3. การทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. กาวติดผลึก, UHU Epoxy Adhesive และดินน้ำมัน
2. ใบมีดตัดผลึก
3. ใยแก้ว (Glass Fiber)
4. แถบวัดรังสีประจำตัว (X-ray Badge) กองป้องกันอันตรายจากรังสี กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ยศเส กรุงเทพฯ
5. กล้องจุลทรรศน์, Olympus Bin Steriom VT-II 232302
6. ฟิล์มเอกเรย์ AGFA-GEVAERT CURIXRP1 100 AFW
7. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
8. เครื่อง Magnetic Stirrer Thermostat Hotplate, GALLENKAMP พร้อม Magnetic bar
9. เครื่องชั่ง 2 ตำแหน่ง, Mattler P1210
10. เครื่องหาจุดหลอมเหลว, FISHER-JOHNS
11. เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์, Philips PW 1720
12 กล้อง Weissenberg Camera, Enraf Nonius FR 550
13. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์, D500, Siemen
14. เครื่องไมโครคอมพิวเตอร์, Acer Power 560p
15. เครื่องพิมพ์เลเซอร์, HP Laser Jet 4M Plus
16. โปรแกรมสำเร็จรูป Xtal version 3.2
17. เทปแม่เหล็ก Morex V, Size 600 และ 1200 Foots
18. แผ่นบันทึกข้อมูล (Diskkete) ขนาด 3.5 นิ้ว

3.2 สารเคมี

ผลิตโดยบริษัท BDH Chemical Ltd., England

1. Cuprous Bromide, A.R., CuBr

ผลิตโดยบริษัท E. Merck, Darmstadt, Germany

1. Acetonitrile, G.R., CH_3CN
2. Cuprous Iodide, G.R.,CuI

ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemie, Buchs, Switzerland

1. Cupric Fluoride Dihydrate, Purum, $CuF_2.2H_2O$
2. N,N'-Ethylenethiourea (etu), Purum, $C_3H_6N_2S$
3. Thiourea (tu), Purum, CH_4N_2S

น้ำยาสร้างภาพ (Developer) และน้ำยาหยุดภาพ (Fixer)

น้ำกลั่น

3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน

3.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_nF$

- ใช้สัดส่วนโมล $CuF_2.2H_2O$: tu = 1 : 3
- ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ค่อยๆ เติมไธโอยูเรีย 3.42 กรัม (0.045 โมล) ทีละน้อยลงในน้ำ 100 มล. ที่อุณหภูมิ 50-60 °ซ โดยคนตลอดเวลา จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย $CuF_2.2H_2O$ 1.64 กรัม (0.015 โมล) ในน้ำ 20 มล. ลงไป คนและให้ความร้อนต่อไปอีก 30 นาที กรองตะกอนสีขาวออกด้วยกระดาษกรองได้ ฟิลเตรต (Filtrate) ใส ไม่มีสี วางฟิลเตรตทิ้งไว้ให้ตกผลึก จากนั้นทำผลึกให้บริสุทธิ์โดยนำผลึกมาละลายในน้ำร้อน 20 มล. คนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °ซ แล้ววางทิ้งไว้ให้ตกผลึกใหม่ที่อุณภูมิห้อง ได้ผลึกรูปเข็ม ใส ไม่มีสี อบแห้งที่อุณหภูมิ 50 °ซ

