



รายงานการวิจัย

การปลูกผลึกเดี่ยวเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ไคเพนนิวกันิดีนีียม
ไฮโดรเจน เอลทาเทรต โมโนไฮเดรต และผลการกำหนดลักษณะ

**Crystal growth of nonlinear optical N,N'-Diphenylguanidinium
hydrogen -(+)-L-tartrate monohydrate single crystals and their
characterizations**

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การปลูกผลึกเดี่ยวเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ไคเพนนิวกันิดีนีียม
ไฮโดรเจน เอลทาเทรต โมโนไฮเดรต และผลการกำหนดลักษณะ

**Crystal growth of nonlinear optical N,N'-Diphenylguanidinium
hydrogen -(+)L-tartrate monohydrate single crystals and their
characterizations**

ผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ประพันธ์ แม่นยำ
สาขาวิชาฟิสิกส์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2556

บทคัดย่อ

ผลิตภัณฑ์ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดเพนนิวควินิเดนิยม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ปลุกขึ้นด้วยวิธีการปลูกผลึกจากสารละลาย โดยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปศึกษาสมบัติและลักษณะเฉพาะได้แก่ การศึกษาโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก โดยมีการเปลี่ยนแปลงของความถี่ของสนามไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง และจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผลึกที่ปลูกได้มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและมีค่าโพลาริเซชันประมาณ 6.5 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่สนามไฟฟ้า 0.5 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร



Abstract

Single crystals of a new ferroelectric material, N,N'-Diphenylguanidinium hydrogen -(+)-L-tartrate monohydrate (DPT), were grown from an aqueous solution using the slow evaporation solution technique (SEST). The grown DPT crystals were subjected to powder X-ray diffraction analysis and Fourier transform infrared spectral studies. Optical properties were studied using UV-vis. The dielectric constant and dielectric loss of the crystal were determined as a function of frequency at room temperature and the results are discussed. The result shows that a DPT single crystal has some ferroelectricity with a saturated polarization of approximately $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at a coercive field of about 0.5 kV/cm.



กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2554

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร.อุฤทธิ์ เจริญอินทร์ และดร.ศุภชัย ฤทธิ์เจริญวัตถุ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ทำหน้าที่ผู้ช่วยวิจัยจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้เสร็จสิ้นสมบูรณ์ ขอขอบคุณ ผศ.ดร. รัตติกร ยี่มนิรันธ ห้วนหน้าสถานวิจัย สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ช่วยในการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ ดร. ยุทธพงษ์ อินทร์กง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรเวศน์ นครราชสีมา ที่ช่วยในการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก

รศ.ดร. ประพันธ์ แม่นยำ



สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 วัตถุประสงค์	3
1.2 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.3 สถานที่ทำงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ผลึก	4
2.1.1 ระบบโครงสร้างผลึก.....	5
2.1.2 การระบุทิศทางและระนาบ	6
2.2 ทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic).....	8
2.3 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย	9
2.3.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย.....	9
2.3.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว (SR).....	10
2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก	11
2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	11
2.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR	13
2.4.3 การศึกษาการดูดกลืนของแสง UV	14
2.4.4 สมบัติไดอิเล็กทริก	15
2.4.5 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก	17
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20

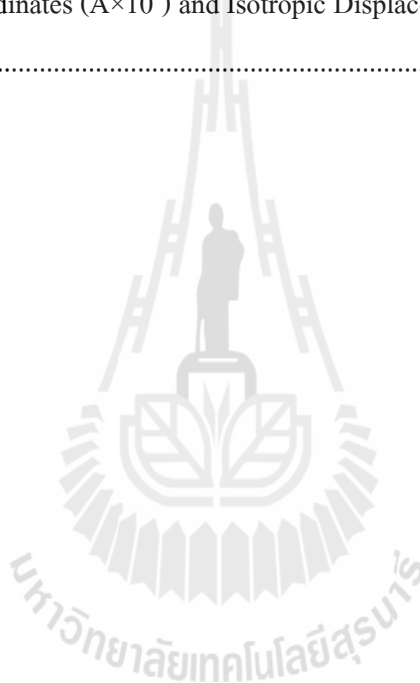
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	23
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี	23
3.2 แผนผังการดำเนินงานและขั้นตอนการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม.....	24
3.2.1 การปลูกผลึกแบบวิธีดั้งเดิม	24
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์	26
4.1 การกำหนดลักษณะเฉพาะ	26
4.2 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	27
4.2.1 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	27
4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR	33
4.2.3 การศึกษาสมบัติทางแสง	34
4.2.4 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก	34
4.2.5 การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	36
5.1 ปัญหา.....	36
5.2 ข้อเสนอแนะ	36
ภาคผนวก	39
ประวัตินักวิจัย.....	47

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 1 ปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ทั่วโลก	1
ภาพที่ 2 แผนภาพสเปซแลตทิซ	5
ภาพที่ 3 ระบบผลึก	5
ภาพที่ 4 ตัวอย่างทิศทางในผลึก	7
ภาพที่ 5 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น	8
ภาพที่ 6 ความสามารถในการละลายของสาร โดยทั่วไป	9
ภาพที่ 7 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว	10
ภาพที่ 8 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover	13
ภาพที่ 9 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system.....	14
ภาพที่ 10 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd.....	15
ภาพที่ 11 เครื่อง Agilent E4980A.....	16
ภาพที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	17
ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเครื่องมือวัด	19
ภาพที่ 14 ผลึกกรดทาร์ทริก ¹⁶	20
ภาพที่ 15 วงฮิสเตอร์รีซิสของสารผสมกับกรดทาร์ทริก.....	21
ภาพที่ 16 แผนผังการดำเนินงานการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม	24
ภาพที่ 17 แสดงการปลูกผลึก.....	25
ภาพที่ 18 ผลึกไคเพนนิวกันดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต.....	26
ภาพที่ 19 โครงสร้างผลึก DPT	29
ภาพที่ 20 โครงสร้างผลึก DPT ในหนึ่งยูนิตเซลล์.....	29
ภาพที่ 21 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึก DPT	32
ภาพที่ 22 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลึก DPT	33
ภาพที่ 23 การดูดกลืนแสงของสารละลายของผลึก DPT	34
ภาพที่ 24 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึก DPT.....	35
ภาพที่ 25 การสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก DPT	35
ภาพที่ 26 วงฮิสเตอร์รีซิสของผลึก DPT.....	36

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 1 Crystal data and structure refinement for DPT.....	21
ตารางที่ 2 Crystal data and structure refinement for DPT.....	27
ตารางที่ 3 Bond Lengths for DPT.	30
ตารางที่ 4 Bond Angles for DPT	30
ตารางที่ 5 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for DPT	31

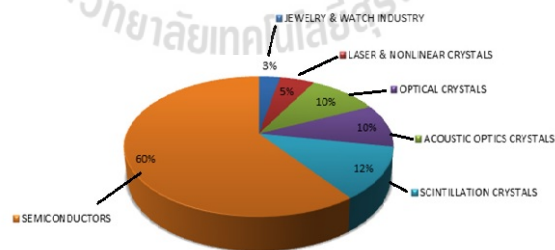


บทที่ 1

บทนำ

ในยุคของอิเล็กทรอนิกส์ เทคโนโลยีต่างๆ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและมีผลกระทบอย่างยิ่งต่อวิถีการดำรงชีวิตของมนุษย์ การพัฒนาเทคโนโลยีในหลายๆ ด้านขณะนี้ เป็นผลสืบเนื่องมาจากการพัฒนาและการค้นคว้าทางด้านการปลูกผลึก ผลึกกลายเป็นปัจจัยพื้นฐานของเทคโนโลยีสมัยใหม่ ถ้าไม่มีผลึกอาจกล่าวได้ว่าอุตสาหกรรมหลายๆ ด้านคงไม่เกิดขึ้น เช่นอุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ photonic และ fibre-optic ความก้าวหน้าในการปลูกผลึกและเทคโนโลยี epitaxy มีส่วนสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีในหลายๆ ด้าน อาทิ การผลิต photovoltaic cells ประสิทธิภาพสูง เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดพลังงานรูปต่างๆ และการพัฒนา light emitting diodes ที่มีอายุการใช้งานนานเพื่อการประหยัดพลังงานในการให้ความสว่างและใช้เป็นไฟจราจร¹

การปลูกผลึกต้องอาศัยผู้เชี่ยวชาญจากสาขาต่างๆ เป็นที่ทราบกันดีว่า เทคโนโลยีที่ใช้ปลูกผลึกเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงเกินขีดความสามารถของประเทศกำลังพัฒนาหรือด้อยพัฒนาที่จะพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านนี้ขึ้นมาเองได้ อย่างไรก็ตาม ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา ประเทศที่พัฒนาแล้วได้ทุ่มทุนอย่างมหาศาลในอุตสาหกรรมการปลูกผลึกในประเทศกำลังพัฒนา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแถบเอเชีย ทำให้เกิดการตื่นตัวในวิทยาการทางด้านนี้ในหมู่นักวิจัยชาวเอเชีย โดยผลึกที่ใช้ในอุตสาหกรรมในโลกขณะนี้ส่วนใหญ่ผลิตขึ้นในเอเชีย



ภาพที่ 1 ปริมาณการผลิตผลึกชนิดต่างๆ ทั่วโลก²

¹ P. Ramasamy, P. Santhanaraghavan, Crystal growth processes and methods, KUR publication (2001)

² H. J. Scheel. Journal of Crystal Growth 211 (2000) 1–12.

เทคโนโลยีการปลูกผลึกมี 3 ลักษณะ แบ่งตามสภาพการเกิด คือ ผลึกที่เกิดการหลอมละลาย (growth from melt) ผลึกที่เกิดจากสารระเหย (growth from vapor) และผลึกที่เกิดจากการตกผลึกของสารละลาย (solution growth) ซึ่งการปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้ง่ายและใช้งบประมาณที่ไม่สูง ใช้วัสดุและอุปกรณ์ต่างๆ ที่สามารถหาได้ภายในประเทศ กระบวนการปลูกผลึกจากสารละลายสามารถนำมาใช้ในการปลูกผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (nonlinear optic) และผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการนำมาใช้พัฒนาเทคโนโลยีวิทยาศาสตร์สมัยใหม่ การประยุกต์ใช้งานเกี่ยวกับโฟตอนสำหรับเก็บข้อมูลและการประมวลผลภาพ

ผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น มีสมบัติในการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของแสงที่มีความเข้มสูงเมื่อแสงผ่านวัสดุดังกล่าว ทำให้ความยาวคลื่นของแสงที่ผ่านเพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นสองเท่าได้ มีประโยชน์ในการเพิ่มขีดความสามารถในการทำงานของเลเซอร์ ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก มีสมบัติในการคงเหลือของไดโพลไฟฟ้า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าจึงมีประโยชน์ในการใช้เป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเก็บข้อมูลต่างๆ

ผลึกกรดทาร์ทาริก (Tartaric acid) เป็นผลึกเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น สามารถปลูกผลึกด้วยการปลูกผลึกจากสารละลาย โดยให้ตัวทำละลายระเหยไปอย่างช้าๆ³ อย่างไรก็ตาม การนำผลึกกรดทาร์ทาริก มาใช้งานยังมีข้อจำกัดหลายอย่างทั้งสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงไฟฟ้า จึงต้องมีการพัฒนาสมบัติของผลึกกรดทาร์ทาริกให้ดีขึ้น การพัฒนาสมบัติของผลึกทำได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์สารผสมชนิดใหม่ การเจือสารที่มีสมบัติที่ต้องการลงไป การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว⁴ งานวิจัยนี้สนใจวิธีการสังเคราะห์สารผสมชนิดใหม่ โดยนำกรดทาร์ทาริกไปสังเคราะห์กับสารชนิดอื่น โดยสมบัติต่างๆ ที่แสดงออกมาขึ้นอยู่กับสารที่ผสมเข้าไป จากงานวิจัยของ Zhihua Sun และคณะ⁵ ที่ศึกษาผลของการปลูกผลึกกรดทาร์ทาริก โดยสังเคราะห์กับสาร อิมิดาโซเลียม (imidazolium) ในอัตราส่วน 1 : 2 โมล โดยพบว่าสารสังเคราะห์ดังกล่าว สามารถแสดงสมบัติทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น และเฟอร์โรอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่ศึกษาสมบัติของผลึกกรดทาร์ทาริก โดยเลือกสารผสมเพื่อสังเคราะห์สารใหม่คือ ไดเฟนนิควาไดนีน (Diphenylguadinine) เป็นสารผสม และทำการปลูกผลึกของสารผสมดังกล่าว โดยการปลูกจากสารละลาย และนำผลึกที่ได้จากการทดลองมาศึกษาสมบัติต่างๆ

³ C. Justin Raj, et al. Crystal Research Technology, 43 (2008) 245–247.

