

โครงสร้างของของแข็ง

I. ชนิดและสมบัติของของแข็ง

โดยหลักการแล้ว สารทุกชนิดจะปรากฏอยู่ได้ใน 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยจะมีความแตกต่างกันที่ระยะห่างระหว่างอนุภาคและแรงที่กระทำระหว่างอนุภาค ในของแข็งนั้น อนุภาคของแข็งจะถูกจับยึดให้อยู่ใกล้กันอย่างเป็นระเบียบและมีอิสระในการเคลื่อนที่น้อยมาก ในขณะที่อนุภาคของของเหลวอยู่ใกล้กันก็จริง แต่ถูกจับยึดไว้หลวมๆ จึงเคลื่อนที่ผ่านกันได้ ส่วนระยะห่างระหว่างอนุภาคของแก๊สนั้น มีค่ามากเมื่อเทียบกับขนาดของอนุภาค

ของแข็งจึงมีสมบัติแตกต่างจากของเหลวและแก๊สเป็นอย่างมาก การเคลื่อนที่ของอนุภาคจะเป็นลักษณะการสั่นอยู่กับที่ และมีพลังงานจลน์น้อยกว่าของเหลวและแก๊ส สารในสถานะของแข็งจะมีความหนาแน่นมากกว่าสารในสถานะของเหลว ยกเว้นน้ำซึ่งน้ำแข็งจะมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ของแข็งมีความแข็งแรงและถูกอัดให้มีปริมาตรเล็กลงได้ยากมาก สมบัติมหัศจรรย์เหล่านี้ อธิบายได้ด้วยสมบัติจุลภาคของของแข็ง เช่น สมบัติการถูกอัดให้เล็กลงได้ยาก เป็นผลโดยตรงจากการที่ของแข็งมีที่ว่างใน โครงสร้างน้อย เพราะแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคในของแข็งมีค่ามากกว่าในของเหลวและแก๊สนั่นเอง

นอกจากนี้ของแข็งบางชนิดยังมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าและตัวนำความร้อน แต่ของแข็งบางชนิดก็มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าและฉนวนความร้อน และของแข็งบางชนิดก็ยังมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) อีกด้วย

ตามนิยามที่ใช้กันมานานแล้วนั้น กล่าวว่า “ของแข็ง คือ สารที่มีปริมาตรและรูปร่างคงที่” แต่โดยความเป็นจริงแล้ว ของแข็งส่วนใหญ่จะมีการขยายตัวเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพียงแต่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (coefficient of thermal expansion) ของของแข็งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับแก๊ส ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน คือ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของของแข็งต่อหน่วยของศาเคลวินของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่วนการเปลี่ยนแปลงความดันนั้น มีผลต่อปริมาตรของของแข็งได้เช่นกันแต่น้อยมาก จึงถือได้ว่าปริมาตรและรูปร่างของของแข็งไม่ขึ้นกับความดัน

ในปัจจุบันมีการนิยามคำว่าของแข็ง ตามลักษณะโครงสร้างภายใน มิใช่จากสมบัติทางกายภาพ ดังแต่ก่อน โดยให้นิยามว่า “ของแข็ง คือ สารซึ่งประกอบด้วยอนุภาคที่มีการจัดตัวเป็นระเบียบ มีรูปร่างและปริมาตรแน่นอน เป็นแฉวลำดับซ้ำๆ กันอย่างเป็นระบบ” ตามนิยามนี้ จึงไม่ถือว่า ของแข็งอสัณฐาน (amorphous solid) เป็นของแข็งที่แท้จริง แต่อย่างไรก็ตาม จะกล่าวถึงทั้งของแข็งอสัณฐาน และของแข็งที่เป็นผลึก (crystalline solid) เพื่อให้ครอบคลุมของแข็งทั้งหมด

ของแข็งอสัณฐาน

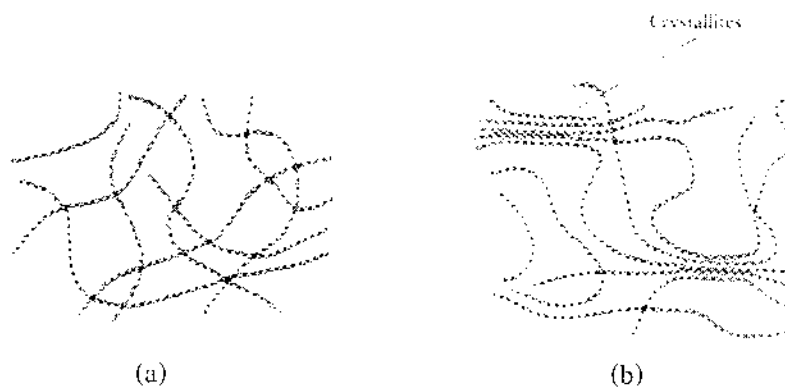
ของแข็งอสัณฐาน คือ ของแข็งที่โครงสร้างไม่เป็นผลึก ถึงแม้จะมีรูปร่างและปริมาตรคงที่ เมื่อดูจากรูปร่างลักษณะภายนอกจะคล้ายกับของแข็งโดยทั่วไปแต่จะมีสมบัติแตกต่างจากของแข็งที่เป็นผลึกดังนี้

- โครงสร้างไม่เป็นผลึก
- ไม่มีระบบโครงสร้างที่ชัดเจนในสามมิติ
- สมบัติบางอย่างมีลักษณะเป็นแบบไอโซโทรปี (isotropy) คือ มีค่าเท่ากันในทุกทิศทาง เช่น ค่าดัชนีหักเห และค่าการนำไฟฟ้า
- มีจุดหลอมเหลวที่ไม่ชัดเจน
- เมื่อแตกหักจะแตกแบบละเอียดไม่เป็นรูปร่าง

ถึงแม้ว่าของแข็งอสัณฐานจะมีโครงสร้างโดยรวมไม่เป็นระเบียบชัดเจนก็ตามแต่ในบางส่วนของโครงสร้างอาจมีความเป็นระเบียบอยู่บ้าง บริเวณเล็กๆ นั้น เรียกว่า คริสทอลล์ไลต์ (crystallites) และปริมาณคริสทอลล์ไลต์ที่มีอยู่ในโครงสร้าง จะเป็นตัวบอกถึง ปริมาณความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ในของแข็งอสัณฐานชนิดนั้นได้ พอลิเมอร์สังเคราะห์เป็นตัวอย่างหนึ่งของของแข็งอสัณฐานที่มีคริสทอลล์ไลต์อยู่ในโครงสร้าง

พอลิเมอร์ (Polymers)

พอลิเมอร์เป็นสารโมเลกุลใหญ่ประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ หรือ มอนอเมอร์ (monomers) มาต่อกันเป็นโซ่ยาว พอลิเมอร์เป็นตัวอย่างหนึ่งของของแข็งอสัณฐานที่อาจมีความเป็นระเบียบเป็นหย่อมเล็กๆ อยู่ทั่วไปในโครงสร้าง ซึ่งเรียกโครงสร้างเช่นนี้ว่า โครงสร้างซึ่งมีความเป็นระเบียบในช่วงสั้น (short range ordered structure)



ภาพที่ 8.1 เปรียบเทียบ (a) พอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งอสัณฐาน
(b) พอลิเมอร์ที่มีคริสตัลไลต์ในโครงสร้าง

พอลิเอทิลีน เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ มีมอนอเมอร์คือ เอทิลีน, C_2H_4 ในโซ่ของพอลิเอทิลีน จะมีเอทิลีน 700-200 โมเลกุล มาต่อกันเป็นโซ่ยาว มีอะตอมคาร์บอน 1400-4000 อะตอม ลักษณะโครงสร้างของพอลิเอทิลีนเป็นโซ่ยาวเดี่ยวๆ ไม่มีโซ่ข้าง ทำให้ส่วนของโมเลกุลมีโอกาสเข้ามาใกล้กันและจัดตัวให้เป็นระเบียบได้ จึงทำให้เกิดบริเวณที่เป็นคริสตัลไลต์ขึ้นในโครงสร้าง



ภาพที่ 8.2 แสดงโครงสร้างของมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ของพอลิเอทิลีน

- สมบัติของพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีน ถูกกำหนดด้วยแฟกเตอร์อย่างน้อย 3 อย่างดังนี้
1. ความยาวของโซ่พอลิเมอร์ เมื่อโซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงทนทานและมีความแข็งเพิ่มขึ้น
 2. ปริมาณความเป็นผลึก ความเป็นระเบียบที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้างจะทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงทนทานและมีความแข็งมากขึ้นเช่นเดียวกัน
 3. ปริมาณของพันธะระหว่างโซ่พอลิเมอร์ การจัดตัวที่เป็นระเบียบของโซ่พอลิเมอร์ในบริเวณคริสตัลไลต์ ทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เข้ามาใกล้กันมากขึ้น ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 8.1 จะแสดงสมบัติบางประการของพอลิเอทิลีนที่ขึ้นอยู่กับปริมาณความเป็นผลึกที่มีอยู่ในโครงสร้าง ปริมาณความเป็นผลึกที่แตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน

ตารางที่ 8.1 สมบัติของพอลิเอทิลีนที่เป็นฟังก์ชันกับปริมาณความเป็นผลึก

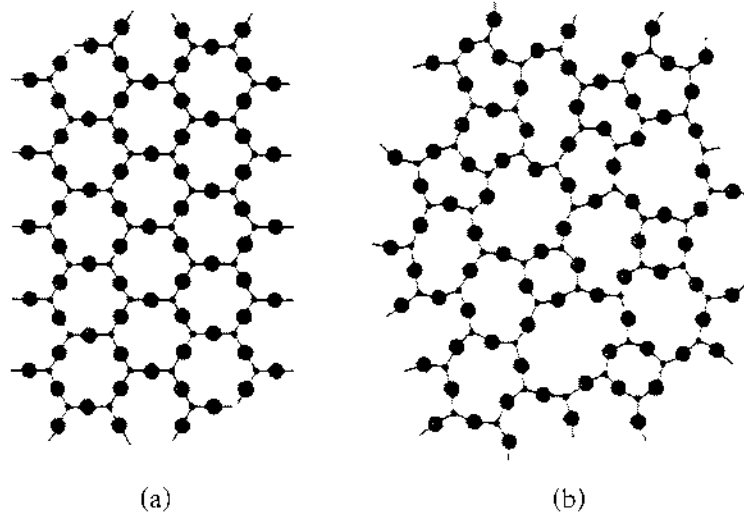
	ปริมาณความเป็นผลึก (%)				
	55	62	70	77	85
จุดหลอมเหลว (°C)	109	116	15	130	133
ความหนาแน่น (g/cm ³)	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
ความแข็ง (psi × 10 ⁻³) (stiffness)	25	47	75	120	165
การทนต่อความเค้น (psi) (yield stress)	1700	2500	3300	4200	5100

แก้ว (Glasses)

แก้วเป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของของแข็งอสัณฐาน คำว่าแก้วมักจะหมายถึงความถึง วัสดุโปร่งใส ได้มาจากการนำเอาวัสดุอนินทรีย์มาทำให้หลอมเหลว แล้วทำให้เย็นลงจนเป็นของแข็งโดยไม่มีผลึกเกิดขึ้น แก้วมีสมบัติหลายอย่างคล้ายของเหลวมากกว่าของแข็ง จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าอนุภาคของแก้วมีการเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบแตกต่างกันตลอดทั้งโครงสร้าง ทำให้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคมีความแข็งแรงแตกต่างกันไปในส่วนต่างๆ ของโครงสร้าง แก้วจึงมีจุดหลอมเหลวที่ไม่ชัดเจนเพราะส่วนต่างๆ ใน โครงสร้างจะหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

ของแข็งที่เป็นผลึกบางชนิด เช่น ควอตซ์ (SiO₂) หรือหินเขี้ยวหนุมาณจะมีโครงสร้างตามปกติใน 3 มิติ เป็นระเบียบเช่นเดียวกับเพชร แต่ถ้าเอาควอตซ์มาหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1600 °C จะได้ของเหลวขุ่นหนืด ในระหว่างการหลอมเหลว พันธะบางส่วนของ Si-O จะถูกทำลายแต่โครงสร้างร่างแหของพันธะ Si-O ส่วนใหญ่ยังคงอยู่ เมื่อทำให้ของเหลวนี้เย็นลงอย่างรวดเร็วจะเกิดพันธะ Si-O ขึ้นใหม่ก่อนที่จะต่อมจะจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบ ผลึกควอตซ์จึงเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วควอตซ์หรือแก้วซิลิกา ซึ่งเป็นของแข็งอสัณฐานดังภาพที่ 8.3

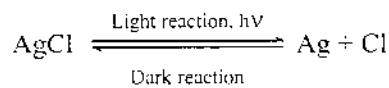
แก้วที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่ประมาณ 800 ชนิด ได้มาจากการเติมส่วนผสมต่างๆ เข้าไปใน SiO₂ เพื่อให้มีสีและสมบัติต่างๆ กัน การเติมไอออนโลหะในรูปของออกไซด์ลงไปแก้วจะได้แก้วสีต่างๆ เช่น เมื่อเติมเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe₂O₃) จะได้แก้วสีเขียว, เติมนิโอบียมออกไซด์ (UO₂) ได้แก้วสีเหลือง, โคบอลต์ออกไซด์ (CoO) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)ทำให้แก้วมีสีฟ้าในขณะที่



ภาพที่ 8.3 แสดง a) โครงสร้างของผลึกควอตซ์ใน 2 มิติ
 b) โครงสร้างของแก้วควอตซ์ใน 2 มิติ

แก้วสีแดงจะมีอนุภาคเล็กๆ ของทองและคอปเปอร์ผสมอยู่ด้วย ส่วนสมบัติอื่นๆ ของแก้วที่แตกต่างกันจะขึ้นอยู่กับส่วนผสมที่ใช้ เช่น ถ้าใช้โปแตสเซียมออกไซด์ (K_2O) แทน โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) แก้วที่ได้จะแข็งขึ้นและมีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น เป็นต้น

ส่วนแก้วโฟโตโครมิก (photochromic glass) นั้น เป็นแก้วที่เปลี่ยนความเข้มของสีได้ โดยจะมีสีเข้มขึ้นเมื่ออยู่กลางแจ้ง และกลับมามีความใสตามปกติเมื่อเข้ามาอยู่ในที่มืด แก้วชนิดนี้จะมีซิลเวอร์คลอไรด์ ($AgCl$) และซิลเวอร์โบรไมด์ ($AgBr$) กระจายอยู่ในเนื้อแก้ว สารทั้ง 2 ชนิดนี้เป็นสารที่มีความไวต่อแสง จะเกิดปฏิกิริยาสลายตัวเป็นอะตอมซิลเวอร์และอะตอมแฮโลเจนเมื่อโดนแสง อนุภาคเล็กๆ ของซิลเวอร์ทำให้แก้วมีสีเข้มขึ้น เมทริกซ์ของแก้วทำให้อะตอมซิลเวอร์และอะตอมแฮโลเจนอยู่ใกล้กัน ทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้เมื่ออยู่ในที่มืด



ตารางที่ 8.2 จะแสดงส่วนประกอบ สมบัติ และประโยชน์ของแก้วชนิดต่างๆ

ตารางที่ 8.2 ส่วนประกอบ, สมบัติและประโยชน์ของแก้วบางชนิด

ชนิดของแก้ว	ส่วนประกอบโดยมวล	สมบัติและประโยชน์
แก้วควอตซ์บริสุทธิ์	SiO ₂ 100%	- ขยายตัวน้อยเมื่อได้รับความร้อน - โปร่งใสในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง - ใช้ในงานวิจัยเกี่ยวกับแสง
แก้วไฟเร็กซ์	SiO ₂ 60-80% B ₂ O ₃ 10-25% Al ₂ O ₃ ปริมาณเล็กน้อย	- ขยายตัวน้อยเมื่อได้รับความร้อน - โปร่งใสต่อแสงวิสิเบิล, แสงอินฟราเรด ไม่ โปร่งใสต่อแสงอุลตราไวโอเล็ต - ใช้ทำเครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการและอุปกรณ์ ทำครัว
แก้วโซดา-ไลม์	SiO ₂ 75% Na ₂ O 15% CaO 10%	- ถูกัดกร่อนด้วยสารเคมีได้ง่าย - แดง่ายเมื่อได้รับความร้อนทันทีทันใด - ยอมให้แสงวิสิเบิลผ่านไปได้ แต่ดูดกลืนแสง อุลตราไวโอเล็ต - นิยมใช้ทำกระจกหน้าต่าง และขวด
แก้วอะลูมิโนซิลิเกต	SiO ₂ 55% Al ₂ O ₃ 20% CaO 15% MgO 15% B ₂ O ₃ 5%	- มีจุดหลอมเหลวสูง - ใช้ทำอุปกรณ์ครัว
แก้วตะกั่วแอลคาไล	SiO ₂ 70% PbO 20% Na ₂ O 10%	- มีค่าดัชนีหักเหสูง - ใช้ทำเลนส์และแก้วประดับต่างๆ
แก้วบอโรซิลิเกต	SiO ₂ 76% B ₂ O ₃ 16% Na ₂ O 5% CaO 3%	- ขยายตัวน้อยเมื่อได้รับความร้อน - ใช้ทำเครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการและอุปกรณ์ ทำครัว
แก้วชีวภาพ	SiO ₂ 46% Na ₂ O 24% CaO 24% P ₂ O ₅ 6%	- เทียบเคียงได้กับกระดูก - ใช้เคลือบวัสดุที่ใช้ทดแทนกระดูกในการผ่าตัด

ของแข็งที่เป็นผลึก

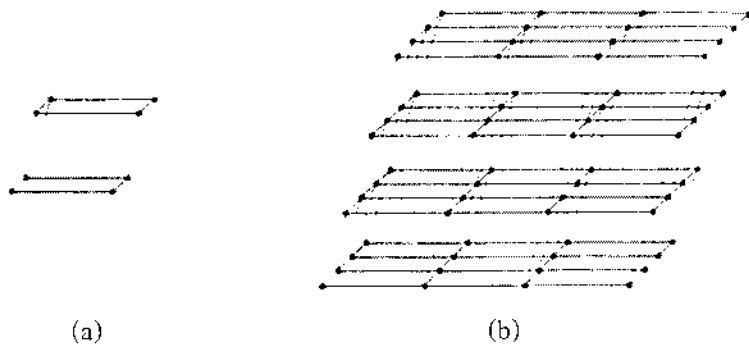
ของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอนุภาคใน 3 มิติเป็นระเบียบตลอดทั้งโครงสร้าง (long range ordered structure) อนุภาคในโครงสร้างซึ่งอาจจะเป็นอะตอม ไอออนหรือโมเลกุลจะมีตำแหน่งที่อยู่แน่นอน และมีการจัดเรียงอนุภาคในลักษณะที่ทำให้แรงดึงดูดสุทธิระหว่างอนุภาคมีค่าสูงสุดแรงยึดเหนี่ยวที่ทำให้โครงสร้างผลึกมีความเสถียรนั้นอาจจะเป็น

- พันธะไอออนิก
- พันธะโคเวเลนต์
- แรงแวนเดอร์วาลส์
- พันธะไฮโดรเจน
- หรือประกอบด้วยพันธะต่างๆ เหล่านี้

ของแข็งที่เป็นผลึกจะมีจุดหลอมเหลวคมชัด สังเกตเห็นได้ชัดเจน เมื่อทำให้ผลึกบางชนิดแตกจะแตกในตำแหน่งที่แน่นอนตามแนวระนาบชั้นของอนุภาค ซึ่งมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันน้อยที่สุด และส่วนที่แตกออกมาจะมีรูปร่างผลึกใกล้เคียงกับผลึกก้อนเดิม

ของแข็งที่เป็นผลึกจะมีสมบัติหลายอย่างที่มีค่าขึ้นอยู่กับทิศทาง เช่น ค่าการนำไฟฟ้าและครรชนีหักเห เป็นต้น ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า แอนไอโซโทรปี (anisotropy)

ตามที่ได้กล่าวแล้วว่า อนุภาคในของแข็งที่เป็นผลึกมีตำแหน่งที่อยู่แน่นอนในโครงสร้างผลึกซึ่งเรียกว่า จุดแลตทิซ (lattice point) จุดแลตทิซนี้จะมีการจัดเรียงเป็นรูปเรขาคณิตต่างๆ ได้เป็นแลตทิซผลึก (crystal lattice) โดยมีหน่วยเซลล์ (unit cell) เป็นหน่วยพื้นฐานในโครงสร้างผลึก เมื่อนำหน่วยเซลล์มาเรียงต่อกันใน 3 มิติ จะได้แลตทิซหรือโครงสร้างผลึก ตามปกติในแลตทิซผลึก จะประกอบด้วยหน่วยเซลล์หลายพันหน่วย



ภาพที่ 8.4 แสดง a) หน่วยเซลล์

b) หน่วยเซลล์ที่นำมาเรียงต่อกันใน 3 มิติได้เป็นโครงสร้างผลึก

จุดสีดำแทนตำแหน่งของอะตอมหรือโมเลกุล

จุดตัดในภาพที่ 8.4 คือ จุดแลตทิซ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่อยู่ของอะตอม ไอออนหรือโมเลกุล แต่ในผลึกหลายชนิดไม่มีอนุภาคใดๆ อยู่ที่จุดแลตทิซ แต่อะตอม, ไอออน, หรือโมเลกุล จะจัดตัวอยู่รอบๆ จุดแลตทิซในลักษณะเดียวกันทุกจุด

2. ระบบของผลึก

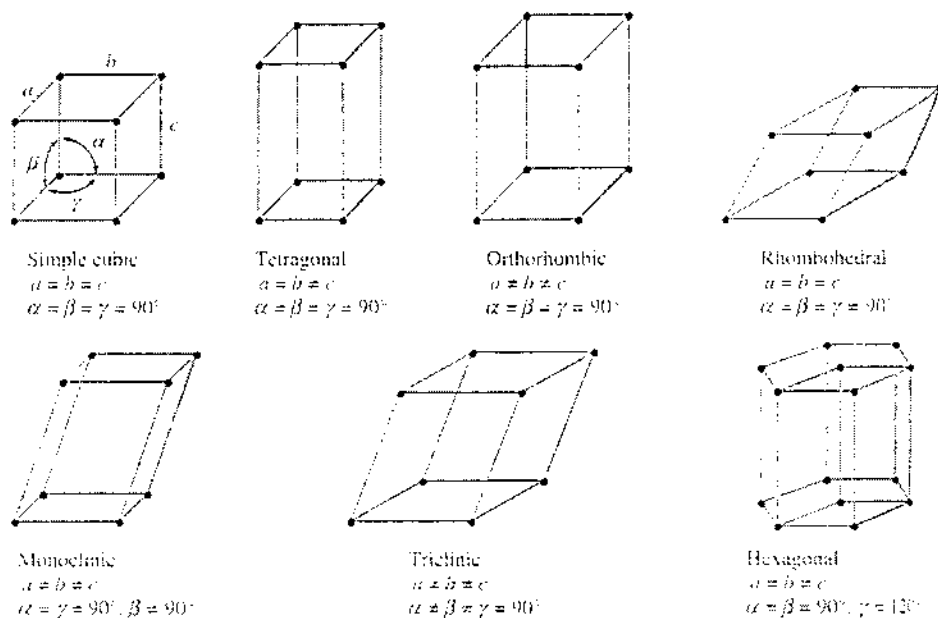
ผลึกของแข็งจะมีผิวหน้าเรียบและตัดกันเป็นเหลี่ยม มีมุมและด้านที่แน่นอน มีลักษณะเฉพาะตัว สารชนิดเดียวกันจะมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคทางเรขาคณิตเหมือนกันเสมอไม่ว่าสารนั้นจะเกิดขึ้นเองในธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้น แต่รูปร่างภายนอกของผลึกอาจจะแตกต่างกันได้ ถ้าสถานะในการเกิดผลึกแตกต่างกัน สิ่งสำคัญในการศึกษาโครงสร้างของผลึก คือ มุมระหว่างหน้าความยาวของด้าน และสมมาตร (symmetry) ของผลึก