3.3.2 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_nBr$

- ใช้สัดส่วนโมล CuBr : tu = 1 : 3

- ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ค่อยๆ เติมไธโอยูเรีย 3.42 กรัม (0.045 โมล) ทีละน้อยลงในน้ำ 50 มล. ที่อุณหภูมิ 50-60 °ซ โดยคนตลอดเวลา จากนั้นค่อยๆ เติม CuBr 2.15 กรัม (0.015 โมล) ในสารละลายไธโอยูเรีย คนและให้ความร้อนต่อไป เริ่มต้นได้สารละลาย ใส สีเหลืองอ่อน และ CuBr จับเป็นก้อน ใช้แท่งแก้วคนขยี้ก้อน CuBr จนละลายหมด จะเกิดตะกอนขาวเบาในเวลาต่อมา คนและให้ความร้อนต่อไปอีก 1 ชม. กรองตะกอนสีขาวออกด้วยกระดาษกรองได้ ฟิลเตรต (Filtrate) ใส ไม่มีสี นำฟิลเตรตมาระเหยน้ำออก วางฟิลเตรตทิ้งไว้ให้ตกผลึก จากนั้น ทำผลึกให้บริสุทธิ์โดยนำผลึกมาละลายในน้ำร้อน 20 มล. คนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °ซ แล้ววางทิ้งไว้ให้ตกผลึกใหม่ที่อุณภูมิห้อง ได้ผลึกรูปเข็ม ใส ไม่มีสี อบแห้งที่อุณหภูมิ 50 °ซ

3.3.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_nI$

- ใช้สัดส่วนโมล CuI : tu = 1 : 3

- ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ค่อยๆ เติมไธโอยูเรีย 3.42 กรัม (0.045 โมล) ทีละน้อยลงในน้ำ 50 มล. ที่อุณหภูมิ 50-60 °ซ โดยคนตลอดเวลา จากนั้นค่อยๆ เติม CuI 2.89 กรัม (0.015 โมล) ในสารละลายไธโอยูเรีย คนและให้ความร้อนต่อไป เริ่มต้นได้สารละลาย ใส ไม่มีสี และ CuI จับเป็นก้อน ใช้แท่งแก้วคนขยี้ก้อน CuI จนละลายหมด คนและให้ความร้อนต่อไปอีก 1 ชม. กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองได้ ฟิลเตรต (Filtrate) ใส ไม่มีสี นำฟิลเตรตมาระเหยน้ำออก วางฟิลเตรตทิ้งไว้ให้ตกผลึก จากนั้นทำผลึกให้บริสุทธิ์โดยนำผลึกมาละลายในน้ำร้อน 20 มล. คนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °ซ แล้ววางทิ้งไว้ให้ตกผลึกใหม่ที่อุณภูมิห้อง ได้ผลึกรูปเข็ม ใส ไม่มีสี อบแห้งที่อุณหภูมิ 50 °ซ

3.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_nF$

- ใช้สัดส่วนโมล $CuF_2.2H_2O$: etu = 1 : 3

- ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ค่อยๆ เติมเอธิลีนไธโอยูเรีย 4.59 กรัม (0.045 โมล) ทีละน้อยลงในน้ำ 100 มล. ที่อุณหภูมิ 50-60 °ซ โดยคนตลอดเวลา จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย $CuF_2.2H_2O$ 1.64 กรัม (0.015 โมล) ในน้ำ 20 มล. ลงไป คนและให้ความร้อนต่อไปอีก 30 นาที กรองตะกอนสีขาวออกด้วยกระดาษกรองได้ ฟิลเตรต (Filtrate) ใส ไม่มีสี วางฟิลเตรตทิ้งไว้ให้ตกผลึก จากนั้นทำผลึกให้บริสุทธิ์โดยนำผลึกมาละลายในน้ำร้อน 20 มล. คนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °ซ แล้ววางทิ้งไว้ให้ตกผลึกใหม่ที่อุณภูมิห้อง ได้ผลึกรูปเหลี่ยม ใส ไม่มีสี อบแห้งที่อุณหภูมิ 50 °ซ