⁴ Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 362 (2013) 220–226.

⁵ Zhihua Sun, et al. Phase Transitions, 51 (2012) 3871-3876.

1.1 วัตถุประสงค์

- 1.1.1 เพื่อศึกษาการปลูกผลึกเดี่ยวโพลีเมอร์ชนิดนิวม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต
- 1.1.2 เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกที่ปลูกได้

1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.2.1 ใช้สารโพลีเมอร์ชนิดนิวม และกรดทาร์ทาริก เป็นสารหลักในการปลูกผลึกจากสารละลาย ด้วยวิธีแบบดั้งเดิม
- 1.2.2 ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของผลึกจะศึกษาโดยวิธีการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)
- 1.2.3 หมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของผลึกจะกำหนดโดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
- 1.2.4 สมบัติทางแสงของผลึกจะกำหนดโดยใช้เทคนิค UV-vis
- 1.2.5 สมบัติไดอิเล็กทริกผลึกจะศึกษาโดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)
- 1.2.6 การวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) กระทำโดยใช้ Sawyer-Tower circuit

1.3 สถานที่ทำงานวิจัย

- 1.3.1 สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 1.3.2 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 ได้องค์ความรู้ในการปลูกผลึกโพลีเมอร์ชนิดนิวม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต และทราบสมบัติและลักษณะเฉพาะของผลึกดังกล่าว

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดทั่วไปเกี่ยวกับผลึก วิธีการปลูกผลึก โดยเน้นการปลูกผลึกจากสารละลาย ลักษณะสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก รวมไปถึงรายละเอียดเกี่ยวกับเทคนิคการตรวจสอบสมบัติของผลึก และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งมีรายละเอียดและหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

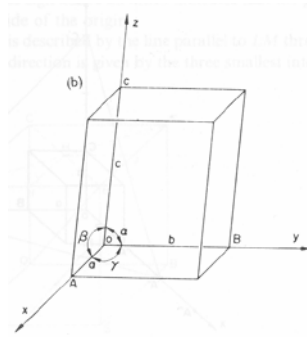
2.1 ผลึก

โดยธรรมชาติสารอนินทรีย์ที่เป็นของแข็งทุกชนิดอาจจำแนกออกเป็นวัสดุที่เป็นผลึก (crystalline material) หรือเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous material) โดยที่ผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือไอออนต่อเนื่องกันอย่างเป็นระเบียบ ส่วนวัสดุอสัณฐานจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไม่เป็นระเบียบ เช่น แก้ว พลาสติก

ผลึกประกอบด้วยองค์ประกอบสองส่วนคือ แลตทิซ (lattice) และ เบซิส (basis) โดยที่แลตทิซคือ กลุ่มของจุดที่แต่ละจุดมีลักษณะแวดล้อมเหมือนกันในทุกทิศทาง และเบซิสคือ อะตอมหรือไอออนที่อยู่ตามจุดแลตทิซ เช่น โลหะบริสุทธิ์จะมีเบซิสที่ประกอบไปด้วยอะตอม 1 อะตอมหรือเพียงไม่กี่อะตอม แต่ถ้าเป็นโลหะผสมอาจมีเบซิสที่ประกอบด้วยหลายอะตอมและอาจมีโครงสร้างของผลึกที่ซับซ้อนขึ้น

เราอาจจินตนาการผลึกประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการทั้งขนาด รูปร่าง และทิศทาง และสามารถใช้นี้เป็นตัวแทนสำหรับการศึกษาต่างๆ ที่เกี่ยวกับผลึก เรียกหน่วยเล็กๆ นี้ว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) หน่วยเซลล์อาจมีได้หลายขนาด แต่โดยทั่วไปจะเลือกหน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดเรียกว่า หน่วยเซลล์แรกเริ่ม (primitive cell)

ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์อธิบายได้ด้วยเวกเตอร์ 3 เวกเตอร์ ได้แก่ \mathbf{a} , \mathbf{b} และ \mathbf{c} ที่ลากจากจุดกำเนิด $\mathbf{0}$ มุมใดมุมหนึ่งของหน่วยเซลล์ และมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้ง 3 ได้แก่ γ , α และ β เรียกขนาดของเวกเตอร์และมุมเหล่านี้ว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) หรือบางครั้งเรียกว่า ค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constants) ดังแสดงในภาพที่ 2

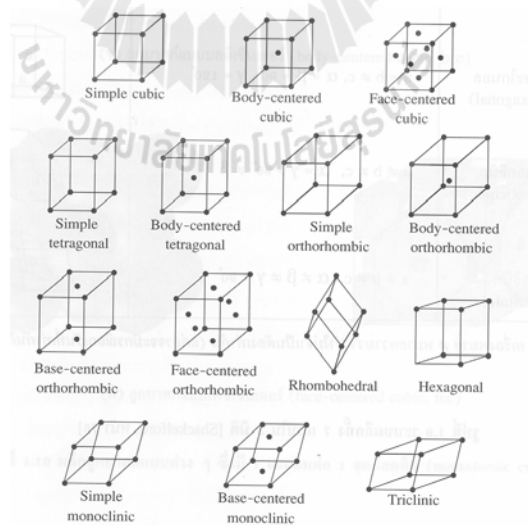


ภาพที่ 2 แผนภาพสเปซแลตทิซ⁶

2.1.1 ระบบโครงสร้างผลึก

ในกรณี 3 มิติ แลตทิซจะทำให้เกิดระบบผลึก 7 ระบบที่แตกต่างกัน และในแต่ละระบบอาจมีการจัดเรียงแลตทิซที่แตกต่างกันได้อีกทำให้ได้แลตทิซที่แตกต่างกันทั้งหมด 14 แบบ เรียกว่า บราวน์แลตทิซ (Bravais lattice) ดังแสดงในภาพที่ 3 การอธิบายแลตทิซเหล่านี้มักจะใช้สัญลักษณ์ได้แก่ P (หรือ R), I, F และ C เพื่อบอกความแตกต่างระหว่างแลตทิซแบบแรกเริ่ม (primitive), แบบบอดีเซ็นเตอร์ (body-centered), แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face-centered) และแบบเบสเซ็นเตอร์ (base-centered) ตามลำดับ เช่น เซลล์แบบแรกเริ่ม จะมีจุดแลตทิซเฉพาะที่ตำแหน่งมุมของหน่วยเซลล์และในแต่ละเซลล์จะมีเพียง 1 แลตทิซเท่านั้น ส่วนแลตทิซที่ยู่ยากซับซ้อนขึ้นก็จะมีจำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้น

at



ภาพที่ 3 ระบบผลึก⁶

⁶ Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition

2.1.2 การระบุทิศทางและระนาบ

ตำแหน่งของแลตทิส

ตำแหน่งของแลตทิสในหน่วยเซลล์อาจกำหนดโดยใช้พิกัดหรือโคออร์ดิเนตส์ โดยทั่วไปจะเขียนเป็น x, y, z เช่น จุด $1, 1, 1$ เป็นตำแหน่งอยู่ที่พิกัด $x = 1, y = 1$ และ $z = 1$

ทิศทางของแลตทิส

การรู้ทิศทางของแลตทิสนั้นมีความสำคัญอย่างยิ่งในการศึกษาเกี่ยวกับผลึก เนื่องจากทิศทางเหล่านี้ อาจมีความสัมพันธ์กับแกน (axis) ของผลึกที่ใช้ในการทดลองจริง เช่น แกนของการกด (axis of compression) ในวัตถุจริง เป็นต้น

ทิศของผลึกที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์จะเขียนเป็น $[uvw]$ โดยทิศของผลึกจะเป็นแนวของแกน ผ่านจุดเริ่มต้นที่จุด $0, 0, 0$ ไปตัดกับแกนของผลึก โดยตัดกับแกนของหน่วยเซลล์ a, b และ c ที่ u, v และ w ซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นจำนวนเต็ม จะได้ $[uvw]$ เป็นดัชนีบอกทิศของแนวแกนนั้น โดยจะเขียนในวงเล็บ กำมัพูเสมอ

ไม่ว่าค่าของ u, v และ w จะเป็นจำนวนเต็มหรือเศษส่วนก็ตาม จะถูกเปลี่ยนให้เป็นค่าจำนวนเต็มที่น้อยที่สุด เช่น $[333]$ จะเปลี่ยนเป็น $[111]$ โดยการนำ 3 ไปหารทุกตัว หรือ $[1 \frac{1}{2} 1]$ จะเปลี่ยนเป็น $[212]$ โดยการนำ 2 ไปคูณ

ถ้าทิศเป็นลบ จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (bar) ไว้บนตัวเลข เช่น $[\bar{1}\bar{1}3]$ แสดงว่าเส้นตัดแนวแกน b มีค่าเป็นลบ เราเรียก $[uvw]$ ว่า ดัชนี มิลเลอร์ (Miller indices) และเป็นดัชนีของทุกๆ เส้นที่ขนานกับแนวแกนดังกล่าวด้วย

ดัชนีของทิศที่มีเลขคล้ายกัน เช่น $[111], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}11], [\bar{1}\bar{1}1]$ และ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ จะเรียกว่าเป็นตระกูลของทิศ (family of directions) ซึ่งในกรณีตัวอย่างนี้มีทั้งหมด 6 ทิศ จะเขียนทิศที่เป็นตัวแทนของทั้งหกทิศโดยใช้ $\langle 111 \rangle$ ในกรณีทั่วไปก็จะใช้สัญลักษณ์เป็น $\langle uvw \rangle$ ภาพที่ 4 แสดงตัวอย่างทิศทางต่างๆ ในผลึก

ระนาบของแลตทิส

การรู้ระนาบของผลึกเป็นสิ่งจำเป็นมากในการศึกษาเกี่ยวกับผลึก เพราะในแต่ละระนาบประกอบไปด้วยอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล ที่เรียงกันอยู่บนระนาบนั้น แต่ละระนาบก็จะมีขนาดแตกต่างกัน เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอมที่อยู่ติดกันในระนาบที่ต่างกันอาจมีค่าต่างๆ กันไป เราอาจพิจารณาระนาบของผลึกโดยการนึกถึงด้านต่างๆ ของหน่วยเซลล์ ที่อาจจะเอียงทำมุมต่างๆ กับแกนของหน่วยเซลล์ และ

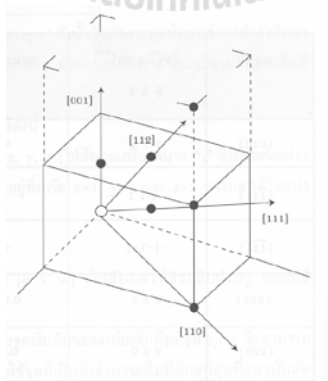
สามารถใช้ดัชนีมิลเลอร์เป็นตัวบอกระนาบได้เช่นเดียวกับการบอกทิศ โดยระนาบเหล่านี้จะถูกกำหนดโดยส่วนกลับของจุดตัดที่ระนาบนั้นไปตัดกับแกนของผลึก

สัญลักษณ์ที่ใช้แทนระนาบใดๆ คือ (hkl) ระนาบของผลึกจะเขียนไว้ในวงเล็บเสมอ โดยที่ระนาบ (hkl) จะตัดกับแกนของผลึกที่ตำแหน่ง $1/h$, $1/k$ และ $1/l$ ตามลำดับ เช่น ถ้าจุดตัดของระนาบเป็น $1/2$, $3/4$ และ 1 ตามลำดับ จะได้ส่วนกลับของจุดตัดเป็น 2 , $4/3$ และ 1 เมื่อทำให้เป็นดัชนีมิลเลอร์จะได้จำนวนเต็ม น้อยที่สุดคือ (643) ถ้าขนาดความยาวของแลตทิซพารามิเตอร์ในแต่ละแกนเป็น a , b และ c จะได้จุดตัดแกน a , b และ c คือ a/h , b/k และ c/l ตามลำดับ

ในกรณีที่ระนาบขนานกับแกนของผลึก ทำให้จุดตัดอยู่ที่ระยะอนันต์ ซึ่งจะสอดคล้องกับดัชนีมิลเลอร์ที่เป็นศูนย์ เช่น ระนาบ (110) จะตัดแกนทั้งสามของผลึกที่จุด $1/1$, $1/1$ และ $1/0$ หรือที่ 1 , 1 และ ∞ นั่นเอง