ผลึกของแข็งมีรูปผลึกหลากหลายชนิด แต่จะใช้หน่วยเซลล์อธิบายรูปร่างของผลึกได้ โดยตั้งแกนให้มีความสัมพันธ์กับรูปร่างของหน่วยเซลล์ ให้แกนขนานหรือซ้อนทับกับหน้าของหน่วยเซลล์ใน 3 มิติ เรียกชื่อแกนทั้ง 3 ว่า แกนคริสทาลโลกราฟิก (crystallographic axes) และกำหนดให้ความยาว ความกว้าง ความสูงของหน่วยเซลล์ตามแนวแกนเป็น a , b , c และมุม α , β , γ เป็นมุมระหว่างด้านที่กำหนด ดังนี้

- α เป็นมุมระหว่างด้าน a และ c
- β เป็นมุมระหว่างด้าน b และ c
- γ เป็นมุมระหว่างด้าน a และ b

ซึ่งจะทำให้ได้หน่วยเซลล์ที่มีความแตกต่างกันที่ความยาวด้านและมุมระหว่างด้าน 7 แบบ ตามที่แสดงไว้ในภาพที่ 8.5 และตารางที่ 8.3

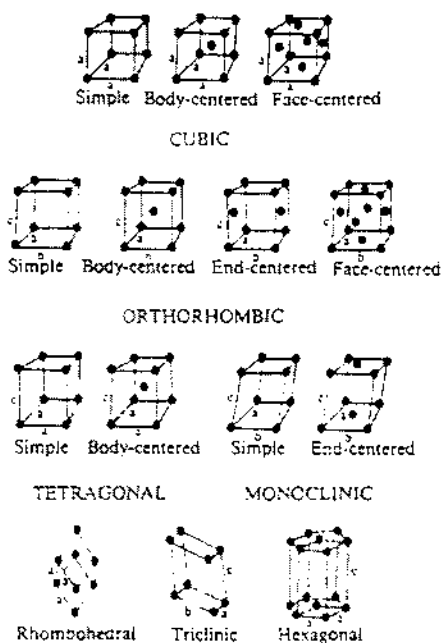
ผลึกทั้ง 7 ชนิดนี้เป็นแลตทิซแบบธรรมดา (simple lattice) หรือแลตทิซแบบเก่า (primitive lattice) คือ จะมีอนุภาคอยู่ที่จุดแลตทิซในตำแหน่งมุมของหน่วยเซลล์เท่านั้น แต่ผลึกที่พบมิได้มีโครงสร้างเป็นแลตทิซแบบธรรมดาเพียง 7 ชนิด ตามที่กล่าวเท่านั้น แต่ยังมีแลตทิซผลึกลักษณะอื่นๆ อีกด้วย เช่น แลตทิซผลึกที่มีจุดแลตทิซเพิ่มตรงหน้าและตรงกลางของหน่วยเซลล์ นอกจากนี้ผลึกของแข็งอาจมีแลตทิซผลึกได้มากกว่า 1 แบบอีกด้วย บราวส์ (Bravais) ได้รวบรวมระบบของหน่วยเซลล์ซึ่งก็คือ ระบบของผลึกด้วยนั้นไว้ทั้งหมด 14 แบบ ตามที่แสดงไว้ในภาพที่ 8.6 และตารางที่ 8.4



ภาพที่ 8.5 หน่วยเซลล์ 7 แบบ

ตารางที่ 8.3 แสดงระบบของผลึกทั้ง 7 แบบ พร้อมตัวอย่าง

ระบบหน่วยเซลล์	ด้าน	มุม	ตัวอย่าง
1. ลูกบาศก์	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, เพชร, ทอง
2. เททระโกแนล	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO_2 , Sn, TiO_2
3. ออร์โธโรมบิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	S, K_2SO_4 , I_2 , KNO_3
4. รอมโบฮีดรัล	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Al_2O_3 , As, Sb, Bi
5. มอโนคลินิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	CaSO_4 , S, KClO_3
6. ไตรคลินิก	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
7. เฮกซะโกแนล	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	ควอตซ์, Zn



ภาพที่ 8.6 ผลึก 14 แบบของบราวเวส์

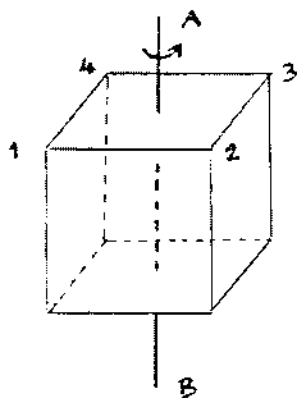
ตารางที่ 8.4 แลตทิซของบราวเวส์

ระบบผลึก	จำนวนแบบแลตทิซ	ชื่อแบบแลตทิซ
1. ลูกบาศก์	3	ลูกบาศก์ธรรมดา (simple cubic) ลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า (face-centered cubic) ลูกบาศก์กึ่งกลางตัว (body-centered cubic)
2. เทตระโกแนล	2	เทตระโกแนลธรรมดา (simple tetragonal) เทตระโกแนลกึ่งกลางตัว (body-centered tetragonal)
3. ออร์โธโรมบิก	4	ออร์โธโรมบิกธรรมดา (simple orthorhombic) ออร์โธโรมบิกกึ่งกลางหน้า (face-centered orthorhombic) ออร์โธโรมบิกกึ่งกลางตัว (body-centered orthorhombic) ออร์โธโรมบิกกึ่งกลางฐาน (base-centered orthorhombic)
4. รอมโบฮีดรัล	1	รอมโบฮีดรัลธรรมดา (simple rhombohedral)
5. มอโนคลินิก	2	มอโนคลินิกธรรมดา (simple monoclinic) มอโนคลินิกกึ่งกลางฐาน (base-centered monoclinic)
6. ไตรคลินิก	1	ไตรคลินิกธรรมดา (simple triclinic)
7. เฮกซะโกแนล	1	เฮกซะโกแนลธรรมดา (simple hexagonal)

3. สมมาตรของผลึก

ผลึกของแข็งจะมีการจัดเรียงอนุภาคอย่างเป็นระบบใน 3 มิติ โดยมีหน่วยเซลล์เป็นหน่วยเล็กที่สุดของโครงสร้าง ลักษณะต่างๆ ของหน่วยเซลล์ ซึ่งรวมทั้งสมมาตรจะเหมือนกับผลึกของแข็งของหน่วยเซลล์นั้น หน่วยเซลล์แต่ละชนิดจะมีสมาชิกสมมาตร (symmetry element) แตกต่างกันไป ดังนั้นสมมาตรจึงเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของของแข็ง สมมาตรที่เกี่ยวข้องกับผลึกมีอยู่ 3 แบบ คือ แกนสมมาตร (axis of symmetry) ระนาบสมมาตร (plane of symmetry) และจุดศูนย์กลางสมมาตร (center of symmetry)

แกนสมมาตร คือ แกนของผลึก ซึ่งถ้าหมุนผลึกรอบแกนนี้ไปครบหนึ่งรอบแล้ว จะทำให้ได้ผลึกรูปร่างเหมือนเดิม

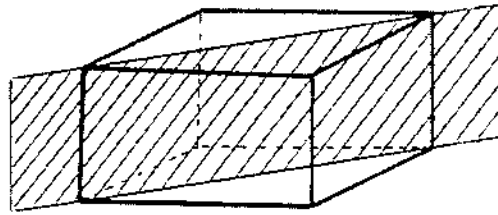


ภาพที่ 8.7 แกนสมมาตรแบบ 4 ทบ ในผลึกรูปลูกบาศก์

ตัวอย่างเช่น ถ้ามีแกน AB ผ่านตรงกลางของลูกบาศก์ แล้วหมุนผลึกรอบแกนนี้
หมุนไป 90° 1 เปลี่ยนตำแหน่งมาอยู่ที่ 2 ได้โครงสร้างเหมือนเดิม
หมุนต่อไป 90° 1 เปลี่ยนตำแหน่งมาอยู่ที่ 3 ได้โครงสร้างเหมือนเดิม
หมุนต่อไป 90° 1 เปลี่ยนตำแหน่งมาอยู่ที่ 4 ได้โครงสร้างเหมือนเดิม
หมุนต่อไป 90° 1 กลับมาอยู่ที่ตำแหน่งเดิม ได้โครงสร้างเหมือนเดิม

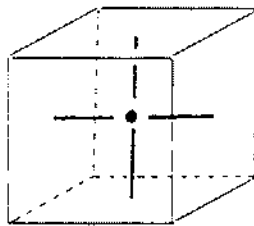
จะเห็นว่าเมื่อหมุนผลึกไปรอบๆ แกน AB โดยหมุนไปที่ละ 90° จนครบ 360° จะทำให้ได้ผลึกซึ่งมีลักษณะเหมือนเดิม 4 ครั้ง แกน AB นี้จะเรียกว่าแกนสมมาตรแบบ 4 ทบ (four fold axis) ซึ่งเป็นแกนสมมาตรลักษณะหนึ่ง ส่วนแกนสมมาตรแบบอื่นๆ จะเขียนแทนในกรณีทั่วๆ ไปได้ว่า เป็นแกน P ทบ เมื่อหมุนผลึกรอบแกน P เป็นมุม $360^\circ / P$ แล้วได้ผลึกลักษณะเดิมทุกประการ ผลึกโดยทั่วไปจะมีแกนสมมาตรชนิด 2 ทบ, 3 ทบ, 4 ทบ และ 6 ทบ แกน AB ในภาพที่ 8.7 นั้น นอกจากมีสมบัติเป็น แกน 4 ทบ แล้ว ยังเป็นแกน P อื่นๆ อีกได้หรือไม่

ระนาบสมมาตร เป็นระนาบจินตนาการ (imaginary plane) ที่สมมุติขึ้นมาให้แบ่งผลึกออกเป็น 2 ส่วนที่สมมาตรกัน ถ้าผลึกใดมีระนาบดังกล่าวก็เรียกว่าผลึกมีระนาบสมมาตรเป็นสมาชิกสมมาตร ภาพที่ 8.8 แสดงระนาบสมมาตรแบบหนึ่งในผลึกรูปลูกบาศก์ ระนาบสมมาตรแบบอื่นๆ ในผลึกชนิดนี้มีอีกหรือไม่



ภาพที่ 8.8 ระนาบสมมาตรในผลึกรูปลูกบาศก์

จุดศูนย์กลางสมมาตร เป็นจุดศูนย์กลางของผลึก ถ้าลากเส้นจากด้านใดด้านหนึ่งของผลึกไปยังด้านตรงกันข้ามโดยผ่านจุดนี้ จะทำให้ระยะทางระหว่างจุดศูนย์กลางสมมาตรกับด้านทั้งสองเท่ากัน ผลึกอาจมีแกนสมมาตรและระนาบสมมาตรได้มากกว่า 1 แบบ แต่จะมีจุดศูนย์กลางสมมาตรเพียงจุดเดียวเท่านั้น



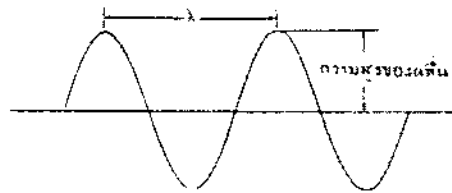
ภาพที่ 8.9 จุดศูนย์กลางสมมาตรในผลึกรูปลูกบาศก์

4. การหาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction technique)

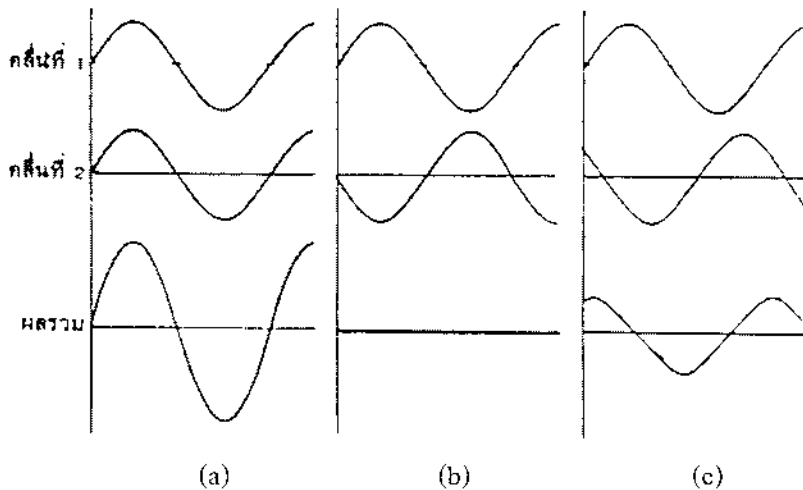
ถึงแม้ว่ารูปร่างลักษณะภายนอกของผลึกจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ โครงสร้างภายในของผลึกได้บ้าง แต่ความรู้ส่วนใหญ่เกี่ยวกับ โครงสร้างผลึกได้มาจากการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพราะรังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่นเดียวกับคลื่นแสงอื่นๆ ซึ่งมีสมบัติถูกเลี้ยวเบนโดยเกรตติง (grating) ได้ ถ้าเกรตติงมีช่องห่างระหว่างร่อง ใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของคลื่นแสงนั้น

เกรตติง เป็นวัสดุทำด้วยแก้วหรือโลหะผิวมัน ที่มีรอยขีดเป็นร่องเล็กๆ ซึ่งอยู่ชิดติดกันมากๆ ถ้าเป็นเกรตติงที่ใช้กับแสงอุลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล จำนวนร่องจะมีประมาณ 1200-1400 ร่อง/มิลลิเมตร เมื่อฉายแสงความยาวคลื่นเดี่ยว (monochromatic light) ไปตกกระทบเกรตติง แสงจะถูก

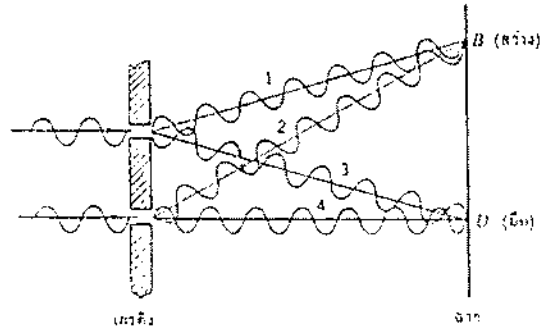
กระเจิงไปในทิศทางต่างๆ โดยที่ความยาวคลื่นและความถี่ของคลื่นแสงที่ถูกเลี้ยวเบน จะเท่ากับของคลื่นแสงที่ตกกระทบ จากสมบัติการแทรกสอด (interference) ของคลื่นแสง แสงที่ถูกกระเจิงออกไปอาจมีการมารวมกันโดยการแทรกสอดแบบเสริม (constructive interference) ถ้าเป็นเช่นนั้น คลื่นแสงที่มารวมกันจะอยู่ในเฟสเดียวกัน (in phase) คือ จุดสูงสุดหรือจุดต่ำสุดของแต่ละคลื่นจะอยู่ในตำแหน่งตรงกัน และความสูงของคลื่นจะเพิ่มขึ้น (ดูภาพที่ 8.10, 8.11) ซึ่งสังเกตได้จากความเข้มของแสงที่เพิ่มขึ้น หรือมีความสว่างเพิ่มขึ้น แต่ถ้าคลื่นแสงที่มารวมกันอยู่ต่างเฟสกัน (out of phase) จะเป็นการแทรกสอดแบบหักล้าง ถ้าความสูงของคลื่นเท่ากันก็จะหักล้างกันหมดไป ไม่มี ความสว่างเกิดขึ้น ถ้าเป็นการต่างเฟสกันไม่มากนักก็จะมีหักล้างกันแต่เพียงบางส่วน (ภาพที่ 8.11 (c)) ความสูงของคลื่นจะลดลง ถ้าเอาฉากไปวางไว้หลังเกรตติง จะเห็นส่วนที่สว่างเป็นจุดๆ บนฉาก จุดที่สว่างเกิดมาจากการเลี้ยวเบนของคลื่นแสงที่มีการแทรกสอดแบบเสริมมาพบกันบนฉาก บริเวณที่มืดเกิดจากการที่คลื่นแสงมาพบกันแบบต่างเฟสกัน ทั้งหมดนี้จะเป็นปรากฏการณ์ที่สังเกตเห็นได้เมื่อคลื่นแสงที่ตกกระทบเกรตติงมีขนาดความยาวคลื่น ใกล้เคียงกับระยะห่างของรอยขีดบนเกรตติง



ภาพที่ 8.10 ลักษณะของคลื่น, λ (lambda) คือ ความยาวคลื่น

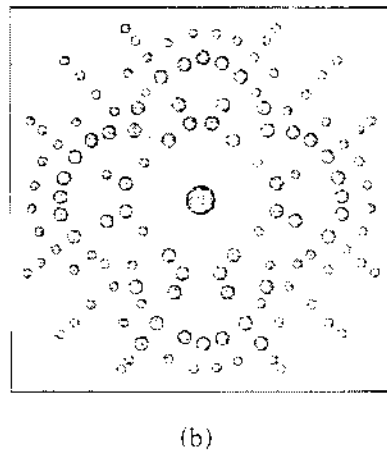
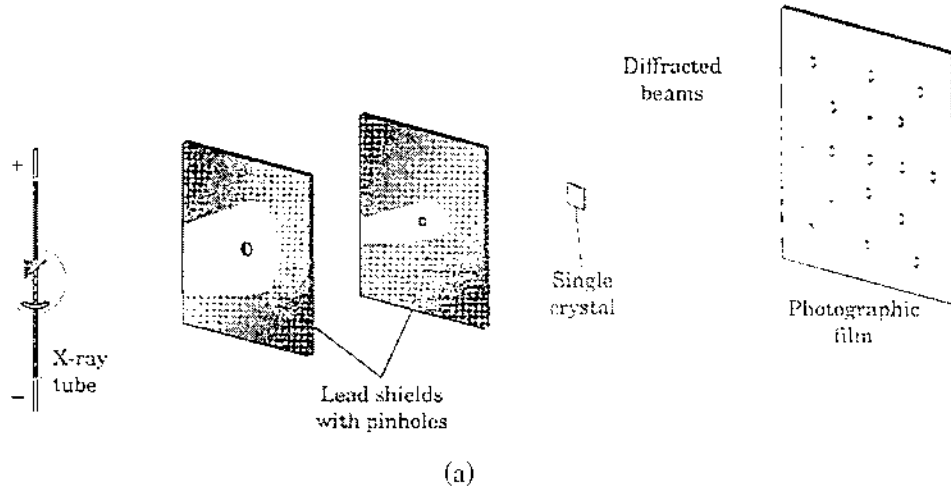


ภาพที่ 8.11 การแทรกสอดของคลื่น (a) การแทรกสอดแบบเสริม (b) การแทรกสอดแบบหักล้าง (c) การแทรกสอดแบบหักล้างบางส่วน



ภาพที่ 8.12 การแทรกสอดของคลื่นแบบเสริม (จุด B) และหักล้างกัน (จุด D) บนฉาก

จากหลักการเลี้ยวเบนของแสงที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้ มัคส์ ฟอน ลาเอ (Max von Laue) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้เสนอแนวความคิดในการนำเอรังสีเอกซ์มาศึกษาโครงสร้างของผลึกของแข็ง ด้วยเขาเห็นว่ารังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดเดียวกับแสงและมีขนาดของความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างระนาบของจุดแลตทิซในแลตทิซผลึก (0.05 – 0.2 nm) ดังนั้นอนุภาคในผลึกจึงควรจะทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนได้ในลักษณะเดียวกันกับเกรตติง และถ้าวัดมุมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นแล้ว จะคำนวณระยะห่างระหว่างอนุภาคในผลึกได้ จากนั้นจะสรุปได้ว่าผลึกควรมีโครงสร้างเป็นเช่นไร ภาพที่ 8.13 แสดงอุปกรณ์ที่ทำให้ได้แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบน โดยการใช้ลำแสงเอกซ์เรย์ความยาวคลื่นเดี่ยว ฉายไปยังผลึกเดี่ยว (single crystal) ลำแสงเอกซ์เรย์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนจะไปตกกระทบฟิล์มถ่ายรูปได้เป็นจุดสว่างที่มีลักษณะสมมาตรรอบๆ จุดศูนย์กลาง ได้เป็นแพทเทิร์นต่างๆ กัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน ลาเอสามารถใช้ตำแหน่งของจุดเหล่านั้นคำนวณหาขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ของผลึกได้อีกด้วย



ภาพที่ 8.13 a) อุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
b) ภาพเทิร์นการเลี้ยวเบน

สมการของเลาเอ เราอาจพิจารณาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก 1 มิติ ซึ่งประกอบด้วยอะตอมหรืออนุภาคจัดเรียงตัวเป็นแถวได้ในลักษณะเดียวกันกับการเลี้ยวเบนแสงของเกรตติง จะได้สมการของเลาเอ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของอะตอม a , กับความยาวคลื่นของเอกซ์เรย์, λ , และมุมของการเลี้ยวเบน, ϕ , ดังนี้

$$a \sin \phi = n\lambda$$

แต่ผลึกจริงๆ มีการจัดเรียงตัวของอะตอมใน 3 มิติ จึงเขียนสมการของเลาเอ เป็น 3 สมการดังนี้

$$a_1 \sin \phi_1 = n\lambda$$

$$a_2 \sin \phi_2 = n\lambda$$

$$a_3 \sin \phi_3 = n\lambda$$

แต่ละสมการจะหมายถึงสภาวะการเลี้ยวเบนโดยแถวของอะตอมในทิศทางหนึ่ง และต้องมีแกนอีก 3 แกนที่จะแสดงการจัดเรียงอะตอมในผลึก การที่จะเกิดการเลี้ยวเบนได้นั้นสมการทั้ง 3 ต้องเป็นจริงในเวลาเดียวกัน แต่ถึงแม้สมการของเสาเองจะอธิบายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกได้ แต่การคำนวณโดยใช้แพทเทิร์นการเลี้ยวเบนของเสาค่อนข้างจะยุ่งยากซับซ้อน