3.3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $Cu(tu)_nBr$

- ใช้สัดส่วนโมล CuBr : etu = 1 : 2.5

- ใช้ CH_3CN เป็นตัวทำละลาย

ค่อยๆ เติม CuBr 0.43 กรัม ทีละน้อยลงใน CH_3CN 100 มล.ที่อุณหภูมิ 40 °ซ โดยคนตลอดเวลา เกิดตะกอนสีเขียวขึ้น จากนั้นเติมเอธิลีนไธโอยูเรีย 0.77 กรัม ลงไปทีละน้อย พบว่าเกิดตะกอนสีขาวขึ้น คนและให้ความร้อนต่อไปอีก 3 ชม. กรองตะกอนสีขาวออกด้วยกระดาษกรองได้ ฟิลเตรต (Filtrate) ใส ไม่มีสี วางฟิลเตรตทิ้งไว้ให้ตกผลึก จากนั้น ผลึกให้บริสุทธิ์โดยนำผลึกมาละลายใน CH_3CN 20 มล. คนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °ซ แล้ววางทิ้งไว้ให้ตกผลึกใหม่ที่อุณภูมิห้อง ได้ผลึกรูปเหลี่ยม ใส ไม่มีสี อบแห้งที่อุณหภูมิ 50 °ซ

3.4 การถ่ายภาพผลึกด้วยรังสีเอกซ์ (Single Crystal X-ray Diffraction)

การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน โดยการถ่ายภาพผลึกด้วยรังสีเอกซ์ (12) โดยใช้เทคนิค Single Crystal X-Ray Diffraction มีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

3.4.1 การเลือกผลึก

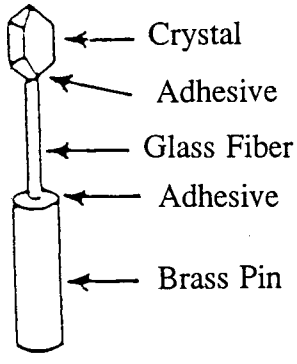
ผลึกที่เหมาะสมในการถ่ายภาพเอกซเรย์ ควรมีลักษณะดังนี้

- โครงสร้างภายใน (Internal Structure) เหมือนกัน คือ จะต้องเป็นผลึกเดี่ยว (Single Crystal) ที่บริสุทธิ์ไม่มีรอยแตก และมีลักษณะผิวหน้าเรียบ

- ขนาดและรูปร่างเหมาะสม คือ มีความยาว 0.2-0.5 มิลลิเมตร การวัดขนาดของผลึก ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์

3.4.2 การเม้าท์ผลึก (Crystal Mounting) (13)

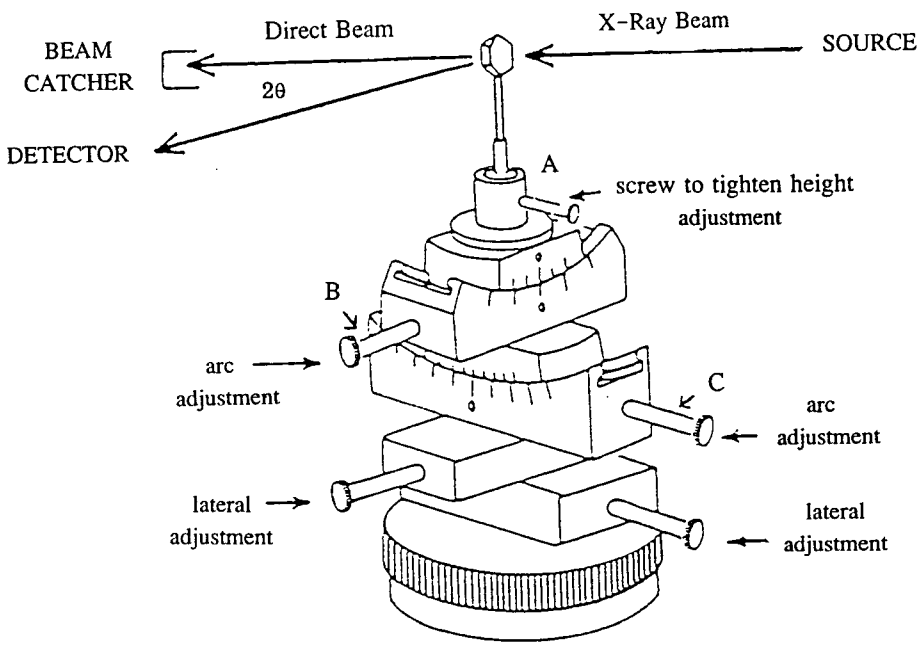
การเม้าท์ผลึก คือ การทำให้ผลึกติดอยู่กับที่ เพื่อให้สามารถปรับผลึกให้อยู่ในแนวเส้นตรง และอยู่ในตำแหน่งศูนย์กลางของกล้องได้ง่ายขึ้น โดยเลือกผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีลักษณะผิวหน้าเรียบ ไม่มีรอยแตก ขนาดประมาณ 0.2 - 0.5 มิลลิเมตร ถ้าผลึกมีขนาดยาวไปให้ตัดด้วยใบมีดตัดผลึกโดยส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์ แล้วนำผลึกที่เลือกได้ไปเม้าท์ติดกับปลายข้างหนึ่งของใยแก้ว (Glass Fiber) โดยใช้กาวเป็นตัวยึด ใยแก้วจะต้องมีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าผลึกเล็กน้อย (รูปที่ 7)



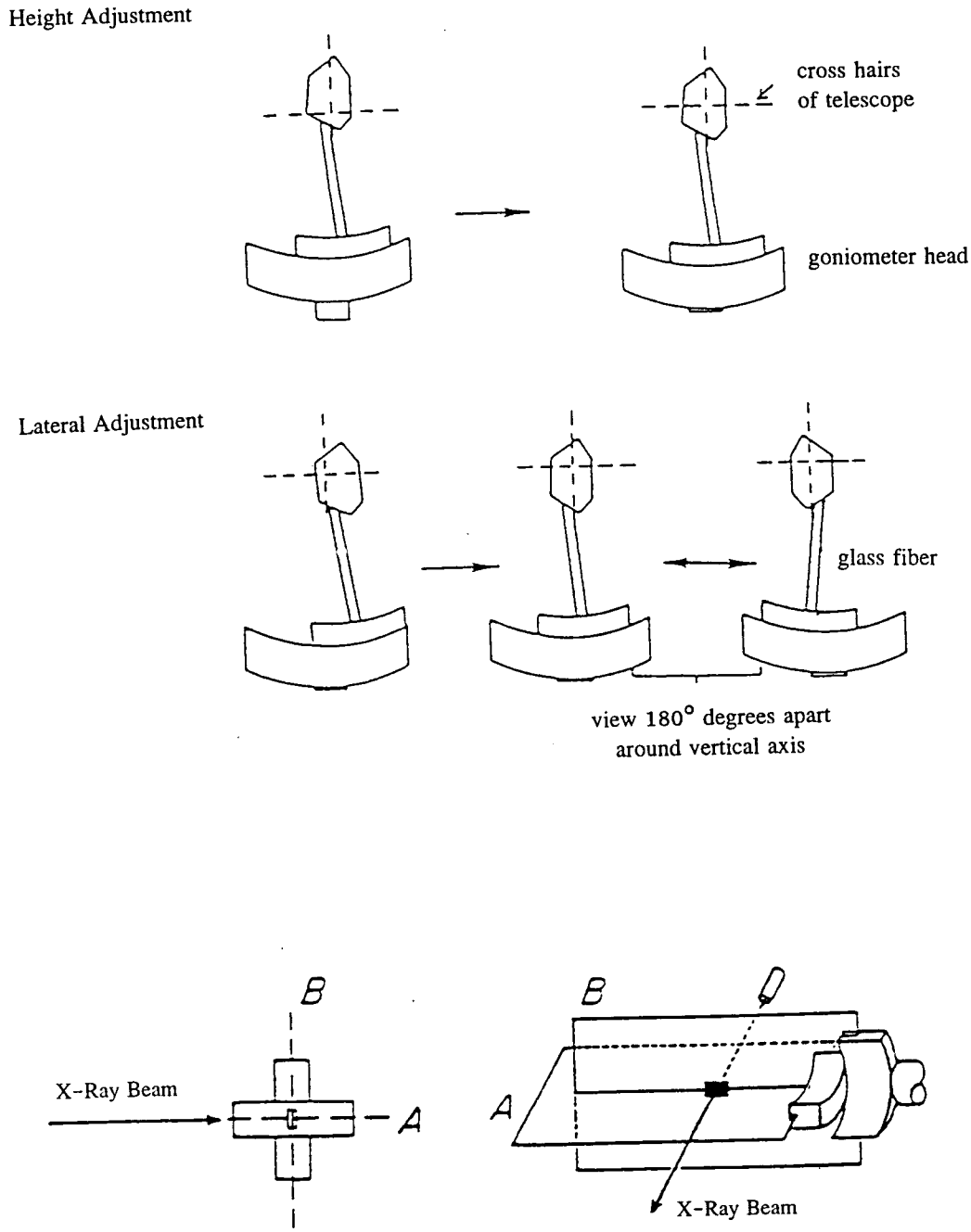
รูปที่ 7 การเม้าท์ผลึก

3.4.3 การปรับแนวผลึก (Optical Alignment)

นำผลึกที่เม้าท์เรียบร้อยแล้ว ไปติดกับหัวโกนิโอมิเตอร์ (Goniometer Head) ที่ปลาย A (รูปที่ 8) โดยใช้ดินน้ำมันยึดไว้ ปรับแนวผลึกให้อยู่ในแนวที่เหมาะสม โดยการปรับสกรู B และ C (รูปที่ 9) เมื่อปรับแนวผลึกด้วยหัวโกนิโอมิเตอร์เรียบร้อยแล้ว สังเกตได้ว่าการหมุนหัวโกนิโอมิเตอร์ จะทำให้ผลึกหมุนโดยไม่ส่ายไปมา