ถ้าจุดตัดแกนของผลึกมีค่าเป็นลบ จะใส่เครื่องหมาย “-” หรือ บาร์ (bar) ไว้บนตัวเลขนั้น เช่น $(1\bar{1}3)$ คล้ายกับดัชนีที่ใช้บอกทิศ และในทำนองเดียวกัน ดัชนีของระนาบที่มีเลขคล้ายกัน เช่น (111), $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$ และ $(1\bar{1}\bar{1})$ จะเรียกว่าเป็นตระกูลของระนาบ (family of planes) ซึ่งในกรณีนี้มีทั้งหมด 6 ระนาบ และเขียนระนาบที่เป็นตัวแทนตระกูลของระนาบทั้งหมดด้วย $\{111\}$ และในกรณีทั่วไปก็จะใช้สัญลักษณ์เป็น $\{hkl\}$

สำหรับผลึกที่มีโครงสร้างในระบบลูกบาศก์ ระนาบ (hkl) ใดๆ จะตั้งฉากกับทิศที่มีเลขดัชนีมิลเลอร์เดียวกันเสมอคือ [hkl] เช่น เราสามารถพิสูจน์ได้ว่าระนาบ (111) ตั้งฉากกับทิศ [111] แต่เงื่อนไขนี้อาจไม่จริงสำหรับระบบผลึกอื่นๆ ภาพที่ 4 แสดงตัวอย่างระนาบที่สำคัญในระบบลูกบาศก์

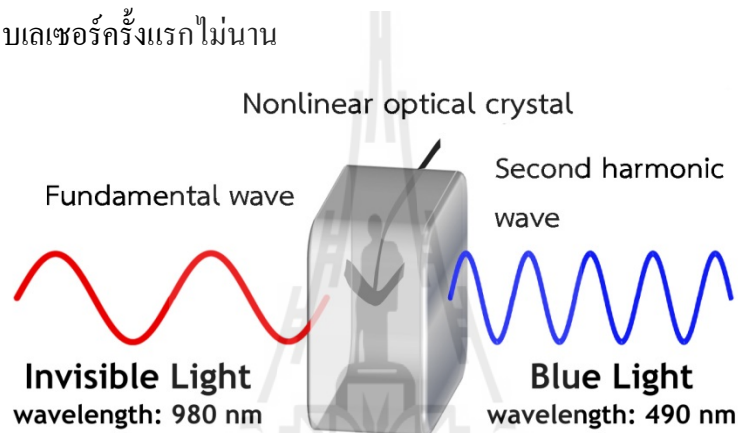


ภาพที่ 4 ตัวอย่างทิศทางในผลึก⁷

⁷ Charles Kittel, Introduction to solid state physics, eighth edition.

2.2 ทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Nonlinear optic)

ทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นเป็นสาขาหนึ่งของการศึกษาเกี่ยวกับแสงที่อธิบายถึงพฤติกรรมของแสงเมื่อเดินทางผ่านตัวกลางแบบไม่เชิงเส้น ทำให้โดเมนไดโพลของประจุภายในตัวกลางเกิดการเปลี่ยนแปลงและทำให้ค่าโพลาไรเซชันเกิดการเปลี่ยนแปลงต่อสนามไฟฟ้าของแสงที่ผ่านเข้าไปจากภายนอกแบบไม่เชิงเส้น ซึ่งทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นนี้โดยปกติจะเกิดขึ้นได้เฉพาะกับแสงที่มีความเข้มสูง (ค่าของสนามไฟฟ้าเทียบกับสนามไฟฟ้าระหว่างอะตอม โดยปกติ 108 V/m) เช่น แสงเลเซอร์ เป็นต้น ทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Franken และคณะ ที่มหาวิทยาลัยมิชิแกน ในปี 1961 หลังจากค้นพบเลเซอร์ครั้งแรกไม่นาน



ภาพที่ 5 การเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น⁸

ภาพที่ 5 แสดงลักษณะการเกิดฮาร์โมนิกที่สองของวัสดุเชิงทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นเมื่อแสงที่มีความเข้มสูงอย่างแสงเลเซอร์เมื่อเดินทางผ่านตัวกลางที่เป็นวัสดุเชิงทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Second harmonic generation (SHG) หรือเกิดฮาร์โมนิกที่สอง ทำให้ความยาวคลื่นของแสงมีค่าลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของค่าความยาวคลื่นเดิม จากภาพจะเห็นว่าเมื่อแสงความยาวคลื่น 980 นาโนเมตรเดินทางผ่านวัสดุเชิงทศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้นความยาวคลื่นจะลดลงเหลือ 490 นาโนเมตร ซึ่งมีประโยชน์ต่อการพัฒนาศักยภาพของแสงเลเซอร์ทำให้สามารถทำงานได้หลายความถี่

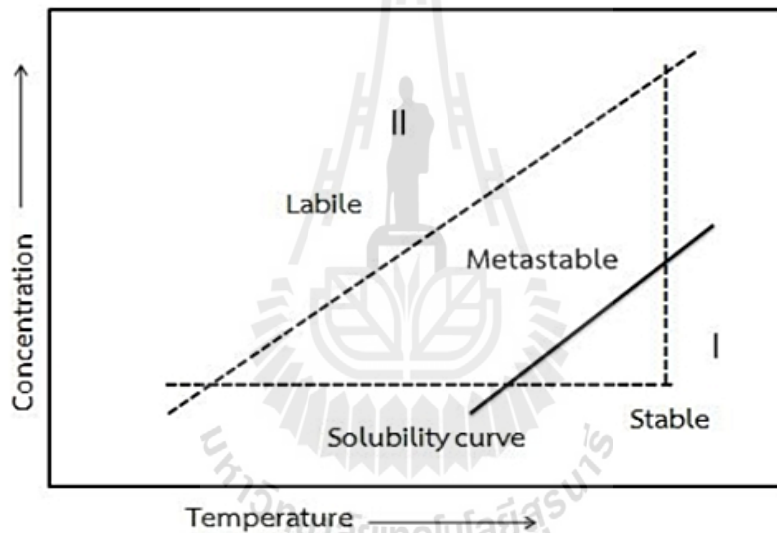
⁸ <http://sustainable-nano.com/2013/05/14/laser-science-light-can-do-way-more-than-just-bend/>

2.3 เทคนิคการปลูกผลึกจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายมีหลายวิธี ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้วิธีการปลูกผลึกจากสารละลายแบบดั้งเดิม

2.3.1 การปลูกผลึกแบบดั้งเดิมจากสารละลาย

การปลูกผลึกจากสารละลายเป็นการนำสารที่ต้องการทำให้เกิดผลึก ไปละลายในตัวทำละลาย จนกระทั่งได้สารละลายอิ่มตัว แล้วปล่อยให้ตัวทำละลายเกิดการระเหยอย่างช้าๆ จากนั้นสารละลายจะเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด โดยสารจะแยกตัวออกมาจากสารละลายในรูปของแข็ง กระบวนการนี้เรียกว่า การตกผลึก (crystallization) และสารละลายอื่นๆ ที่เหลืออยู่ในสารละลาย เรียกว่า mother liquor



ภาพที่ 6 ความสามารถในการละลายของสารโดยทั่วไป⁹

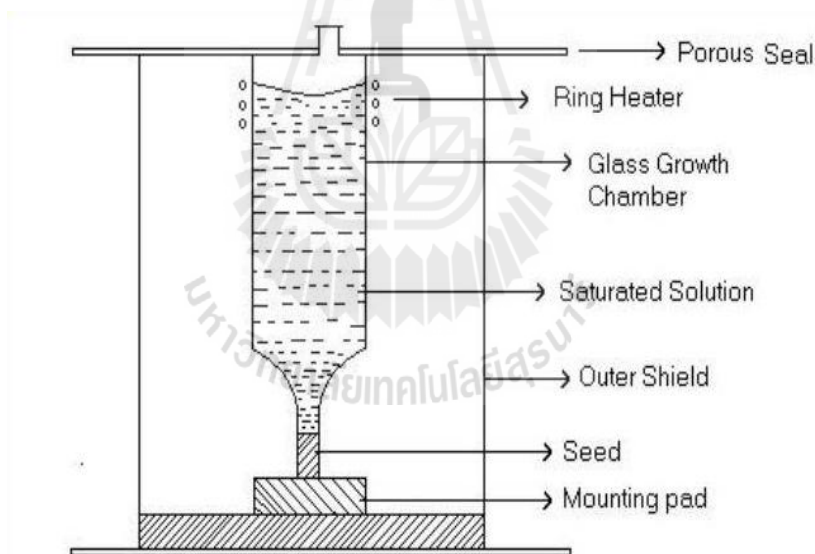
การปลูกผลึกจากสารละลายสามารถทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารละลายให้อยู่ในบริเวณที่เรียกว่า บริเวณ metastable zone จากภาพที่ 6 จะเห็นว่า กราฟความเข้มข้นของสารละลายถูกแบ่งออกเป็นสองบริเวณด้วยเส้น solubility curve ผลึกจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในพื้นที่บริเวณที่ต่ำกว่าเส้น solubility curve เพราะสารละลายในบริเวณนี้ยังไม่เกิดการอิ่มตัว สำหรับจุดที่อยู่บนเส้น solubility curve เป็นเส้นที่สารละลายอิ่มตัว การเกิดผลึกและการละลายของสารที่สมดุลกัน ผลึกจึง

⁹ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467–473.

ไม่โตขึ้นหรือขยายขนาดได้ ส่วนบริเวณที่อยู่เหนือเส้น solubility curve จะเป็นบริเวณที่สารละลายเกิดความอิ่มตัวยิ่งยวด ผลึกจึงสามารถโตหรือขยายขนาดได้ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองบริเวณคือ labile zone เป็นบริเวณที่ผลึกเกิดขึ้นโดยที่เราไม่สามารถควบคุมลักษณะของการเกิดได้ และบริเวณ metastable zone ซึ่งเป็นบริเวณที่ผลึกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อถูกระตุ้นจากภายนอก ซึ่งปกตินิยมใช้ seed หรือเม็ดผลึกขนาดเล็กมาเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกต่อเนื่องจากผลึกดังกล่าว ดังนั้น จึงสามารถควบคุมการเกิดผลึกในบริเวณนี้ได้โดยการควบคุมอุณหภูมิกับความเข้มข้นที่เหมาะสม

2.3.2 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว (SR)

จากการศึกษาของ Sankaranarayanan และ Ramasamy¹⁰ พบว่าสามารถเลือกกระนาบและทิศทางการเกิดของผลึกได้ โดยการบังคับทิศทางการเจริญเติบโตของผลึก วิธีการนี้เรียกว่า การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว หรือ Sankaranarayanan- Ramasamy method (SR method) ภาพที่ 7 แสดงการปลูกผลึกด้วยวิธีดังกล่าว



ภาพที่ 7 การปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว¹⁰

¹⁰ K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, Journal of Crystal growth, 208 (2005) 467–473.

จากภาพที่ 7 จะเห็นว่าในการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้เราสามารถเลือกขนาดของ seed มาเป็นตัวเหนี่ยวนำการเจริญเติบโตของผลึก ทำให้ผลึกขยายขนาดในระนาบหรือทิศทางที่ต้องการได้ โดยนำ seed ไปวางไว้ด้านล่างของหลอดทดลอง จากนั้นใช้วิธีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้เกิดสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดในบริเวณผิวสัมผัสกับ seed โดยใช้ขวดความวอร์นควบคุมอุณหภูมิให้บริเวณด้านบนมีอุณหภูมิสูง ในขณะที่บริเวณด้านล่าง (เหนือ seed) มีอุณหภูมิต่ำ ผลึกจะค่อยๆ เกิดตามระนาบหรือทิศทางของ seed ซึ่งการปลูกผลึกจากสารละลายด้วยเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียวได้รับความนิยมนำไปใช้เพราะสามารถนำไปใช้ปลูกผลึกเชิงทัศนศาสตร์ที่ไม่เป็นเชิงเส้น หรือผลึกของสารอื่นๆ ทำให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพสูงแต่ใช้ต้นทุนต่ำ ในปัจจุบันเทคนิคการปลูกผลึกแบบทิศทางเดียว ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อปลูกผลึกเดี่ยวของสารชนิดต่างๆ ผลึกที่ปลูกด้วยวิธีนี้มีคุณภาพที่ดีขึ้น ทั้งสมบัติทางแสงและสมบัติทางกายภาพ^{11 12}

2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของผลึก

2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกเพื่อการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ โดยสามารถใช้วิเคราะห์หาลักษณะของสารประกอบภายในโครงสร้างผลึก ได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่เกิดขึ้น เป็นไปตามกฎของแบรกก์

ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ใน โครงสร้างผลึกเกิดขึ้นลักษณะเดียวกับการสะท้อนของแสงบนกระจกเงาราบ เพราะอะตอมในผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีขนาดของอะตอมที่เหมือนกัน ห่างกันด้วยระยะทางที่เท่ากัน ทำให้เกิดระนาบการสะท้อนขึ้นในโครงสร้างผลึก โดยปกติรังสีเอกซ์ได้จากการให้กระแสไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด แล้วทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาและถูกเร่งจากความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนด เพื่อให้อิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนด ส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

¹¹ Urit Charoen-in, P. Ramasamy, P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 318 (2011) 745–750.