สมการของแบร็กก (Bragg equation) เนื่องจากความยุ่งยากในการใช้สมการของเสาเอง จึงมีนักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษสองคนพ่อลูก คือ วิลเลียม เฮนรี แบร็กก (William Henri Bragg) และ วิลเลียม ลอว์เรนซ์ แบร็กก (William Lawrence Bragg) ได้แสดงให้เห็นว่า อาจพิจารณาว่าผลึกมีลักษณะเป็นชั้นๆ หรือระนาบ โดยที่แต่ละชั้นจะทำหน้าที่เหมือนกับเป็นกระจกเงาโปร่งแสง (semi-transparent mirror) รังสีเอกซ์บางส่วนจะถูกสะท้อนโดยระนาบชั้นแรกโดยมีมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน รังสีเอกซ์ส่วนที่เหลือจะผ่านระนาบชั้นแรกลงไป และถูกสะท้อนโดยระนาบชั้นถัดไป และได้เสนอสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และมุมของการเลี้ยวเบนไว้ในสมการของแบร็กกดังนี้

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

- เมื่อ n = เลขจำนวนเต็มบวก (มักจะมีค่า = 1)
- λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
- d = ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม
- θ = มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของอะตอมหรือมุมของแบร็กก

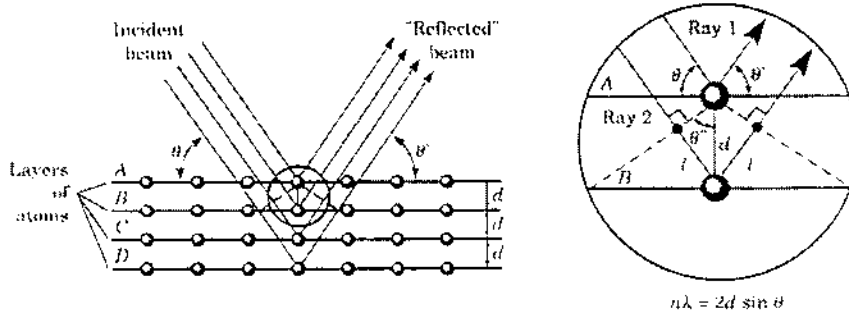
ภาพที่ 8.14 แสดงระนาบหลายชั้นของอะตอม มีระยะห่างเท่ากับ d ถ้าใช้หลักการสะท้อนของแสงมาพิจารณา จะได้มุม θ (มุมตกกระทบ) มีค่าเท่ากับมุม θ' (มุมสะท้อน) ถ้าต้องการให้ลำแสง 1 และลำแสง 2 ผ่านออกมาแล้วเกิดการแทรกสอดแบบเสริมหรืออยู่ในเฟสเดียวกันนั้น ลำแสง 2 จะต้องเดินทางไกลกว่าลำแสง 1 เป็นระยะทางเท่ากับจำนวนทวีคูณของความยาวคลื่น (ดูรูปขยายใหญ่ทางขวามือ) ในรูประยะทางดังกล่าวมีค่าเท่ากับ $2l$ จึงเขียนได้ว่า

$$n\lambda = 2l$$

แต่ $l = d \sin \theta'$
 นั่นคือ $l = d \sin \theta$ ($\theta = \theta'$)

จึงได้สมการของแบร็กก ดังนี้

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



ภาพที่ 8.14 แสดงความสัมพันธ์ตามสมการของแบร็กก์

เมื่อสมการของแบร็กก์เป็นจริง นั่นคือ เมื่อ n , λ , d และ θ มีความสัมพันธ์กันตามสมการ จะทำให้รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาอยู่ในเฟสเดียวกันและเกิดการแทรกสอดแบบเสริม ที่มุมของการตกกระทบค่าอื่นๆ นอกเหนือไปตามมุมของแบร็กก์ ลำแสงที่สะท้อนออกมาจะอยู่ต่างเฟสกันและเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง ในผลึกจริงๆ ซึ่งมีระยะของอะตอมเป็นพินชั้นนั้น มุมของแบร็กก์จะเป็นมุมที่เฉพาะเจาะจงเป็นอย่างยิ่ง ถ้ามุมตกกระทบแตกต่างไปจากมุมของแบร็กก์ไปเพียงเล็กน้อย (เศษส่วนสิบขององศา) ลำแสงสะท้อนจะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้างกันไปจนหมด

ในชุดของระยะที่กำหนด ผลเฉลยของสมการของแบร็กก์จะมีได้หลายค่าสำหรับ $n = 1, 2, 3 \dots$ แต่ตามปกติจะกำหนดให้ $n = 1$ หรือ การเลี้ยวเบนอันดับ 1 (first order diffraction) ซึ่งจะมีความเข้มของแสงสูงสุด และมีค่า θ เป็นมุมเล็กที่สุด เมื่อ θ เพิ่มขึ้น n ก็จะเพิ่มขึ้น ลำแสงที่เลี้ยวเบนจะมีความเข้มต่ำลงอย่างรวดเร็ว

ดังนั้น โดยการปรับค่ามุมของการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิวของผลึกให้เหมาะสม จะทำให้รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจากระยะของอะตอมในชั้นต่างๆ เกิดการแทรกสอดแบบเสริมได้เต็มที่ และได้แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนที่ชัดเจนเพื่อนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกที่ทำให้ได้แพทเทิร์นดังกล่าวออกมาได้

จากสมการของแบร็กก์

1. ถ้าทราบ d และวัด θ ได้ จะคำนวณหา λ ของรังสีเอกซ์ได้ซึ่งเป็นวิธีการที่โมสลีย์ (Moseley) ใช้ในการคำนวณหา λ ของรังสีเอกซ์ที่ธาตุแต่ละธาตุเปล่งออกมา

2. ถ้าทราบ λ ของรังสีเอกซ์ที่ใช้และวัดมุม θ ได้ จะหาค่า d ได้

จากข้อสมมุติที่ว่าชั้นของอะตอมในผลึกเปรียบเสมือนกระจกตั้งโปร่งแสงและชั้นของอะตอมสะท้อนรังสีเอกซ์ได้เหมือนกระจกนั้น ที่จริงแล้วอะตอมจะไม่สะท้อนรังสีเอกซ์แต่จะเกิดอันตรกิริยากับรังสีเอกซ์ แล้วทำให้รังสีเอกซ์เกิดการกระเจิงหรือเกิดการเลี้ยวเบนไปในทุกทิศทาง แต่การ

สมมุติทำให้เราเห็นภาพชัดเจน และผลที่ได้ก็ถูกต้องเหมือนกับที่ได้จากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ เราจึงยังใช้ข้อสมมุตินั้นอยู่ ถึงแม้จะเป็นข้อสมมุติที่ไม่ถูกต้องก็ตาม

ตัวอย่างที่ 8.1 เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 nm ตกกระทบผลึก NaCl ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนอันดับที่ 1 ที่มุมของแบร์ริ่งเท่ากับ 22.77° ให้หาระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมในผลึก NaCl

$$\sin 22.77^\circ = 0.3870$$

จาก

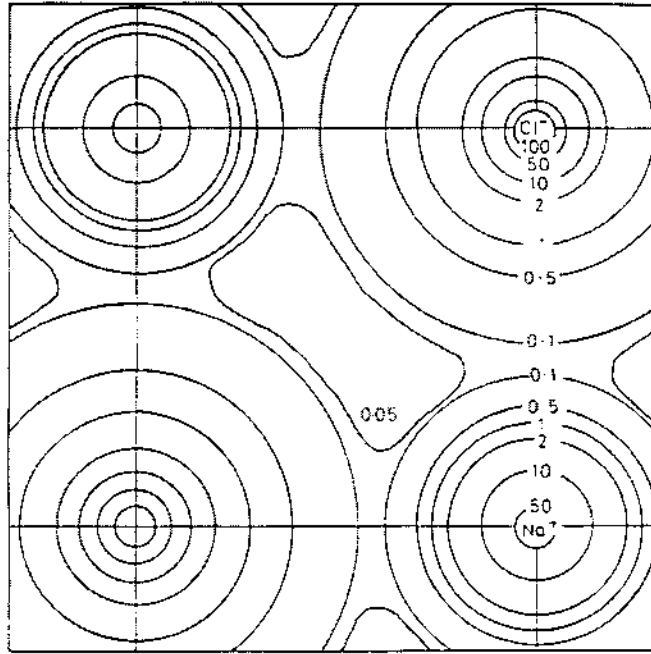
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$= \frac{1(0.154 \text{ nm})}{2(0.3870)} = 0.199 \text{ nm}$$

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นวิธีที่ใช้หาความยาวของพันธะและมุมระหว่างพันธะในโมเลกุลของแข็งได้อย่างถูกต้องแม่นยำ แต่ถ้าเป็นของแข็งออสัณฐาน การจัดเรียงอนุภาคไม่แน่นอน แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนที่ได้จะไม่ชัดเจน

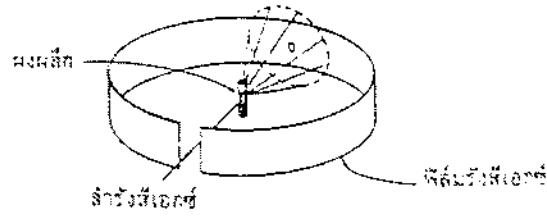
นอกจากนี้รังสีเอกซ์ยังถูกกระเจิงด้วยอิเล็กตรอนได้ จึงสามารถสร้างแผนที่แสดงระดับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density map) ในส่วนต่างๆ ของหน่วยเซลล์ได้ ภาพที่ 8.15 เป็นรูปภาพตัดของแผนที่แสดงระดับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของผลึก NaCl เป็นภาพตัดที่ขนานกับหน้าของผลึกและตัดผ่านไอออนโซเดียมและไอออนคลอไรด์ จะเห็นว่ามีลักษณะคล้ายๆ กับแผนที่แสดงคอนทัวร์ทางภูมิศาสตร์ จากแผนที่แสดงระดับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน จะทำให้ทราบตำแหน่งของอนุภาคหรืออะตอมในหน่วยเซลล์ เพราะความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบอะตอมจะมีค่ามากกว่าบริเวณอื่นๆ และจากตำแหน่งของอะตอมก็จะทำให้ทราบพารามิเตอร์ทางเรขาคณิตของหน่วยเซลล์ได้



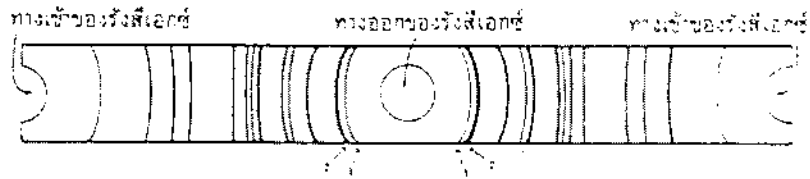
ภาพที่ 8.15 แผนที่แสดงระดับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของ NaCl

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผงผลึก (Powder X-ray diffraction) ปัจจุบันได้มีการปรับเปลี่ยนหลักการของเลาเอ เพื่อประยุกต์ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกกันหลายวิธี ในการประยุกต์แบบหนึ่ง ได้มีการใช้ผงละเอียดของผลึกที่ต้องการหาโครงสร้างแทนการใช้ผลึกเดี่ยว เพราะการทำผลึกเดี่ยวที่สมบูรณ์เป็นงานที่ยาก ภาพที่ 8.16 แสดงหลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผงผลึก

เมื่อผ่านลำแสงของรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยวเข้าไปในหลอดเล็กๆ ที่บรรจุผงละเอียดของผลึก ซึ่งจะมีการจัดตัวในทุกลักษณะที่เป็นไปได้ ซึ่งทำให้มีระนาบของแลตทิสในทิศทางต่างๆ ที่เป็นไปได้เช่นกัน ในแต่ละชุดของระนาบจะต้องมีผลึกจำนวนหนึ่งมีการจัดตัวโดยทำมุมเท่ากับมุมของแบร์ริกกับลำแสงตกกระทบ ทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนได้ จากการที่ผลึกและระนาบดังกล่าวอยู่ในตำแหน่งที่ทำมุมใดๆ ที่เป็นไปได้รอบๆ ลำแสงตกกระทบ ลำแสงที่ถูกเลี้ยวเบนโดยผงผลึกจึงมีลักษณะเป็นรังสีทรงกรวยตามภาพที่ 8.16 (a) แต่ละชุดของระนาบก็จะได้รังสีทรงกรวยของตัวเองออกมา รังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากผงผลึกจะไปตกกระทบกับแผ่นฟิล์มในกล้องทรงกระบอก เกิดเป็นแพทเทิร์นของเส้นต่างๆ ดังเช่นในภาพที่ 8.16 (b) เป็นแพทเทิร์นของเส้นที่เกิดจากผงละเอียดของผลึก NaCl ซึ่งจะสามารถวัดระยะห่างของเส้นแล้วคำนวณออกมาเป็นมุม θ ตามสมการของแบร์ริกก็ได้ นอกจากนี้ชุดของเส้นที่ปรากฏจะเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสาร จึงอาจใช้แพทเทิร์น



(a)



(b)

ภาพที่ 8.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผงผลึก

a) ชุดอุปกรณ์

b) แพทเทิร์นของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผงผลึก NaCl

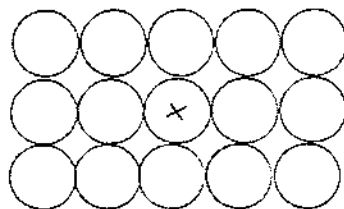
ของการเลี้ยวเบนนี้ในลักษณะเป็น “ลายพิมพ์นิ้ว (finger print)” ในการจำแนกชนิดของสารได้โดยการเปรียบเทียบแพทเทิร์นที่ได้จากการทดลองกับแพทเทิร์นของสารต่างๆ ที่มีอยู่แล้ว

การจัดเรียงอะตอมหรือไอออนในผลึกของแข็ง

โครงสร้างของผลึกนั้น อาจอธิบายได้หลายแบบ วิธีหนึ่งที่ใช้กันมากที่สุด และให้ข้อมูลที่สำคัญได้ทั้งหมด คือ การอธิบายด้วยโครงสร้างของหน่วยเซลล์ โดยบอกโครงสร้างผลึกจากขนาดรูปร่าง และตำแหน่งของอะตอมภายในหน่วยเซลล์ อย่างไรก็ตาม ข้อมูลเกี่ยวกับหน่วยเซลล์และโคออร์ดิเนตของอะตอม ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้เห็นภาพโครงสร้างผลึกใน 3 มิติได้ การจะเห็นภาพโครงสร้างผลึกใน 3 มิติได้นั้น จำเป็นต้องพิจารณาโครงสร้างที่ใหญ่กว่าหน่วยเซลล์ อาจจะเป็นหน่วยเซลล์หลายๆ หน่วย การจัดเรียงอะตอมสัมพันธ์กับอะตอมอื่นๆ เลขโคออร์ดิเนชัน ระยะห่างระหว่างอะตอม ชนิดของพันธะและอื่นๆ อีก วิธีการหนึ่งที่ทำให้ได้สิ่งที่กล่าวมาได้นั้น คือ ศึกษาการจัดเรียงทรงกลม เช่น ลูกปิงปองซึ่งนำมาแทนอะตอมของโลหะบริสุทธิ์ได้

1. การจัดเรียงทรงกลม

เราอาจนำเอาทรงกลมขนาดเท่ากันมาจัดเรียงเป็นโครงสร้างแบบต่างๆ เพื่อให้เข้าใจโครงสร้างของผลึกได้ดีขึ้น การเรียงทรงกลมแบบง่ายที่สุด คือการจัดเรียงตามภาพที่ 8.17 ซึ่งเป็นโครงสร้างของลูกบาศก์ธรรมดาใน 2 มิติ ส่วนโครงสร้างใน 3 มิติจะทำได้โดยการวางชั้นของทรงกลมที่เรียง

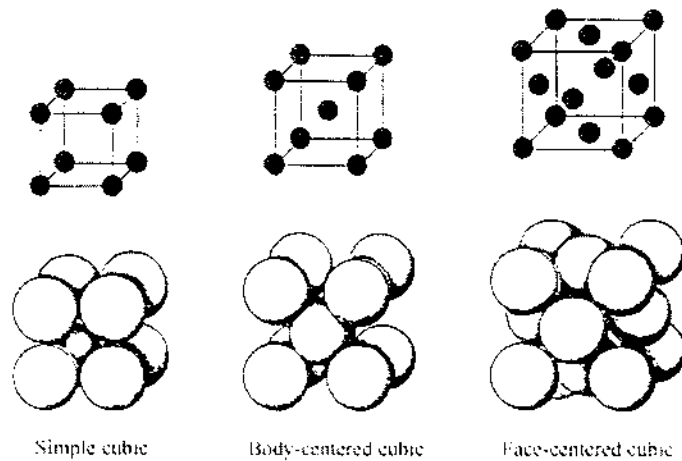


ภาพที่ 8.17 การจัดเรียงทรงกลม

แบบเดียวกันลงไปข้างบนและข้างล่างของชั้นแรกโดยให้ทรงกลมในแต่ละชั้นอยู่ตรงกันพอดี และสามารถต่อทรงกลมออกไปในลักษณะนี้ได้โดยไม่มีที่สิ้นสุดเช่นเดียวกับการเรียงอะตอมในโครงสร้างผลึก ทรงกลมที่มีเครื่องหมายกากบาท จะสัมผัสกับทรงกลมในระนาบเดียวกัน 4 ลูก และสัมผัสกับทรงกลมในระนาบชั้นบนและชั้นล่างอีกชั้นละ 1 ลูก ดังนั้น ทรงกลมแต่ละลูกในการจัด

เรียงลักษณะนี้จะสัมผัสกับทรงกลมอื่นๆ 6 ลูก ดังนั้นทรงกลมแต่ละลูกในโครงสร้างลักษณะนี้จะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 เพราะนิยามของเลขโคออร์ดิเนชัน คือ จำนวนอะตอมหรือไอออนที่ล้อมรอบแต่ละอะตอมหรือไอออนในโครงสร้างผลึก หน่วยเซลล์ของโครงสร้างที่มีการจัดเรียงทรงกลมเช่นนี้ คือ เซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา (simple cubic cell, sc)

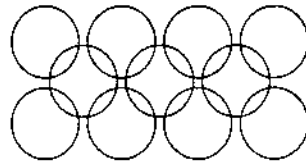
การจัดเรียงทรงกลมในลักษณะอื่น จะทำให้ได้เซลล์ลูกบาศก์กลางตัว (body-centered cubic, bcc) และเซลล์ลูกบาศก์กลางหน้า (face-centered cubic, fcc) ตามภาพที่ 8.18



ภาพที่ 8.18 การจัดเรียงทรงกลมเป็นเซลล์ลูกบาศก์ 3 ชนิด ได้แก่ ลูกบาศก์ธรรมดา, ลูกบาศก์กลางตัว, และลูกบาศก์กลางหน้า ทรงกลมที่ใช้จะแทนอะตอม, โมเลกุล, หรือไอออนที่สัมผัสซึ่งกันและกันในโครงสร้าง

การจัดเรียงทรงกลมแบบลูกบาศก์กลางตัวนั้น จะแตกต่างจากลูกบาศก์ธรรมดาตรงที่ว่า ในการวางทรงกลมของชั้นที่สองลงบนชั้นแรกนั้น จะวางทรงกลมแต่ละลูกลงบนช่องว่างระหว่างทรงกลมในชั้นแรก (ดูภาพที่ 8.19) ส่วนทรงกลมชั้นที่สามจะอยู่ตรงกับช่องว่างระหว่างทรงกลมในชั้นที่สองตามลำดับ ในโครงสร้างลูกบาศก์กลางตัวนี้ ทรงกลมแต่ละลูกในแต่ละชั้นจะสัมผัสกับทรงกลมในชั้นล่าง 4 ลูก และทรงกลมในชั้นบนอีก 4 ลูก ทำให้มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 8

ส่วนการจัดเรียงทรงกลมแบบเซลล์ลูกบาศก์กลางหน้านั้น จะมีลูกทรงกลมอยู่ที่หน้าทั้ง 6 ของลูกบาศก์ นอกเหนือไปจากทรงกลม 8 ลูก ที่มุมของลูกบาศก์ การเรียงทรงกลมแบบลูกบาศก์กลางหน้านี้ เป็นการจัดเรียงแบบบรรจุชิดที่สุด (close packing) ลักษณะหนึ่ง ทรงกลมในเซลล์ลูกบาศก์



ภาพที่ 8.19 การจัดเรียงทรงกลมในเซลล์ลูกบาศก์กลางตัว

กลางหน้าจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ซึ่งรายละเอียดเกี่ยวกับการบรรจุที่ดีที่สุด จะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

2. การบรรจุที่ดีที่สุด

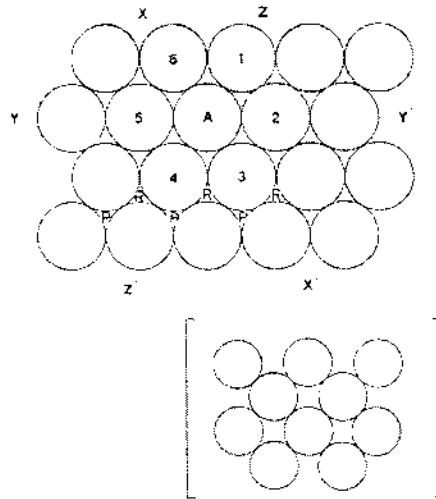
โครงสร้างผลึกโลหะ ผลึกไอออนิก ผลึกโคเวเลนต์และผลึกโมเลกุลหลายชนิดอธิบายได้โดยใช้แนวคิดเกี่ยวกับการบรรจุที่ดีที่สุด แนวคิดนี้ได้มาจากหลักการที่ว่าโครงสร้างต่างๆ ล้วนมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคเพื่อให้มีความหนาแน่นมากที่สุด เราจะเข้าใจการบรรจุที่ดีที่สุดได้ดีมากขึ้น โดยการพิจารณาวิธีการที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการจัดเรียงทรงกลมขนาดเท่ากัน ใน 3 มิติ

การจัดเรียงทรงกลมแบบลูกบาศก์ธรรมดาและลูกบาศก์กลางตัวนั้นไม่ได้เป็นการเรียงทรงกลมที่ให้ประสิทธิภาพการบรรจุ (packing efficiency) สูงสุด การจัดเรียงทรงกลมให้มีประสิทธิภาพการบรรจุสูงสุดนั้น จะต้องจัดเรียงทรงกลมให้อยู่ชิดกันที่สุด ให้มีที่ว่างระหว่างทรงกลมน้อยที่สุด ภาพที่ 8.20 แสดงการเรียงทรงกลมแบบมีประสิทธิภาพการบรรจุสูงสุดใน 2 มิติ

ในการจัดเรียงทรงกลมแบบนี้ จะทำให้ทรงกลมแต่ละลูก ถูกล้อมรอบและสัมผัสกับทรงกลมอื่นๆ อีก 6 ลูก โดยการเรียงแบบนี้ต่อไปเรื่อยๆ จะทำให้ได้ชั้นของทรงกลมซึ่งมีการบรรจุที่ดีที่สุด (close packed layer) ทรงกลมแต่ละลูกจะมีเลขโคออร์ดิเนชัน 6 ซึ่งเป็นค่ามากที่สุดที่เป็นไปได้ในการจัดเรียงทรงกลมขนาดเท่ากันในระนาบ โดยให้มีทรงกลมอื่นมาสัมผัสให้มากที่สุด

