หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

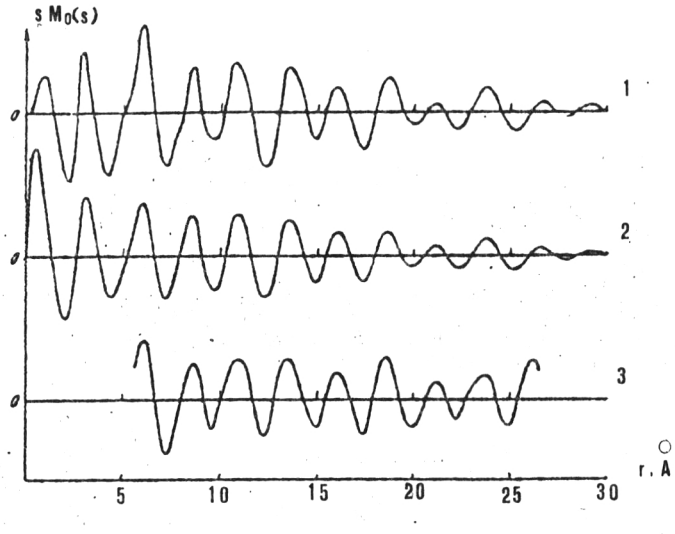
บทที่ 1

บทนำ

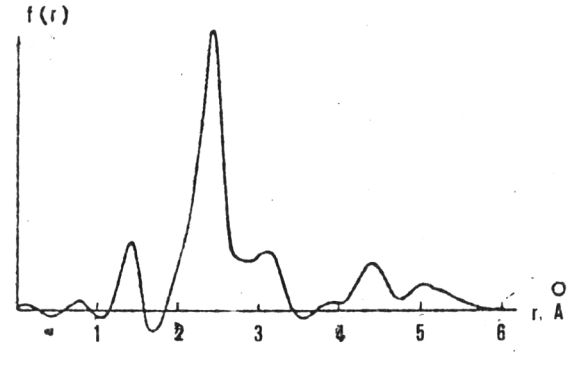
เนื่องด้วยสาร C_6H_5HgBr เคยได้มีการศึกษามาบ้างแล้วในแง่ของโครงสร้างโมเลกุล (molecular structure) แต่ในการศึกษาครั้งนี้จะทำการศึกษาในลักษณะของโครงสร้างผลึก (crystal structure) โดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะแบ่งการบรรยายออกเป็น 5 บท ในบทที่ 1 จะบรรยายถึงงานบางส่วนที่มีการศึกษามาแล้ว และการเตรียมผลึก C_6H_5HgBr บทที่ 2 เกี่ยวกับโครงสร้างของธาตุและสารประกอบบางประเภท ที่ใช้เป็นพื้นฐานในการพิจารณาโครงสร้างของผลึก C_6H_5HgBr บทที่ 3 เป็นโปรแกรม และขั้นตอนการคำนวณผลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ บทที่ 4 การทดลองและศึกษาโครงสร้าง C_6H_5HgBr และบทที่ 5 เป็นการสรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานที่ได้มีการศึกษามาแล้ว เกี่ยวกับสาร C_6H_5HgBr ได้แก่ การศึกษาสารนี้ในสถานะไอ (vapour phase) โดยการเลี้ยวเบนอิเลคตรอน (electron diffraction) (Vilkov and Anashkin, 1968) ผลการทดลองเพื่อหาความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่าง ๆ ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 (ก)



1.1 (ข)

รูป 1.1 ก. กราฟรูปที่ 1 คำนวณจากทฤษฎีโดยอาศัยความสัมพันธ์ตามสมการที่ 1.2

กราฟรูปที่ 2 คำนวณจากทฤษฎีโดยอาศัยความสัมพันธ์ตามสมการที่ 1.1

กราฟรูปที่ 3 ได้จากการเฉลี่ยผลการทดลอง

1.1 ข. แสดงถึงการกระจายตามแนวรัศมีของการทดลอง (radial distribution) ซึ่งได้จากฟูเรียร์ซายน์ทรานส์ฟอร์ม (Fourier sine transform) ของกราฟรูปที่ 3