¹² Urit Charoen-in, P. Ramasamy P. Manyum, Journal of Crystal Growth, 312 (2011) 3269–3275.

เมื่อนำรังสีเอกซ์มาฉายลงบนผลึกที่ต้องการศึกษา ลำรังสีเอกซ์ส่วนใหญ่ผ่านผลึกไปได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่บางส่วนสะท้อนและกระจายออกไปในหลายทิศทาง มุมของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาดรูปร่างและสมมาตรของหน่วยเซลล์โดยศึกษาจากการเกิดลวดลายการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆ จะแทรกสอดแบบเสริมกัน เมื่อระยะทางแต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนระนาบ มีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ดังความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.1

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของอะตอมภายในผลึกและหมุนผลึกทำมุมต่างๆ กับแสงที่ตกกระทบ จะทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะเฉพาะ โดยการหมุนผลึกจะทำให้ได้ข้อมูลจากการเลี้ยวเบนที่มุมต่างๆ ซึ่งการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างจะหมุนผลึกเป็นมุม θ ขณะที่อุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์จะหมุนเป็นมุม 2θ ตามหลักการเลี้ยวเบนของแบรกก์

ในทางปฏิบัติ นิยมเตรียมสารตัวอย่างจากผงของผลึกเดี่ยว ทำให้ชิ้นสารตัวอย่างประกอบขึ้นจากผลึกเล็กๆ จำนวนมาก และจัดเรียงตัวอย่างสุ่ม ทำให้แต่ละระนาบ hkl มีตำแหน่งแตกต่างกัน ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ถูกแสดงเป็นเส้นสเปกตรัมความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมากับมุมที่ทำการวัด เมื่อได้ค่า θ จะทำให้สามารถคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ได้ตามสมการของแบรกก์และสามารถบอกโครงสร้างผลึกจากระนาบที่เกิดขึ้น โดยนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS (joint committee on powder diffraction standard) หรือเทียบกับสเปกตรัมจากงานวิจัยต่างๆ ตัวอย่างเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึกเช่น Bruker's X-ray diffraction D8-discover แสดงดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 เครื่อง Bruker's X-ray diffraction D8-discover

2.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR

เทคนิค FT-IR เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พันธะของโมเลกุลต่างๆ โดยพันธะเหล่านี้ สามารถแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของผลึก เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เป็นวิธีการวิเคราะห์ด้วยแสงเทคนิคหนึ่ง โดยอาศัยปฏิสัมพันธ์ระหว่างแสงกับพันธะในโมเลกุลของผลึก เทคนิคนี้จะใช้แสงในย่านความถี่อินฟราเรด ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.78-1000 nm แบ่งเป็น 3 ช่วง คือ อินฟราเรดย่านใกล้ อินฟราเรดย่านกลาง และ อินฟราเรดย่านไกล โดยช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} เป็นช่วงที่แสดงถึงพันธะของโมเลกุล ได้แก่ C=O O-H C-O N-H เป็นต้น

ในช่วงเลขคลื่น 1500 – 400 cm^{-1} เป็นช่วง fingerprint region มีลักษณะการแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยปกติสเปกตรัมในช่วงนี้จะซับซ้อน ดังนั้น การวิเคราะห์สเปกตรัมจึงอ้างอิงจากเอกสารวิจัยหรือไฟล์อ้างอิงมาตรฐาน จากนั้น เปรียบเทียบยอดการดูดกลืนของสเปกตรัมที่จากการวัด เพื่อวิเคราะห์พันธะของหมู่ฟังก์ชัน¹³ งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system ดังภาพที่ 9

¹³ แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ หลักการและเทคนิควิเคราะห์เครื่องมือ กรุงเทพฯ 2554



ภาพที่ 9 เครื่อง PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system

2.4.3 การศึกษาการดูดกลืนของแสง UV

เครื่องมือวัดการดูดกลืนแสงเป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สาร โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง UV และแสงที่อยู่ในช่วงที่ตามองเห็น ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร สารส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอนินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสีสารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งในโครงการนี้วัดโดยใช้เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd ดังภาพที่ 10



ภาพที่ 10 เครื่อง T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd

เมื่อแสงที่อยู่ในช่วง UV-visible ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร สารจะดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ประมาณ 30-150 kcal/mol และอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง คืออิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุดหรืออิเล็กตรอนที่เกิดพันธะหรืออิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะ (Non-bonding electrons) ซึ่งแต่ละชนิดจะมีพลังแตกต่างกัน

2.4.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

ไมเคิล เกล ฟาราเดย์ เป็นผู้ที่ทดลองสร้างตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการขึ้นมาสองตัว โดยให้ช่องว่างระหว่างแผ่นขนานของตัวเก็บประจุตัวแรกเป็นอากาศ และตัวเก็บประจุตัวที่สองคือไดอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง เมื่อตัวเก็บประจุทั้งสองได้รับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากันพบว่าประจุบนตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกคั่นระหว่างแผ่นขนานจะมีค่าสูงกว่าประจุบนตัวเก็บประจุที่มีอากาศระหว่างแผ่นขนาน

ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติหนึ่งของฉนวนไฟฟ้า เมื่อนำมาคั่นระหว่างแผ่นตัวนำในตัวเก็บประจุ จะทำให้ตัวเก็บประจุสามารถเก็บสะสมพลังงานในรูปแบบไฟฟ้าระหว่างแผ่นตัวนำได้ โดยจะทำให้เกิดการเรียงตัวของโพลาริเซชันขึ้นภายในเนื้อสารไดอิเล็กทริก ทำให้เกิดโครงสร้างของตัวเก็บประจุขึ้น ค่าความเก็บประจุจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำตามการทดลองของฟาราเดย์ ดังนั้น การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารต่างๆ รวมถึงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก สามารถทำได้โดยการวัดค่าตัวเก็บประจุของสารนั้นๆ ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ โดยใช้วงจร RLC ซึ่ง

งานวิจัยนี้ใช้ชิ้นสารตัวอย่างคือผลึกที่ปลูกได้ซึ่งมีสมบัติไม่นำไฟฟ้า ภาพที่ 11 แสดงชุดการทดลองที่ใช้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



ภาพที่ 11 เครื่อง Agilent E4980A

กรณีที่จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุเท่ากัน ความสามารถในการเก็บพลังงานในรูปสนามไฟฟ้า (ประจุ) จะขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำ โดยค่าความจุไฟฟ้ามีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าจากภายนอก ดังแสดงในสมการที่ 2.2

$$C = \frac{q}{V_{ab}} \quad (2.2)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.3)$$

โดยที่ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า

q คือ ประจุไฟฟ้า

V_{ab} คือ ศักย์ไฟฟ้าระหว่างจุด a และจุด b

ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

A คือ พื้นที่ของแผ่นตัวนำ

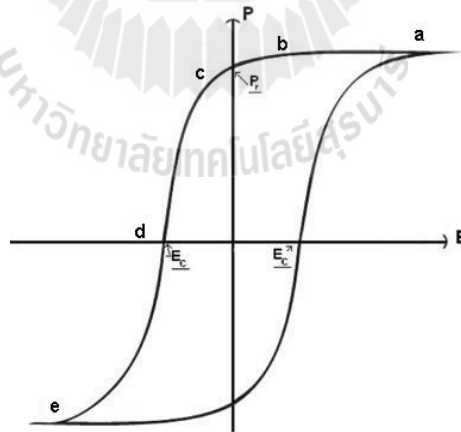
d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

สมการที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของฟาราเดย์ จะเห็นได้ว่าความจุของตัวเก็บประจุใดๆ จะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้าตัวเก็บประจุนั้นมีไดอิเล็กทริกคั่นระหว่างแผ่นขนานทั้งสองของตัวเก็บประจุ อัตราส่วนระหว่างความจุของตัวเก็บประจุใดๆ เมื่อมีไดอิเล็กทริกคั่น (ϵ) กับไม่มีไดอิเล็กทริกคั่น (ϵ_0) เรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ (ϵ_r) ดังแสดงในสมการที่ 2.4

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

2.4.5 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสมบัติของสารที่มีโมเมนต์ทางไฟฟ้าแม้ว่าไม่มีสนามไฟฟ้าจากภายนอก สารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะประกอบขึ้นจากโดเมนของไดโพลโมเมนต์ถาวร ทิศทางของไดโพลจะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในแต่ละโดเมน อย่างไรก็ตาม โดเมนมีทิศทางแบบสุ่ม ทำให้ไม่มีค่าโพลาริเซชันสุทธิ เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกเข้ากระตุ้นการจัดเรียงตัวของโดเมนเหล่านั้น จะทำให้โดเมนเกิดเรียงตัวไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าอย่างเป็นระเบียบ จึงเกิดโพลาริเซชันสุทธิขึ้น แม้ว่าจะหยุดจ่ายสนามไฟฟ้าจากภายนอก โดเมนเหล่านั้นจะยังคงเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบภายในเนื้อสาร ทำให้เกิดโพลาริเซชันคงเหลือ



ภาพที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเฟอร์โรอิเล็กทริก¹⁴

¹⁴ M. Stewart and M. G. Cain. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis, National Physical Laboratory. D. A. Hall. University of Manchester. 1999

จากภาพที่ 12 แสดงให้เห็นว่า เมื่อ $E=-E_c$ สารมีโมเมนต์ขั้วคู่ถาวร อาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตาม พลังงานความร้อนสามารถทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนได้ ดังนั้น สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จะแสดงสมบัติได้ดังภาพที่ 11 จะต้องอยู่ในสถานะที่พลังงานความร้อนไม่มากพอที่จะทำลายการจัดเรียงตัวของโดเมนภายในเนื้อสาร ซึ่งเรียกอุณหภูมิสูงสุดที่สารยังคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ว่า อุณหภูมิวิกฤติ (T_c) ซึ่งในสถานะที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤติ ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก

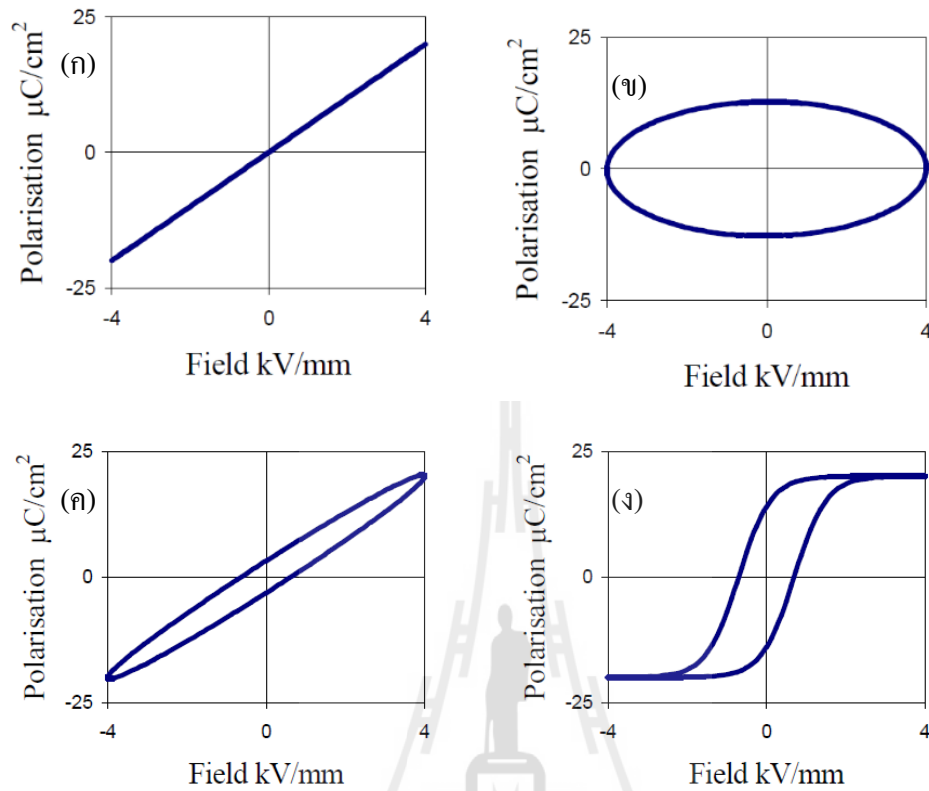
ในการศึกษาการเกิดโพลาริเซชัน จะแสดงผลในรูปของกราฟระหว่าง ค่าสนามไฟฟ้าจากภายนอก (E) กับโพลาริเซชัน (P) หรือค่าความจุของตัวเก็บประจุ โดยตัวอย่างของกราฟแสดงได้ดังภาพที่ 13 ดังนี้