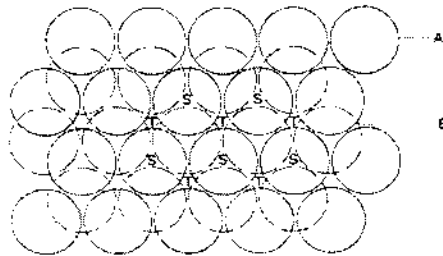
วิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการบรรจุทรงกลมใน 3 มิติ คือ การนำเอาชั้นของการบรรจุที่ดีที่สุดของทรงกลมมาวางซ้อนๆ กันเพื่อให้ได้โครงสร้างของการบรรจุที่ดีที่สุด (close packed structure) มีวิธีการง่ายๆ อยู่ 2 วิธี เพื่อให้ได้โครงสร้างดังกล่าว ซึ่งเป็นผลทำให้ได้โครงสร้างการบรรจุที่ดีที่สุดเฮกซะโกนัล (hexagonal close packed, hcp) และโครงสร้างการบรรจุที่ดีที่สุดลูกบาศก์ (cubic close packed, ccp)

วิธีการนำเอาชั้นของการบรรจุที่ดีที่สุดของทรงกลม 2 ชั้น A และ B มาวางซ้อนกันเพื่อให้มีประสิทธิภาพการบรรจุสูงสุดทำได้โดยวางทรงกลมในชั้นหนึ่ง ลงบนช่องว่างระหว่างทรงกลม 3 ลูก



ภาพที่ 8.20 การเรียงทรงกลมแบบบรรจุชิดที่สุดและการเรียงทรงกลมที่ไม่ใช่การบรรจุชิดที่สุด (ในภาพแทรก)

ของอีกชั้นหนึ่ง ช่องว่างดังกล่าว คือ ช่อง P หรือ R ในภาพที่ 8.20 ทำให้ได้ชั้นของการบรรจุชิดที่สุด 2 ชั้น ตามภาพที่ 8.21 การวางทรงกลมของชั้น B ลงบนช่องว่างระหว่างทรงกลม 3 ลูกของชั้น A นั้น อาจวางบนช่อง P หรือช่อง R ก็ได้ ถ้าเลือกวางทรงกลมของชั้น B ลงบนช่อง P ของชั้น A จะ



ภาพที่ 8.21 ชั้นของการบรรจุชิดที่สุด A และ B ชั้น B อยู่บนช่อง P ของชั้น A

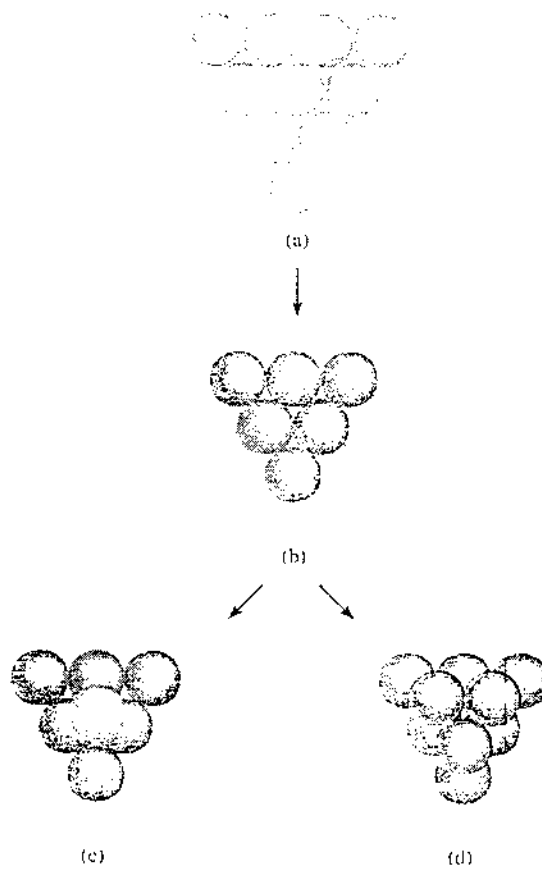
ทำให้ไม่สามารถวางทรงกลมลงบนช่อง R ที่อยู่ติดกันได้ และในทางกลับกัน ถ้าเลือกวางทรงกลมของชั้น B ลงบนช่อง R ของชั้น A จะทำให้ไม่สามารถใช้ช่อง P ที่อยู่ติดกันได้ ดังนั้น การวางทรงกลมของชั้นที่สองลงบนช่องว่างระหว่างทรงกลม 3 ลูก ของชั้นแรก เพื่อให้ได้โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด จะต้องวางลงบนช่อง P ทั้งหมด หรือวางบนช่อง R ทั้งหมดเท่านั้น ไม่สามารถใช้ช่อง P, R ปะปนกันได้

การวางชั้นของการบรรจุชิดที่สุดชั้นที่ 3 ลงบน 2 ชั้นแรกในภาพที่ 8.21 จะทำได้ 2 วิธี ซึ่งทำให้ได้โครงสร้าง hcp และ ccp ถ้าให้ชั้น A อยู่ใต้ชั้น B และต้องการจะวางชั้นที่ 3 ลงบนชั้น B จะมีตำแหน่งให้เลือกวาง 2 ตำแหน่งเช่นกัน คือ อาจจะวางชั้นที่ 3 ลงบนช่อง S หรือช่อง T ของชั้น B และเช่นเดียวกัน ถ้าเลือกวางบนช่อง S จะไม่สามารถใช้ช่อง T ที่อยู่ติดกันได้ และถ้าเลือกวางบนช่อง T ก็ไม่สามารถใช้ช่อง S ที่อยู่ติดกันได้ และต้องเลือกวางลงบนช่อง S หรือ T เท่านั้น ไม่สามารถวางปะปนกันได้

ในกรณี que เลือกวางบนช่อง S จะเห็นว่าทรงกลมของชั้นที่ 3 จะอยู่ตรงกับทรงกลมของชั้นแรก คือ ชั้น A และเมื่อวางทรงกลมของชั้นที่ 4 ลงบนช่องว่างของชั้นที่ 3 จะวางได้ตำแหน่งเดียว คือ ตำแหน่งที่ตรงกับทรงกลมในชั้นที่ 2 คือ ชั้น B การจัดวางทรงกลมในลักษณะนี้ไปเรื่อยๆ จะเป็นแบบ ...ABABAB... และทำให้ได้โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด เฮกซะโกเนล ตามภาพที่ 8.22 (c)

ในกรณี que เลือกวางบนช่อง T จะเห็นว่าตำแหน่งของทรงกลมในชั้นที่ 3 จะไม่ตรงกับทรงกลมในชั้น A และชั้น B เลย จนกระทั่งมีการวางทรงกลมในชั้นที่ 4 ลงบนชั้นที่ 3 จึงจะเริ่มมีตำแหน่งที่ซ้ำกัน การจัดวางทรงกลมในลักษณะนี้ไปเรื่อยๆ จะเป็นแบบ ...ABCABCABC... และทำให้ได้โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดลูกบาศก์ ตามภาพที่ 8.22 (d) โครงสร้างลักษณะนี้เรียกชื่อได้ 2 แบบ คือ โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดลูกบาศก์ (cubic-close packed, ccp) หรือ โครงสร้างลูกบาศก์กลางหน้า (face-centered cubic, fcc) เพราะมีทรงกลมที่หน้าของลูกบาศก์ทุกหน้า

โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์และเฮกซะโกเนลนี้ เป็นโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบง่าย แต่มีความสำคัญในการศึกษาโครงสร้างผลึก ยังมีโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดที่ซับซ้อนขึ้น เช่น การจัดเรียงอะตอมแบบ ...ABCACB... และ ...ABAC... แต่พบไม่มากนัก

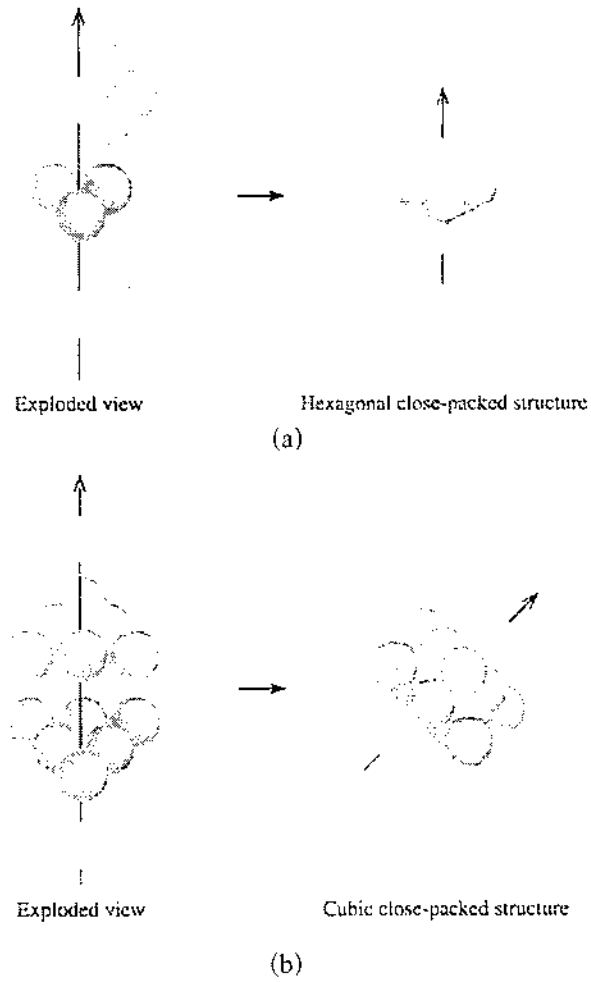


ภาพที่ 8.22 a) ชั้นของการบรรจุที่ชิดที่สุด

b) ทรงกลมในชั้น B วางอยู่บนช่อง P ของชั้น A

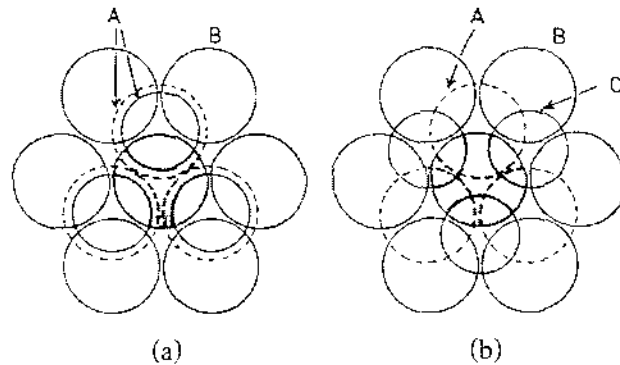
c) การเรียงทรงกลมแบบ ...ABABAB... ทำให้ได้โครงสร้าง hcp

d) การเรียงทรงกลมแบบ ...ABCABCABC... ทำให้ได้โครงสร้าง ccp



ภาพที่ 8.23 แสดงรายละเอียดการจัดวางชั้นของการบรรจุที่ชิดที่สุดของทรงกลม
ในโครงสร้างการบรรจุที่ชิดที่สุดแบบ
a) เฮกซะโกนัล, hcp
b) ลูกบาศก์, ccp

โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด hcp และ ccp มีประสิทธิภาพการบรรจุ 74% และทรงกลมแต่ละลูกจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดที่เป็นไปได้ในการจัดเรียงทรงกลมแบบบรรจุชิดที่สุด ภาพที่ 8.24 จะทำให้เห็นชัดเจนยิ่งขึ้นว่าในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด แต่ละทรงกลมจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมอื่นๆ 6 ลูกในระนาบเดียวกัน และสัมผัสกับทรงกลม 3 ลูก ในชั้นล่าง กับอีก 3 ลูกในชั้นบน



ภาพที่ 8.24 เลขโคออร์ดิเนชันในโครงสร้าง

a) hcp

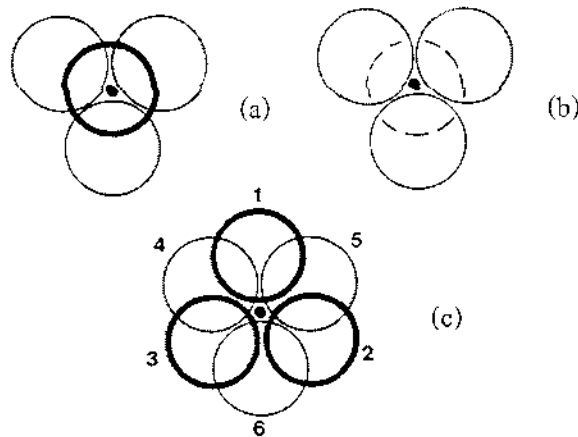
b) ccp

3. ช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด (Interstitial sites)

ตามที่ได้กล่าวแล้วว่าโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด มีประสิทธิภาพการบรรจุเพียง 74% แสดงว่าปริมาตรที่เหลืออีก 26% จะเป็นช่องว่าง ตำแหน่งช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดเรียกว่า 'interstitial sites' และมีอยู่ 2 แบบ คือ ช่องทรงแหริและช่องออกตะสี่เหลี่ยม ในช่องว่างเหล่านี้ บางทีจะมีอะตอมขนาดเล็ก เช่น H, B, C, N และ O เข้าไปอยู่ ถ้าอะตอมเหล่านี้เข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างของโครงสร้างของธาตุที่เป็นโลหะ จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของโลหะนั้นได้ เช่น ทำให้โครงสร้างของโลหะอ่อนลง หรือทำให้มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะของการบรรจุชิดที่สุดไปบ้าง

ช่องว่างที่เรียกว่าช่องทรงแหรินั้น เกิดจากทรงกลม 4 ลูก สัมผัสกันในลักษณะของรูปสี่เหลี่ยมหน้าหรือทรงแหริ (tetrahedron) ทรงกลม 3 ลูก ซึ่งเป็นส่วนฐานเป็นส่วนหนึ่งของชั้นการบรรจุชิดที่สุด ส่วนทรงกลมลูกที่อยู่ในตำแหน่งยอดของทรงแหริน จะเป็นส่วนของชั้นการบรรจุชิดที่สุดในชั้นบนหรือชั้นล่างของชั้นฐาน ดังนั้น ทรงกลมแต่ละลูกในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดจะทำให้เกิดช่องทรงแหรินได้ 2 ช่อง จากการสัมผัสกับทรงกลม 3 ลูก ในระนาบชั้นบน กับอีก 3 ลูก ในระนาบชั้นล่าง ดูภาพที่ 8.25 (a, b)

ถ้าอะตอม A มีการจัดเรียงตัวแบบบรรจุชิดที่สุด และ X เป็นอะตอมขนาดเล็กที่เข้าไปอยู่ในช่อง
 tetrahedral ที่มีอยู่ทั้งหมดในโครงสร้างของ A จะได้สูตรเอมพิริคัล (empirical formula) ของสาร
 ประกอบระหว่าง A และ X เป็น AX_2 ตัวอย่างเช่น ไทเทเนียมไฮไดรด์ (Titanium hydride, TiH_2)
 แต่ตามปกตินั้น อะตอมขนาดเล็กอาจจะเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงบางส่วนก็ได้ เช่น ซิงค์ไฮไดรด์
 (Zinc hydride, ZnH_2) จะมี H เข้าไปอยู่ในช่อง tetrahedral ของสังกะสีที่มีอยู่เพียงครึ่งเดียว ส่วน
 สารประกอบแพลเลเดียมไฮไดรด์ (Palladium hydride, Pd_2H) จะมี H ในช่อง tetrahedral ที่มีอยู่
 เพียงหนึ่งในสี่เท่านั้น



ภาพที่ 8.25 (a) (b) ช่อง tetrahedral
(c) ช่องออกตะฮีดรัล

ในกรณีของช่องออกตะฮีดรัลนั้นเกิดจากทรงกลม 3 ลูกในชั้นของการบรรจุชิดที่สุดสัมผัสกับ
 ทรงกลมอีก 3 ลูก ในชั้นของการบรรจุชิดที่สุดอีกชั้นหนึ่งซึ่งอยู่ติดกันได้เป็นรูปเหลี่ยมแปดหน้า
 หรือออกตะฮีดรอน (octahedron) สำหรับช่องออกตะฮีดรัลนี้ อาจพิจารณาในอีกมุมมองหนึ่งเป็นรูป
 พีรามิดฐานสี่เหลี่ยมก็ได้ ดังเช่นในภาพที่ 8.25 (c) นั้น ทรงกลมที่เป็นฐานของพีรามิด อาจจะเป็น
 ทรงกลมหมายเลข 2, 3, 4, 5 โดยมีทรงกลมหมายเลข 1 และ 6 เป็นยอดของพีรามิดด้านบนและด้าน
 ล่างตามลำดับ ฐานของพีรามิดอาจจะเป็นทรงกลมหมายเลข 1, 2, 6, 4 และ 1, 3, 6, 5 ก็ได้

จากการที่ช่องออกตะฮีดรัลเกิดจากทรงกลม 6 ลูก ทำให้ทรงกลมแต่ละลูกมีส่วนเป็นเจ้าของ
 ช่องออกตะฮีดรัลนั้นเพียง $\frac{1}{6}$ ช่อง แต่เนื่องจากทรงกลมแต่ละลูกจะมีช่องออกตะฮีดรัลล้อมรอบอยู่
 6 ช่อง จึงทำให้ใน โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดนั้นจะมีช่องออกตะฮีดรัลอยู่เท่ากับจำนวนทรงกลม

ถ้าอะตอม A มีการจัดเรียงตัวแบบบรรจุชิดที่สุด และ X เป็นอะตอมขนาดเล็กที่เข้าไปอยู่ในช่อง
 ออกตะฮีดรัลของ A โดยเข้าไปอยู่เต็มทุกช่อง จะได้สูตรเอมพิริคัล ของสารประกอบระหว่าง A กับ
 X เป็น AX

โครงสร้างที่มีช่องว่าง และมีอะตอมอื่นเข้าไปแทรกอยู่ อาจทำให้ได้สารประกอบที่มีอัตราส่วนของส่วนประกอบไม่ลงตัว หรือไม่มีปริมาณสัมพันธ์ (nonstoichiometric) เช่น สารประกอบระหว่าง Pd และ H อาจเกิดเป็นสารประกอบที่มีสูตรอย่างง่ายเป็น $PdH_{0.7}$ เป็นต้น ตารางที่ 8.5 เป็นตัวอย่างของสารประกอบที่เรียกว่า interstitial compound

ตารางที่ 8.5 ตัวอย่างของ interstitial compound ที่พบในธรรมชาติ

ประเภทของช่อง	เศษส่วนของช่องที่ใช้	ชื่อ	ตัวอย่าง
ออกตะฮีดรัล	1	Rock salt	แฮไลด์ของ Li, Na, K, Rb, NH ₄ Cl, NH ₄ Br, NH ₄ I, AgCl, AgBr ออกไซด์และซัลไฟด์ของ Sr, Ba, Mg, Ca
เททระฮีดรัล	$\frac{1}{2}$	Zinc blende	ZnS, CuCl, CuBr, CuI, AgI, BeS
เททระฮีดรัล	1	Fluorite	CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ , PbF ₂ , HfO ₂ , UO ₂
เททระฮีดรัล	1	Antifluorite	ออกไซด์และซัลไฟด์ของ Li, Na, K, Rb

ขนาดของช่องออกตะฮีดรัลและช่องเททระฮีดรัล ขนาดของช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดจะใหญ่หรือเล็ก ขึ้นอยู่กับขนาดของทรงกลมในโครงสร้าง ทรงกลมใหญ่หรือขนาดของอะตอมใหญ่ เช่น Cs จะมีเลขโคออร์ดิเนชันสูง Cs ในสารประกอบ CsCl จะมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8 ส่วน Na ใน NaCl มีเลขโคออร์ดิเนชัน 6 และ Zn ใน ZnS มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4 ซึ่งจะเห็นว่าเลขโคออร์ดิเนชันจะลดลงตามขนาดของอะตอม

จะคำนวณหาขนาดของช่องออกตะฮีดรัลได้ดังนี้

ให้ทรงกลมเล็กซึ่งมีรัศมี r_1 เป็นอะตอมขนาดเล็กที่เข้าไปแทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรัลของทรงกลมขนาดใหญ่ในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด ให้ทรงกลมใหญ่มีรัศมี r_2 (ในภาพคือ ทรงกลม 4 ลูก ที่เป็นฐานของพีรามิดคู่ฐานสี่เหลี่ยม ซึ่งเป็นอีกมุมมองหนึ่งในการมองรูปออกตะฮีดรอนตามที่ได้อธิบายมาแล้ว)

$$r_1 = AE$$

$$r_2 = BD = DC = AD$$

$$r_1 + r_2 = AC$$

จาก $AC^2 = AD^2 + DC^2$

จะได้ว่า $(r_1 + r_2)^2 = r_2^2 + r_2^2 = 2r_2^2$

$$(r_1 + r_2) = \sqrt{2} r_2$$

$$\frac{r_1}{r_2} + 1 = \sqrt{2}$$

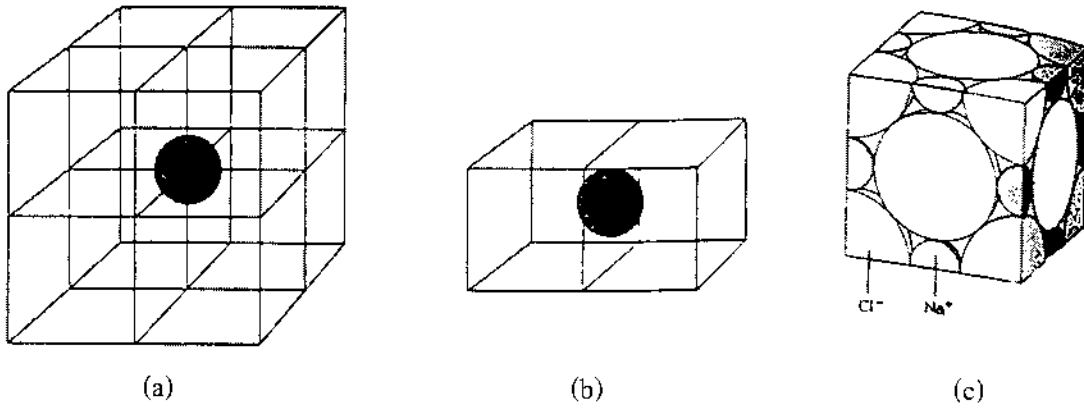
$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

แสดงว่าอะตอมขนาดเล็กที่จะเข้าไปอยู่ในช่องออกตะฮีดรัลของทรงกลมใหญ่ได้ โดยไม่ไปรบกวนโครงสร้างการบรรจุซิคที่สุด คือสัมพันธ์กับทรงกลมใหญ่พอดีตามภาพ จะต้องมีรัศมี r_1 ไม่เกิน 0.414 เท่าของรัศมีทรงกลมใหญ่, r_2

ส่วนการคำนวณหาขนาดของช่องเทพระฮีดรัล จะทำได้ในลักษณะเดียวกันและจะได้ผลว่าขนาดของ r_1 ที่จะเข้าไปแทรกอยู่ในช่องเทพระฮีดรัลได้พอดี จะต้องไม่เกิน 0.225 เท่าของ r_2 ($\frac{r_1}{r_2} = 0.225$) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าช่องเทพระฮีดรัลมีขนาดเล็กกว่าช่องออกตะฮีดรัล

