2. ทฤษฎี

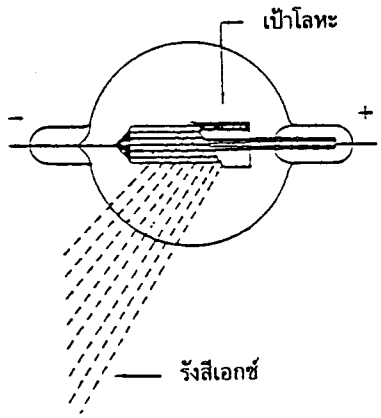
การหาโครงสร้างผลึกโดยวิธีทางรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ทางรังสีเอกซ์สามารถใช้ได้ทั้งทางด้านคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ การวิเคราะห์โครงสร้างใช้หลักการคาย การดูดกลืน และการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

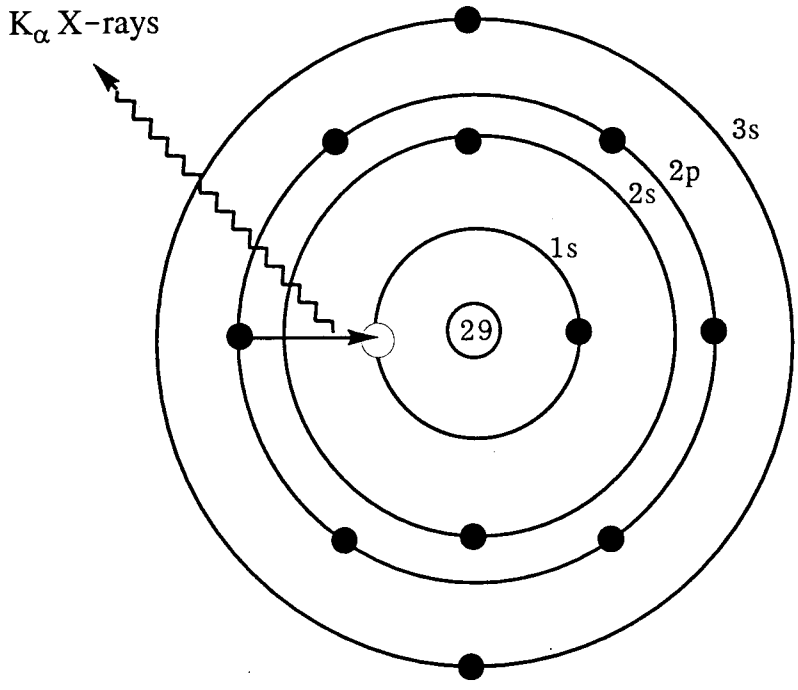
รังสีเอกซ์จัดเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Radiations) ซึ่งอยู่ระหว่างแสงเหนือม่วง (Ultraviolet Light) และรังสีแกมมา (Gamma Radiation) มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ระหว่างช่วง 0.1 - 100 Å แต่ช่วงความยาวคลื่นที่นำมาใช้งานประมาณ 1 Å หรือ ประมาณ 10^{-8} ซม. นอกจากนั้นยังมีความถี่สูงจึงเป็นรังสีที่มีพลังงานสูง สามารถเจาะทะลุผ่านตัวกลางต่าง ๆ ได้ดี

2.1 แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (9)

รังสีเอกซ์เกิดจากการปล่อยอิเล็กตรอน (Electrons) ซึ่งได้มาจากการให้ความร้อนแก่ขดลวด (Heated Filament) ซึ่งเป็นแคโทด (Cathode) จะเกิดอิเล็กตรอนวิ่งมากระทบเป้าโลหะ (Metal Target) ที่อาจจะเป็นคอปเปอร์ (Copper) หรือโมลิบดินัม (Molybdenum) ซึ่งเป็นอาโนด (Anode) อิเล็กตรอนที่มีความเร็วสูง เมื่อกระทบเป้าจะถ่ายเทพลังงานให้อะตอมโลหะที่เป็นเป้า อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมโลหะ เมื่อได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นก็จะหลุดออกไป อิเล็กตรอนในวงถัดไป ก็จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งว่าง และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (รูปที่ 3)