(ก) เป็นลักษณะกราฟของตัวเก็บประจุในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า

(ข) เป็นลักษณะกราฟของตัวต้านทานในอุดมคติแบบเชิงเส้น ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ไม่มีการสะสมพลังงานในรูปของสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก และกระแสกับศักย์ไฟฟ้ามีเฟสเดียวกัน ดังนั้นจะทำให้ได้กราฟ $P-E$ เป็นรูปวงกลมหรือวงรีมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่จุดกำเนิด

(ค) เป็นลักษณะกราฟของการสูญเสียตัวเก็บประจุเชิงเส้น ซึ่งเป็นผลจากการสูญเสียประจุในพื้นที่ภายในรูปที่มีสัดส่วนสัมพันธ์ของอุปกรณ์ทำให้เกิดการสูญเสียประจุ โดยความชันของกราฟจะขึ้นกับค่าความจุไฟฟ้า

(ง) การตอบสนองแบบไม่เป็นเชิงเส้นของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีโมเลกุลเรียงตัวกันได้เอง โดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าจากภายนอก



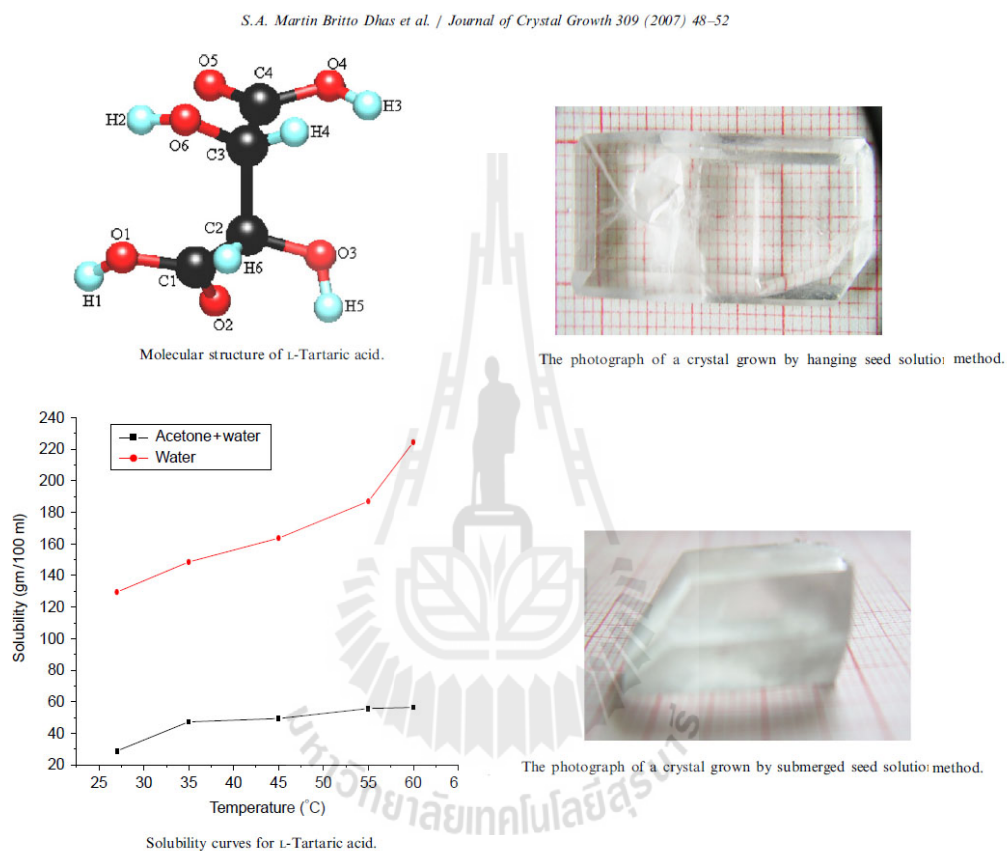
ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่าง E-P ของเครื่องมือวัด¹⁵

- (ก) กราฟลักษณะสมบัติของตัวเก็บประจุในอุดมคติแบบเชิงเส้น
- (ข) กราฟลักษณะสมบัติของตัวต้านทานในอุดมคติแบบเชิงเส้น
- (ค) กราฟลักษณะสมบัติของตัวการสูญเสียตัวเก็บประจุแบบเชิงเส้น
- (ง) กราฟลักษณะสมบัติของตัวเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบไม่เป็นเชิงเส้น

¹⁵ M. Stewart and M. G. Cain. Ferroelectric hysteresis measurement and analysis, National Physical Laboratory. D. A. Hall. University of Manchester. 1999

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ S.A. Martin Britto Dhas และคณะ¹⁶ ที่ทำการทดลองปลูกผลึกกรดทาร์ทาริก โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 14 และเมื่อนำผลึกดังกล่าวไปกำหนดลักษณะเฉพาะ พบว่าผลึกสามารถแสดงสมบัติเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น

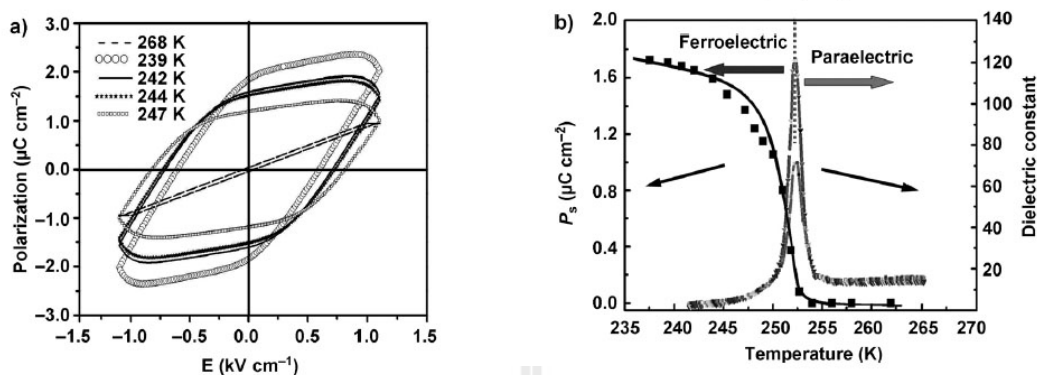


ภาพที่ 14 ผลึกกรดทาร์ทาริก¹⁶

จากงานวิจัยของ Zhihua Sun และคณะ¹⁷ ได้ทำการศึกษาสารผสมระหว่างกรดทาร์ทาริก กับสารอิมิดาโซเลียม (imidazolium) โดยทำการปลูกผลึกของสารละลายดังกล่าวด้วยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ผลจากการศึกษาสมบัติของผลึกดังกล่าวพบว่าผลึกของสารผสมนี้สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 253 เคลวิน ดังภาพที่ 15

¹⁶S.A. Martin Britto Dhas et al, Journal of Crystal Growth 309 (2007) 48-52.

¹⁷ Zhihua Sun et al, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 3871-3876.



a) Dielectric hysteresis loops of 1 with $E \parallel a$ -axis at various temperatures; b) Temperature dependence of the saturated polarization P_s .

ภาพที่ 15 วงฮิสเตอร์รีซิสของสารผสมกับกรดทาร์ทริก¹⁸

จากงานวิจัยของ J.A. PaiXao และคณะ¹⁹ ได้ทำการศึกษาการปลูกผลึกของสารผสมระหว่าง ไดเพนนิวกันเดียน กับ กรดทาร์ทริก ในอัตราส่วน 1 : 1 โมลโดยใช้น้ำ deionized water หรือน้ำ DI ผสมกับเอทานอลเป็นตัวทำละลาย และใช้วิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ จนได้ผลึกทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าใส ไม่มีสี ผลึกที่ได้มีข้อมูลดังตารางที่ 1

ข้อมูลผลึก

ตารางที่ 1 Crystal data and structure refinement for DPT

Identification code	DPT
Empirical formula	$C_{13}H_5N_3^+ C_4H_5O_6^-$
Formula weight	379.37
Temperature/K	296.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a/Å	7.066(3),

¹⁸ Zhihua Sun at el, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 3871-3876

¹⁹ J.A. Paixao at el, Acta Cryst. C55 (1999) 1287-1290.

b/Å	14.723(8),
c/Å	18.219 (6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	1895.4(14)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.329
m/mm^{-1}	0.881
F(000)	803.0
Crystal size/ mm^3	$0.46 \times 0.24 \times 0.24$
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)

ดังนั้นจากที่กล่าวข้างต้นจึงทำให้ผู้ทำวิจัยมีความสนใจที่จะปลูกผลึก ไคเพนนิวกันดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติ เฟอร์โรอิเล็กทริก

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการปลูกผลึก รวมไปถึงกระบวนการปลูกผลึก โคลเพนนิวคูนิเดียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต โดยวิธีการปลูกแบบดั้งเดิม เพื่อนำผลึกที่ได้ไปศึกษาสมบัติต่างๆ ซึ่งรายละเอียดกระบวนการเตรียมและเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษามีดังต่อไปนี้

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

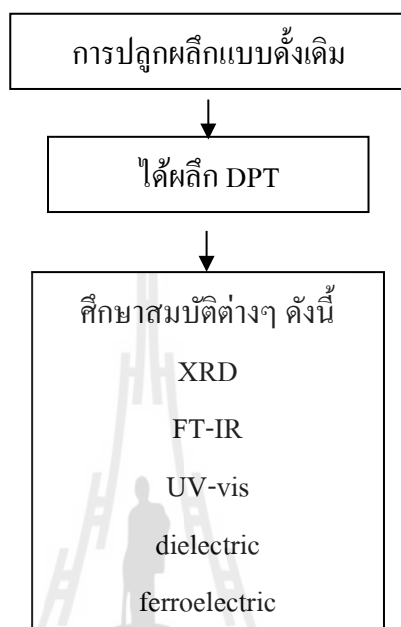
1. โคลเพนนิวคูนิเดียมคุณภาพระดับ reagents ความบริสุทธิ์ 99.0% ยี่ห้อ CARLO ERBA REAGENTI สามารถการละลายน้ำได้ 28 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 25 °C
2. กรดทาร์ทริกคุณภาพระดับ analytical ความบริสุทธิ์ 99.0% ยี่ห้อ CARLO ERBA REAGENT สามารถการละลายน้ำได้ 24.99 g/100 ml ที่อุณหภูมิ 25 °C
3. น้ำปราศจากไอออน (deionized water) หรือน้ำดีไอ (DI)

อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. บีกเกอร์
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ
3. หลอดทดลอง
4. ถังพลาสติก
5. เทอร์โมมิเตอร์ แบบปรอท
6. เครื่องกวนสาร
7. กระจกกรอง
8. แมกเนติกสเตอร์เรอร์
9. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ
10. ช้อนตักสาร
11. โกร่งบดสาร
12. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 2 ตำแหน่ง
14. เครื่อง XRD รุ่น Bruker's X-ray diffraction D8-discover
14. เครื่อง FT-IR รุ่น PERKIN ELMER spectrum GX FT-IR system

15. เครื่อง Agilent E4980A

3.2 แผนผังการดำเนินงานและขั้นตอนการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม



ภาพที่ 16 แผนผังการดำเนินงานการปลูกผลึกแบบดั้งเดิม

จากภาพที่ 16 แสดงการดำเนินงานการปลูกผลึกไดเฟนนิวควินิเดียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ด้วยวิธีการปลูกผลึกแบบดั้งเดิมและผลึกที่ได้จะถูกนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, UV-vis รวมถึงสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วย

3.2.1 การปลูกผลึกแบบวิธีดั้งเดิม

ภาพที่ 17 แสดงชุดการทดลองที่ใช้ปลูกผลึก ไดเฟนนิวควินิเดียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. ล้างบีกเกอร์ด้วยน้ำ DI ทั้งหมด 2 รอบ
2. เตรียมไดเฟนนิวควินิเดียมและกรดทาร์ทริกในอัตราส่วน 1:1 โมล โดยทำการชั่งสารไดเฟนนิวควินิเดียมปริมาณ 74.12 g ใช้กรดทาร์ทริก 150.09 g
3. ทำการละลายสารไดเฟนนิวควินิเดียมในน้ำ DI ที่ผสมกับกับ เอทานอล ในอัตราส่วนคือสารไดเฟนนิวควินิเดียม 74.12 g ต่อน้ำ DI ที่ผสมกับเอทานอล ปริมาณ 500 ml โดยเติมสาร ไดเฟนนิวควินิเดียมลงทีละน้อยจนกว่าสารจะหมด
5. เติมกรดทาร์ทริกจำนวนทั้งหมด 150.09 g ลงไปที่ละน้อยจนกว่าสารจะละลายหมด
6. คิดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกรอง โดยนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง

7. นำถุงพลาสติกมาเจาะรู นำไปปิดบีกเกอร์ที่ใช้ใส่สารละลาย แล้วนำไปเก็บที่อ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 35°C ปล่อยให้เกิดการตกผลึกพร้อมบันทึกผลการทดลอง
8. ทำการเก็บผลึกและนำไปวิเคราะห์ผล

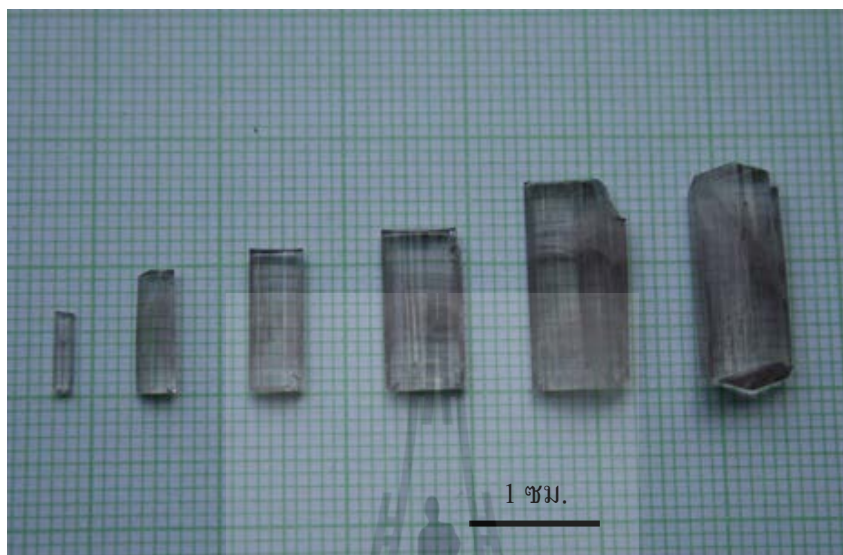


ภาพที่ 17 แสดงการปลูกผลึก



บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์



ภาพที่ 18 ผลึกไดเฟนนิวกันดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต

4.1 การกำหนดลักษณะเฉพาะ

ภาพที่ 18 แสดงผลึกเดี่ยว ไดเฟนนิวกันดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต (DPT) ที่ได้จากการปลูกผลึกโดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ โดยที่ผลึกตัวอย่างถูกนำมาตัดและขัดเพื่อนำไปกำหนดลักษณะเฉพาะ โดยใช้แผ่นขัดที่มีความละเอียดสูงซึ่งมีผงอลูมินาและเอทิลไกลคอลเป็นตัวช่วยในการขัดละเอียด เพื่อให้ได้ความหนาตามที่ต้องการและหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดมลทินบนผิวหน้าของผลึกซึ่งจะมีผลต่อลักษณะทางกายภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวัดสมบัติทางแสงซึ่งโดยทั่วไปแล้วควรหลีกเลี่ยงการทำลายผิวหน้าของผลึก เพื่อผลการทดลองที่มีคุณภาพ และการทดลองถูกทำซ้ำเพื่อยืนยันผลการทดลองที่ได้

โครงสร้างและค่าคงที่ยูนิตเซลล์ของผลึกหาได้ด้วยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเครื่องสแกนแบบส่องกวาด การวิเคราะห์การสั่นของหมู่ฟังก์ชันของผลึกถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค FT-IR ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของผลึกถูกวัดโดยใช้วงจรของ ซอเยอร์และโทเวอร์ (A Sawyer-Tower circuit) ที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน

4.2 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.2.1 การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ค่าคงที่ยูนิตเซลล์และโครงสร้างของผลึกสามารถหาได้จาก การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผลึกผลึกเดี่ยว โดยข้อมูลของผลึกได้มาจาก Bruker diffractometer (Copper monochromated, $\text{CuK}\alpha = 1.54178$) ค่าคงที่ยูนิตเซลล์ถูกวัดที่อุณหภูมิ 296.15 เคลวิน โดยใช้โปรแกรม Olex2²⁰ โครงสร้างของผลึกถูกหาจากโปรแกรม ShelXS²¹ โปรแกรมกระบวนการหาโครงสร้างใช้วิธี กระบวนการตรง (Direct Methods) และหาอย่างละเอียดโดยใช้ olex2.refine²² (refinement package using Gauss-Newton minimisation.) โดยมีค่า R-value อยู่ที่ 0.0570 ภาพโครงสร้างผลึกถูกวาดโดยโปรแกรม ORTEP3²³ ข้อมูลของผลึก DPT เื่อนไขในการทดลอง และตัวแปรในการหาโครงสร้างของผลึก DPT แสดงดังตารางที่ 2 โครงสร้างของผลึกและลักษณะของโครงสร้างผลึกในหนึ่งยูนิตเซลล์แสดงดังภาพที่ 19 และ 20 ตามลำดับ ค่าของความยาวพันธะและมุมระหว่างพันธะแสดงดังตารางที่ 3 และ 4 ตามลำดับ พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในผลึก DPT แสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 2 Crystal data and structure refinement for DPT

Identification code	DPT
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7$
Formula weight	379.37
Temperature/K	296.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a/Å	7.0719(2)
b/Å	14.7319(5)
c/Å	18.2496(6)

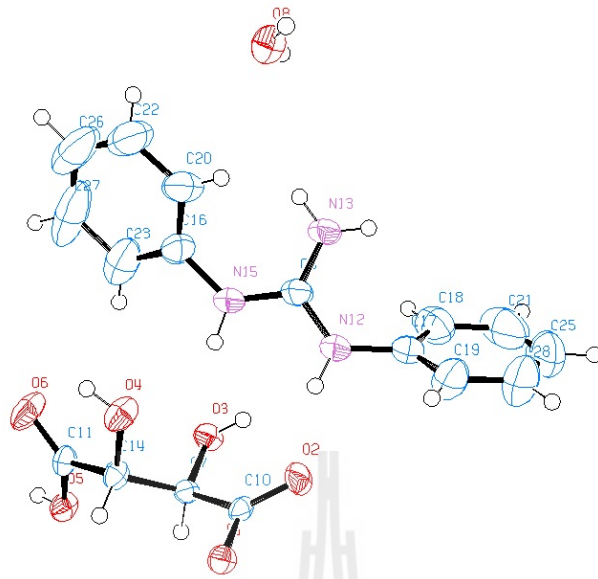
²⁰ O. V. Dolomanov et al. *J. Appl. Cryst.* (2009). 42, 339-341.

²¹ SHELX, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008). A64, 112-122

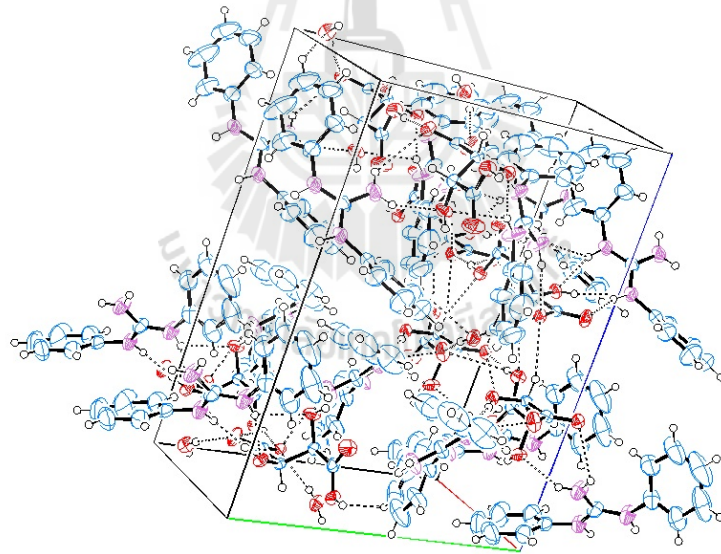
²² L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, in preparation (2013)

²³ L.J. Farrugia, ORTEP-3 for windows, University of Glasgow, Scotland, UK, 1999.

$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	1901.29(10)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.3252
m/mm^{-1}	0.881
F(000)	803.0
Crystal size/ mm^3	$0.4 \times 0.2 \times 0.2$
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1.54178$)
2Θ range for data collection	7.72 to 130.3 $^\circ$
Index ranges	$-8 \leq h \leq 6, -17 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	9429
Independent reflections	3101[R(int) = 0.0566]
Data/restraints/parameters	3101/0/254
Goodness-of-fit on F^2	1.189
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0570, wR_2 = \text{N/A}$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0603, wR_2 = 0.1462$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.39/-0.61
Flack parameter	0(17000)



ภาพที่ 19 โครงสร้างผลึก DPT



ภาพที่ 20 โครงสร้างผลึก DPT ในหนึ่งยูนิตเซลล์

ตารางที่ 3 Bond Lengths for DPT.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
O1	C10	1.279(3)	N15	C16	1.424(4)
O2	C10	1.233(3)	C16	C20	1.382(5)
O3	C7	1.414(2)	C16	C23	1.365(6)
O4	C14	1.419(3)	C17	C18	1.382(5)
O5	C11	1.293(3)	C17	C19	1.362(5)
O6	C11	1.213(3)	C18	C21	1.401(6)
C7	C10	1.526(3)	C19	C28	1.365(7)
C7	C14	1.525(3)	C20	C22	1.385(6)
C9	N12	1.324(3)	C21	C25	1.315(9)
C9	N13	1.319(3)	C22	C26	1.334(10)
C9	N15	1.331(4)	C23	C27	1.389(6)
C11	C14	1.513(3)	C25	C28	1.373(10)
N12	C17	1.424(3)	C26	C27	1.413(10)

ตารางที่ 4 Bond Angles for DPT

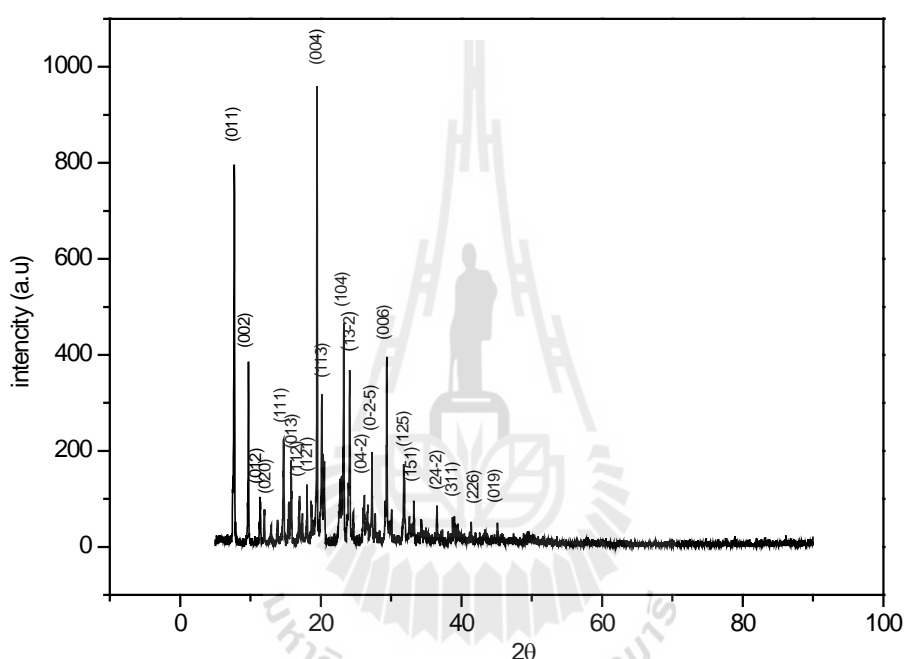
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C10	C7	O3	111.31(17)	C20	C16	N15	122.3(3)
C14	C7	O3	110.32(15)	C23	C16	N15	117.5(3)
C14	C7	C10	110.77(16)	C23	C16	C20	120.1(3)
N13	C9	N12	120.9(2)	C18	C17	N12	121.0(3)
N15	C9	N12	117.7(2)	C19	C17	N12	119.2(3)
N15	C9	N13	121.4(2)	C19	C17	C18	119.8(3)
O2	C10	O1	125.16(18)	C21	C18	C17	117.7(4)
C7	C10	O1	113.69(17)	C28	C19	C17	119.7(5)
C7	C10	O2	121.13(19)	C22	C20	C16	119.3(4)
O6	C11	O5	125.35(19)	C25	C21	C18	123.0(5)
C14	C11	O5	114.16(18)	C26	C22	C20	122.2(5)

C14	C11	O6	120.45(19)	C27	C23	C16	120.0(5)
C17	N12	C9	124.8(2)	C28	C25	C21	118.1(4)
C7	C14	O4	109.77(16)	C27	C26	C22	118.7(4)
C11	C14	O4	109.37(17)	C26	C27	C23	119.7(5)
C11	C14	C7	110.97(17)	C25	C28	C19	121.7(5)
C16	N15	C9	128.1(2)				

ตารางที่ 5 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for DPT

Atom	x	y	z	U(eq)
H8a	160(60)	3840(30)	5120(30)	80(15)
H19	3607(5)	4733(3)	8647.8(19)	82.5(11)
H28	5624(8)	3676(5)	9126(3)	131(2)
H25	4590(11)	2238(4)	9421(3)	128(2)
H21	1534(10)	1896(3)	9265(2)	123(2)
H18	-626(6)	2947(2)	8812.9(17)	77(1)
H23	-5657(6)	5727(3)	7579(2)	91.6(13)
H27	-7706(7)	5864(4)	6592(4)	139(3)
H26	-6709(11)	5405(3)	5418(3)	142(3)
H22	-3729(11)	4888(3)	5267(2)	124(2)
H20	-1668(7)	4764(2)	6240.3(17)	92.1(14)
H3	-1832(5)	5791(5)	8814(16)	47.5(5)
H4	-2880(17)	7510(20)	7499(4)	59.2(6)
H5	-6690(2)	7840(20)	9118(2)	50.7(6)
H7	-2393(3)	7203.0(14)	9553.5(9)	29.2(5)
H12	54(3)	5138.2(15)	8569.9(12)	54.8(6)
H13a	-167(3)	3316.2(17)	7520.6(13)	60.8(7)
H13b	-1714(3)	3654.9(17)	7038.9(13)	60.8(7)
H14	-2158(3)	8291.8(16)	8623.7(11)	33.5(5)
H15	-2389(4)	5568.6(17)	7950.7(13)	66.0(8)
H8b	1510(60)	4150(30)	4630(20)	61(11)

สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกเดี่ยว ไคเพนนิวกูนิดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ถูกวัดที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่อง Bruker powder X-ray diffractometer โดยแหล่งกำเนิดรังสีเป็น $CuK\alpha$ มุมที่ใช้ในการสแกนตั้งแต่ 10° ถึง 80° ด้วยอัตราเร็ว $2^\circ/\text{min}$ เพื่อที่จะศึกษาความเป็นผลึกของสารที่ปลูกได้ ผลึก ไคเพนนิวกูนิดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ถูกบดอย่างละเอียดและนำไปศึกษาด้วยเครื่องมือดังกล่าว ภาพที่ 21 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่ได้จากการทดลอง

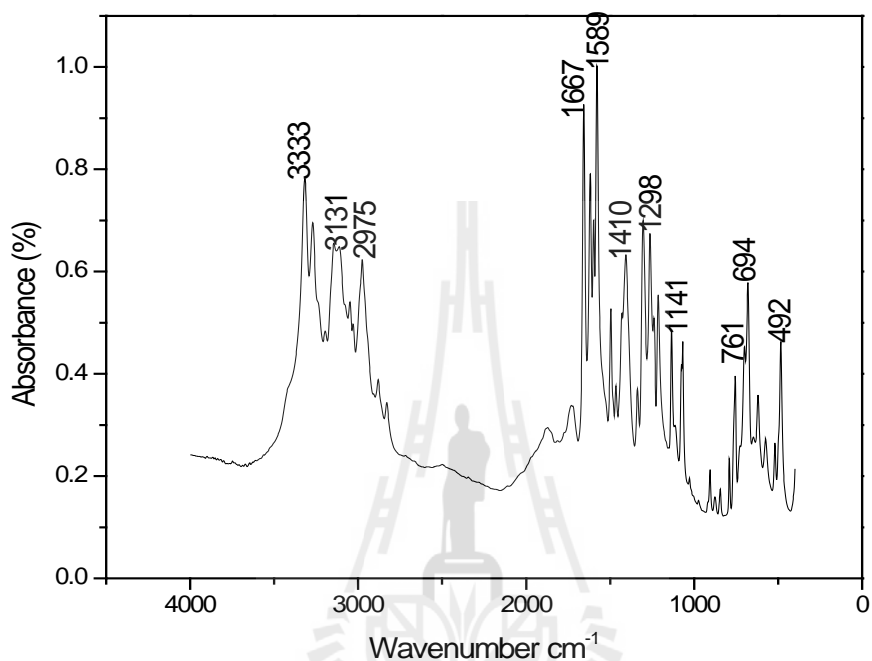


ภาพที่ 21 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก DPT

จากภาพสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านผลึก ไคเพนนิวกูนิดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสี กับมุมการเลี้ยวเบน (2θ) พบว่า ตัวอย่างผลึกเดี่ยว ไคเพนนิวกูนิดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต มีระนาบหลักของการเลี้ยวเบน คือ (004) และ (010) เนื่องจากผลึกเดี่ยว ไคเพนนิวกูนิดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต เป็นสารอินทรีย์ การกระเจิงของรังสีเอกซ์จึงทำให้เกิดหลายระนาบ ซึ่งลักษณะสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับลักษณะของผลึกที่มีโครงสร้างซับซ้อนมีหลายระนาบ

4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

เครื่อง BRUKER IFS 66V ถูกใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ DPT ภาพที่ 22 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผลิตภัณฑ์

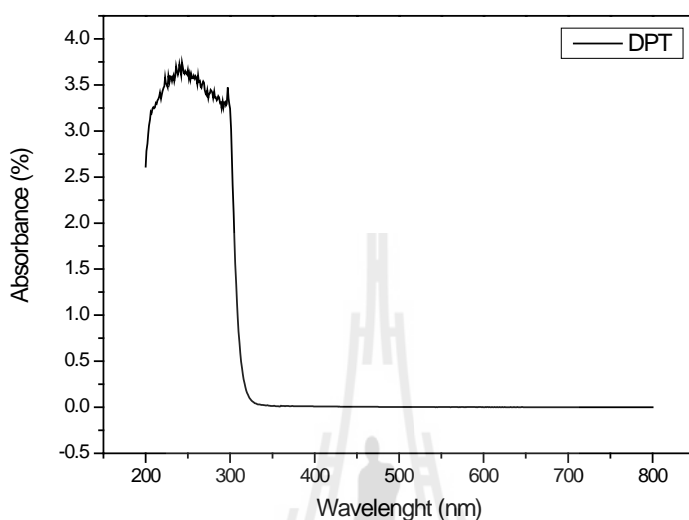


ภาพที่ 22 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลิตภัณฑ์ DPT

จากภาพที่ 19 พบว่า สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ DPT มีพีคที่กว้างและสูงมีการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 3333 cm^{-1} เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching เป็นกลุ่มของแอลกอฮอล์ในกรดทาร์ทาริก พีคสูงที่เลขคลื่น 3131 และ 2975 cm^{-1} สอดคล้องกับการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching ในกลุ่มคาร์บอนิลของทั้ง ไคเพนนิล และ กรดทาร์ทาริก และจะพบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนของแสงมีพีคอยู่ที่ เลขคลื่น 1667 cm^{-1} เป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=O stretching ในกลุ่มคาร์บอนิลของทั้ง ไคเพนนิล และ กรดทาร์ทาริก การดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชัน N-H stretching ในกลุ่มเอมีนของไคเพนนิควินิเดียนอยู่ที่พีคเลขคลื่น 1589 cm^{-1} ในขณะที่สั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=C stretching ของวงอโรมาติกเบนซีนในไคเพนนิควินิเดียน อยู่ที่พีคเลขคลื่น 1410 cm^{-1} ที่พีคเลขคลื่น 1298 และ 1141 cm^{-1} สอดคล้องกับการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชัน C-N stretching การสั่นในไคเพนนิควินิเดียน สเปกตรัมการดูดกลืนสามารถยืนยันผลิตภัณฑ์ที่ปลูกได้ มีโมเลกุลหมู่ฟังก์ชันของทั้ง ไคเพนนิลควินิเดียน และ กรดทาร์ทาริก

4.2.3 การศึกษาสมบัติทางแสง

การศึกษากการดูดกลืนแสงของสารละลายของผลึก DPT ใช้เทคนิค UV-visible ใช้ความยาวคลื่นจาก 200-800 นาโนเมตร ผลที่ได้ดังภาพที่ 23

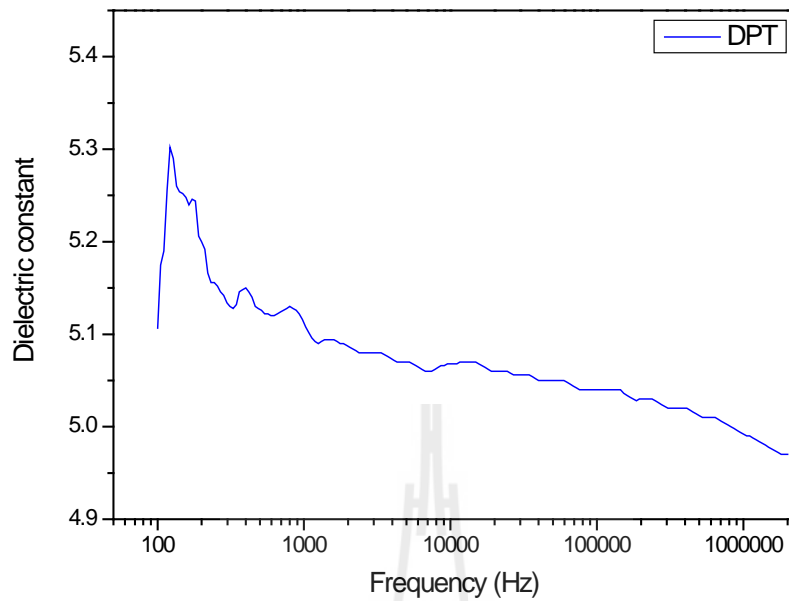


ภาพที่ 23 การดูดกลืนแสงของสารละลายของผลึก DPT

จากภาพที่ 23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่นของสารละลายผลึก DPT พบว่ากราฟทั้ง 2 เส้นมีค่า UV cut off อยู่ที่ 300 นาโนเมตร และการดูดกลืนแสงลดลงอย่างรวดเร็ว จนถึงช่วงประมาณ 320 นาโนเมตร การดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นจาก 350-800 นาโนเมตร จะค่อยๆ ลดลง สารละลายผลึก DPT มีค่า UV cut off ที่ค่อนข้างต่ำ และมีช่วงการส่องผ่านที่กว้าง จึงทำให้มีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น

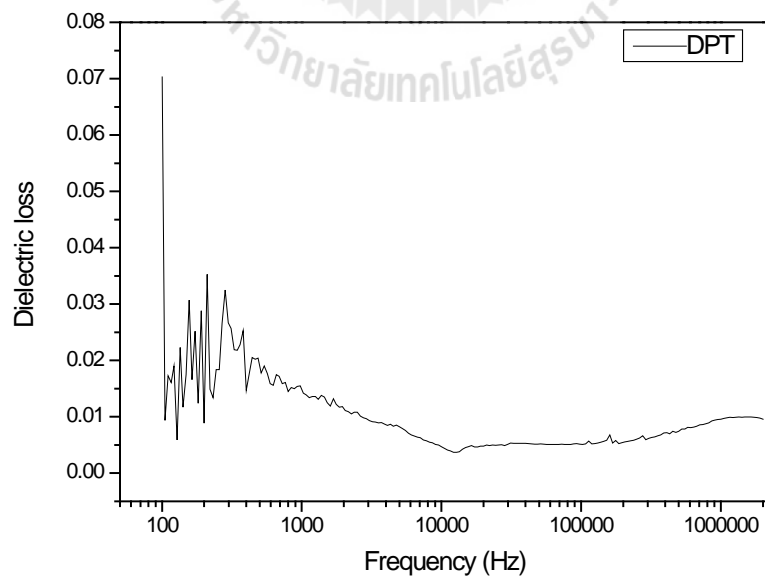
4.2.4 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริก

สารตัวอย่างของผลึก DPT ที่จะใช้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก ถูกเตรียมโดยการตัดด้วยแผ่นขัดอย่างละเอียดให้ได้เป็นแผ่นที่มีความหนาสม่ำเสมอประมาณ 1 มม. มีลักษณะใสไม่มีมลทินและรอยของการแตกเกิดขึ้น สารตัวอย่างนี้ถูกเคลือบด้วยเงินบนด้านหน้าทั้งสองข้าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ถูกวัดที่อุณหภูมิห้อง ใช้ความถี่ตั้งแต่ 100 Hz ถึง 1 MHz โดยใช้เครื่อง HIOKI 3532-50 LCR HITSTER Impedance/Gain phase analyzer โดยสารตัวอย่างถูกวางไว้ระหว่างแผ่นแคโทด มีลักษณะเหมือนกับตัวเก็บประจุ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างแปรตามความถี่ของสนามไฟฟ้า ดังแสดงในภาพที่ 24



ภาพที่ 24 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของผลึก DPT

จากภาพที่ 24 พบว่าค่าไดอิเล็กตริกสูงสุดของผลึก ไดเฟนนิวคูนิดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต มีค่า 5.4 ที่ความถี่ 100 Hz แต่เมื่อเพิ่มความถี่จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงเรื่อยๆ และมีค่า 4.9 ที่ความถี่ 1 MHz

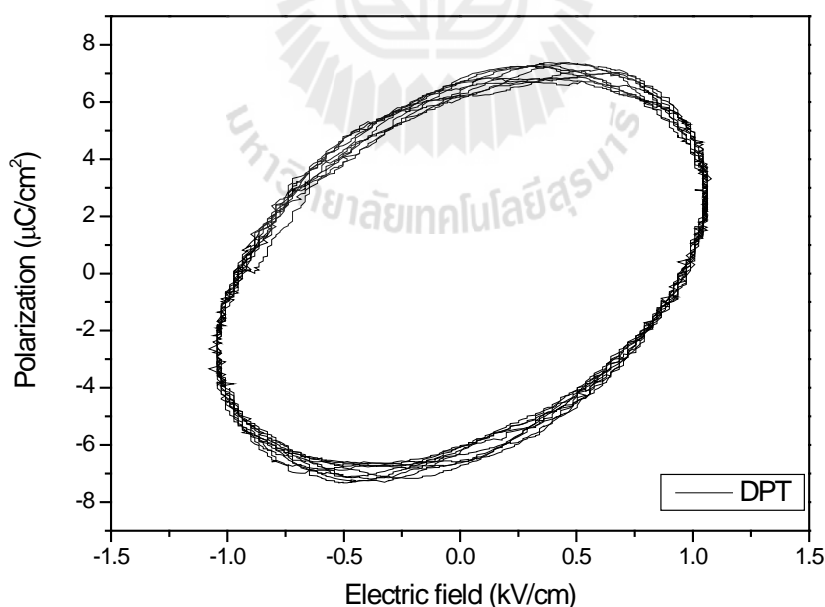


ภาพที่ 25 การสูญเสียไดอิเล็กตริกของผลึก DPT

ภาพที่ 25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าของความถี่กับการสูญเสียไดอิเล็กตริก ของผลึก DPT ซึ่งพบว่าที่ความถี่ต่ำการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าสูงอยู่ที่ 0.7 ที่ความถี่ 100 Hz และเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นจะมีค่าลดลงถึง 0.01 ที่ความถี่ 1 MHz จากการศึกษาสมบัติของผลึกตัวอย่างแสดงให้เห็นว่าผลึกมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกต่ำ บ่งบอกถึงผลึกที่ปลูกได้มีความคุณภาพดีและมีมลทินน้อยมาก ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการนำผลึกไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติด้านเฟอร์โรอิเล็กตริก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและการสูญเสียไดอิเล็กตริกของผลึกมีผลมาจาก ประจุที่อยู่ภายในผลึก การกลับตัวของไดโพลต่างๆ รวมทั้งมลทินในผลึก และความเค้นของผลึกเป็นหลัก

4.2.5 การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก

การศึกษาศสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของผลึก ไคเพนนิวกันดิเนียม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต ใช้หลักการวงจรของ ซอเยอร์และโทเวอร์ (Sawyer-Tower circuit) โดยใช้เครื่อง RT66A ferroelectric test system ทำการวัดที่อุณหภูมิ 273 K เพื่อวัดวงฮิสเตอรีซิสของผลึก ตัวอย่างผลึกจะถูกนำมาตัดและทำให้พื้นผิวมีความเรียบ มีขนาดพื้นที่ $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ความหนา 1 mm และถูกเคลือบด้วยทอง เพื่อจะวัดความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและการเกิดโพลาริเซชัน โดยให้สนามไฟฟ้าประมาณ 1 kV/cm ก่อนที่จะเกิดการเบรกดาวน์ และป้องกันผลึกได้รับความเสียหาย



ภาพที่ 26 วงฮิสเตอรีซิสของผลึก DPT

ภาพที่ 26 แสดงผลการทดลองการวัดค่าความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและค่าโพลาริเซชันของผลึก DPT ซึ่งพบว่าค่าโพลาริเซชันจะมีค่าคงที่สามารถสังเกตได้ที่ความเข้มของสนามไฟฟ้าประมาณ 0.5 kV/cm และเมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าจะภายนอก ($E = 0 \text{ V/cm}$) จะยังคงมีค่าโพลาริเซชันคงเหลืออยู่ที่ประมาณ $6.5 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าผลึก ไตเฟนนิวคูนิเดียมไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต มีแนวโน้มที่จะมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตามยังมีค่าค่อนข้างต่ำ จึงต้องการการปรับปรุงเพื่อให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถปลูกผลึกเดี่ยวของสารไคเพนนิวควินิเดนิยม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรตได้โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้า ผลึกที่ได้มีลักษณะใส โปร่งแสง มีขนาดความยาว 18 มม. และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มม. และพบว่าเมื่อสามารถควบคุมตัวแปรได้อย่างเหมาะสมเพื่อให้เกิดสภาพที่เหมาะสมแก่การเกิดผลึกแล้ว ภายในระยะเวลา 20 วันอัตราการขยายขนาดของผลึกจะอยู่ที่ประมาณ 1 มม. ต่อวัน โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของผลึกถูกยืนยันโดยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการศึกษา FT-IR การศึกษาสมบัติทางแสงพบว่า ผลึกมีค่า UV cut off ที่มีค่าต่ำซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานวัสดุเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึกจะขึ้นอยู่กับความถี่และจะแปรผกผันกับความถี่ของสนามไฟฟ้าจากภายนอกที่ให้เข้าไป การศึกษาวงฮิสเตอร์รีซิสของค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของผลึก พบว่ามีลักษณะเป็นวงรีและผลึกมีแนวโน้มที่จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยมีความโพลาไรเซชันคงเหลือ $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอก และจะมีค่าโพลาไรเซชันมากที่สุดเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่ $0.5 \text{ kV}/\text{cm}$ จากผลการกำหนดลักษณะเฉพาะทั้งหมดจึงสามารถที่จะสรุปได้ว่า ผลึก ไคเพนนิวควินิเดนิยม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต มีความน่าสนใจและอาจปรับปรุงคุณภาพเพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกต่อไปได้

5.1 ปัญหา

โครงการวิจัยนี้มีจุดเริ่มต้นจาก โครงการปลูกผลึกเดี่ยวเชิงทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น “ไกลซีน ทีสไทโอยูเรีย ซิงค์ซัลเฟตและการกำหนดลักษณะ แต่เนื่องจากผู้วิจัยพบว่าสาร ไกลซีน ทีสไทโอยูเรีย ซิงค์ซัลเฟตไม่สามารถรวมตัวและเกิดเป็นผลึกได้ จึงได้ขออนุมัติเปลี่ยนโครงการวิจัยและได้รับอนุมัติตามหนังสือที่ ศร 5621/1085

5.2 ข้อเสนอแนะ

อาจพัฒนาเทคนิคการปลูกผลึกของสาร ไคเพนนิวควินิเดนิยม ไฮโดรเจน เอล ทาเทรต โมโนไฮเดรต เพื่อให้ได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีคุณภาพและสมบัติที่ดีขึ้นเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ต่อไป

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยของ โครงการวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร

Integrated Ferroelectrics

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี















ประวัตินักวิจัย

Name : Associate Professor Dr.Prapun Manyum
Position : Dean, Institute of Science
Suaranaree University of Technology
Address : School of Physics, Institute of Science
Suaranaree University of Technology,
111 University Avenue
Nakhon Ratchasima 30000
Thailand
Telephone : +66 44 224188,
Fax : +66 44 224185
Email : pmanyum@sut.ac.th
Education : D.Phil. (Materials), University of Oxford (1995)
M.Sc. (Nuclear Physics), University of Oxford (1991)
B.Sc. (Physics), Chiangmai University (1989)

Internaional Publications:

1. K. -I. Kubo, **P. Manyum** and P.E. Hodgson: The Spin Distribution in Heavy-Ion Fusion, Nuclear Physics A534, 1991, 393-402.
2. **P. Manyum** and G. Taylor: The Structure and Orientation of Zirconium Nitride in Niobium-Zirconium Alloys, Materials Transactions, JIM, 38 (1997), 957-964.
3. **P. Manyum** and G. Taylor: The Preparation and Deformation of Nb-Zr-N Single Crystals Containing Zirconium Nitride Particles I. Preparation and Mechanical Testing, Phil. Mag. A, 2001, Vol. 81, No. 1, 161-180.
4. K Maree, R Muralidharan, R Dhanasekaran, **P Manyum** and P Ramasamy: Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterization, Journal of Crystal Growth, 2004, 263, 510-516.
5. Lowther J E, **Manyum P** and Suebka P: Electronic and structural properties of orthorhombic KTiOPO_4 and related isomorphic materials, PHYSICA STATUS SOLIDI B 242 (7) (2005) 1392-1398.

6. S.Balamurugan, P.Ramasamy, Yutthapong Inkong and **Prapun Manyum**: Effect of KCl on the bulk growth KDP crystals by Sankaranarayanan-Ramasamy method, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 622-625.
7. S.Balamurugan, P.Ramasamy, S.K. Sharma, Yutthapong Inkong and **Prapun Manyum**: Investigation of SR method grow <001> directed KDP single crystal and its characterization by high-resolution X-ray diffractometry (HRXRD), laser damage threshold, dielectric, thermal analysis, optical and hardness studies, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 465-470.
8. M. Senthil Pandian, Urit Charoen In, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**, M. Lenin, N. Balamurugan: Unidirectional growth of sulphamic acid single crystal and its quality analysis using etching, microhardness, HRXRD, UV-Visible and Thermogravimetric-Differential thermal characterizations, *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312, 397-401.
9. Urit Charoen In, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**: Comparative study on L-alaninium maleate single crystal grown by Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) method and conventional slow evaporation solution technique, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 2369–2375.
10. N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, R. Yimnirun, **P. Manyum**: A comparative study on pure, L-arginine and glycine doped ammonium dihydrogen orthophosphate single crystals grown by slowsolvent evaporation and temperature-gradient method, *Journal of Crystal Growth* 314 (2011) 196–201.
11. Thanin Putjuso, **Prapun Manyum**, Rattikorn Yimnirun, Theerapon Yamwong, Prasit Thongbai and Santi Maensiri: Giant dielectric behavior of solution-growth CuO ceramics subjected to dc bias voltage and uniaxial compressive stress, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 158-162.
12. M. Senthil Pandian, N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Studies on conventional and Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method grown ferroelectric glycine phosphite (GPI) single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 314 (2011), 207-212.
13. Urit Charoen In, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**: Unidirectional growth of organic nonlinear optical L-arginine maleate dihydrate single crystal by Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method and its characterization, *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 745–750.
14. N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Growth and characterization of L-arginine doped potassium dihydrogen phosphate single crystals grown by Sankaranarayanan-Ramasamy method, *Ferroelectrics*, 413 (2011) 96–107.

15. Thanin Putjuso, **Prapun Manyum**, Theerapon Yamwong, Prasit Thongbai and Santi Maensiri: Effect of annealing on electrical responses of electrode and surface-layer in giant-permittivity CuO ceramic, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 2007-2010.
16. N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Optical, thermal, dielectric and mechanical studies on glycine doped potassium dihydrogen orthophosphate singles crystals grown by SR method, *Procedia Engineering*, 32, 2012, 1019–1025.
17. Urit Charoen-In, P. Ramasamy, **P. Manyum**: Unidirectional growth, improved structural perfection and physical properties of a semi-organic nonlinear optical dichlorobis(L-proline)zinc(II) single crystal, *Journal of Crystal Growth*, 362 (2013) 220-226.
18. K. Boopathi, P. Rajesh, P. Ramasamy, **Prapun Manyum**: Comparative studies of glycine added potassium dihydrogen phosphate single crystals grown by conventional and Sankaranaryanan–Ramasamy methods, *Optical Materials* 35 (2013) 954-961.