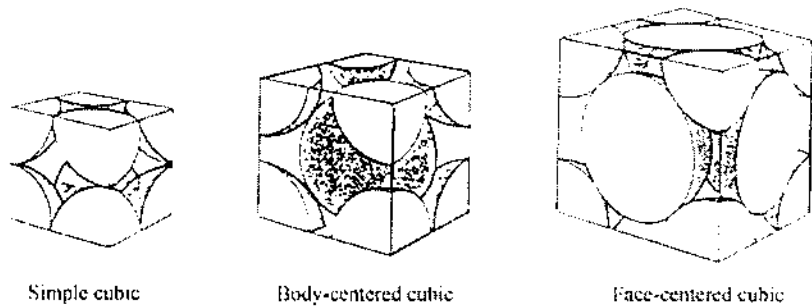
4. การนับจำนวนอะตอมหรือไอออนในหน่วยเซลล์

ในโครงสร้างผลึกนั้น หน่วยเซลล์จะอยู่ติดต่อกันไปกับหน่วยเซลล์อื่นๆ ใน 3 มิติ อะตอมในหน่วยเซลล์ จึงถูกใช้ร่วมกันระหว่างเซลล์ที่อยู่ติดกัน ตัวอย่างเช่น ในหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ทุกชนิด อะตอมที่มุมของลูกบาศก์จะใช้ร่วมกันระหว่างหน่วยเซลล์ 8 หน่วย (ดูภาพที่ 8.26) นั่นคืออะตอมที่มุมของลูกบาศก์จะมีส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์นั้นเพียง $\frac{1}{8}$ อะตอมเท่านั้น ส่วนอะตอมที่หน้าของลูกบาศก์ จะใช้ร่วมกันระหว่างหน่วยเซลล์ 2 หน่วย จึงมีส่วนเป็นของหน่วยเซลล์หนึ่งๆ เพียง $\frac{1}{2}$ อะตอมและภาพที่ 8.26 (c) แสดงให้เห็นว่า อะตอมที่อยู่ที่ขอบของลูกบาศก์ จะใช้ร่วมกันระหว่างหน่วยเซลล์ 4 หน่วย จึงมีส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์นั้นเพียง $\frac{1}{4}$ อะตอม



ภาพที่ 8.26 a) อะตอมที่มุมของลูกบาศก์จะใช้ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์
b) อะตอมที่หน้าของลูกบาศก์จะใช้ร่วมกัน 2 หน่วยเซลล์
c) อะตอมที่ขอบของลูกบาศก์จะใช้ร่วมกัน 4 หน่วยเซลล์

การนับจำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์แบบต่างๆ คือ การระบุว่าในหน่วยเซลล์ชนิดนั้น มีส่วนของหน่วยเซลล์ที่เป็นตำแหน่งของอะตอม (atom site) อยู่เท่าใด ภาพที่ 8.27 แสดงหน่วยเซลล์แบบต่างๆ โดยแสดงเฉพาะส่วนของอะตอมที่เป็นของหน่วยเซลล์นั้น



ภาพที่ 8.27 หน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์แสดงทรงกลมเฉพาะส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์

จำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา

- ลูกบาศก์ธรรมดามีทรงกลมที่มุม 8 ลูก แต่ละลูกมีส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์เพียง $\frac{1}{8}$
- จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์ $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$

จำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางตัว

- นอกจากทรงกลมที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์แล้ว ยังมีทรงกลมตรงกลางลูกบาศก์อีก 1 ลูก
- จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์ $= (8 \times \frac{1}{8}) + 1 = 2$

หน่วยที่ 8 ของแข็ง

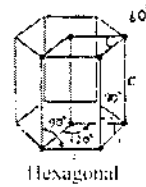
จำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางหน้า

- นอกจากทรงกลมที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์แล้ว ยังมีทรงกลมตรงกลางหน้าทั้ง 6 ของลูกบาศก์ด้วย
- จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์ $= (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$

จำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์เฮกซะโกนัล

ในกรณีของหน่วยเซลล์เฮกซะโกนัลนั้น จะเป็นเพียง $\frac{1}{3}$ ของโครงสร้างปริซึมหกเหลี่ยม

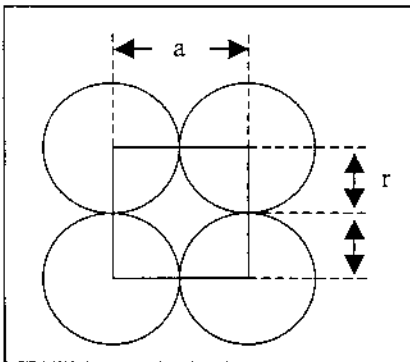
- มุมในหน่วยเซลล์จะมีอยู่ 2 ลักษณะ คือ 120° กับ 60°
- จำนวนทรงกลมที่มุมรวมกันทั้งหมด $= (\frac{1}{3} \times \frac{1}{2} \times 2 \times 2) + (\frac{1}{6} \times \frac{1}{2} \times 2 \times 2)$
 $= \frac{2}{3} + \frac{1}{3} = 1$
- และจะมีทรงกลมตรงกลางหน่วยเซลล์อีก 1 ลูก
- จำนวนอะตอมทั้งหมดในหน่วยเซลล์ $= 1 + 1 = 2$



5. การคำนวณเกี่ยวกับผลึก

ประสิทธิภาพการบรรจุ (packing efficiency) จะเห็นว่าลักษณะการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกันจะทำให้ที่ว่างในโครงสร้างต่างๆ แตกต่างกันด้วย ประสิทธิภาพการบรรจุจะบอกถึงเปอร์เซ็นต์ของเนื้อที่ในหน่วยเซลล์ที่เป็นที่อยู่ของอะตอม หรือในอีกแง่หนึ่ง ประสิทธิภาพการบรรจุจะบอกให้ทราบถึงความหนาแน่นของผลึก ในที่นี้จะใช้หน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา เป็นตัวอย่างในการคำนวณเกี่ยวกับประสิทธิภาพการบรรจุดังนี้

ตัวอย่างที่ 8.2 ให้หาประสิทธิภาพการบรรจุในโครงสร้างแบบลูกบาศก์ธรรมดา



จากรูปซ้ายมือ ให้ a เป็นความยาวด้านของหน่วยเซลล์

ให้ r เป็นรัศมีทรงกลม

ดังนั้น $a = 2r$

ปริมาตรทรงกลม $= \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$

ปริมาตรหน่วยเซลล์ $= a^3$

ในโครงสร้างลูกบาศก์ธรรมดา จำนวนทรงกลมในหน่วยเซลล์เท่ากับ 1

$$\text{ประสิทธิภาพการบรรจุ} = \frac{\text{ปริมาตรทรงกลมในหน่วยเซลล์}}{\text{ปริมาตรหน่วยเซลล์}} \times 100 \%$$

$$= \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \times 100\%$$

$$= \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\%$$

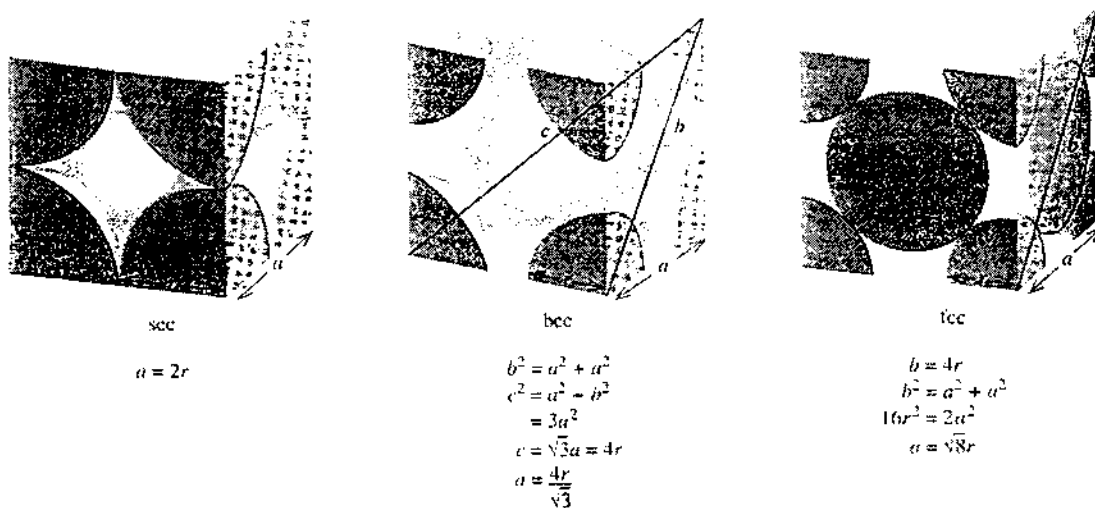
ในทำนองเดียวกันจะคำนวณหาประสิทธิภาพการบรรจุของโครงสร้างลักษณะอื่นๆ ได้ดังนี้

โครงสร้างลูกบาศก์กลางตัว ประสิทธิภาพการบรรจุเท่ากับ 68%

โครงสร้างลูกบาศก์กลางหน้า ประสิทธิภาพการบรรจุเท่ากับ 74%

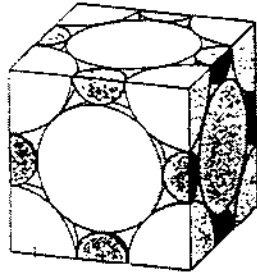
โครงสร้างเฮกซะโกแนล ประสิทธิภาพการบรรจุเท่ากับ 74%

นอกจากนี้ยังจะใช้ความสัมพันธ์ระหว่างด้านของหน่วยเซลล์กับรัศมีของทรงกลมหรืออะตอม (ดูภาพที่ 8.28) ในการคำนวณเกี่ยวกับผลึกในลักษณะต่างๆ ตามตัวอย่างดังต่อไปนี้



ภาพที่ 8.28 ความสัมพันธ์ระหว่างด้านของหน่วยเซลล์กับรัศมีของอะตอม
ในโครงสร้าง scc, bcc และ fcc

ตัวอย่างที่ 8.3 ให้หาว่าในหน่วยเซลล์ของ NaCl จะมีไอออนโซเดียมและไอออนคลอไรด์อยู่เป็นจำนวนเท่าใด



Cl⁻ Na⁺

NaCl มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์กลางหน้า ซึ่งเป็นการจัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุด โดยคลอไรด์เป็นไอออนที่จัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุดและไอออนโซเดียมเข้าไปแทรกอยู่ในช่องออกตะสี่ดรัสของไอออนคลอไรด์

- ในโครงสร้างที่กำหนดจะมี Na⁺ 1 ไอออนอยู่ในช่องออกตะสี่ดรัสของ Cl⁻ ภายในลูกบาศก์
- ที่ขอบลูกบาศก์ มี Na⁺ 12 ไอออน แต่ไอออนในตำแหน่งนี้ จะใช้ร่วมกันระหว่างหน่วยเซลล์ 4 หน่วย

$$\text{Na}^+ \text{ ในตำแหน่งขอบลูกบาศก์ส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์} = 12 \times \frac{1}{4} = 3 \text{ ไอออน}$$

$$\therefore \text{จำนวนไอออนโซเดียมที่มีอยู่ทั้งหมดในหน่วยเซลล์} = 1 + 3 = 4 \text{ ไอออน}$$

- การหาจำนวน Cl⁻ อาจพิจารณาได้ 2 แบบดังนี้
 - (1) พิจารณาจากสูตรเคมีของ NaCl ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนระหว่าง Na⁺:Cl⁻ = 1:1 ดังนั้น จึงมี Cl⁻ เท่ากับ 4 ไอออนด้วย
 - (2) พิจารณาจากการจัดตัวของ Cl⁻ ในหน่วยเซลล์
 - Cl⁻ จัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุดลูกบาศก์กลางหน้า
 - มี Cl⁻ อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์ แต่ไอออนในตำแหน่งนี้จะใช้ร่วมกันระหว่างหน่วยเซลล์ 8 หน่วย

$$\text{Cl}^- \text{ ในตำแหน่งมุมส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ ไอออน}$$

- ที่หน้าลูกบาศก์มี Cl⁻ อยู่ทุกหน้า แต่ไอออนในตำแหน่งนี้จะใช้ร่วมกันระหว่างหน่วยเซลล์ 2 หน่วย

$$\text{Cl}^- \text{ ในตำแหน่งหน้าลูกบาศก์ส่วนที่เป็นของหน่วยเซลล์} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ ไอออน}$$

$$\therefore \text{จำนวนไอออนคลอไรด์ที่มีอยู่ในหน่วยเซลล์} = 1 + 3 = 4 \text{ ไอออน}$$

- นั่นคือ อัตราส่วนระหว่าง Na⁺:Cl⁻ = 4 : 4
= 1 : 1

$$\text{ปริมาณสัมพันธระหว่าง Na}^+:\text{Cl}^- = 1 : 1$$

สูตรเคมีของ NaCl จึงเป็นตามที่เขียน

ตัวอย่างที่ 8.4 ทองมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์กลางหน้า จงคำนวณหาความหนาแน่นของทอง กำหนดให้รัศมีอะตอมของทองมีค่า 144 pm และมวลอะตอมมีค่า 197.0 g / mol

การหาความหนาแน่น คือ ต้องหา มวล/ปริมาตร

จากความสัมพันธ์ระหว่างด้านของหน่วยเซลล์กับรัศมีอะตอมตามภาพที่ 8.27

$$a = \sqrt{8} r$$

$$= \sqrt{8} (144 \text{ pm}) = 407 \text{ pm}$$

ให้หน่วยเซลล์มีปริมาตร

$$v = a^3$$

$$= (407 \text{ pm})^3 \left[\frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \right] \left[\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \right]^3$$

$$= 6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

ในโครงสร้าง fcc จะมีจำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์ 4 อะตอม

มวลของหน่วยเซลล์,

$$m = \frac{4 \text{ atoms}}{1 \text{ unit cell}} \times \frac{197.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atoms}}$$

$$= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g / unit cell}$$

∴ ความหนาแน่นของทอง

$$d = \frac{m}{v}$$

$$= \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 19.4 \text{ g / cm}^3$$

ตัวอย่างที่ 8.5 โลหะแมกนีเซียมมีโครงสร้างแบบการบรรจุชิดที่สุดหกเหลี่ยม (hcp) มีความหนาแน่น 1.74 g / cm³ จงคำนวณหารัศมีอะตอมในหน่วยเป็นพิโกเมตร กำหนดให้มวลอะตอมมีค่า 24.31 g / mol

ขั้นตอนแรกหาปริมาตรของ Mg 1 โมล

ให้

$$V_{\text{hcp}} = \text{molar volume}$$

$$= \frac{\text{molar mass of Mg}}{\text{density of Mg}}$$

$$= \frac{24.31 \text{ g / mol}}{1.74 \text{ g / cm}^3} = 14.0 \text{ cm}^3 / \text{mol Mg}$$

จากการที่ V_{hcp} คือ ปริมาตรของ Mg 1 โมล ซึ่งมี Mg 6.02×10^{23} อะตอม และโครงสร้าง hcp เป็นการบรรจุชิดที่สุดที่มีประสิทธิภาพการบรรจุ 74% (74% ของปริมาตรหน่วยเซลล์คือ ปริมาตรของอะตอมในหน่วยเซลล์)

หน่วยที่ 8 ของแข็ง

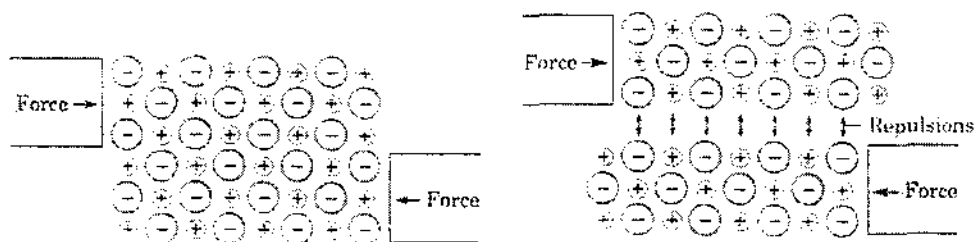
$$\begin{aligned} \therefore \text{ปริมาตรของอะตอม Mg 1 โมล} &= 0.74 \times 14.0 \text{ cm}^3 / \text{mol Mg} \\ &= 10.4 \text{ cm}^3 / \text{mol Mg} \\ \text{ปริมาตรของ Mg 1 อะตอม} &= \frac{10.4 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol Mg}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{6.02 \times 10^{23} \text{ Mg atoms}} \\ &= 1.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \\ \text{จากปริมาตรของทรงกลม} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \\ \text{จึงได้ว่า} &\frac{4}{3} \pi r^3 = 1.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \\ &r^3 = 4.13 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \\ &r = 1.60 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 160 \text{ pm} \end{aligned}$$

พันธะเคมีและสมบัติของผลึกของแข็ง

นอกจากสมบัติของผลึกของแข็งส่วนหนึ่งจะขึ้นกับเรขาคณิตของโครงสร้างผลึกแล้ว สมบัติของของแข็งยังขึ้นกับธรรมชาติของอนุภาคที่อยู่ในตำแหน่งจุดแลตทิซและแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคนั้นด้วย ถ้าจะพิจารณากันในแง่ของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคแล้วอาจจะแบ่งของแข็งออกเป็น 4 ประเภท คือ ของแข็งไอออนิก ของแข็งโมเลกุล ของแข็งโคเวเลนต์ และของแข็งโลหะ

1. ของแข็งไอออนิก (Ionic solids)

ในผลึกของแข็งไอออนิก อนุภาคที่จุดแลตทิซ คือ แคตไอออนและแอนไอออน เนื่องจากพันธะไอออนิกแข็งแรงมาก การทำให้โครงสร้างของแข็งไอออนิกเปลี่ยนแปลงจึงเป็นเรื่องยาก ผลก็คือทำให้ผลึกของแข็งไอออนิกมีความแข็งแต่ค่อนข้างเปราะ ตัวอย่างเช่น ผลึก NaCl จะมีความต้านทานต่อการทำให้แตกหักหรือการบิด แต่เมื่อผลึกแตก จะมีการแตกหักอย่างทันที มากกว่าจะค่อยๆ เสียรูปฟอร์มแล้วจึงค่อยๆ แตก ภาพที่ 8.29 แสดงให้เห็นว่า เมื่อมีแรงที่มากพอกระทำต่อผลึกของแข็งไอออนิก จะทำให้ชั้นของไอออนเลื่อนผ่านกัน และเมื่อไอออนที่มีประจุเหมือนกันเข้ามาอยู่ใกล้กัน



ภาพที่ 8.29 ความเปราะของผลึกของแข็งไอออนิก

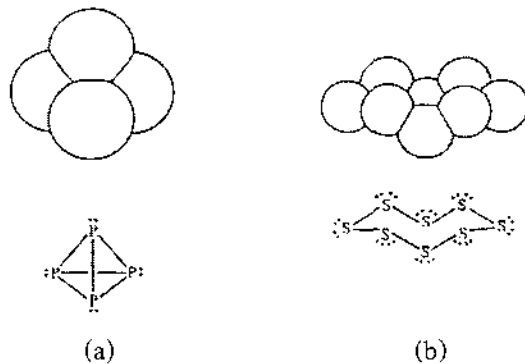
แรงผลักระหว่างประจุที่เหมือนกัน จะทำให้ผลึกแตกออกตามแนวระนาบอย่างทันทีทันใด การแตกของผลึกลักษณะนี้ พบได้บ่อยในผลึกไอออนิกโดยทั่วไป

ของแข็งไอออนิกจะมีจุดหลอมเหลวสูง เพราะพันธะไอออนิกมีความแข็งแรง ตัวอย่างเช่น NaCl จะหลอมเหลวที่ 808°C ความเสถียรของผลึกไอออนิกได้จากค่าพลังงานแลตทิซ (หัวข้อที่ 3 ของตอนที่ 8.4)

ของแข็งไอออนิกเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เสว เพราะถึงแม้จะมีอนุภาคที่มีประจุอยู่ในโครงสร้าง แต่อุณหภูมิหรือไอออนเหล่านั้นถูกยึดให้อยู่กับที่ในโครงสร้างผลึกไม่มีอิสระในการเคลื่อนที่ ในขณะที่การนำไฟฟ้าจะต้องมีการเคลื่อนที่ของประจุ อย่างไรก็ตามในสภาพที่หลอมเหลว NaCl และของแข็งไอออนิกอื่นๆ จะเป็นตัวนำที่ดี เพราะในสภาวะของเหลวไอออนจะเคลื่อนที่ได้

2. ของแข็งโมเลกุล (Molecular solids)

ในผลึกของแข็งโมเลกุล อนุภาคที่จุดแลตทิซ คือ โมเลกุล แรงยึดเหนี่ยวแต่ละอะตอมในโมเลกุล คือ พันธะโคเวเลนต์ แต่แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลในผลึก คือ แรงแวนเดอวาลส์ ซึ่งได้กล่าวถึงไปแล้วในหัวข้อที่ 1 ของตอนที่ 7.2 แรงแวนเดอวาลส์ที่สำคัญได้แก่แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ และแรงกระจายซึ่งอาจเรียกอีกชื่อหนึ่งได้ว่าแรงลอนดอน (London forces) ตามชื่อ ฟริตซ์ ลอนดอน (Fritz London) นักฟิสิกส์ชาวอเมริกันเชื้อสายเยอรมัน ซึ่งเป็นบุคคลแรกที่ให้คำอธิบายเกี่ยวกับแรงกระจายโดยเฉพาะแรงขั้วคู่ชั่วขณะ



ภาพที่ 8.30 ของแข็งโมเลกุล

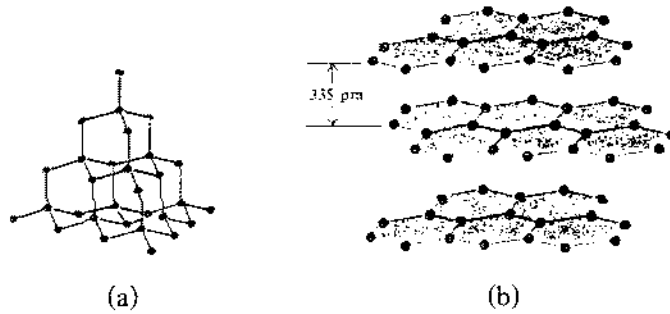
a) โมเลกุล P_4

b) โมเลกุล S_8

ของแข็งโมเลกุลมีแนวโน้มที่จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า 100°C และค่อนข้างอ่อน เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลไม่แข็งแรงนัก จึงแตกหักได้ง่ายกว่าของแข็งไอออนิก นอกจากนี้ ยังมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แม้ในสภาวะที่หลอมเหลว เพราะไม่มีอนุภาคที่มีประจุ

3. ของแข็งโคเวเลนต์ (Covalent solids)