รูปที่ 3 รังสีเอกซ์

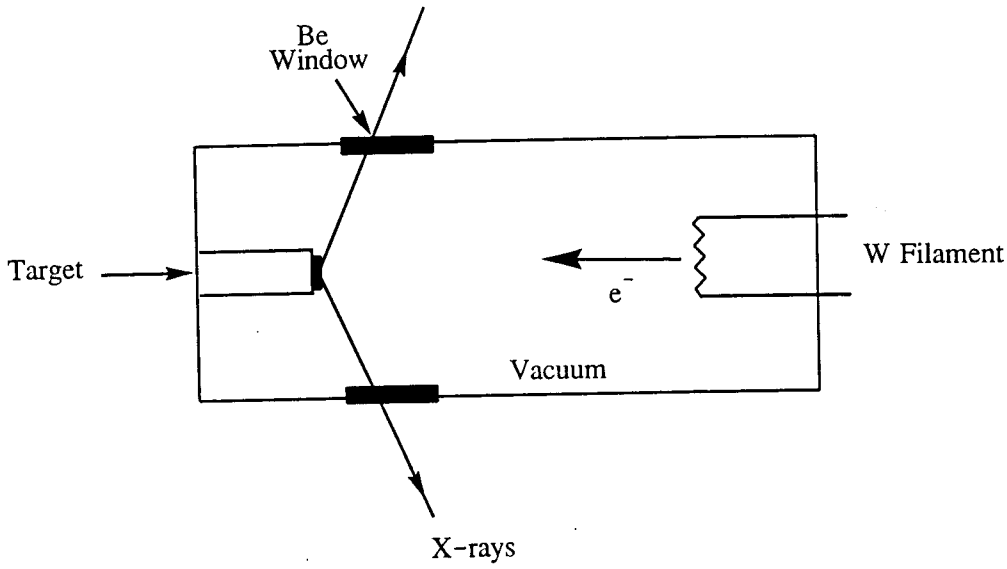


รูปที่ 4 การเกิดรังสีเอกซ์

จากรูปที่ 4 แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน เมื่ออะตอมคอปเปอร์ (Copper, Cu) ได้รับพลังงานเพียงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนชั้นในสุด คือ ชั้น 1s หรือ K Shell หลุดออกมา อิเล็กตรอนชั้นสูงกว่าที่อยู่ถัดขึ้นไป คือ ชั้น 2s หรือ ชั้น 2p หรือ L Shell จะเข้ามาแทนที่โดยมีการลดลงของพลังงานศักย์จากชั้นที่สูงกว่า ไปยังชั้นที่ต่ำกว่า และมีการปล่อยพลังงานออกมา โดยพลังงานที่ถูกปล่อย ออกมานี้จะอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์

2.2 หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray Tubes) (10)

หลอดรังสีเอกซ์จะประกอบด้วยลวดทังสเตน (Tungsten Filament) เมื่อให้ความต่างศักย์แก่ลวดนี้ประมาณ 30 กิโลโวลต์ (kV) จะทำให้อิเล็กตรอนวิ่งไปยังขั้วแอโนด ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นคอปเปอร์ (Cu) หรือโมลิบดินัม (Mo) และทำให้เกิดรังสีเอกซ์ออกมาได้ โดยรังสีเอกซ์จะออกจากหลอดรังสีเอกซ์ผ่านหน้าต่าง (Window) ซึ่งทำด้วยแบริลเลียม (Be) (รูปที่ 5)



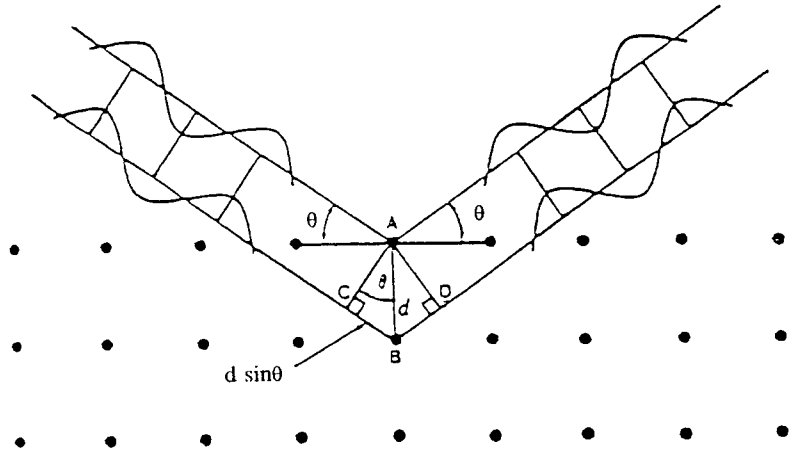
รูปที่ 5 Filament X-ray Tube

เนื่องจากเราต้องให้ความร้อนแก่ลวดทังสเตน (Tungsten Filament) อยู่ตลอดเวลาเพื่อให้อิเล็กตรอนวิ่งไปชนเป้า แต่เนื่องจากปริมาณของอิเล็กตรอนที่วิ่งไปชนเป้า มีเพียงส่วนน้อย แต่อิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะกลายเป็นความร้อน ดังนั้น จึงต้องทำให้ขั้วแอโนดเย็นอยู่เสมอ เพื่อไม่ให้เกิดการหลอมเหลว โดยการใช้น้ำระบายความร้อน

2.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Diffraction of X-ray)

การเลี้ยวเบน (Diffraction) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อรังสีหรือคลื่นปะทะสิ่งกีดขวาง แล้วรังสีหรือคลื่นแยกออกมาเป็นกลุ่มหรือหลาย ๆ กลุ่ม โดยที่กลุ่มรังสีหรือคลื่นเหล่านี้จะเกิดการรวมกัน (Constructive Interference) หรือหักล้างกัน (Destructive Interference)