กราฟรูปที่ 2 ได้จากการคำนวณโดยอาศัยความสัมพันธ์ตามสมการที่ 1.2 โดยสมมติให้วงแหวนคาร์บอน (phenyl ring) เป็นหกเหลี่ยมด้านเท่า และพันธะ C-Hg-Br จับเป็นเส้นตรง

$$sMo(s) = \sum_{i<j}^{n} n_{ij} Z_i Z_j \cos \delta_{ij} \; s \exp(-\ell_{ij} s^2/2) \frac{\sin sr_{ij}}{r_{ij}} \quad \ldots\ldots 1.1$$

โดยที่ $sMo(s)$ = ความเข้มของการกระเจิงของโมเลกุล (intensity of the molecular scattering)

Z = เลขอะตอมของธาตุ

$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, λ = ความยาวคลื่นของลำอิเลคตรอน

θ = มุมของการกระเจิง

ℓ_{ij} = อัพพนของการสั่นของอะตอม i, j (vibration amplitude for the atom pair ij)

δ_{ij} = การเลื่อนของเฟสของอะตอม i, j (phase shift for atom ij)

กราฟรูปที่ 1 ได้จากการคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์ตามสมการ 1.1 ซึ่งมีการใช้แบบประมาณ ควอไซคิเนเมติก (quasikinematic approximation)

$$sM_1(s) = \sum_{i<j}^{n} n_{ij} c_{ij}(s) \exp(-\ell_{ij}^2 \frac{s^2}{2}) \frac{\sin s(r_{ij} - \frac{\ell_{ij}^2}{r_{ij}})}{r_{ij}} \quad \ldots\ldots 1.2$$

โดยที่ $C_{ij}(s) = |f_i(s)||f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) . \sum_{k=1}^{m} (|f_k(s)|^2 + S_k(s))^2$

$|f_j(s)|$ = ขนาดของอำพนเชิงซ้อน (complex amplitude module) ของอะตอมตัวที่ j

$S_k(s)$ = ความเข้มของการกระเจิงแบบไม่หยืดหยุ่นของอะตอมตัวที่ k

$\eta_i(s)$ = เฟสของอำพนการกระเจิงของอะตอมตัวที่ i

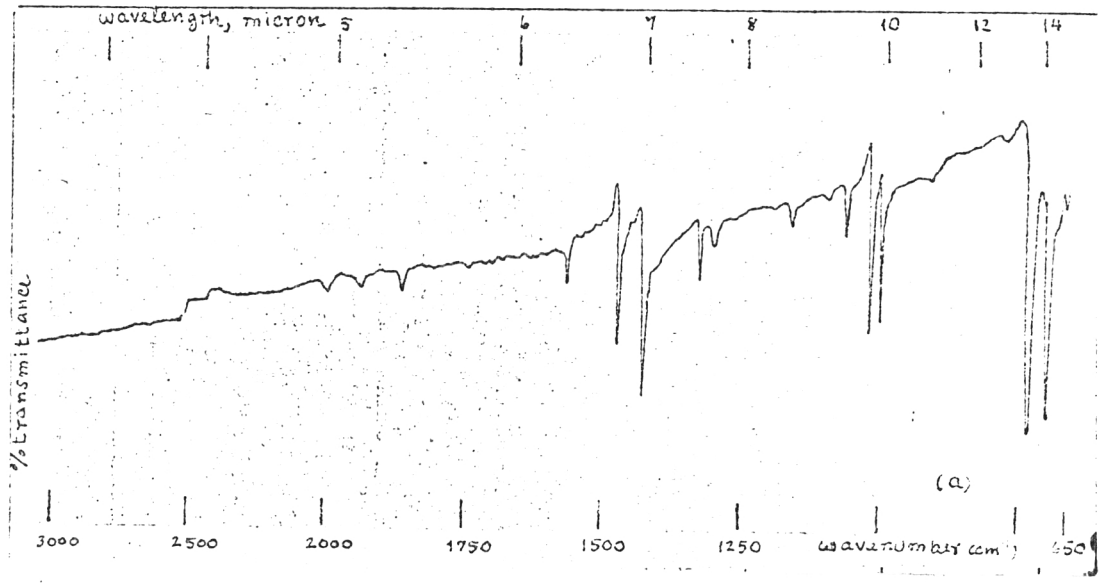
ค่าของ $|f_i(s)|$ และ $\eta_i(s)$ ได้จากการคำนวณของสแตรนด์และซีพ (Strand and Seip) โดยใช้วิธีของพีชเช่อร์ (Peacher, 1965)

ค่า ℓ ที่ใช้ในการคำนวณของสมการ 1.1 และ 1.2 ได้จากตารางที่ 1.1 ในการพิจารณาความยาวพันธะใช้การกระจายตามแนวรัศมี (radial distribution) รูป 1.1 (ข.) ซึ่งเป็นฟูเรียร์ซายน์ทรานส์ฟอร์ม (Fourier sine transform) ของกราฟที่ได้จากการทดลอง และใช้วิธีกำลังสองน้อยที่สุด ผลการคำนวณค่า r เป็นไปตามตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงผลการคำนวณความยาวพันธะของสาร C_6H_5HgBr ในสถานะไอ

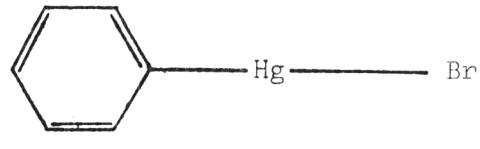
ความยาวพันธะระหว่างอะตอม (A°)	อำพนของการสั่นของอะตอม i, j
$r(Hg-Br) = 2.435 \pm 0.004$	$\ell(Hg-Br) = 0.065 \pm 0.005$
$r(Hg-C_1) = 2.068 \pm 0.02$	$\ell(Hg-C_1) = 0.049$
$r(C_1-C_2) = 1.42 \pm 0.01$	$\ell(C_1-C_2) = 0.045$
	$\ell(C_1 \ldots C_3) = 0.054$
	$\ell(C_1 \ldots C_4) = 0.060$

สำหรับการศึกษาจากสเปคตรายย่านรังสีใต้แดง (infrared spectra) ในช่วง 2000-700 cm^{-1} ตามรูปที่ 1.2 (Mukdeeprom, 1978) ซึ่งได้ผลใกล้เคียงกับของกรีน (Green, 1968)



รูปที่ 1.2 อินฟราเรด สเปคตราของสาร C_6H_5HgBr (Mukdeeprom, 1978)

จากการศึกษานี้พบว่าสาร C_6H_5HgBr มีหมู่สมมาตร (symmetry group) เป็น C_{2v} และพันธะ C-Hg-Br เป็นเส้นตรง ซึ่งกรีนได้เสนอด้วยว่าสารนี้ควรมีโครงสร้างโมเลกุลเป็น



ซึ่งเทียบกับแผนภาพแพทเทอร์สันที่ได้จากการทดลองนี้ตรงกัน

การสังเคราะห์ผลึก C_6H_5HgBr (Makarova and Nesmeyanov, 1967 ; Mukdeeprom, 1978) ใช้ $HgBr_2$ (Mercury (II) bromide) หนัก 18 กรัม 0.05 โมล (mole) ผสมกับ C_6H_5MgBr (Phenyl magnesium bromide) หนัก 7.2 กรัม 0.04 โมล ในอีเธอร์ (ether) 100 มล. เขย่าแรง ๆ แล้วทิ้งไว้ 4 ชั่วโมง จึงริน C_6H_5MgBr ออก ต้มส่วนที่เหลือกับ HBr 1 % 3 ครั้ง เพื่อไล่ $HgBr_2$ ส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก แล้วล้างส่วนที่เหลือด้วยน้ำร้อน , อีธานอล (ethanol) และอีเธอร์ หลังจากนี้ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110° C ซึ่งจะมีสารเหลืออยู่ 15.1 กรัม หรือ 56 เมื่อทำการตกผลึกจากไพริดีน (pyridine) จะได้ผลึก C_6H_5HgBr ซึ่งมีลักษณะเป็นเส็ดลีขาวมีจุดหลอมเหลวที่ 275° C