ในผลึกของแข็งโคเวเลนต์ อนุภาคที่จุดแลตทิซ คือ อะตอมที่ถูกจับยึดไว้ด้วยพันธะโคเวเลนต์ รูปร่างของโครงสร้างผลึกจะถูกกำหนดด้วยทิศทางของพันธะโคเวเลนต์ที่มีอยู่ ทำให้มีลักษณะเป็น โครงสร้างร่างแหใน 3 มิติ ตัวอย่างของแข็งโคเวเลนต์ที่รู้จักกันดีได้แก่ เพชรและแกรไฟต์ (ภาพที่ 8.31) ในโครงสร้างของเพชร คาร์บอนแต่ละอะตอมเกิดพันธะโคเวเลนต์กับคาร์บอนอีก 4 ตัว แบบ



ภาพที่ 8.31 ของแข็งโคเวเลนต์

a) เพชร

b) แกรไฟต์

เพชรอีตรัล โดยใช้การไฮบริไดเซชันแบบ sp^3 คาร์บอนแต่ละอะตอมจะใช้ออร์บิทัล sp^3 หนึ่ง ออร์บิทัลซ้อนเหลื่อมกันเกิดเป็นพันธะ C-C หน่วยเซลล์จะมีโครงสร้างแบบ Zinc blende (หัวข้อที่ 1 ของตอนที่ 8.4) โดยอะตอมคาร์บอนอยู่ในตำแหน่งของ Zn^{2+} และ S^{2-} ในลักษณะเป็นลูกบาศก์ กลางหน้า

ของแข็งโคเวเลนต์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแหคล้ายๆ กับเพชร คือ ซิลิกอนคาร์ไบด์ (silicon carbide, SiC) หรือ คาร์โบรันดัม (carborundum) ซึ่งซิลิกอนแต่ละตัวจะสร้างพันธะโคเวเลนต์แบบ เพชรอีตรัลกับคาร์บอนอีก 4 อะตอม และคาร์บอนแต่ละตัวก็สร้างพันธะโคเวเลนต์กับซิลิกอน 4 อะตอมเช่นกัน ทำให้โครงสร้างมีการจับยึดกันอย่างแน่นหนา ทำให้คาร์โบรันดัมมีความแข็งแรงมาก มี จุดหลอมเหลวสูง และใช้เป็นวัสดุขัด (abrasive) ได้ดี

ส่วนแกรไฟต์นั้น โครงสร้างมีลักษณะเป็นแผ่นของอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะโคเวเลนต์ซึ่ง กันและกันเป็นวงหกเหลี่ยม ซ้อนกันอยู่เป็นชั้นๆ พันธะโคเวเลนต์ที่เกิดขึ้นนั้น คาร์บอนแต่ละตัวจะ ใช้การไฮบริไดเซชันแบบ sp^2 แล้วใช้ออร์บิทัล sp^2 3 ออร์บิทัล ซ้อนเหลื่อมกับออร์บิทัลของ คาร์บอน อีก 3 อะตอมได้พันธะเดี่ยว (พันธะซิกมา) อยู่ในระนาบเดียวกัน และเนื่องจากแต่ละ อะตอมยังมีออร์บิทัล p ในทิศทางตั้งฉากกับระนาบเหลืออยู่ จึงเกิดการซ้อนเหลื่อมกันได้พันธะคู่ (พันธะไพ) ทำให้ไฟ-อิเล็กตรอน เคลื่อนที่ไปได้ตลอดระนาบ ซึ่งทำให้แกรไฟต์นำไฟฟ้าได้ดีในทิศ

ทางของระนาบ และเนื่องจากแรงที่ยึดเหนี่ยวชั้นต่างๆ ของแกรไฟต์ไว้ด้วยกัน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงที่อ่อน ทำให้ชั้นของแกรไฟต์เลื่อนผ่านกันได้ง่าย แกรไฟต์จึงเป็นตัวหล่อลื่นที่ดี นอกจากนี้ยังใช้แกรไฟต์ทำไส้ดินสอดและผ้าหมึกสำหรับเครื่องพิมพ์ดีด และเครื่องพิมพ์ของคอมพิวเตอร์ด้วย

4. ของแข็งโลหะ (Metallic solids)

ในโครงสร้างของผลึกโลหะ จะมีไอออนของโลหะอยู่ที่จุดแลตทิซและเนื่องจากเป็นไอออนของโลหะชนิดเดียวกัน จึงมีขนาดเท่ากัน ตามปกติผลึกโลหะมักจะมีอะตอมจัดเรียงตัวแบบลูกบาศก์กลางตัว ลูกบาศก์กลางหน้า และแบบเฮกซะโกนัล

โครงสร้างลูกบาศก์กลางตัว : Li Na K Rb Cr

Ba

V Nb Ta

Cr Mo W

Fe

โครงสร้างลูกบาศก์กลางหน้า: Ca Sr

Rh Ir

Ni Pd Pt

Cu Ag Au

Al

Pb

โครงสร้างเฮกซะโกนัล : Be Mg

Sc Y La

Ti Zr Hf

Tc Re

Ru Os

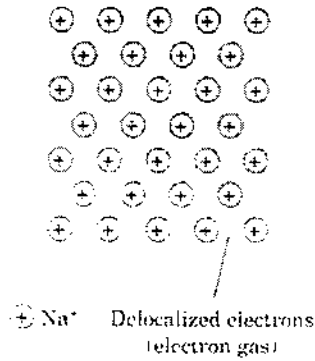
Co

Zn Cd

Tl

ในโครงสร้างของโลหะนั้น อาจพิจารณาได้ว่าเป็นแถวลำดับของประจุบวกจมอยู่ในทะเลของเวเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะไม่จับอยู่กับอะตอมใดอะตอมหนึ่ง แต่จะเคลื่อนที่ไปได้ตลอดโครงสร้าง ดูภาพที่ 8.32 และบางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนนี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระหรือ

หน่วยที่ 8 ของแข็ง



ภาพที่ 8.32 โลหะโซเดียม

แก๊สอิเล็กตรอน และจะมีแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนอิสระนี้กับแคตไอออนทั้งหมดในโครงสร้าง เกิดเป็นพันธะโลหะทำให้โครงสร้างคงสภาพอยู่ได้ ถึงแม้ทำให้โครงสร้างบิดเบี้ยวไป ก็ไม่แตกหัก ออกจากกัน โลหะโซเดียมและโลหะอีกบางชนิด จึงมีความอ่อนสามารถทำให้เปลี่ยนรูปร่างได้ง่าย

โลหะบางชนิดจะแข็งเพราะนอกจากจะมีพันธะโลหะแล้วยังมีพันธะโคเวเลนต์ระหว่างแคตไอออนที่อยู่ใกล้กันในโครงสร้างผลึกเสริมด้วย โลหะแทรนซิชันบางชนิด เช่น โครเมียมและ ทังสแตน จะมีความแข็งแรง ไอออนของโลหะแทรนซิชันพวกนี้จะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ใน (n-1) d subshells เพียงบางส่วน จึงมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างแคตไอออนที่อยู่ติดกันในโครงสร้าง ผลึก เกิดเป็นพันธะโคเวเลนต์ พันธะดังกล่าวที่เกิดขึ้นจะจับยึดอะตอมโลหะให้อยู่กับที่ ไม่สามารถ ทำให้บิดเบี้ยวเสียรูปได้ง่ายๆ

จุดหลอมเหลวของโลหะมีค่าแตกต่างกันมาก ขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะโคเวเลนต์ที่มีอยู่ใน โครงสร้าง ตัวอย่างเช่น โซเดียมหลอมเหลวที่ 98°C แต่ทังสแตนจะหลอมเหลวที่ 3410°C เป็นต้น

อิเล็กตรอนอิสระใน โครงสร้างของโลหะ ยังทำให้โลหะเป็นตัวนำความร้อนและตัวนำไฟฟ้าที่ดี โลหะยังมีสมบัติเฉพาะตัวอีกอย่างหนึ่ง คือ ความเป็นเงาวาว (metallic luster) ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระเช่นกัน โดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่บริเวณผิวของโลหะจะดูดกลืนคลื่นแสงที่มาจากกระทบ ผิวโลหะแล้วปล่อยกลับออกไปใหม่ ผิวมันเรียบของโลหะจะสะท้อนแสงทั้งหมดออกไปในทุกทิศ ทุกทางทำให้เกิดความเป็นเงาวาวดังกล่าว สารที่ไม่ใช่โลหะบางชนิดอาจมีเงาวาวได้จากการสะท้อน กลับหมดของแสงที่มาจากกระทบ แต่จะเกิดได้เป็นมุมที่เล็กมากเท่านั้น ตารางที่ 8.6 สรุปลักษณะ และสมบัติของผลึกของแข็งทั้ง 4 ชนิด

ตารางที่ 8.6 ลักษณะพันธะและสมบัติของผลึกของแข็ง

	ของแข็งไอออนิก	ของแข็งโมเลกุล	ของแข็งโคเวเลนต์	ของแข็งโลหะ
อนุภาคที่จุดแลตทิซ	ไอออนบวกและไอออนลบ	โมเลกุล	อะตอม	ไอออนโลหะ
แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาค	พันธะไอออนิก	แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ แรงการกระจาย	พันธะโคเวเลนต์	แรงดึงดูดระหว่างแก๊สอิเล็กตรอนกับไอออนบวก
ความแข็ง	แข็งพอสมควรเปราะ	อ่อน	แข็งมาก	มีตั้งแต่อ่อนจนถึงแข็ง
จุดหลอมเหลว	ค่อนข้างสูง	ต่ำ	สูงมาก	มีตั้งแต่ปานกลางถึงสูง
การนำความร้อนและการนำไฟฟ้า	ต่ำ	ต่ำ	ต่ำ	มีตั้งแต่ดีจนถึงดีมาก
ตัวอย่าง	NaCl K ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ Na ₃ PO ₄	CO ₂ C ₆ H ₆ H ₂ O CH ₄	SiC SiO ₂ (quartz) C (diamond) Al ₂ O ₃	Na Ag Fe W

ผลึกของแข็งไอออนิก

สารประกอบไอออนิกหลายชนิด เช่น NaCl , Al_2O_3 , Na_2O , ZnO มีแอนไอออนใหญ่กว่าแคตไอออน จะมีโครงสร้างของแอนไอออนเป็นแบบบรรจุชิดที่สุด และแคตไอออนเข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างแอนไอออน โครงสร้างผลึกของสารประกอบไอออนิกมีได้หลายลักษณะ ขึ้นกับการจัดเรียงตัวของแอนไอออนซึ่งอาจจะเป็นแบบการบรรจุชิดที่สุดลูกบาศก์หรือการบรรจุชิดที่สุดหกเหลี่ยม และยังขึ้นกับจำนวนช่องว่างและชนิดของช่องว่างที่แคตไอออนเข้าไปอยู่ด้วย

ในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดของโลหะนั้น อะตอมที่มีอยู่เป็นชนิดเดียวกัน และอาจยอมรับได้ว่าแต่ละอะตอมสัมผัสกัน แต่ในโครงสร้างของผลึกของแข็งไอออนิก มีไอออนซึ่งมีประจุตรงกันข้ามอยู่ด้วย โครงสร้างผลึกไอออนิก จึงต้องมีสมดุระหว่างแรงดึงดูดและแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต นอกจากนี้การที่มีไอออนอย่างน้อย 2 ชนิดในโครงสร้าง ทำให้ขนาดสัมพัทธ์ของไอออนทั้งสองมีส่วนกำหนดรูปร่างลักษณะโครงสร้างด้วย

ตามปกติ จะพิจารณาว่าโครงสร้าง NaCl มีแอนไอออนจัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุดแล้ว แคตไอออนเข้าไปอยู่ใน interstitial sites แต่ในความเป็นจริงแล้ว แคตไอออนมักจะมียขนาดใหญ่เกินไปที่จะเข้าไปอยู่ในช่องว่างดังกล่าวได้ และแอนไอออนจะต้องมีการขยายแถวลำดับ (array) ออก ทำให้การจัดเรียงแอนไอออนยังเหมือนกับการจัดเรียงทรงกลมในการบรรจุชิดที่สุดอยู่เพียงแต่แอนไอออนจะไม่สัมผัสกัน

1. โครงสร้างผลึกไอออนิกที่พบบ่อย

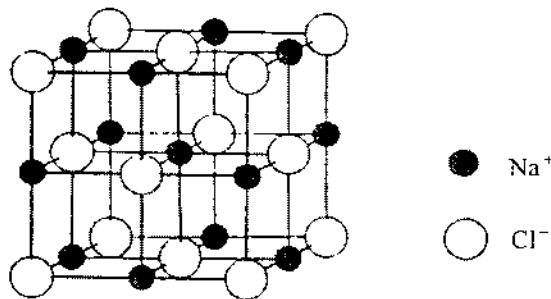
โครงสร้างผลึกไอออนิกที่พบบ่อยคือ

Rock salt	-	NaCl
Fluorite	-	CaF_2
Zinc blende	-	ZnS (cubic)
Wurtzite	-	ZnS (hexagonal)
Cesium chloride	-	CsCl

ในโครงสร้างผลึกไอออนิก แต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนซึ่งมีประจุตรงกันข้ามจำนวนหนึ่ง จำนวนไอออนดังกล่าว คือ เลขโคออร์ดิเนชัน ของไอออนที่ถูกล้อมรอบนั่นเอง

เพราะเหตุใดผลึกไอออนิกจึงมีโครงสร้างเฉพาะตัว คำตอบคือ สารประกอบไอออนิกจะพยายามมีโครงสร้างที่ทำให้มีความเสถียรมากที่สุด คือ มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งแฟกเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน คือ แรงดึงดูดระหว่างไอออนซึ่งมีประจุต่างกัน แรงดึงดูดดังกล่าวจะมีค่ามากขึ้น เมื่อเลขโคออร์ดิเนชันเพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกัน เมื่อไอออนซึ่งมีประจุเหมือนกันเข้ามาอยู่ใกล้กันก็จะเกิดแรงผลึก ซึ่งจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อไอออนซึ่งมีประจุเหมือนกันถูกบีบให้เข้ามาใกล้กัน ดังนั้นสารประกอบไอออนิกจึงต้องมีการจัดโครงสร้างที่พอเหมาะ ทำให้มีไอออนประจุตรงกันข้ามจำนวนมากที่สุดเข้ามาสัมผัส โดยไม่ให้มีการบีบกันมากเกินไปจนเกิดแรงผลึก ทั้งนี้จะขึ้นกับขนาดสัมพัทธ์ระหว่างไอออนคู่หนึ่ง ซึ่งจะได้อีกกล่าวถึงต่อไปในหัวข้อที่ 2

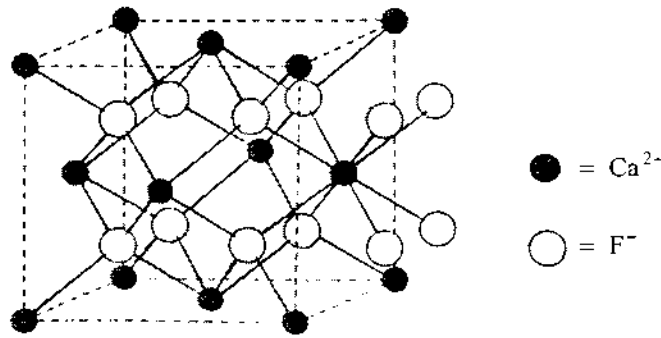
โครงสร้างร็อกซอลท์ (Rock salt structure) ในโครงสร้างร็อกซอลท์ เช่น โซเดียมคลอไรด์นี้ แอนไอออน คือ ไอออนคลอไรด์จัดตัวบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์กลางหน้า ส่วนแคตไอออน คือ ไอออนโซเดียมเข้าไปอยู่ในช่องออกตะฮีดรัลของคลอไรด์ แต่โซเดียมมีขนาดใหญ่กว่าช่องออกตะฮีดรัลดังกล่าว จึงทำให้คลอไรด์ผลักออกจากกัน ไอออนคลอไรด์จึงไม่สัมผัสกันแต่จะสัมผัสกับไอออนโซเดียม 6 ไอออน ในขณะเดียวกันไอออนโซเดียมแต่ละตัวจะสัมผัสกับไอออนคลอไรด์ 6 ตัวด้วย ทำให้ทั้งแคตไอออนและแอนไอออน ต่างมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และเมื่อพิจารณาภาพที่ 8.33 จะเห็นว่านอกจากไอออนคลอไรด์จะมีการจัดตัวบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์กลางหน้าแล้ว ไอออนโซเดียมก็จัดตัวในลักษณะเดียวกัน ตัวอย่างของสารประกอบไอออนิกที่มีโครงสร้างแบบร็อกซอลท์แสดงไว้ในตารางที่ 8.6



ภาพที่ 8.33 โครงสร้างโซเดียมคลอไรด์ หรือโครงสร้างร็อกซอลท์

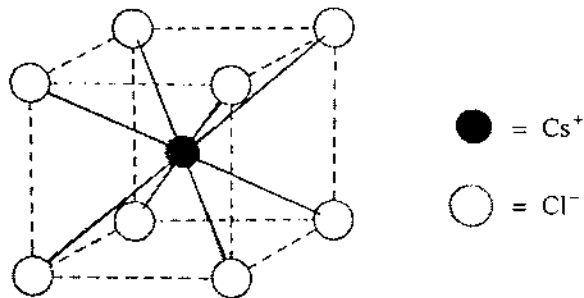
โครงสร้างฟลูออไรต์ (Fluorite structure) ในโครงสร้างฟลูออไรต์จะมีแคตไอออน คือ ไอออนแคลเซียมจัดตัวบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์กลางหน้า และไอออนฟลูออไรต์เข้าไปอยู่ในช่องทรงแห็ดเหลี่ยมทั้ง 8 ช่อง รอบแคลเซียม ไอออนแคลเซียมแต่ละตัวจะสัมผัสกับฟลูออไรด์ 8 ตัว

ในขณะที่ ฟลูออไรด์สัมผัสกับแคลเซียมเพียง 4 ตัว เท่านั้น ดังนั้นในโครงสร้างฟลูออไรด์นี้ แคลไอออนจะมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8 แต่แอนไอออนจะมีเลขโคออร์ดิเนชัน 4



ภาพที่ 8.34 โครงสร้างฟลูออไรด์

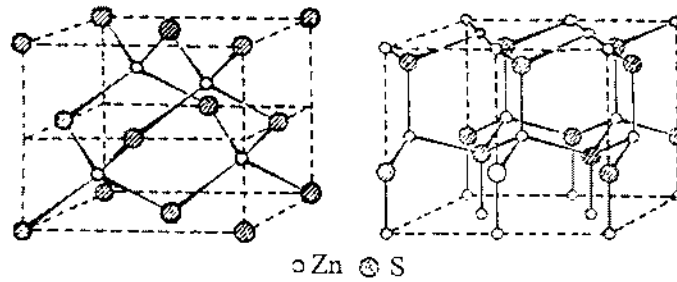
โครงสร้างซีเซียมคลอไรด์ (Cesium Chloride structure) ในโครงสร้าง CsCl นี้ ขนาดของ แคลไอออนและแอนไอออนใกล้เคียงกัน รัศมีอะตอมของ Cs เท่ากับ 169 พิโกเมตร ส่วนคลอไรด์มีขนาด 181 พิโกเมตร ไอออนตัวใดตัวหนึ่งจึงไม่สามารถจัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุด เพื่อให้ไอออนอีกตัวหนึ่งเข้าไปอยู่ในช่องว่างที่มีอยู่ได้ ทั้งแคลไอออนและแอนไอออนจะมีการจัดตัวแบบลูกบาศก์ธรรมดา แต่ถ้าพิจารณาเฉพาะหน่วยเซลล์จะได้โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดลูกบาศก์กลางหน้า ทั้งแคลไอออนและแอนไอออนในโครงสร้างลักษณะนี้จะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8



ภาพที่ 8.35 โครงสร้างซีเซียมคลอไรด์

โครงสร้างซิงค์เบลนด์และโครงสร้างเวิร์ตไซต์ (Zinc blende and Wurtzite Structures) โครงสร้างซิงค์เบลนด์นี้ จะเหมือนกับโครงสร้างฟลูออไรด์ ไอออนที่มีการจัดตัวแบบบรรจุชิดที่สุด คือ ไอออนซัลไฟด์ซึ่งเป็นแอนไอออน โครงสร้างที่ได้เป็นแบบลูกบาศก์กลางหน้า แต่ไอออนสังกะสีเข้าไปอยู่ในช่องเตตระฮีดรัลที่มีอยู่เพียงครึ่งเดียว ทั้งไอออนสังกะสีและไอออนซัลไฟด์ต่างมีการ

จัดตัวเป็นทรงแปดหน้าซึ่งกันและกัน และจะเห็นว่าถ้าเอาอะตอมคาร์บอนเข้าไปแทนที่สังกะสีและซัลเฟอร์ทุกตัวในโครงสร้าง จะได้โครงสร้างร่างแหของเพชร



ภาพที่ 8.36 โครงสร้างซิงค์เบลนด์และโครงสร้างเวิร์ตไซต์

ส่วนโครงสร้างเวิร์ตไซต์ เป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่งของซิงค์ซัลไฟด์ แต่ข้อแตกต่างคือไอออนซัลไฟด์จัดตัวบรรจุชิดที่สุดแบบหกเหลี่ยม แต่ไอออนสังกะสีและไอออนซัลไฟด์มีการจัดตัวเป็นทรงแปดหน้าซึ่งกันและกันเหมือนโครงสร้างซิงค์เบลนด์ ดังนั้นในโครงสร้างทั้งสองแบบ ไอออนแต่ละตัวจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4

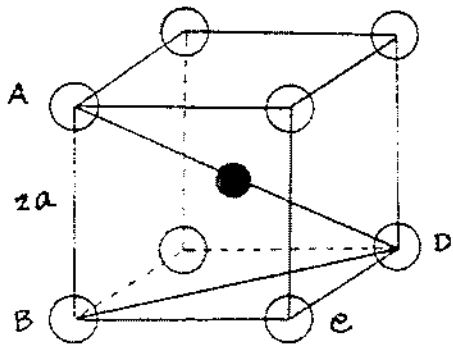
2. อัตราส่วนรัศมีไอออน (Ionic radii ratio)

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า สารประกอบไอออนิก จะมีการจัดตัวในลักษณะที่ทำให้โครงสร้างมีความเสถียรมากที่สุด คือ มีแรงดึงดูดระหว่างไอออนประจูดตรงกันข้ามมากที่สุด ในขณะที่เดียวกันพยายามให้มีแรงผลัดจากไอออนประจุเหมือนกันน้อยที่สุด โดยขนาดสัมพัทธ์ของไอออนทั้งสองจะมีอิทธิพลในการกำหนดการจัดตัวของไอออนและโครงสร้างของผลึกด้วย

อัตราส่วนรัศมี ซึ่งเป็นอัตราส่วนของรัศมีแคตไอออนต่อรัศมีแอนไอออน $\left(\frac{r^+}{r^-}\right)$ จะบอกได้ว่า ไอออนจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่าใดและ โครงสร้างผลึกเป็นแบบใด นอกจากนี้ ค่าอัตราส่วนรัศมียังอาจบอกขีดจำกัดของค่าอัตราส่วนรัศมีสำหรับโครงสร้างผลึกต่างๆ ได้อีกด้วย จะใช้โครงสร้างของ CsCl และ NaCl มาเป็นตัวอย่างในการคำนวณเพื่อดูความสัมพันธ์ระหว่างขีดจำกัดของค่าอัตราส่วนรัศมีกับรูปร่างของโครงสร้างผลึก ดังนี้

โครงสร้าง CsCl ในโครงสร้าง CsCl ไอออนแต่ละชนิดจะมีการจัดตัวเป็นแบบลูกบาศก์ธรรมดาแต่ซ้อนกันอยู่ในลักษณะที่อะตอมที่มุมของลูกบาศก์ลูกหนึ่ง อยู่ตรงกลางของลูกบาศก์อีกลูกหนึ่ง ดังเช่นในภาพที่แสดง จะมีแคตไอออนอยู่ตรงกลางของลูกบาศก์ของแอนไอออน

ในโครงสร้าง CsCl



มี Cl^- 8 ตัวล้อมรอบ Cs^+

ให้แคตไอออนมีรัศมี r^+

แอนไอออนมีรัศมี $r^- = a$

ให้แคตไอออนและแอนไอออนสัมผัสกันพอดีโดยไม่ถูกบีบ (แต่ในภาพได้เขียนให้อะตอมคลอไรด์หดเล็กน้อยเพื่อจะให้เห็นภาพชัดเจนขึ้น)

ใน $\triangle BCD$

$$BD^2 = BC^2 + CD^2$$

ให้ $a =$ ความยาวด้านของหน่วยเซลล์

$$BD^2 = (2a)^2 + (2a)^2 = 8a^2$$

ใน $\triangle ABD$

$$AD^2 = AB^2 + BD^2$$

$$= (2a)^2 + 8a^2 = 12a^2$$

$$AD = 2\sqrt{3} a$$

แต่ $AD = 2r^- + 2r^+$

$$2r^- + 2r^+ = 2\sqrt{3} a$$

$$2r^- = 2\sqrt{3} a - 2a$$

$$= 2a(\sqrt{3} - 1)$$

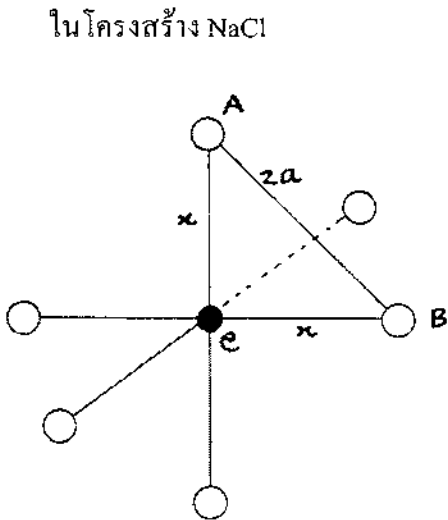
$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

นั่นคือ รัศมีของแคตไอออนต้องเท่ากับ 0.732 เท่า ของรัศมีแอนไอออน จึงจะทำให้แอนไอออนทั้ง 8 สัมผัสกันพอดีและสัมผัสกับแคตไอออนด้วย โดยไม่มีการถูกบีบเข้ามา คือ มีสมดุลกันพอดีระหว่างแรงดึงดูดและแรงผลัก

แต่ถ้า $\frac{r^+}{r^-} < 0.732$ คือ แอนไอออนมีขนาดใหญ่ขึ้น วิธีการเดียวที่จะนำแอนไอออนทั้ง 8 ตัวเข้ามาสัมผัสแคตไอออนได้ คือ ต้องบีบแอนไอออนทั้ง 8 ตัวให้เข้ามาใกล้กัน เพราะถ้าไม่บีบให้แอนไอออนเข้ามาใกล้กัน ก็จะไม่มีการสัมผัสกันระหว่างแอนไอออนกับแคตไอออน พลังงานเสถียรภาพ (stabilization energy) บางส่วนจะสูญหายไป เพราะแรงดึงดูดมีน้อยลง

ดังนั้น ถ้า $\frac{r^+}{r^-} < 0.732$ สารประกอบไอออนิกจะไม่เสถียร ถ้าจะมีโครงสร้างแบบ CsCl แต่ถ้ามีโครงสร้างแบบ NaCl ซึ่งแคตไอออนจะมีเลขโคออร์ดิเนชันเพียง 6 คือ มีแอนไอออนล้อมรอบแคตไอออนเพียง 6 ตัว สารประกอบไอออนิกจะมีความเสถียรเพิ่มขึ้น

โครงสร้าง NaCl ในโครงสร้างแบบร็อกซอลท์นี้ Na^+ อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรัลของ Cl^- ซึ่งมีการจัดตัวบรรจุชิดที่สุดแบบ ลูกบาศก์กลางหน้า



ในโครงสร้าง NaCl

มี Cl^- 6 ตัว ล้อมรอบ Na^+

ให้แคตไอออนมีรัศมี r^+

แอนไอออนมีรัศมี $r^- = a$

ในภาพเขียนอะตอมกลอไรด์ให้เล็กลงเพื่อให้เห็นภาพชัดเจน และจะกำหนดหาขีดจำกัดอัตราส่วนรัศมีที่ทำให้แคตไอออนและแอนไอออนสัมผัสกันพอดี โดยไม่ต้องบีบเข้าไปได้ในทำนองเดียวกัน

$$r^+ + r^- = x$$

$$AB = 2a$$

$$AC = CB = x$$

ใน $\triangle ABC$

$$2x^2 = (2a)^2 = 4a^2$$

$$x = \sqrt{2} a$$

$$r^+ = x - r^- = x - a$$

$$= \sqrt{2} a - a = a (\sqrt{2} - 1)$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้า $\frac{r^+}{r^-} < 0.414$ โครงสร้าง NaCl จะไม่เสถียรเท่ากับโครงสร้างซึ่งแคตไอออนมีเลขโคออร์ดิเนชันน้อยกว่า 6 เช่น โครงสร้างซิงค์เบลนด์ ซึ่งแคตไอออนจะมีเลขโคออร์ดิเนชันลดลงเป็น 4 ซึ่งทำให้ $\frac{r^+}{r^-} < 0.225$

ดังนั้น ค่าอัตราส่วนรัศมี จะใช้ทำนายโครงสร้างของผลึกได้ โดยเฉพาะสารประกอบซึ่งมีสูตรอย่างง่ายเป็น AX

ตารางที่ 8.7 ซีดจำกัดของอัตราส่วนรัศมีของโครงสร้างสารประกอบซึ่งมีสูตรอย่างง่ายเป็น AX

$\frac{r^+}{r^-}$	เลขโคออร์ดิเนชัน	โครงสร้าง
≤ 0.154	2	Linear
0.154 - 0.225	3	Triangular
0.225 - 0.414	4	Zinc blende
0.414 - 0.732	4	Planar
0.414 - 0.732	6	NaCl
> 0.732	8	CsCl

3. พลังงานแลตทิซ

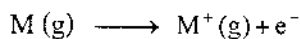
พลังงานแลตทิซ จะเป็นค่าที่บอกว่าคุณสมบัติต่างๆ ที่อยู่ในจุดแลตทิซในโครงร่างผลึกถูกจับยึดไว้แข็งแรงมากน้อยเพียงใด นิยามของพลังงานแลตทิซ คือ ปริมาณพลังงานที่ต้องใช้เพื่อแยกอนุภาคของของแข็ง 1 โมล ออกจากกันเป็นไอออนในสถานะแก๊ส พลังงานแลตทิซขึ้นอยู่กับ

1. ขนาดของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค
2. รูปร่างผลึกของ โครงสร้างผลึก

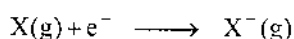
ค่าพลังงานแลตทิซไม่สามารถหาโดยตรงจากการทดลองได้ แต่ถ้าทราบ โครงสร้างและองค์ประกอบของสารไอออนิก จะใช้กฎของคูโลมบ์คำนวณหาพลังงานแลตทิซได้ นอกจากนี้ยังจะหาค่าพลังงานแลตทิซทางอ้อมได้โดยพิจารณาว่าการเกิดเป็นสารประกอบไอออนิกนั้นเกิดเป็นขั้นตอนแบบวัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ (Born-Haber cycle) ตามชื่อของนักวิทยาศาสตร์ 2 คน คือ Max Born (ค.ศ. 1882-1970) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน และ Fritz Haber (ค.ศ. 1868-1934) นักเคมีชาวเยอรมัน วัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ จะพิจารณาว่าสารประกอบไอออนิกเกิดเป็นขั้นตอน โดยผลรวมของพลังงานที่เกี่ยวข้องในแต่ละขั้นตอน ได้แก่ พลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy) สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinity) และพลังงานที่เกี่ยวข้องอื่นๆ จะมีความสัมพันธ์กับพลังงานแลตทิซของสารประกอบไอออนิก ทั้งนี้จะใช้กฎผลรวมความร้อนของเฮสส์ (Hess' Law of heat summation) ในการคำนวณ

การเกิดสารประกอบไอออนิก ก่อนที่จะดูว่าสารประกอบไอออนิกเกิดขึ้นได้อย่างไรนั้น ต้องรู้ว่าพันธะไอออนิกเกิดขึ้นได้อย่างไรเสียก่อน เราทราบว่า

อะตอมของธาตุที่มีค่าพลังงานไอออไนเซชันต่ำ มีแนวโน้มจะเกิดเป็นแคตไอออน



- อะตอมของธาตุที่สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนเป็นลบมากๆ มีแนวโน้มจะเกิดเป็นแอนไอออน



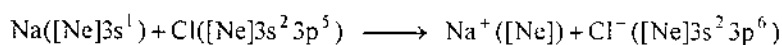
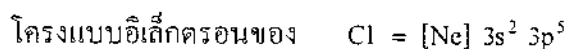
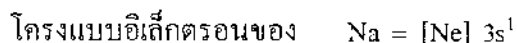
แคตไอออนและแอนไอออนมีประจุต่างกัน ถ้าเข้ามาใกล้กันก็จะมีแรงดึงดูดระหว่างกันเกิดขึ้น และถ้าอะตอมเข้ามาใกล้กันแล้วทำให้เกิดพันธะเคมีขึ้นมาได้ แสดงว่าสถานะการเกิดพันธะเคมีจะเสถียรกว่าการอยู่เป็นอะตอมอิสระ และพลังงานสุทธิจะต้องลดลง

อาจพิจารณาว่าการเกิดพันธะเกิดเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

1. อิเล็กตรอนถูกถ่ายโอนระหว่าง 2 อะตอม ซึ่งอยู่แยกจากกัน เกิดเป็นแคตไอออน และแอนไอออน

2. ไอออนประจูดตรงกันข้ามเกิดการดึงดูดซึ่งกันและกันเกิดเป็นพันธะไอออนิก

ที่จริงแล้ว ขั้นตอน 1 และ 2 เกิดไปพร้อมๆ กัน แต่พลังงานสุทธิที่เกี่ยวข้องจะมีค่าเท่ากัน ไม่ว่าจะแยกพิจารณาเป็นสองขั้น หรือพิจารณาเป็นขั้นตอนเดียว ยกตัวอย่างกรณีของ NaCl ดังนี้



ผลของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก Na ไปยัง Cl ทำให้ได้ไอออน 2 ตัว ซึ่งมีโครงสร้างอิเล็กตรอนเหมือนแก๊สมีสกุล แสดงว่าไอออนที่เกิดขึ้นเป็นไอออนที่เสถียรมากกล่าวคือ

Na⁺ มีโครงสร้างอิเล็กตรอน [Ne] เหมือน Neon

Cl⁻ มีโครงสร้างอิเล็กตรอน [Ne] 3s² 3p⁶ เหมือน Argon

ในขั้นตอนที่ 1 มีการดึงอิเล็กตรอนออกจากออร์บิทัล 3s ของ Na และมีการเติมอิเล็กตรอนให้กับเวเลนซ์เชลล์ของ Cl

- การดึงอิเล็กตรอนออกจาก Na ต้องใช้พลังงาน และพลังงานที่เกี่ยวข้อง คือ พลังงาน

ไอออไนเซชันลำดับที่ 1 ของ Na ซึ่งมีค่าเท่ากับ 496 kJ/mol

- การเติมอิเล็กตรอนให้กับ Cl จะมีการคายพลังงานออกมา และพลังงานที่เกี่ยวข้อง คือ

สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนของ Cl ซึ่งมีค่าเท่ากับ -349 kJ/mol

จะเห็นว่า ต้องใช้พลังงานในการดึงอิเล็กตรอนออกจาก Na มากกว่าพลังงานที่ได้ออกมาหลังจากการเติมอิเล็กตรอนให้กับ Cl ดังนั้น เมื่อพิจารณาในแง่ของพลังงานแล้ว อะตอมจะเกิดเป็นไอออนไม่ได้ง่ายๆ เพราะต้องการพลังงานเพิ่มถึง 147 kJ/mol (496 - 349 = 147 kJ/mol)

ในความเป็นจริงนั้น เมื่อ Na^+ และ Cl^- เกิดพันธะไอออนิกระหว่างกัน จะได้พลังงานออกมา มากเกินพอ สิ่งที่จะบอกว่า จะมีพลังงานปล่อยออกมาอย่างน้อยเพียงใด คือ แรงดึงดูดระหว่างคู่ ไอออนซึ่งมีประจุต่างกัน และจะประมาณค่าแรงดึงดูดดังกล่าวได้จากกฎของคูลอมบ์ โดยจะ พิจารณาง่ายๆ ว่าให้ไอออนเป็นทรงกลมซึ่งสัมผัสกันพอดี และให้ r เป็นระยะห่างระหว่าง นิวเคลียส จากกฎของคูลอมบ์ซึ่งกล่าวไว้ว่า พลังงานศักย์ (E) ระหว่างคู่ไอออน จะแปรผันโดยตรง กับผลคูณของประจุ และแปรผกผันกับระยะห่างระหว่างนิวเคลียสของไอออนทั้งสอง

$$E \propto \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

$$E = \frac{kQ_1 Q_2}{r}$$

เมื่อ

$$k = \text{ค่าคงตัวของการแปรผัน}$$

$$= 8.99 \times 10^9 \text{ Jm/C}^2$$

สำหรับ NaCl

$$\text{ประจุของ } \text{Na}^+, Q_1 = +e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{ประจุของ } \text{Cl}^-, Q_2 = -e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$r = 2.82 \text{ \AA} = 2.82 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$E = \frac{-(8.99 \times 10^9 \text{ Jm/C}^2)(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2.82 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

$$= -8.18 \times 10^{-19} \text{ J}$$

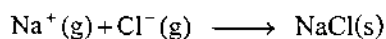
เครื่องหมายลบ แสดงถึงกระบวนการคายความร้อน (exothermic process) โดยจะให้ความร้อนออก มา $8.18 \times 10^{-19} \text{ J}$ เมื่อมีแคตไอออนจับคู่กับแอนไอออน 1 คู่ ถ้าต้องการทราบว่าถ้ามีคู่ไอออน จำนวน 1 โมล จะได้พลังงานออกมาเท่าใด จะหาได้จากการนำเอาเลขอะโวคาโดรคูณกับพลังงาน ของคู่ไอออน 1 คู่ คือ

$$= -8.18 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$= -493 \text{ kJ/mol}$$

นั่นคือ เมื่อมี Na^+ 1 โมล รวมกับ 1 โมลของ Cl^- เกิดเป็น 1 โมลของคู่ไอออน $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ จะได้ พลังงานออกมา 493 kJ ซึ่งเป็นพลังงานที่มีค่ามากกว่าที่คิดการใช้ (147 kJ)

นอกจากนี้ แรงดึงดูดระหว่างประจุตรงกันข้ามมิได้เกิดจากคู่ไอออนเพียงคู่เดียว แต่เป็นแรงดึง ดูดระหว่างไอออนที่มีอยู่ทั้งหมดในโครงสร้างของผลึกของแข็ง พลังงานที่ได้ออกมาจึงมีค่ามาก และจะหาค่าพลังงานดังกล่าวได้ถ้าทราบโครงสร้างและส่วนประกอบของผลึกไอออนิกโดยใช้กฎ ของคูลอมบ์ดัง ได้กล่าวมาแล้ว ในกรณีของ NaCl นั้น เมื่อเกิดกระบวนการ

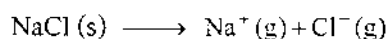


แล้วนั้น จะให้พลังงานออกมา 786 kJ/mol ดังนั้นพลังงานสุทธิที่จะได้ออกมาเมื่อ Na^+ และ Cl^- ในสถานะแก๊สเข้ามารวมกันเป็นผลึก NaCl คือ

$$(-786 + 147) \text{ kJ/mol} = -639 \text{ kJ/mol}$$

เครื่องหมายลบ แสดงถึงการคายพลังงานออกมาเมื่อเกิดพันธะ และพันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะที่เสถียร

กระบวนการเกิดผลึกโซเดียมคลอไรด์ จากไอออนองค์ประกอบในสถานะแก๊สนี้ เป็นกระบวนการตรงกันข้ามกับพลังงานแลตทิซ จากนิยามของพลังงานแลตทิซ จะได้ว่า

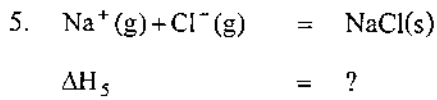


∴ พลังงานแลตทิซของ NaCl มีค่าเท่ากับ 786 kJ/mol

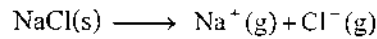
วัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ เราสามารถใช้วิธีทางอ้อมหาค่าพลังงานแลตทิซได้ โดยพิจารณาว่าการเกิดเป็นสารประกอบไอออนิกนั้นจะเกิดเป็นขั้นตอนตามที่เรียกว่าวัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ ยกตัวอย่างกรณีการเกิดผลึก NaCl อีกเช่นเดียวกัน ในกระบวนการเกิดเป็นผลึก อาจพิจารณาเป็น 5 ขั้นตอน โดยที่ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH) ของแต่ละขั้นตอนรวมกันแล้วจะเท่ากับ ΔH ของปฏิกิริยารวม โดยที่ ΔH คือความร้อนของปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ ที่เกิดภายใต้ความดันคงที่ ขั้นตอนในการเกิดผลึก NaCl

1. $\text{Na}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$ (การระเหิด)
 $\Delta H_1 = +108 \text{ kJ}$ (มีการดูดกลืนพลังงาน)
2. $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g})$ (Cl_2 แตกตัวเป็นอะตอม)
 $\Delta H_2 = +121 \text{ kJ}$ (มีการดูดกลืนพลังงาน)
(ถ้า 1 โมลของ Cl_2 แตกตัวเป็นอะตอม ต้องใช้พลังงาน 242 kJ)
3. $\text{Na}(\text{g}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ (แตกตัวเป็นไอออน)
 $\Delta H_3 = +495 \text{ kJ}$ (มีการดูดกลืนพลังงาน)
4. $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ (สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน)
 $\Delta H_4 = -348 \text{ kJ}$ (มีการคายพลังงาน)

หน่วยที่ 8 ของแข็ง



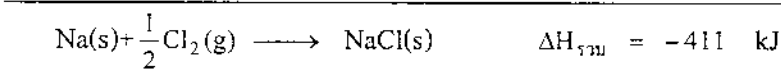
ซึ่งจะเห็นว่า ถ้ากลับทิศทางของปฏิกิริยาที่ 5 จะได้เป็น



ซึ่งค่าพลังงานที่เกี่ยวข้อง คือ ค่าพลังงานแลตทิซนั่นเอง

ดังนั้น ΔH_5 จะมีค่าตัวเลขเท่ากับพลังงานแลตทิซ แต่มีเครื่องหมายตรงกันข้าม และเมื่อรวมปฏิกิริยาทั้ง 5 ขั้นตอนเข้าด้วยกัน จะได้ผล ดังนี้

1. $\text{Na}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = 108 \text{ kJ}$
2. $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = 121 \text{ kJ}$
3. $\text{Na}(\text{g}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^- \quad \Delta H_3 = 495 \text{ kJ}$
4. $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H_4 = -348 \text{ kJ}$
5. $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{s}) \quad \Delta H_5 = ?$



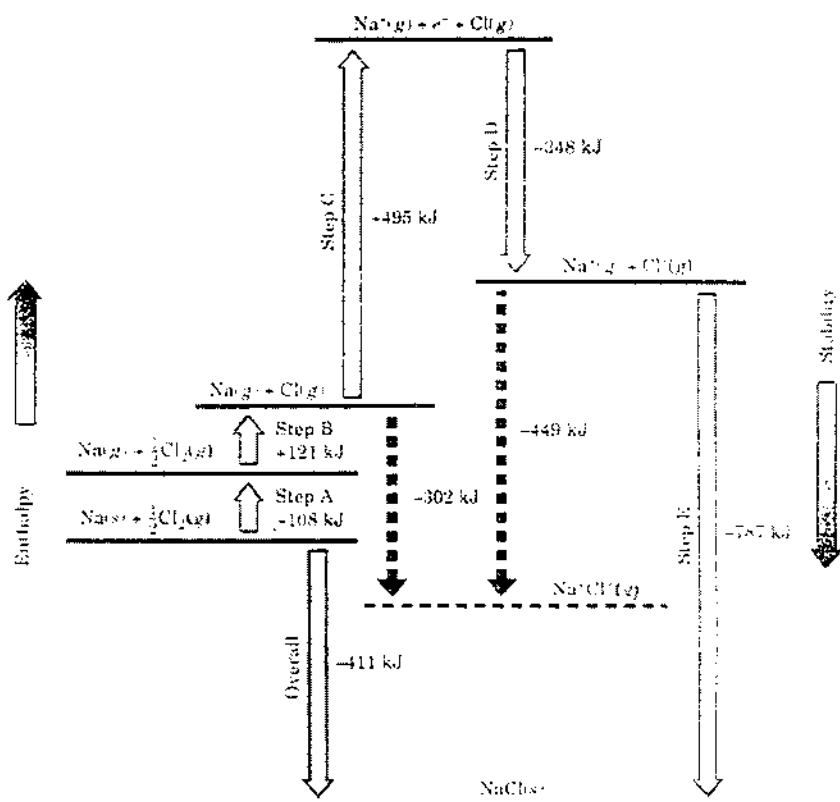
ปฏิกิริยารวม เป็นปฏิกิริยาการเกิดผลึก NaCl จากส่วนประกอบในสถานะปกติ คือ จากโซเดียมในสถานะของแข็ง และคลอรีนในสถานะแก๊ส

จากกฎผลรวมความร้อนของเฮสส์ ที่กล่าวว่า เมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันได้เป็นผลิตภัณฑ์จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าเอนทัลปีเท่ากัน ไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดแบบขั้นตอนเดียวหรือหลายขั้นตอนก็ตาม

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ} \quad \Delta H_{\text{รวม}} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \\ -411 &= 108 + 121 + 495 - 348 + \Delta H_5 \\ \Delta H_5 &= -787 \text{ kJ} \end{aligned}$$

พลังงานแลตทิซของ NaCl จะมีค่า 787 kJ

อาจเขียนสรุปวัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ เป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 8.37



ภาพที่ 8.37 แผนภาพบอร์น-ฮาบอร์ ในการหาค่าพลังงานแลตทิซของ NaCl

จะเห็นว่าค่าพลังงานแลตทิซจะเป็นบวกเสมอ เพราะการแยกเอาไอออนออกไปจากของแข็งไปเป็นไอออนในสถานะแก๊ส เป็นกระบวนการที่ต้องใช้พลังงาน (endothermic process)

ตารางที่ 8.8 แสดงพลังงานแลตทิซ และจุดหลอมเหลวของของแข็งชนิดต่างๆ และถ้าสารใดไม่มีการหลอมเหลวที่ความดัน 1 บรรยากาศ ก็จะแสดงจุดระเหิด ซึ่งของแข็งเปลี่ยนเป็นแก๊สโดยตรง

ตารางที่ 8.8 พลังงานแลตทิซและจุดหลอมเหลวของของแข็งชนิดต่างๆ

ชนิดของของแข็ง	ผลึกไอออนิก	พลังงานแลตทิซ kJ/mol	จุดหลอมเหลว °C
ไอออนิก	NaCl	787	801
	CaF ₂	2590	1423
	CaO	3520	2614
โมเลกุล	H ₂	0.8	-259
	CH ₄	9	-182
	CO ₂	25	-78 (ระเหิด)
โคเวเลนต์	C	714	3600
	SiC	1235	2700 (ระเหิด)
	SiO ₂	1865	1610
โลหะ	Na	108	98
	Ag	285	962
	Cu	340	1083

จะเห็นว่าพลังงานแลตทิซกับจุดหลอมเหลวมีความสัมพันธ์กันค่อนข้างชัดเจน ยิ่งพลังงานแลตทิซมีค่าสูง ของแข็งนั้นจะมีความเสถียร และอนุภาคถูกจับยึดไว้อย่างแข็งแรง ต้องใช้พลังงานสูงในการทำให้ของแข็งนั้นหลอมเหลว จะเห็นว่า ของแข็งไอออนิกมีพลังงานแลตทิซสูงกว่าของแข็งโมเลกุลมาก และของแข็งโคเวเลนต์มีค่าพลังงานแลตทิซสูงกว่าของแข็งโลหะ สังเกตด้วยว่าในบรรดาของแข็งไอออนิกด้วยกันนั้น CaO มีค่าพลังงานแลตทิซสูงกว่า CaF₂ และ NaCl ทั้งนี้เพราะ CaO ประกอบด้วยไอออนที่มีประจุ +2 และ -2 CaF₂ ประกอบด้วยไอออนที่มีประจุ +1 หนึ่งตัว ประจุ -1 สองตัว ในขณะที่ NaCl มีไอออนประจุ +1 หนึ่งตัว และประจุ -1 หนึ่งตัว ซึ่งทำให้แรงดึงดูดระหว่างไอออนตามกฎของคูลอมบ์แตกต่างกัน

ตอนที่ 8.5

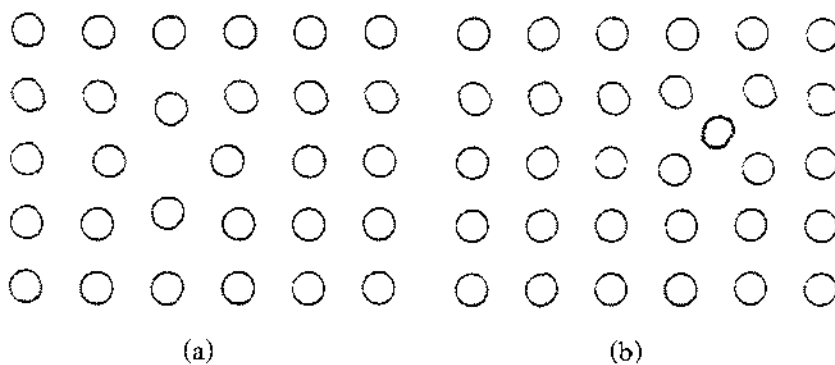
ตำหนิผลึกและสารกึ่งตัวนำ

ผลึกสมบูรณ์ คือ ผลึกซึ่งมีอะตอมทุกอะตอมอยู่ในแลตทิซที่ถูกต้องในโครงสร้าง ผลึกดังกล่าวจะมีอยู่ได้จริงที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์เท่านั้น ที่อุณหภูมิอื่นๆ ผลึกจะเป็นผลึกไม่สมบูรณ์เสมอ หรือพูดได้ว่าผลึกมีตำหนิ ซึ่งตำหนิผลึกนั้นจะมีผลต่อความไวในการทำปฏิกิริยาของของแข็งด้วย

1. ตำหนิผลึกชนิดต่างๆ

มีวิธีการหลายอย่างที่ใช้จำแนกชนิดของตำหนิผลึก วิธีการหนึ่งคือ การใช้ขนาดและรูปร่างของตำหนิที่เกิดขึ้นเป็นพื้นฐานในการจำแนก โดยหลักการนี้ตำหนิผลึกจะมีอยู่ 2 ประเภทคือ ตำหนิที่เกิดเฉพาะที่ (point defects) และ ตำหนิที่เกิดเป็นแนว (line defects)

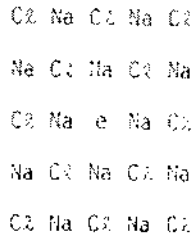
ตำหนิที่เกิดเฉพาะที่ ตำหนิผลึกแบบนี้เกี่ยวข้องกับอะตอมหรือตำแหน่งเพียงหนึ่งอะตอมหรือหนึ่งตำแหน่งเท่านั้น ที่พบบ่อยคือตำแหน่งที่เกิดจากการที่อะตอม ไอออน หรือโมเลกุลหายไปจากตำแหน่งที่ควรจะมีอยู่ในแลตทิซผลึก (lattice vacancy) และตำหนิที่เกิดจากการที่มีอนุภาคถูกกักเก็บไว้ในที่ว่างระหว่างอนุภาคในแลตทิซผลึก (lattice interstitial) ดูภาพที่ 8.38



ภาพที่ 8.38 ตำหนิผลึกเฉพาะที่ (a) lattice vacancy

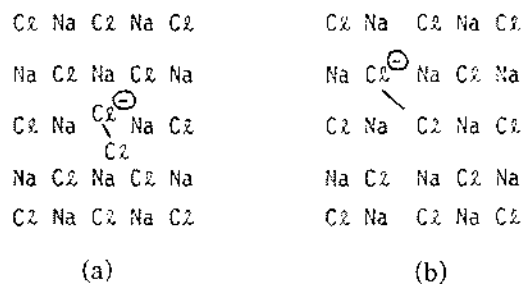
(b) lattice interstitial

ตำหนิผลึกเฉพาะที่อีกชนิดหนึ่งคือ **color center** ซึ่งทำให้ผลึกซึ่งตามปกติจะไม่มีสีกลับกลายเป็นผลึกที่มีสีขึ้น **color center** ที่รู้จักกันดีที่สุดคือ F-center (จากภาษาเยอรมัน Farbenzentre) ซึ่งเกิดจากการที่มีอิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของแอนไอออนที่หายไปผลึกไอออนิก ตัวอย่างเช่น เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์ให้กับ NaCl เป็นเวลาประมาณครึ่งชั่วโมง จะได้ NaCl ที่มีสีเหลืองอมเขียวเกิดจากการที่มีอิเล็กตรอนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งไอออนคลอไรด์ ดูภาพที่ 8.39



ภาพที่ 8.39 F-center

นอกจาก color center ชนิด F-center แล้ว ในผลึกของแอลคาไลแฮไลด์ ยังมีตำหนิแบบ H-center และ V-center ดังภาพที่ 8.40 ตำหนิทั้งสองแบบนี้ต่างมีไอออนของโมเลกุลคลอไรด์, Cl_2 ,



ภาพที่ 8.40 (a) H-center (b) V-center ใน NaCl

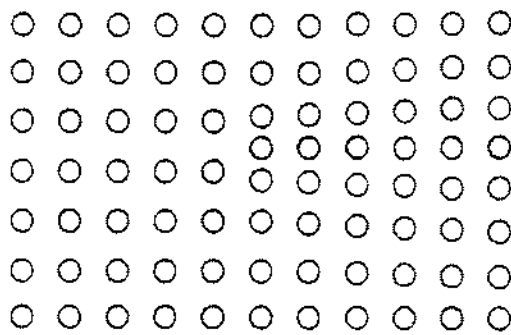
เพียงแต่ใน H-center เป็นการแทนที่ตำแหน่งของแอนไอออนเพียง 1 ตำแหน่ง ในขณะที่ใน V-center ไอออนดังกล่าวเข้าไปแทนที่แอนไอออน 2 ตำแหน่ง ดังภาพที่ 8.40

ผลึกที่มีตำหนิชนิด color-center นี้จะมีสีอะไรขึ้นอยู่กับชนิดของผลึก ตัวอย่างเช่น วิธีการหนึ่งในการทำให้เกิด F-center คือ การเผาโลหะแอลคาไลแฮไลด์ ในไอของโลหะแอลคาไล ไม่ว่าจะเผา NaCl ในไอของโซเดียมหรือโปแตสเซียมจะได้ผลึก NaCl สีเหลืองอมเขียว แต่ถ้าเผา KCl ในไอของโปแตสเซียมผลึกจะมีสีม่วง เป็นต้น

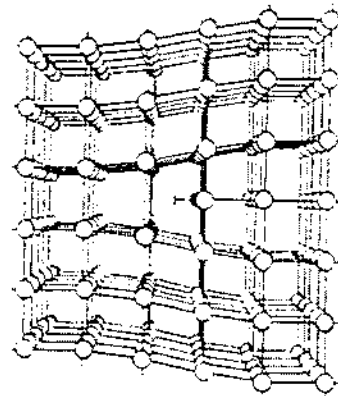
ตำหนิที่เกิดเป็นแนว ตำหนิผลึกแบบนี้บางที่เรียกว่า dislocation เป็นความไม่สม่ำเสมอในโครงสร้างที่เกิดตามแนวของผลึก ที่พบบ่อยมี 2 ชนิด คือ edge dislocation และ screw dislocation ชนิด

แรกนั้นเกิดจากการที่มีระนาบของอะตอมเข้าไปแทรกอยู่เพียงบางส่วนในโครงสร้าง ดังแสดงในภาพที่ 8.41 (a)

จุดศูนย์กลางของการเสียรูปฟอร์มอยู่ในแนวเส้นที่ตั้งฉากกับระนาบแผ่นนี้ ที่ผ่านเข้าไปในผลึกบริเวณจุดสิ้นสุดของระนาบอะตอมที่เข้าไปแทรกอยู่ เส้นดังกล่าวเรียกว่า 'line of dislocation' นอกเหนือจากบริเวณที่มีความเค้นนี้ ผลึกจะมีสภาพปกติ ส่วน screw dislocation ซึ่งแสดงไว้ในภาพที่ 8.42 นั้น จะมีแกนซึ่งเรียกว่า screw axis ซึ่งผ่านเข้าไปในผลึก และระนาบของอะตอมจะวนรอบแกนนี้ขึ้นไปเรื่อยๆ เหมือนกับการขึ้นบันไดเวียน รอบ 'line of screw dislocation หรือ screw axis' นั้นเอง



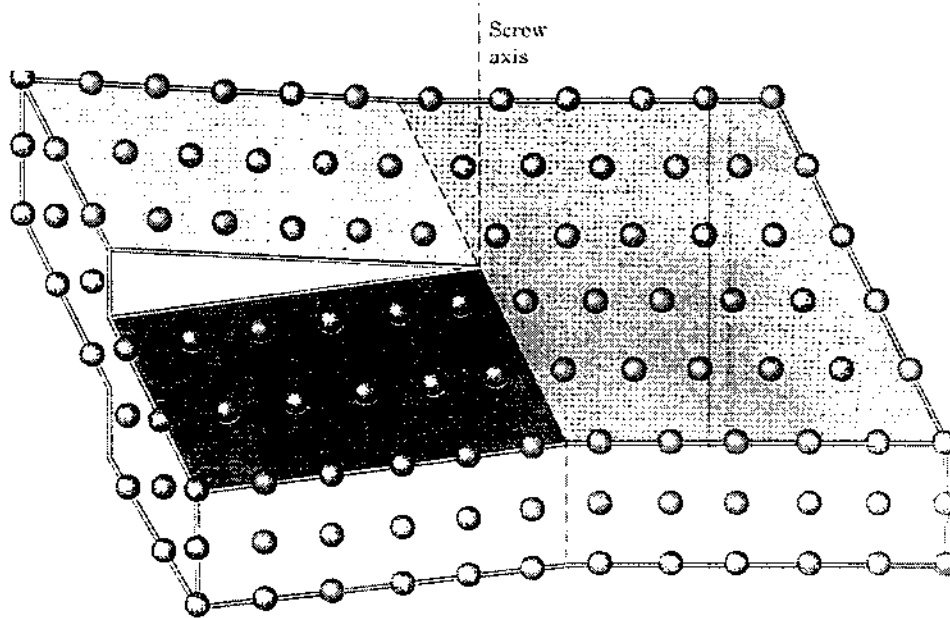
(a)



(b)

ภาพที่ 8.41 a) Edge dislocation

b) Edge dislocation ใน 3 มิติ



ภาพที่ 8.42 Screw dislocation

Edge dislocation และ screw dislocation นี้มีผลต่อความแข็งแรงของโลหะบริสุทธิ์ ดังจะเห็นว่าของแข็งมักจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีบริเวณพื้นผิวที่เกิดการ dislocation เช่น การกัดกร่อนโลหะ จะเกิดได้อย่างรวดเร็วบริเวณพื้นผิวโลหะที่มีปริมาณ dislocation อยู่สูง

2. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductors)

ผลึกบางชนิดเมื่อมีอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลแปลกปลอมเข้าไปอยู่ที่จุดแลตทิซ ซึ่งเป็นกรณีที่พบได้บ่อยๆ ในของแข็งส่วนใหญ่ จะเกิดเป็น impurity center ขึ้น ซึ่งถือได้ว่าเป็นตำหนิผลึกที่เกิดเฉพาะที่แบบหนึ่ง และในบางกรณีทำให้ผลึกนั้นมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำขึ้นได้

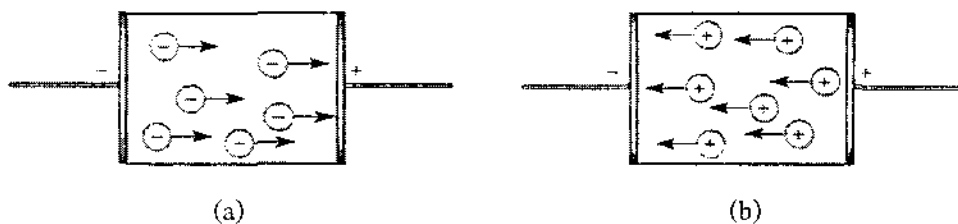
สารกึ่งตัวนำ คือ สารที่ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ในโลหะตามปกตินั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ไอออนที่จุดแลตทิซจะมีการสั่นได้รุนแรงขึ้น ซึ่งจะจำกัดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่อยู่ไม่ประจำที่ ซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของโลหะลดลง ที่อุณหภูมิต่ำ สารกึ่งตัวนำจะเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เร็ว เพราะอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะอยู่กับที่ ถูกจับยึดไว้โดยอะตอม แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อิเล็กตรอนบางส่วนถูกปลดปล่อยออกและมีอิสระในการเคลื่อนที่ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำเพิ่มขึ้น สารบริสุทธิ์ที่แสดงสมบัติเช่นนี้เรียกว่า intrinsic semiconductors

เราอาจทำให้เกิดปรากฏการณ์กึ่งตัวนำนี้หรือทำให้ความเป็นสารกึ่งตัวนำเพิ่มมากขึ้นได้โดยใช้เทคนิค doping คือ การเติมสารตัวหนึ่งปริมาณน้อยมากแต่เติมโดยการควบคุมปริมาณลงไปนในสารอีกตัวหนึ่ง เช่น จะทำให้สมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำของซิลิกอนเพิ่มขึ้นมากได้โดยการ dope ด้วย

ธาตุบางตัว ผลึกซิลิกอนนั้นเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเป็นร่างแห โดยอะตอมซิลิกอนแต่ละอะตอมจะใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว สร้างพันธะโคเวเลนต์กับซิลิกอนตัวที่อยู่ใกล้ๆ อีก 4 อะตอม เมื่อ dope ผลึกซิลิกอน ด้วยธาตุในหมู่ VA เช่น P, As, Sb หรือ Bi โครงสร้างของผลึกจะไม่มีเปลี่ยนแปลง แต่อะตอมซิลิกอนในบางตำแหน่งจะถูกแทนที่ด้วยธาตุในหมู่ VA ซึ่งมีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว ธาตุที่เติมลงไปนี้จะใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวในการสร้างพันธะโคเวเลนต์กับซิลิกอนที่อยู่ใกล้ๆ 4 อะตอมในลักษณะเดียวกับอะตอมซิลิกอน และเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่เหลืออีก 1 ตัว จะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซิลิกอนที่ถูก dope ด้วยธาตุในหมู่ VA จะเรียกว่า **n-type semiconductor** โดย n หมายถึง negative เพราะอิเล็กตรอนซึ่งมีประจุลบเป็นตัวทำให้เกิดสภาพกึ่งตัวนำ

แต่ถ้า dope ผลึกซิลิกอนด้วยธาตุในหมู่ III A เช่น B, Al, Ga หรือ In จะทำให้ได้โครงสร้างผลึกของซิลิกอนที่ซิลิกอนบางอะตอมถูกแทนที่ด้วยธาตุซึ่งมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 3 ตัว ตำแหน่งที่ควรจะถูกใช้โดยเวเลนซ์อิเล็กตรอนตัวที่ 4 จึงว่างอยู่ เกิดสภาพของ electron vacancy หรือ hole ขึ้น ภายได้สนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนอาจตกลงไปใน hole นั้น และทำลายล้างสภาพ hole ให้หมดไป และทำให้เกิด hole อันใหม่ขึ้นจากที่ที่อิเล็กตรอนตัวนั้นเคยอยู่มาก่อน จึงทำให้เกิดสภาพที่ดูเหมือนว่า hole มีการเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้ามกับที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ โดยสภาพเช่นนี้ hole จึงเคลื่อนที่ผ่านไปในแลตทิซผลึก เหมือนกับมีประจุบวกเคลื่อนที่ไป ซิลิกอนที่ถูก dope ด้วยธาตุในหมู่ III A จึงเรียกว่า **p-type semiconductor** โดย p หมายถึง positive เพราะ hole ซึ่งมีประจุบวกทำให้เกิดสภาพกึ่งตัวนำขึ้น

สภาพกึ่งตัวนำตามที่แสดงไว้ในภาพที่ 8.43 ประกอบด้วยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปในทิศทางหนึ่งใน n-type semiconductor หรือการเคลื่อนที่ของ holes ไปในอีกทิศทางหนึ่งใน p-type semiconductor เมื่อนำเอาสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดมาเชื่อมต่อกันในรูปแบบต่างๆ จะใช้เป็นส่วนประกอบทางอิเล็กทรอนิกส์ได้

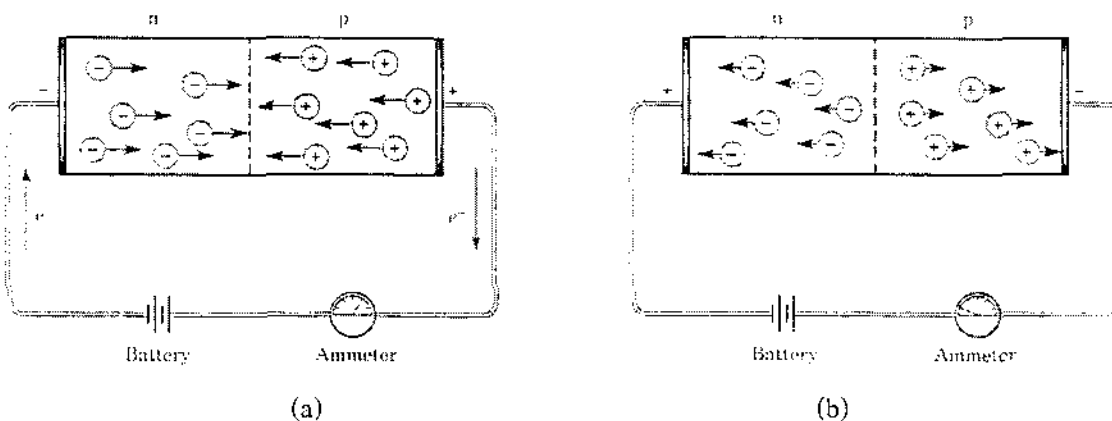


ภาพที่ 8.43 การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

a) n-type semiconductor

b) p-type semiconductor

ในภาพที่ 8.44 คือ ไดโอดสถานะของแข็ง (solid state diode) เป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้กันมาก ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำสองชนิด ใช้เป็น rectifier ในการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าสลับเป็นกระแสตรง เพราะ rectifier จะยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านในทิศทางเดียวเท่านั้น ในภาพที่ 8.44 (a) เมื่อใส่ความต่างศักย์ให้กับไดโอดในทิศทางหนึ่ง อิเล็กตรอนจะไหลผ่านบริเวณที่เป็น n-type และ



ภาพที่ 8.44 ไดโอดสถานะของแข็ง

a) กระแสไฟฟ้าไหลผ่านไดโอด

b) เมื่อเปลี่ยนสภาพมีขั้ว จะไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน

hole จะเคลื่อนที่ผ่าน p-type ในทิศทางตรงกันข้าม เมื่อมาพบกันบริเวณรอยต่อระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด จะทำลายล้างกันหมดไปโดยอิเล็กตรอนตกลงไปใน holes トラバドที่ยังมีการให้อิเล็กตรอนกับ n-type และทำให้เกิด holes ใหม่ขึ้นทาง p-type โดยการดึงอิเล็กตรอนออกไป การนำไฟฟ้าจะยังคงดำเนินต่อไป อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเปลี่ยนสภาพมีขั้วของการให้ความต่างศักย์ดังภาพที่ 8.44 (b) อิเล็กตรอน และ holes จะเคลื่อนที่ออกจากกันบริเวณรอยต่อ ในไดโอดโดยทั่วไปนั้น จะไม่เกิดอิเล็กตรอนอิสระ และ holes ขึ้นบริเวณรอยต่อ pn ดังนั้นจึงไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านไดโอดในกรณีนี้

นอกจากนี้ ยังมีการประยุกต์สารกึ่งตัวนำในทรานซิสเตอร์ โดยนำเอาสารกึ่งตัวนำมาต่อกันแบบ pnp หรือ npn เพื่อใช้ในการตรวจวัดหรือขยายสัญญาณวิทยุ หรือสัญญาณเสียง ส่วน light-emitting diode (LED) เป็นไดโอดที่จะให้พลังงานออกมาในรูปของแสง เมื่อมีการทำลายล้างกันระหว่างอิเล็กตรอนกับ holes บริเวณรอยต่อ pn และในโฟโตไดโอด (photodiode) นั้น เมื่อมีแสงมาตกกระทบบริเวณรอยต่อ จะทำให้เกิดอิเล็กตรอน และ holes จำนวนเท่ากันในแต่ละด้านของรอยต่อ ซึ่งทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างบริเวณทั้งสองขึ้น โฟโตไดโอดที่เปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ เซลล์สุริยะ (solar cell) นั่นเอง