ในปี คศ. 1992 แบรกก์ (Bragg) (9) ได้ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึกเดี่ยว (Single Crystal) ของเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) พบว่าลักษณะของผลึกประกอบด้วยชั้น หรือระนาบเมื่อรังสีเอกซ์ที่มีความถี่ค่าเดียวตกกระทบผลึกจะถูกสะท้อนด้วยอะตอมในระนาบของผลึก (Lattice Plane หรือ Crystal Plane) ถ้าความแตกต่างของค่าทางเดิน (Path Difference) ของรังสีเอกซ์ เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นแล้ว จะเกิดการแทรกสอดของคลื่นสองขบวนให้รังสีเอกซ์ที่เข้ม เมื่อกำหนดให้ระนาบของผลึก เป็นระนาบที่ขนานกันห่างกันเป็นระยะทาง d รังสีเอกซ์ มีความยาวคลื่นเท่ากับ λ ตกกระทบที่จุด A เป็นมุม θ และสะท้อนจากระนาบเป็นมุม θ เท่าเดิม ถ้าให้รังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบที่จุด B ก็จะเป็นมุม θ เช่นเดียวกัน มุม θ นี้ เรียกว่า Bragg Angle และรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากระนาบผลึกมีค่า เท่ากับ $2d \sin\theta$ (รูปที่ 6)



รูปที่ 6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก

จากเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะได้สมการของแบรกก์ (Bragg's Equation) คือ

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \text{..... (1)}$$

โดยที่ n เป็นจำนวนเต็ม และสามารถใช้สมการนี้หาระยะระหว่างระนาบของเซลล์หน่วยในผลึกได้

2.4 การถ่ายภาพรังสีเอกซ์

การถ่ายภาพรังสีเอกซ์มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น Oscillation Photograph, Weissenberg Photograph โดยใช้กล้อง Weissenberg เป็นต้น ภาพถ่ายที่ได้จะทำให้ทราบว่าผลึกที่ใช้ในการหาโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยวหรือไม่ พร้อมทั้งสามารถคำนวณหา พารามิเตอร์ต่างๆ ของเซลล์หน่วย ได้แก่ มุม α, β, γ ความยาวแกน a, b, c ระบบผลึก (Crystal System) และกลุ่มปริภูมิ (Space Group) ได้ ถ้าผลึกที่เตรียมได้เป็นผลึกเดี่ยว จะทำการเก็บรวบรวมข้อมูลการเลี้ยวเบนของผลึกด้วยเครื่องดิฟแฟรกโตมิเตอร์ CAD4 (11) และนำไปคำนวณหาโครงสร้างต่อไป

2.5 ระบบเอกซ์ทอล (Xtal System)

ระบบเอกซ์ทอล (14-16) เป็นโปรแกรมที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง ในการคำนวนหาโครงสร้างของสารประกอบได้ทั้งที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็กและโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ระบบเอกซ์ทอล เป็นโปรแกรมที่เขียนขึ้นมา โดยความร่วมมือของนักวิทยาศาสตร์ชาวออสเตรเลีย และสหรัฐอเมริกา โดยเขียนขึ้นมาครั้งแรกในปี คศ. 1983 และได้รับการปรับปรุงเรื่อยมาจนกระทั่งถึงปัจจุบัน ดังนี้

Xtal version 2.2 นำออกใช้ในปี คศ. 1987

Xtal version 2.4 นำออกใช้ในปี คศ. 1988

Xtal version 2.6 นำออกใช้ในปี คศ. 1989

Xtal version 3.0 นำออกใช้ในปี คศ. 1990

Xtal version 3.2 นำออกใช้ในปี คศ. 1993

โปรแกรมถูกเขียนขึ้นมาโดยใช้ Preprocessor Language Ratmac เป็น Source Program และใช้ Ratmac Compiler REPP แปลเป็นภาษา FORTRAN-77

การหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยระบบเอกซ์ทอลแบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ดังนี้

1. Getting Start : การสร้างแฟ้มข้อมูลเลขฐานสอง (bdf File)
2. Solving Structure : หาโครงสร้างโดยการประยุกต์วิธีตรง (Direct Method) และวิธีอะตอมหนัก (Heavy Atom Method)
3. Refining Atom Parameter : ใช้วิธี Least Square เพื่อ Refine ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ
4. Checking Geometry : การตรวจสอบความยาวพันธะ และมุมพันธะ
5. Preparing for Publication : การเตรียมตารางข้อมูลเพื่อตีพิมพ์ผลงาน

ในขั้นตอนที่ 2 แบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ วิธีตรง ใช้สำหรับสารประกอบอินทรีย์ และวิธีอะตอมหนัก ใช้สำหรับสารประกอบอนินทรีย์ ซึ่งในงานวิจัยครั้งนี้ใช้วิธีอะตอมหนัก ในการหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน