# ฟิสิกส์สถานะของแข็ง

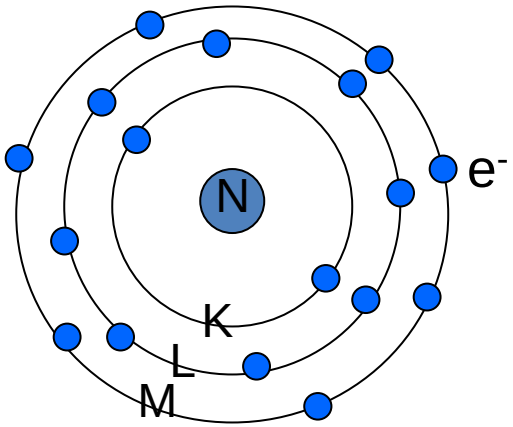
# ฟิสิกส์สถานะของแข็งเป็นการศึกษาเพื่อ....

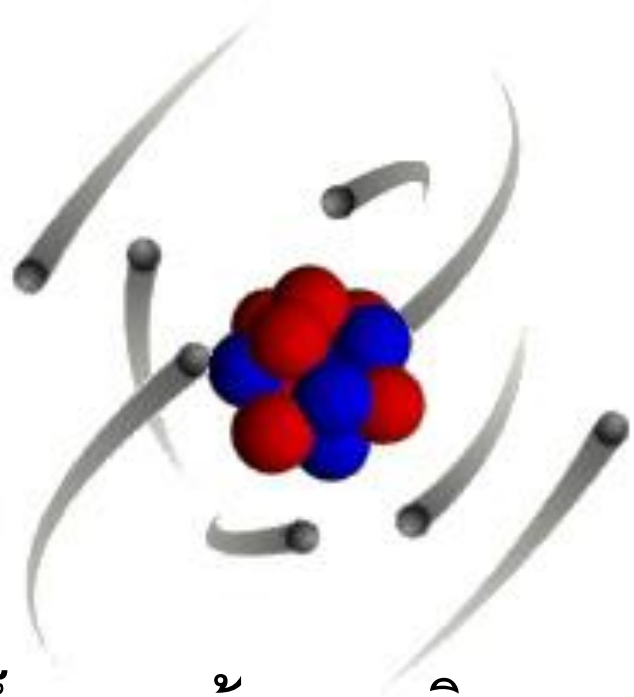
- อธิบายเกี่ยวกับสมบัติของของแข็ง
- อธิบายสมบัติของและแรงดึงดูดทางไฟฟ้าของอิเล็กตรอนรวมถึงสูตรพื้นฐานต่างๆที่เกี่ยวข้องกับพฤติกรรมของของแข็ง

# โครงสร้างอะตอม

- **The electron จะมีลักษณะเป็นทั้งคลื่น (wave–like) และอนุภาค (particle-like)**
- **อิเลคตรอนจะเคลื่อนที่กระจายทั่วไปรอบ ๆนิวเคลียสแบบสุ่ม หรือ แบบกลุ่มหมอกของอิเลคตรอน**
- **จริง ๆ แล้วเราก็ยังบอกไม่ได้ว่าอิเลคตรอนเคลื่อนที่อย่างไร แต่เราจะสามารถพบอิเลคตรอนได้ในระยะที่ห่างจากนิวเคลียสด้วยรัศมีประมาณ 0.05 – 2 nanometers**

# ‘A wave-mechanic model’



แบบจำลองการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนล้อมรอบนิวตรอน จะมีจำนวนวงโคจรจำกัดที่สามารถเคลื่อนที่รอบ ๆนิวเคลียส และวงโคจรเหล่านี้จะเรียกโดยใช้ เลขควันตัม

# Quantum numbers

- **ตัวเลขควันตัมหลัก (a principal quantum number) n,** เป็นเลขจำนวนนับ หรือ บางครั้งจะใช้ตัวอักษร K, L, M, N, O… แทน 1, 2, 3, 4...
- **ตัวเลขควันตัมที่ 2 The angular momentum, l** จะบ่งถึงรูปร่างของอิเลคตรอนที่อยู่ใน Subshell แต่ละ Subshell จะแทนด้วยตัวอักษรพิมพ์เล็ก s, p, d, f
- **ตัวเลขควันตัมที่ 3 the number of energy states, $m_l$** จะบ่งถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอน กล่าวคือ ในชั้น s มีระดับพลังงานเดียว ส่วนชั้น p, d และ f จะมี 3, 5 และ 7 ระดับพลังงาน ตามลำดับ
- **ตัวเลขควันตัมที่ 4 the projection in a specific direction, $m_s$** จะบ่งถึงทิศทางการหมุนขึ้น (+½) หรือ ลง (-½)

จำนวนอิเลคตรอนที่มากที่สุด ในระดับพลังงานนั้น ๆ = $2n^2$

เช่น Mg อยู่ในคาบที่ 3 มีเลขอะตอมเท่ากับ 12 ดังนั้น

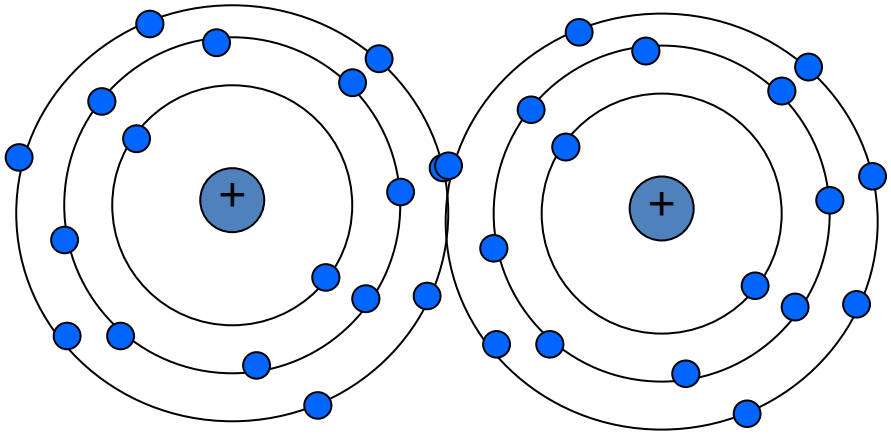
จะมีจำนวนอิเลคตรอนในชั้น K, L, M เท่ากับ 2, 8, 2 ตามลำดับ

| Principal quantum number, n | Shell | Subshells | Number of energy states | Number of Electrons | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Per Subshell | Per shell |
| 1 | K | s | 1 | 2 | 2 |
| 2 | L | s<br>p | 1<br>3 | 2<br>6 | 8 |
| 3 | M | s<br>p<br>d | 1<br>3<br>5 | 2<br>6<br>10 | 18 |
| 4 | N | s<br>p<br>d<br>f | 1<br>3<br>5<br>7 | 2<br>6<br>10<br>14 | 32 |

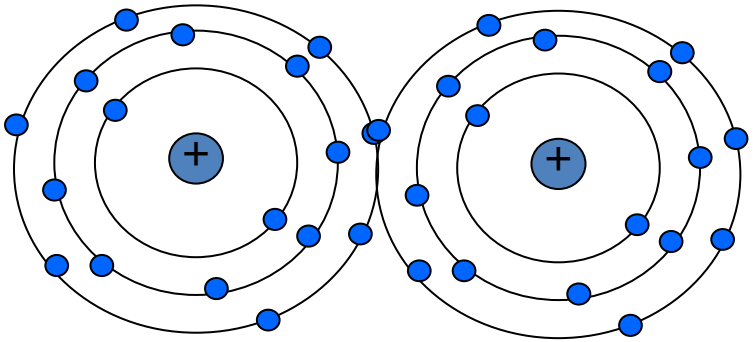
# Bonding Forces and Energies

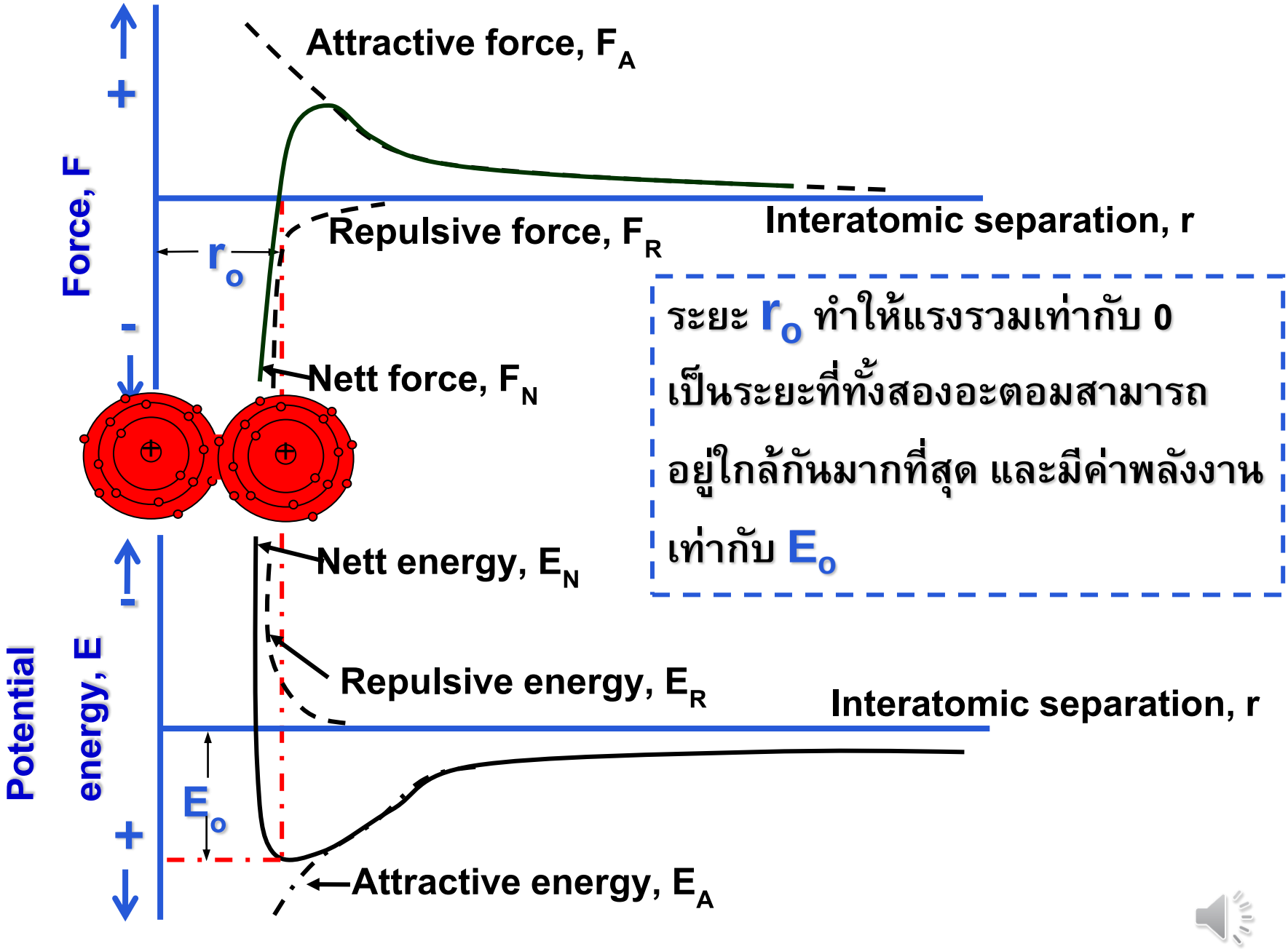
**ในแต่ละอะตอมมีแรงที่เกิดขึ้นเรียกว่า The Coulomb forces คือ**

- **แรงดึงดูด ระหว่าง electrons and nucleus,**
- **แรงผลัก ระหว่าง electrons และระหว่าง nucleus**



- เมื่ออะตอมเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน ก็จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างกัน โดยแรงระหว่างอะตอมจะเป็นแรงรวมของแรงทั้งหมดที่เกิดขึ้น
- แรงที่เกิดขึ้น จึงมีทั้งแรงดูด (+) และแรงผลัก (-) และจะมีระยะที่ทำให้แรงรวมเท่ากับ 0 ซึ่งเป็นระยะที่ทั้งสองอะตอมสามารถอยู่ใกล้กันมากที่สุด เรียกว่า **The equilibrium distance**




Attractive force, $F_A$
Force, F
+
-
$r_o$
Repulsive force, $F_R$
Interatomic separation, r
Nett force, $F_N$
ระยะ $r_o$ ทำให้แรงรวมเท่ากับ 0
เป็นระยะที่ทั้งสองอะตอมสามารถ
อยู่ใกล้กันมากที่สุด และมีค่าพลังงาน
เท่ากับ $E_o$
Nett energy, $E_N$
Potential energy, E
-
+
Repulsive energy, $E_R$
Interatomic separation, r
$E_o$
Attractive energy, $E_A$

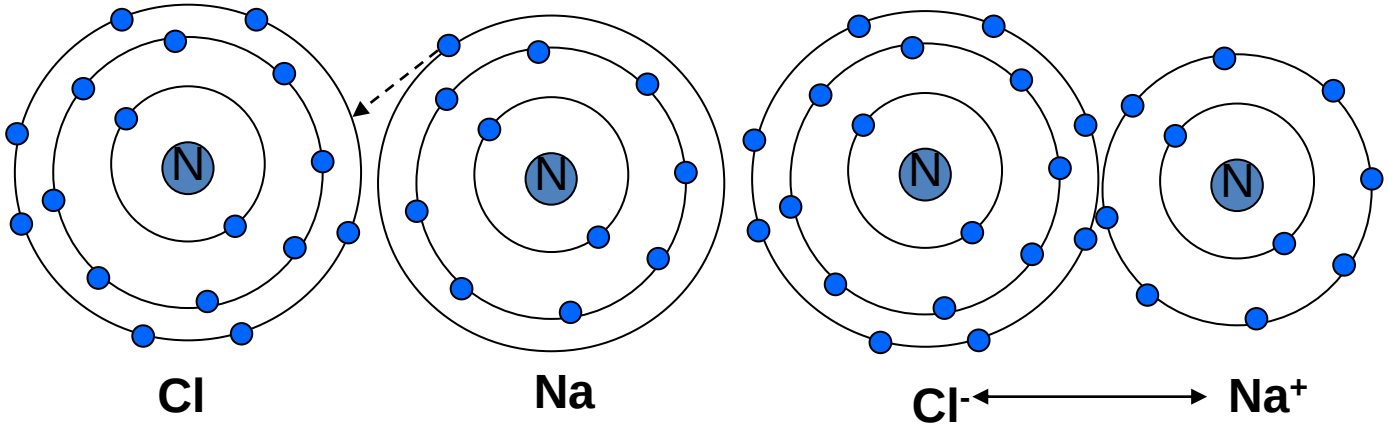
- ‘The Bond Energy, E เป็นค่าพลังงานที่ได้จากแรงที่เกิดขึ้นเมื่ออะตอมอยู่ห่างกัน
- ณ ระยะสมดุลย์, $r_o$ จะมีค่าพลังงานต่ำสุด, $E_o$ ซึ่งมีค่าเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการแยกอะตอมออกจากกัน (งานที่ต้องใช้ในการเอาชนะแรงดึงดูดของพันธะ)
- ถ้าพลังงานของพันธะมีค่ามาก ก็หมายความว่า เราต้องใช้พลังงานมากในการแยกอะตอมออกจากกันตามไปด้วย เช่น โลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูง หรือ การทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น