จากนั้น นำผลึกไปถ่ายภาพเอกซเรย์โดยวิธีหมุนแบบกวัดแกว่ง และแบบไวน์เซนเบอร์ก ต่อไป



รูปที่ 8 หัวโกนิโอมิเตอร์



รูปที่ 9 การปรับผลึกให้อยู่ในแนวแกน

3.4.4 การถ่ายภาพเอกซเรย์

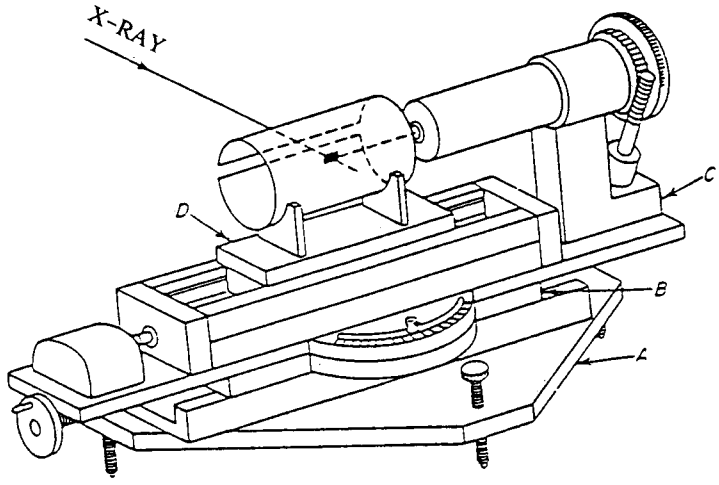
หลังจากเตรียมแผ่นฟิล์มเอกซเรย์ ขนาด 4.5 x 5.5 นิ้ว นำแผ่นฟิล์มใส่ในซองกระดาษสีดำ และนำไปใส่ในคาสเซทฟิล์ม (Casette Film) แล้วนำคาสเซทฟิล์มไปใส่เข้ากับกล้องไวน์เซนเบอร์ก (Weissenberg Camera)

จากนั้นทำการถ่ายภาพเอกซเรย์ โดยวิธีการหมุนแบบกวัดแกว่ง (Oscillation Method) โดยการให้ผลึกหมุนรอบแกนไปมาเป็นมุม 20 องศา ใช้เวลาในการถ่ายภาพ 1-2 ชม. จึงนำฟิล์มไปล้างด้วยน้ำยาสร้างภาพและน้ำยาหยุดภาพ ตามลำดับ

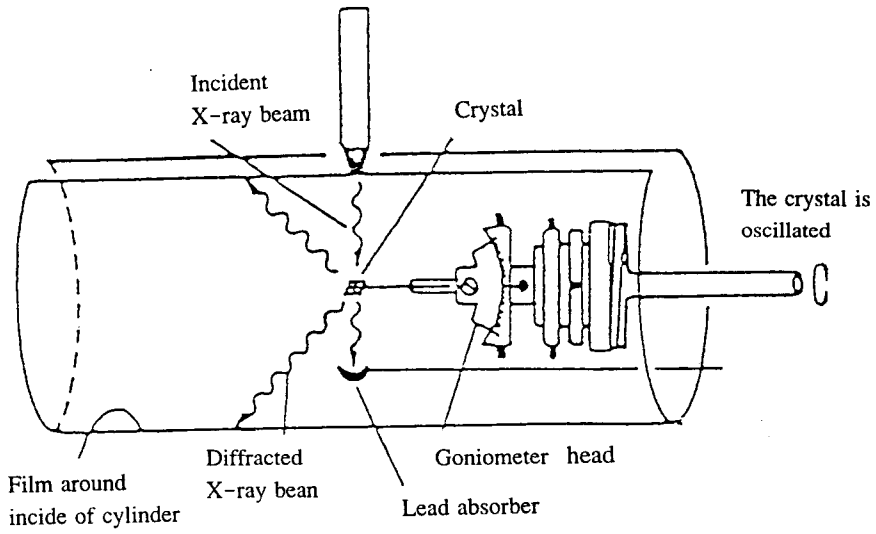
หลังจากถ่าพภาพเอกซเรย์ โดยวิธีการหมุนแบบกวัดแกว่ง เรียบร้อยแล้ว ทำการถ่าพภาพเอกซเรย์ โดยวิธีแบบไวน์เซนเบอร์กชั้นที่ศูนย์ (Zero Layer Weissenberg) และชั้นที่หนึ่ง (First Layer Weissenberg) ของผลึก โดยการให้ผลึกหมุนรอบแกนหมุนไปเป็นมุม 110 องศา และหมุนกลับมา 180 องศา (มุมของการหมุน เท่ากับ -70 องศา จากตำแหน่งศูนย์) ใช้เวลาในการถ่ายภาพ 24 ชม. และการถ่ายภาพวิธีนี้ กล้องไวน์เซนเบอร์กจะเคลื่อนที่ไปประมาณ 3.2 มม. พร้อมกับการหมุนไปด้วยเป็นมุมประมาณ 6.3 องศา จึงนำฟิล์มไปล้างด้วยน้ำยาสร้างภาพและน้ำยาหยุดภาพ ตามลำดับ

ภาพถ่ายเอกซเรย์ที่ได้จะนำไปหาข้อมูลเบื้องตัน (Primary Parameter) ของผลึก คือ ความยาวด้านทั้งสาม (a, b, c) มุมระหว่างด้านทั้งสาม (α, β, γ) ระบบผลึก และกลุ่มปริภูมิ (Space Group) อย่างคร่าว ๆ

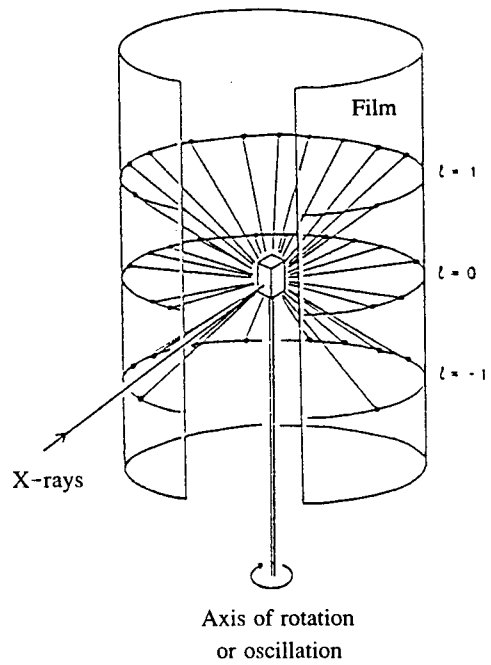
ส่วนประกอบของกล้องไวน์เซนเบอร์ก การถ่ายภาพเอกซเรย์หลังจากการจัดผลึกอยู่ในแนวแกน ลักษณะการกระจายของรังสีเอกซ์จากภาพถ่ายแบบ Oscillation และภาพถ่ายเอกซเรย์แบบ Oscillation แสดงดังรูปที่ 10-13



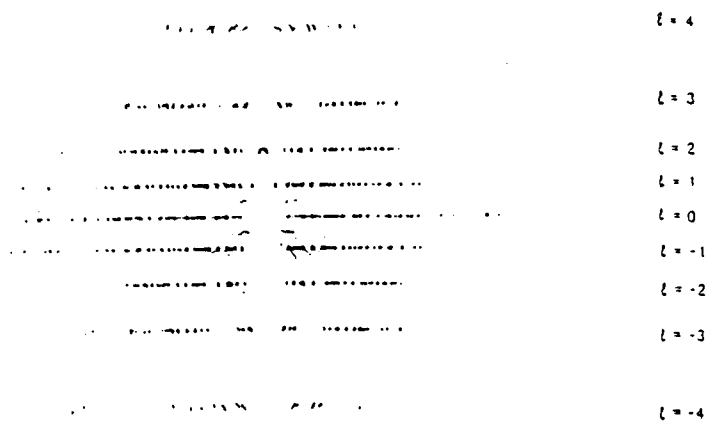
รูปที่ 10 ส่วนประกอบของกล้องไวน์เซนเบอร์ก



รูปที่ 11 การถ่ายภาพเอกซเรย์หลังจากการจัดผลึกอยู่ในแนวแกน



รูปที่ 12 ลักษณะการกระจายของรังสีเอกซ์จากภาพถ่ายแบบ Oscillation



รูปที่ 13 ภาพถ่ายเอกซเรย์แบบ Oscillation

3.5 การคำนวณหาโครงสร้างผลึกโดยโปรแกรมเอกซ์ทอล

ผลึกเดี่ยวและข้อมูลที่ได้จากการถ่ายภาพเอกซเรย์ จะถูกส่งไปเก็บบันทึกข้อมูลด้วยเครื่อง 4 Circle Single Diffractometer แบบ CAD4 ที่มหาวิทยาลัยออสเตรเลียตะวันตก ประเทศออสเตรเลีย โดยการบันทึกข้อมูลลงบนเทปแม่เหล็ก Morex V แล้วนำมาใส่ลงบนเครื่อง VAX 11/785 ภายใต้ระบบ UNIX ที่ศูนย์คอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ เพื่อคำนวณหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมเอกซ์ทอล หรือ ทำการเปลี่ยนข้อมูลจากระบบ UNIX เป็นระบบ PC แล้วคำนวณหาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรมเอกซ์ทอล PC บนเครื่อง ไมโครคอมพิวเตอร์ ต่อไป

ในการหาโครงสร้างด้วยโปรแกรมเอกซ์ทอล แบ่งออกเป็นขั้นตอนใหญ่ ๆ 5 ขั้นตอน คือ

1. Getting Start

ขั้นตอนนี้เป็นการสร้าง Binary Data File เพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการคำนวณหาโครงสร้างในขั้นตอนต่อ ๆ ไป โดยใช้โปรแกรมย่อย STARTX, DIFDAT และ ADDREF

2. Solving Structure

ขั้นตอนนี้เป็นการหาโครงสร้าง โดยวิธีตรง (Direct Method) หรือวิธีอะตอมหนัก (Heavy Atom Method) เพื่อให้ได้โครงสร้างอย่างคร่าว ๆ ของโมเลกุล

3. Refining Atom Parameter

ขั้นตอนนี้ใช้วิธี Full Matrix Least Square Method ในการคำนวณโดยการขัดเกลา (Refinement) พิกัดของอะตอม (Atomic Coordinates) และเทอร์มอลพารามิเตอร์ (Thermal Parameters) ต่าง ๆ พร้อมทั้งแสดงค่าแฟกเตอร์ความเชื่อถือ (R-factor) ในการขัดเกลาแต่ละรอบใช้โปรแกรมย่อย ADDATM, SFLSX (Xtal 2.4) หรือ CRYLSQ (Xtal 3.2) และ RSCAN

4. Checking Geometry

ขั้นตอนนี้เป็นการตรวจผลที่ได้ว่าถูกต้องหรือไม่ โดยพิจารณาจากค่า R-factor มีค่า 0.02-0.06 หรือ 2-6% และพิจารณาว่าอะตอมต่าง ๆ เกิดการต่อพันธะกันหรือไม่ โดยพิจารณา

มุมพันธะ และความยาวพันธะว่าเหมาะสมหรือไม่ โดยใช้โปรแกรมย่อย SFLSX (Xtal 2.4) หรือ CRYLSQ (Xtal 3.2), BONDLA, FOURR, PEKPIK และ BONDAT

5. Finishing Analysis

ขั้นตอนนี้เป็นการนำผลที่คำนวณได้มาวาดโครงสร้าง และจัดเตรียมข้อมูลสำหรับการตีพิมพ์ โดยใช้โปรแกรมย่อย LSQPL, ORTEP, PLOT, LISTFC และ ATABLE

การหาโครงสร้างในงานวิจัยนี้ พารามิเตอร์ของอะตอมต่างๆ (ไม่รวมอะตอมไฮโดรเจน) หาได้โดยการขัดเกลาด้วยวิธีแบบผลต่างกำลังสองน้อยที่สุด (Least Square Procedure) โดยใช้ Full Matrix Refinement สำหรับ Anisotropic Factors (U_{ij}) และเทอร์มอลพารามิเตอร์ของอะตอมจะอยู่ในรูป 1000 U_{ij} A^2 ฟังก์ชันที่ใช้หาค่าต่ำสุด (Minimized) ในการขัดเกลาแบบผลต่างกำลังสองน้อยที่สุดมีค่าดังนี้

$$\sum W = (|F_O| - |F_C|)^2$$

เมื่อ $|F_O|$ = Observed Structure Factors

และ $|F_C|$ = Calculated Structure Factors ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$F_C(hkl) = \sum f_j \cdot \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$
$$\cdot \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2}$$
$$+ 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

ความเชื่อถือของแต่ละข้อมูล (Reflection Weight), W เขียนได้ดังนี้

$$W = [\sigma^2 |F_O|^2 + 0.005 |F_C|^2]^{-1}$$

ข้อมูลที่นำมาพิจารณามีความเข้ม $I > 3\sigma(I)$

ค่าดัชนีความเชื่อถือหรือค่าเรซิดิว (Residuals) หลังการขัดเกลา คือ R และ R′ ถูกอ้างด้วยค่าแฟกเตอร์โครงสร้าง (Structure Factor), [F] ดังนี้

$$R = \Sigma(|F_O| - |F_C|)/\Sigma|F_O|$$

$$R' = (\Sigma W(|F_O| - |F_C|)^2 / \Sigma|F_O|^2)^{1/2}$$