# ชนิดของพันธะ

1. Ionic Bond
2. Covalent Bond
3. Metallic Bond

# Ionic bond

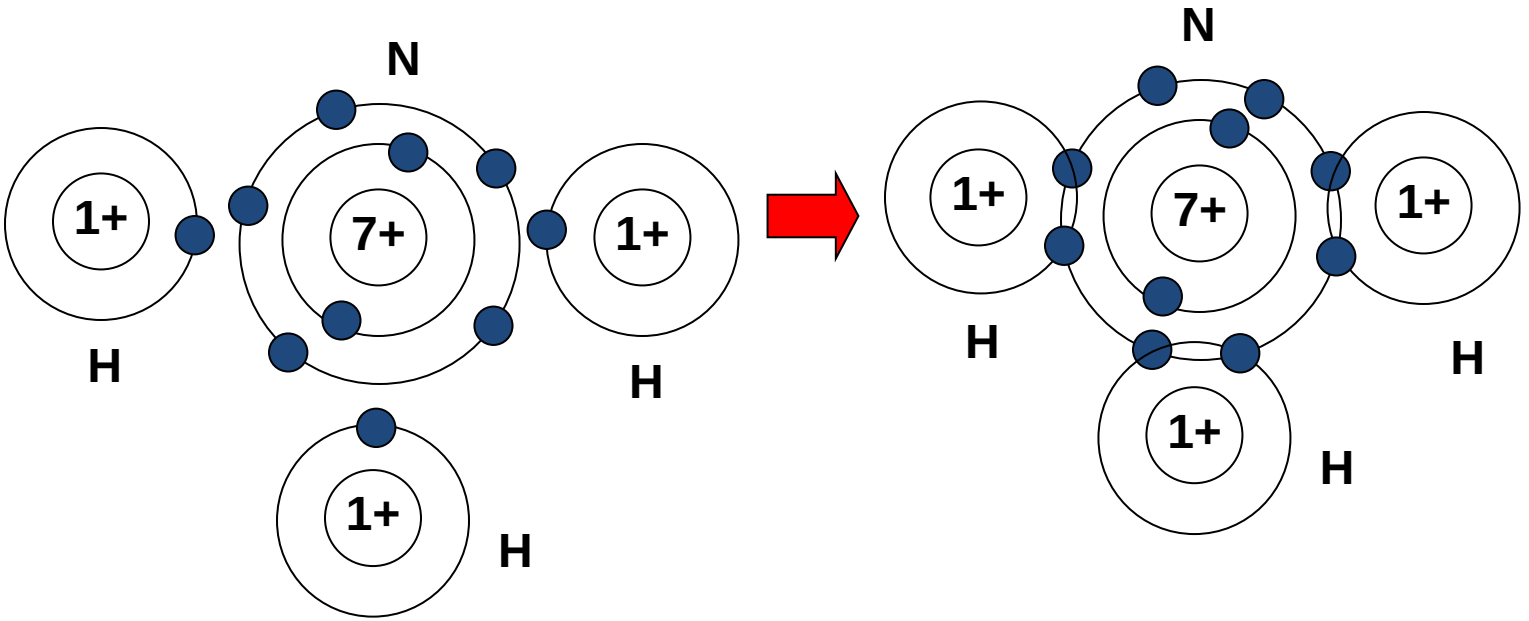
- คือพันธะหลักที่เกิดจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตของประจุที่ต่างขั้วกัน เป็นพันธะที่ไม่มีทิศทางที่แน่นอน เป็นพันธะที่แข็งแรงเนื่องจากเป็นแรงดึงดูดระหว่างประจุโดยตรง (Coulomb attraction) เช่นผลึกของ NaCl (Na+, Cl-)




เป็นพันธะที่เกิดกับธาตุที่มีค่าอิเลคโตรเนกาติวิตี้ต่างกันค่อนข้างมาก และมักมีขนาดของอะตอมที่แตกต่างกันด้วย ดังนั้นจึงต้องมีการจัดเรียงตำแหน่งอะตอมในตำแหน่งที่แน่นอนเพื่อความเป็นกลางทางไฟฟ้า

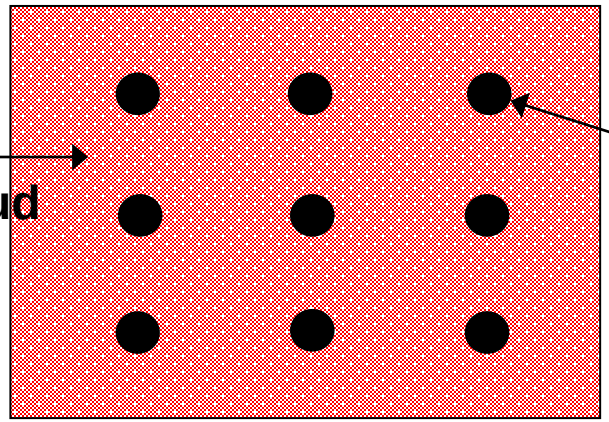
# Covalent bond

- คือพันธะหลักที่เกิดจากอะตอมที่มีอิเลคตรอนไม่เต็มวงนอกสุดมาทับกันและใช้อิเลคตรอนร่วมกัน จะเป็นพันธะที่มีทิศทางที่แน่นอน ส่วนใหญ่เป็นพันธะของแกส เช่น $CH_4$ , $NH_3$



# Metallic bond

- เป็นพันธะหลักของโลหะ อะตอมของโลหะจะมีอิเลคตรอนที่ถูกไอออไนซ์ (ถูกดึงอิเลคตรอนออกไป) ทำให้อิเลคตรอนหลุดออกจากชั้นพลังงาน แต่อิเลคตรอนเหล่านั้นก็จะรวมตัวกันเหมือน **“An electron cloud”** หรือ กลุ่มหมอกอิเลคตรอนที่มีประจุลบ และเคลื่อนที่ได้อิสระล้อมรอบแกนไอออนบวก และทำให้นิวเคลียสเกาะกันอยู่ได้ การเคลื่อนที่ของอิเลคตรอนจะไม่มีทิศทางที่แน่นอน



# Crystal Structures

## What is the Structure of Materials?

ลักษณะโครงสร้างของแข็ง แบ่งได้ 3 แบบ

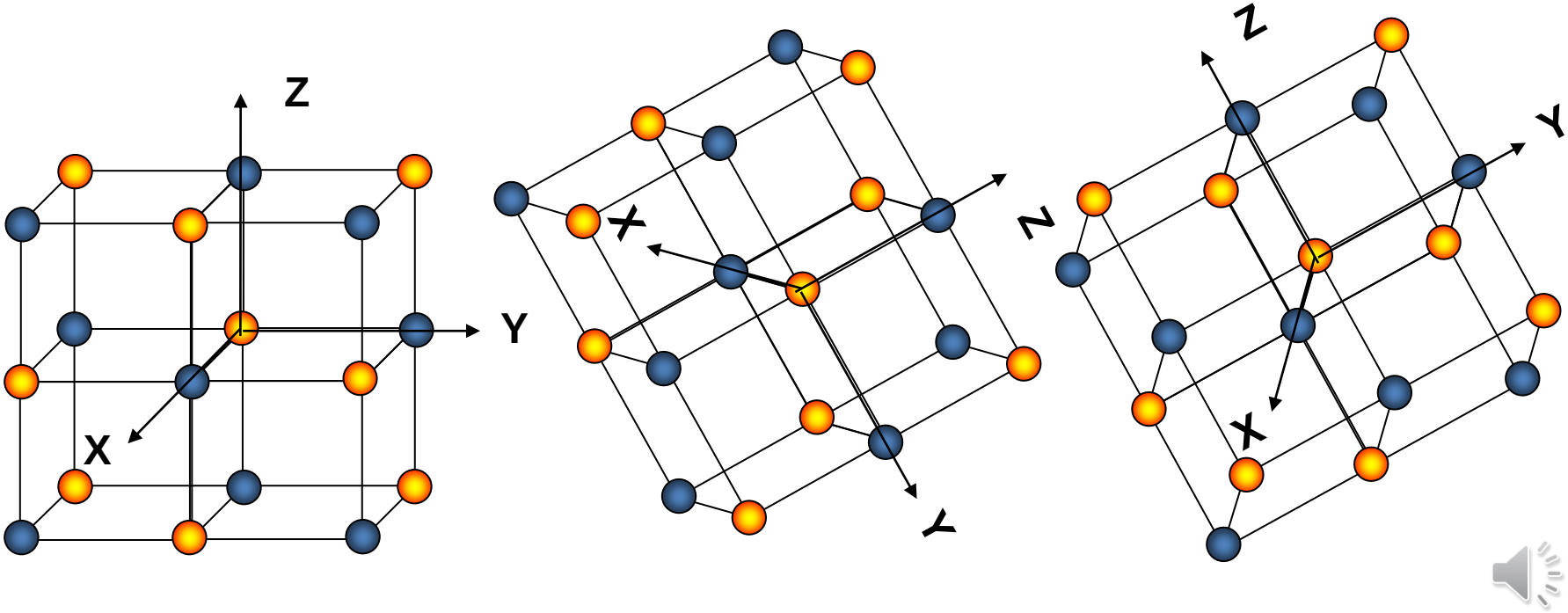
1. **Molecular structure:** อะตอมจับกันเป็นโมเลกุลได้แก่ สารประกอบและวัตถุที่ไม่ใช่โลหะ
2. **Crystal structure:** อะตอมจับกันเป็นผลึก ได้แก่ โลหะบริสุทธิ์ และโลหะผสม ที่เป็นของแข็ง
3. **Amorphous structure:** ไม่มีรูปแบบที่แน่นอน เช่น แก้ว ของเหลว

ถ้าเราจะแบ่งระดับโครงสร้างของโลหะของแข็ง จะสามารถแบ่งได้เป็น 4 ระดับ คือ

1. **Atomic structure** โครงสร้างอะตอม
2. **Crystal structure** โครงสร้างผลึก
3. **Microstructure** หรือโครงสร้างที่ปรากฏผ่านกล้องจุลทรรศน์
4. **Macrostructure** เป็นโครงสร้างของวัสดุที่มองเห็นด้วยตาเปล่า

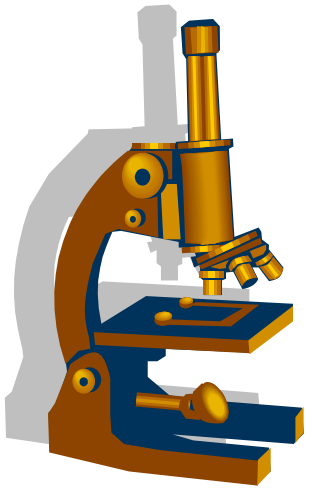
# How is Crystal structure formed?

โครงสร้างผลึก เกิดจากการที่อะตอมจับตัวกันโดยพันธะ และจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นผลึกรูปทรงทางเรขาคณิตที่แน่นอน และมีสมมาตร

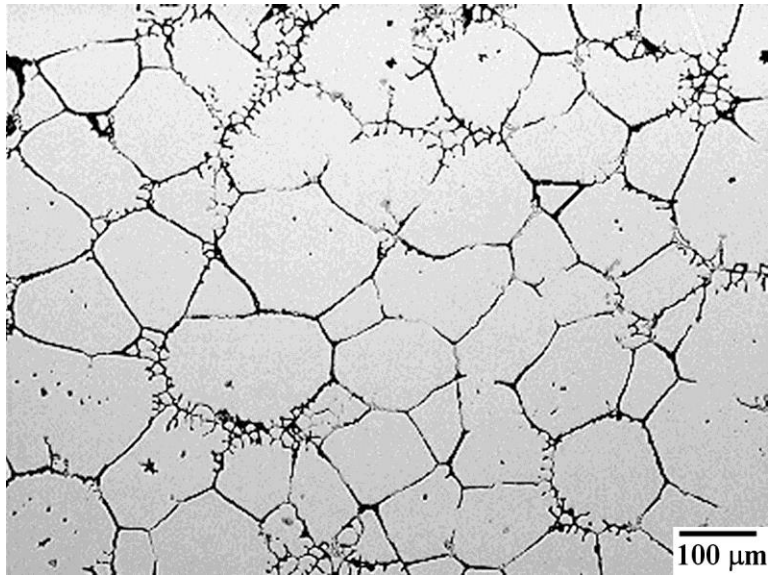


กล้องจุลทรรศน์แบบแสง

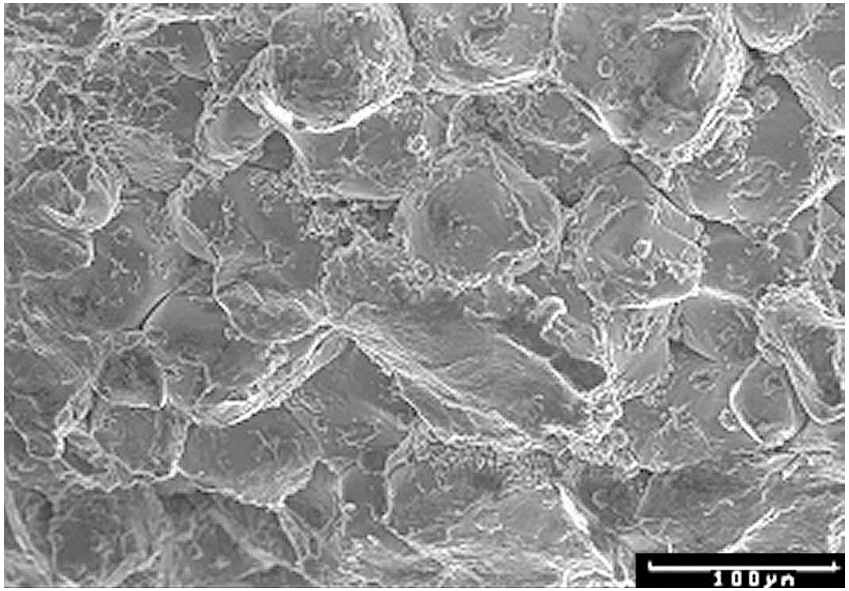
# Microstructure

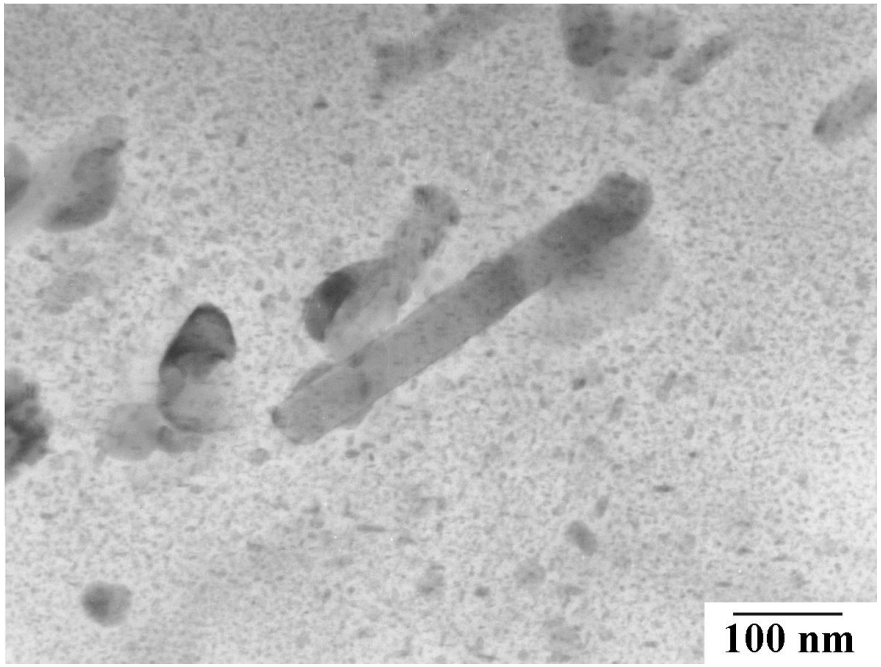


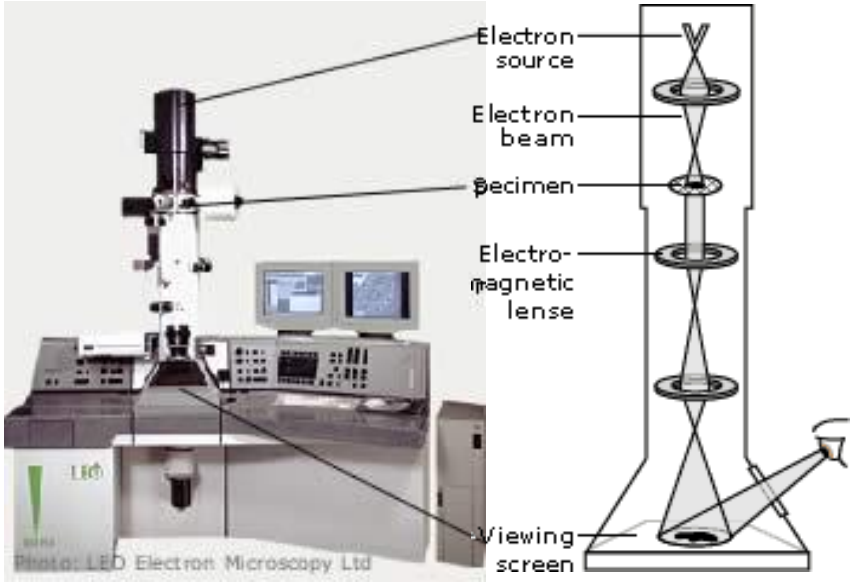
โครงสร้างที่ปรากฏผ่านกล้องจุลทรรศน์ เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการรวมกันของหลายๆ ผลึกเกิดเป็นโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ ซึ่งจะมีความแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับ กระบวนการผลิต



กล้อง **Scanning electron microscope** เรียกว่า กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาดโดยใช้ลำอิเลคตรอนที่มีความยาวคลื่นสั้น มีกำลังขยายสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบแสง





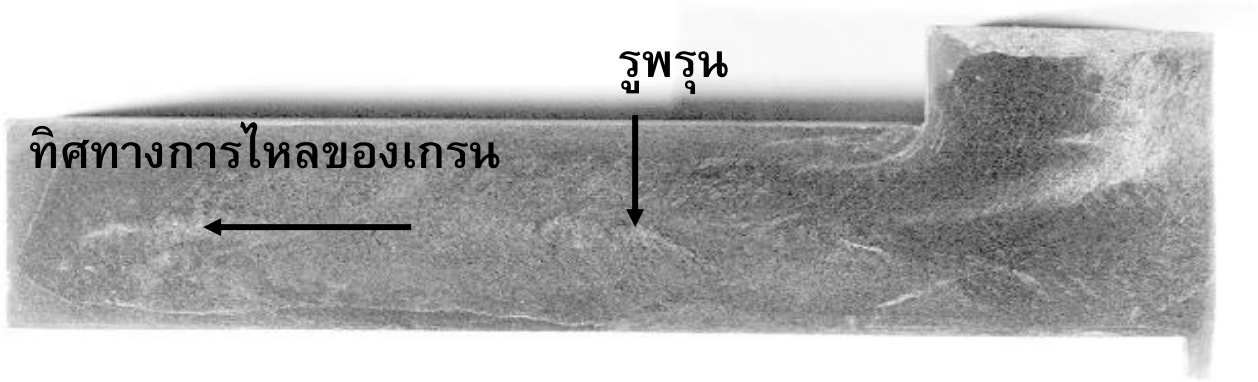

www.nobleprize.org

**ภาพแสดงโครงสร้างจุลภาค จากกล้อง transmission electron microscope เป็นกล้องที่ใช้ ลำอิเลคตรอนที่มีความถี่สูง ความยาวคลื่นต่ำ ทำให้สามารถมองเห็นวัสดุที่มีขนาดเล็กได้ และมีกำลังขยายสูง**

**Ernst Ruska, Gerd Binnig**และ **Heinrich Rohrer** ได้รับรางวัลโนเบล สาขาฟิสิกส์ จากการสร้างกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอน ในปี ค.ศ. 1986

# Macrostructure

**เป็นโครงสร้างของวัสดุที่มองเห็นด้วยตาเปล่า เช่น รอยรีดเย็น, เกรนที่ใหญ่มาก ๆ หรือจุดบกพร่องของชิ้นงาน เป็นต้น**




**<u>* เน้น โครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาค</u>**

# การเกิดผลึกของของแข็ง

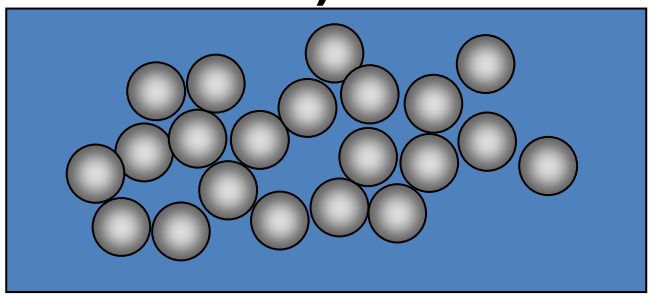
# Crystalline Solid Formation

## ผลึกเกิดขึ้นได้อย่างไร ?

- วัสดุทุกชนิดจะเกิดจากการจับตัวกันของอะตอมโดยพันธะ เช่น ionic, covalent หรือ metallic bonding
- ของแข็งที่อะตอมจับกันเป็นผลึก เรียกว่า **Crystalline solid** เช่นโลหะ เซรามิก และ โพลิเมอร์บางชนิด
- ของแข็งที่ไม่มีผลึก เรียกว่า **Non-crystalline solid or Amorphous** ซึ่งจะเป็นแค่การรวมกลุ่มของอะตอม หรือโมเลกุลโดยไม่มีโครงสร้างที่แน่นอน

# Mechanism of Crystallisation

- ใน <u>โลหะที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลว</u> การจับกันของอะตอมจะมีลำดับสั้น ๆ ไม่ต่อเนื่อง **(short-range order)** หรือไม่มีลำดับ **(disordered)**



- การเกิดพันธะและแยกจากกันของอะตอมเป็นเกิดแบบสุ่ม **(random)** และเกิดได้ตลอดเวลา เนื่องจากมี <u>พลังงานกระตุ้นสูง (เนื่องจากอุณหภูมิสูง)</u>

พลังงานของอะตอมจะมีอยู่ 2 ประเภท คือ

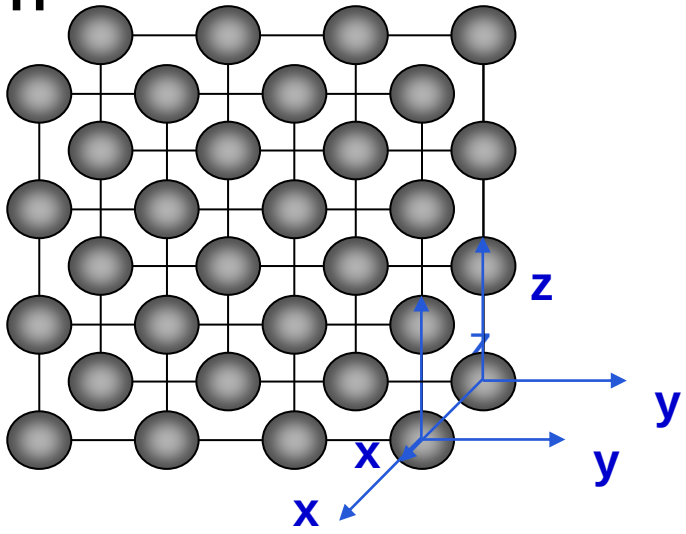
- **Kinetic energy** เป็นพลังงานจลน์ สัมพันธ์กับความเร็วที่อะตอมเคลื่อนที่ และแปรผันตรงกับอุณหภูมิ
- **Potential energy** เป็นพลังงานแฝงที่สะสมอยู่ภายในเมื่ออะตอมอยู่ห่างกัน ก็จะมีพลังงานชนิดนี้มากขึ้น

ในสถานะของเหลว อะตอมจะมีค่าพลังงานทั้งสองสูง

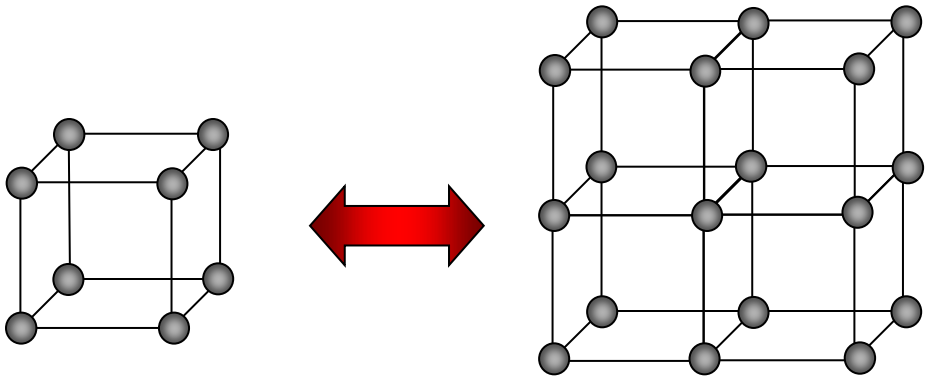
เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดแข็งตัวของโลหะนั้น ๆ และเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง พลังงานจะต่ำลง

อะตอมจะต้องคายพลังงานแฝง ที่เรียกว่า “Latent heat of fusion” ออกมาเพื่อให้เกิดพันธะระหว่างอะตอม เพื่อเกิดเป็นนิวคลีอาย (Nuclei formation) และ เจริญไปเป็น นิวเคลียส

- จากนั้น นิวเคลียสที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวของอะตอมเพียงไม่กี่อะตอม จะเริ่มขยายตัวโดยการจับกับอะตอมที่อยู่ถัดออกไป เกิดการเรียงตัวกันเป็นแนว (lattice) สามมิติ มีระยะห่าง และตำแหน่งของอะตอมที่แน่นอนตามแนวแกนของผลึก



- **A unit cell** ซึ่งเป็นหน่วยที่สมบูรณ์และเล็กที่สุดของผลึก (Crystal) ที่สามารถจำลองการจัดเรียงตัวของอะตอมทั้งผลึก ที่มีรูปทรงที่แน่นอน



A unit cell

Crystal

- ผลึกจะเจริญขึ้นเรื่อย ๆ และหยุดการเติบโต เมื่อไปชนกับผลึกอื่นที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวอะตอมที่ต่างกัน ผลึกที่หยุดการเจริญเติบโตแล้วก็อาจจะเรียกว่า **“เกรน” (grain)**
- บริเวณรอยต่อที่ผลึกชนกับผลึกอื่นจะเรียกว่า **“ขอบเกรน” (grain boundary)**
- จากนั้น หลาย ๆ เกรนรวมกันเป็นของแข็ง และจะเรียกว่าเป็น **“Polycrystalline solid”**

# ระบบผลึก (Crystal Systems)

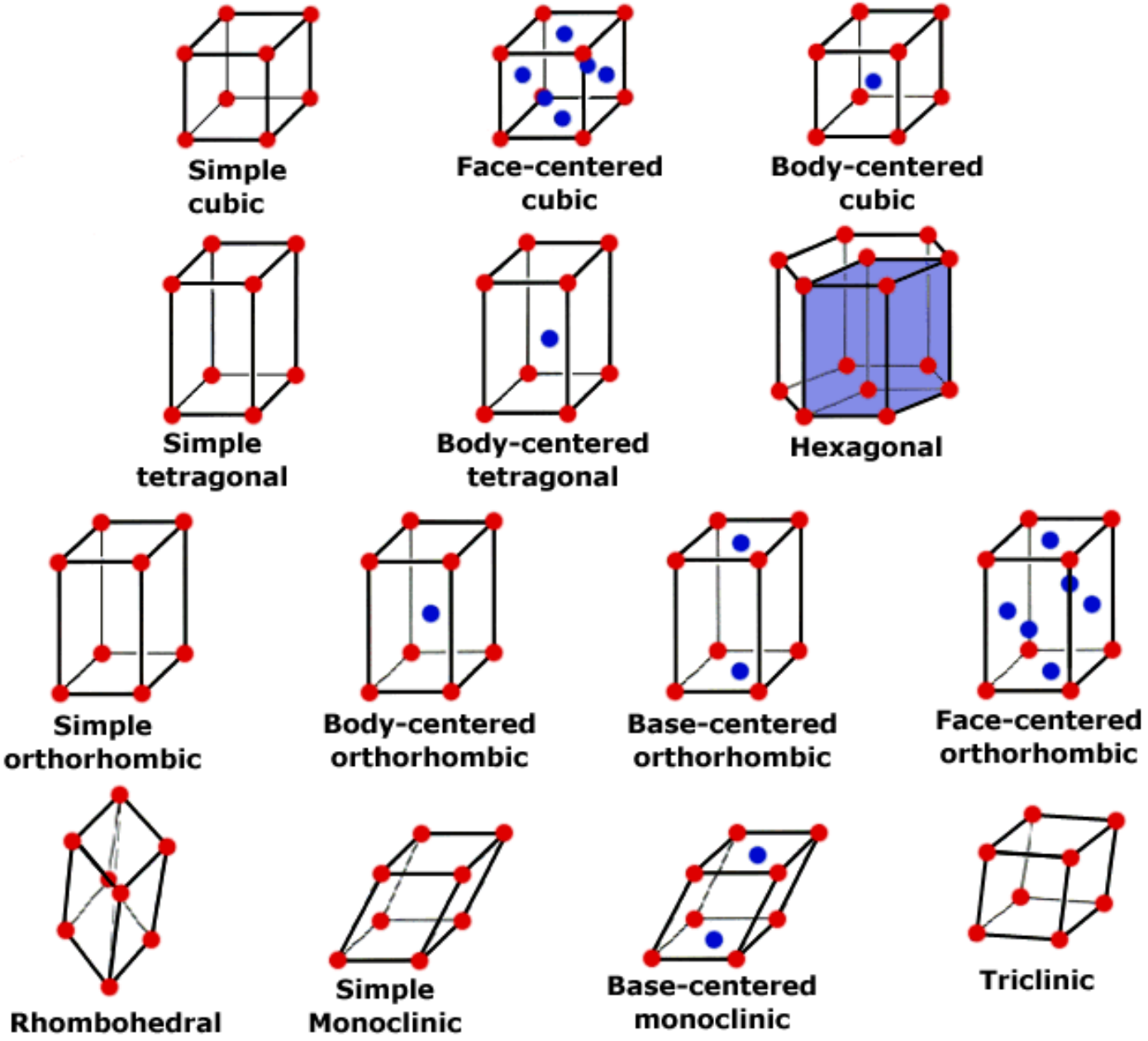
**โดยทั่วไปการจัดเรียงตัวของอะตอมจะมีภายใต้กฎเกณฑ์ดังนี้**

1. **เพื่อให้ผลึกมีพลังงานต่อหน่วยปริมาตรน้อยที่สุด**
2. **มีสภาวะเป็นกลางทางไฟฟ้า**
3. **มีทิศทางสัมพันธ์กับ Covalent bond ที่เกิด**
4. **มีแรงผลักระหว่างประจุน้อยที่สุด**
5. **อะตอมอยู่ชิดกันมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ (Close-packed) แต่ต้องเป็นไปตามข้อ 2 ถึง 4**

- ระบบผลึก (Crystal systems) จะมีอยู่ด้วยกัน 7 แบบ โดยพิจารณาจากความสมมาตรของรูปทรง

- แต่ละระบบผลึกจะแบ่งต่อไปได้อีกเป็น 14 โครงสร้าง (Crystal structures) ตามการจัดเรียงตัวของอะตอม

- โครงสร้างผลึกจะมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับคุณสมบัติ เช่น ความแข็งแรง การทนความร้อน ความยากง่ายในการขึ้นรูป เป็นต้น




www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/bravais.gif

# โครงสร้างผลึกของโลหะ

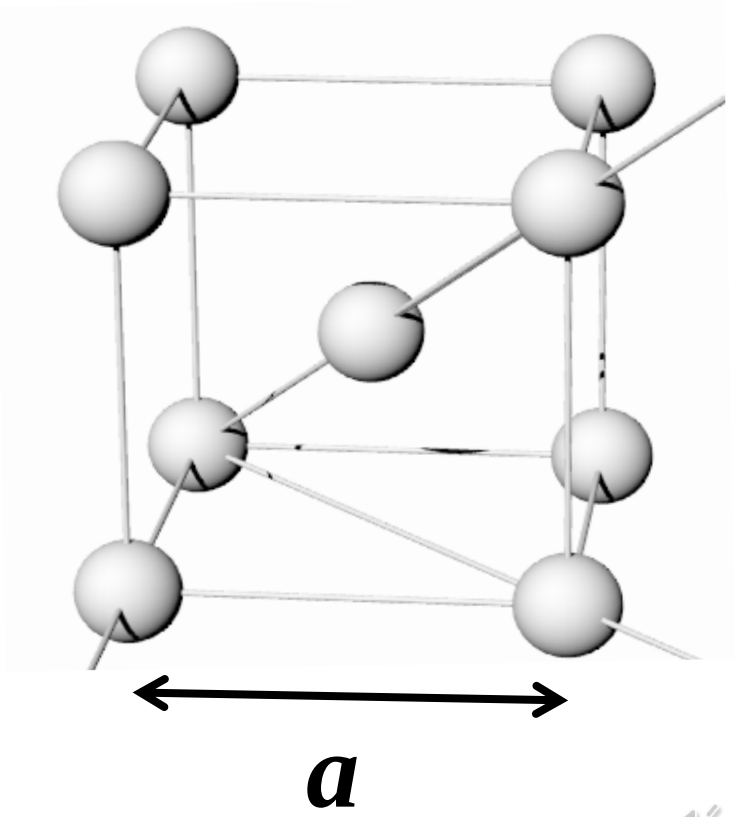
## Metallic Crystal Structure

There are 3 common crystal structures of metals

1. Body centered cubic structure-BCC
2. Face centered cubic structure-FCC
3. Hexagonal closed packed structure -HCP

# 1. The body-centered cubic structure (bcc)

พบใน *barium, lithium, iron and tungsten* เป็นต้น จะมี 1 อะตอมอยู่ตรงกลาง และเรียงเป็นเส้นตรงแนวทะแยงมุมกับอะตอมที่อยู่มุมทั้ง 8 และต่อออกไปทั่วทั้งผลึก ซึ่งเป็นทิศทางที่อะตอมอยู่ชิดกันมากที่สุด

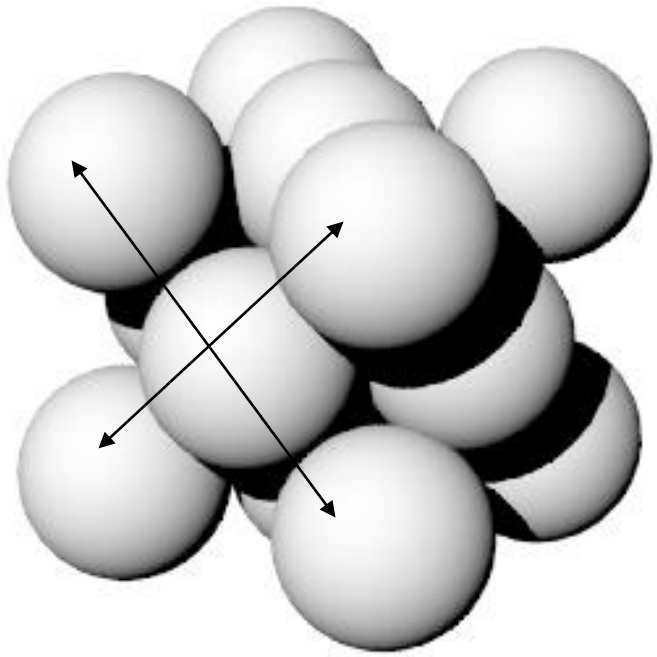


# 2. The face-centered cubic structure (fcc)

พบใน *copper, aluminium, silver and gold* เป็นต้น

จะมีอะตอมอยู่ที่มุมทั้ง 8 และที่จุดกลางของด้านทั้ง 4

อะตอมจะสัมผัสกันในแนวทแยงมุมของด้านทั้ง 6 ของ cubic

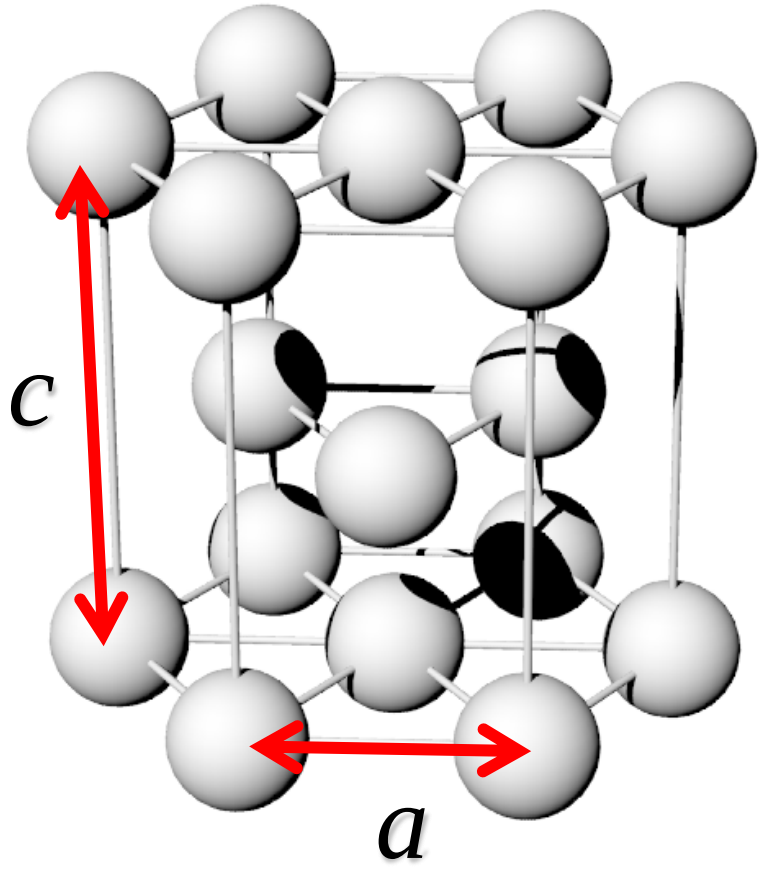


## 3. The hexagonal close-packed structure (hcp)

พบใน *magnesium, titanium and zinc* เป็นต้น

ระนาบบนและล่างจะมีอะตอมอยู่ชิดกันเป็นรูปหกเหลี่ยม และจุดกลางของระนาบ ระนาบกลางจะมี 3 อะตอม

For ideal hcp , $c/a$ = 1.633




1 unit cell of hcp มี 6 อะตอม

# การเคลื่อนที่ของคลื่นเสียงในผลึก

# การเคลื่อนที่ของผลึก

- การเคลื่อนที่ของอะตอมเกิดจากแรงภายนอกไปกระทำ ทำให้อะตอมเกิดการเคลื่อนที่จากตำแหน่งสมดุล
- เพื่อคำนวณหาค่าของแรงที่กระทำซึ่งอยู่ในรูปของฟังก์ชันคลื่นและพลังงานของอิเล็กตรอนภายในผลึกซึ่งเราสามารถลดการคำนวณค่าบางประการได้จากคุณสมบัติที่สำคัญหลาย ๆ ประการของการเคลื่อนที่ของอะตอมเหล่านี้

# คลื่นเสียงในการศึกษาผลึก

- คลื่นเสียงเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในของแข็งจะทำให้เราทราบถึงการสั่นของผลึกจากความยาวคลื่นเมื่อเปรียบเทียบกับช่องว่างของอะตอมได้

- ที่ความถี่ค่าหนึ่ง ด้วยอัตราเร็วของคลื่นเสียงค่าหนึ่ง และกำหนดทิศทางของคลื่นที่เคลื่อนที่ในผลึกเราสามารถใช้สมบัติของการโพลาไรซ์ของคลื่นเสียงในการศึกษาผลึกได้

# อัตราเร็วของคลื่นเสียง

$$V_L = \lambda \nu = \sqrt{\frac{C}{\rho}}$$

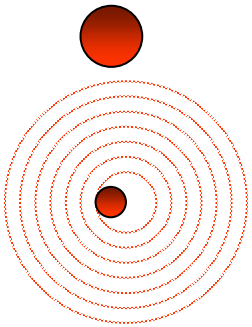
C = ค่าคงที่มอดูลัสยืดหยุ่น

ρ = ค่าความหนาแน่นมวล

เราสรุปได้ว่า

- เราสามารถหาอัตราเร็วของเสียงที่เคลื่อนที่ผ่านผลึกคริสตัลได้
- ของแข็งจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงหากมีคลื่นตามขวางเคลื่อนที่ผ่านแต่จะมีการเปลี่ยนเร็วกว่าหากใช้คลื่นตามยาว
- ยิ่งค่ามอดูลัสมากและค่าความหนาแน่นน้อยคลื่นเสียงจะเคลื่อนที่ได้เร็วมากขึ้นในผลึก

# พลังงานความร้อนและการสั่นของแลชทิช

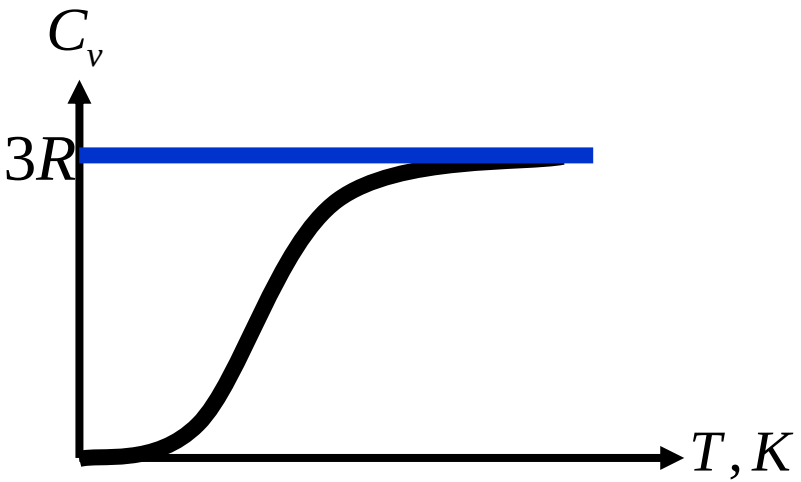


- อะตอมจะสั่นรอบๆตำแหน่งสมดุล
- มันจะแผ่พลังงานออกมาในรูปของคลื่น
- **การเคลื่อนที่เช่นนี้ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น**

ในของแข็ง พลังงานที่ได้จากการสั่นและบางทีก็รวมกับการหมุนของอะตอมด้วย เราเรียกว่า พลังงานความร้อน ***thermal energy ซึ่งจะอธิบายในรูปของความจุความร้อนจำเพาะ***

# ความจุความร้อนจำเพาะ $C_v$

ความจุความร้อนจำเพาะ เป็นค่าคงที่ที่ขึ้นกับอุณหภูมิดังกราฟด้านล่าง ที่อุณหภูมิสูงๆ ค่าความจุความร้อนจำเพาะจะเข้าใกล้ 3R เมื่อ R ค่าคงตัวของแก๊ส มีค่าประมาณ 2 cal/K-mole ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง ๆ $C_v$ จะมีค่าอยู่ที่6 cal/K-mole.




จากกราฟจะเป็นความสัมพันธ์ของความจุความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิ ค้นพบโดย Dulong-Petit ซึ่งสร้างเป็นกฎของพวกเค้าขึ้น กฎนี้กล่าวว่าที่อุณหภูมิสูงๆ ของแข็งใดๆจะเป็นอิสระต่ออุณหภูมิ และมีค่าเท่ากันในทุกชนิดของของแข็ง