

บทที่ 2

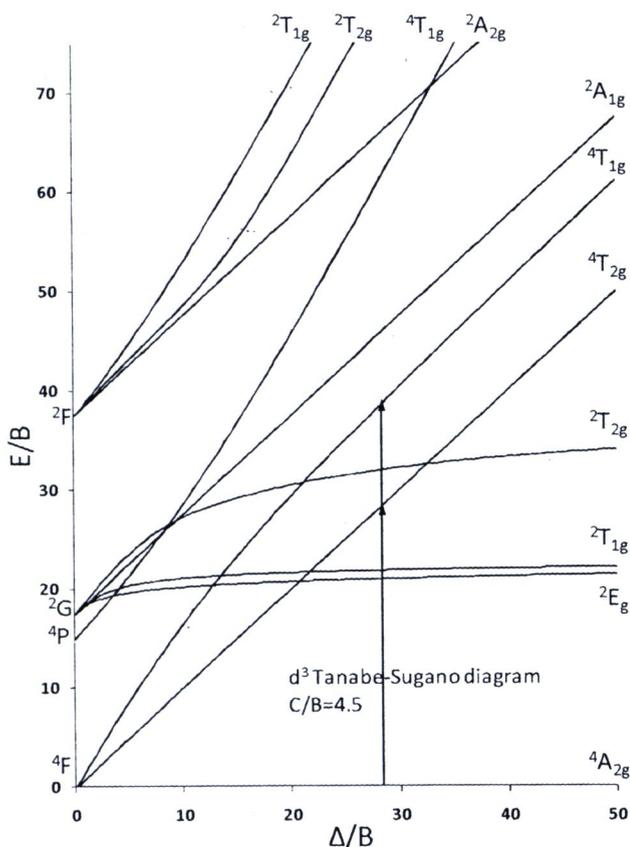
วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

โดยทั่วไปแล้วสปีเนลจะหมายถึงแร่ที่มีสูตรโครงสร้างคือ $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ และมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก เช่น $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $(Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn)_2O_4$, $(Fe,Mg)Cr_2O_4$, Fe_3O_4 (Deer, Howie and Zussman 1992) ในงานวิจัยนี้สปีเนลจะหมายถึงแมกนีเซียมสปีเนล ($MgAl_2O_4$) ซึ่งจัดเป็นอัญมณีชนิดหนึ่ง สำหรับสปีเนลปกติ (normal spinel) Mg จะอยู่ในตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบเตตระฮีดรัล (tetrahedral) และ Al อยู่ในตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบออกตะฮีดรัล (octahedral) โดยมักเขียนสูตรของสปีเนลเป็น $[Mg](Al_2)O_4$ เมื่อ $[\]$ แทนตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบเตตระฮีดรัล และ $()$ แทนตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบออกตะฮีดรัล สำหรับสปีเนลที่มีการสลับตำแหน่งระหว่าง Mg และ Al จะถูกเรียกว่าอินเวอร์สสปีเนล (inverse spinel) โดยจะมีสูตรเป็น $(Al)[MgAl]O_4$ สปีเนลมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกโดยมีสเปซกรุป (space group) คือ $Fd3m(O_h^7)$ ขนาดของยูนิตเซลล์ของ สปีเนลบริสุทธิ์จากการทดลองมีค่า 8.08 Å (Hill, Craig and Gibbs 1979) จากการคำนวณมีค่าที่ได้ต่างกันเช่น 8.078 Å (Lodziana and Piechota 2006) 8.12 Å (Bacorisen et al. 2006) สมบัติพื้นฐานของสปีเนลมีดังนี้ ลักษณะของผลึกเป็นแบบคิวบิกหรือออกตะฮีดรัล มีความแข็งตามโมห์สเกล 7.5-8.0 มีความถ่วงจำเพาะ 3.6-4.1 มีดัชนีหักเห 1.72 มีการหักเหแบบเชิงเดี่ยว จุดหลอมเหลว 2135°C (Hall 1994, Schumann 2006, Jouini 2008) แหล่งที่สามารถพบสปีเนลได้มากคือ ศรีลังกา อัฟกานิสถาน พม่า เวียดนาม แทนซาเนีย เคนยา และมาดากัสการ์

สีของสปีเนล

สีของสปีเนลนั้นมีได้หลากหลายสี ชมพู แดง เขียว น้ำเงิน น้ำตาล ไปจนถึงดำ เนื่องจากสปีเนลและอินเวอร์ตสปีเนลบริสุทธิ์จะใสไม่มีสีเนื่องจากช่องว่างระดับพลังงาน (energy gap) ที่มีขนาดใหญ่คือ 7.8 eV และ 5.51 eV ตามลำดับ (Mo and Ching 1996) สีของสปีเนลนั้นจึงเกิดจากมลทิน (impurities) ที่เข้าไปแทนที่ไอออนบวก (Mg^{2+}, Al^{3+}) ชาติมลทินเหล่านี้ส่วนมากเป็นธาตุโลหะเช่น Ti, Mn, V, Co, Cr, Ni เมื่ออยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามผลึก (crystal field) จาก O^{2-} ระดับพลังงานของธาตุเหล่านี้ในแถบช่องว่างระดับพลังงานจะทำให้เกิดการดูดกลืนแสงบางช่วงได้ จึงทำให้สปีเนลเกิดสีได้

จากการศึกษาเชิงทฤษฎี (Macfarlane 1963) และการทดลอง (Wood et al. 1968) เป็นที่ยอมรับกันว่าสีชมพูหรือแดงในสปีเนลนั้นเกิดจาก Cr^{3+} แทนที่ Al^{3+} เมื่อ Cr^{3+} เข้ามาแทนที่ในตำแหน่งของ Al^{3+} ซึ่งมีสมมาตรแบบออกตะฮีดรัลนั้นจะมีระดับพลังงานเป็น ${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}, {}^4T_{1g}...$ สามารถพิจารณาได้จากแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram) สำหรับ d^3 ดังแสดงในภาพ 1 การดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นได้โดยการทรานซิชันแบบอนุญาติคือจากสถานะพื้น ${}^4A_{2g}$ ไปยังสถานะกระตุ้น ${}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}, {}^4T_{1g}$ แต่เนื่องจากขนาดของไอออนที่ต่างกันของ Al^{3+} และ Cr^{3+} เมื่อ Cr^{3+} แทนที่ตำแหน่งของ Al^{3+} จะทำให้โครงสร้างโคออร์ดิเนชันบิดไป จากการทดลองเช่นโดยเทคนิคแมกเนติกเรโซแนนซ์ (Stahl-Brada and Low 1959) แสดงว่าโครงสร้างที่บิดไปนี้เปลี่ยนจากออกตะฮีดรัล ไปเป็นแบบไตรโกนัล ทำให้สถานะกระตุ้นเช่น ${}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}$ เกิดการแยกออกเนื่องจากสมมาตรที่ลดลงเป็น ${}^4T_{2g} \rightarrow ({}^4E_g, {}^4A_{1g})$ และ ${}^4T_{1g} \rightarrow ({}^4E_g, {}^4A_{2g})$



ภาพ 1 แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram) สำหรับ d^3

ที่มา จาก R. M. Golding (1969)

จากการทดลองโดย Wood และคณะ (Wood et al. 1968) พบว่าการทรานซิชันจากสถานะพื้นไปยัง $^4T_{2g}$ (1E_g , $^4A_{1g}$) ทำให้เกิดพีคการดูดกลืนที่ 18520cm^{-1} (540 nm) โดยที่ไม่สามารถสังเกตการแยก 4E_g ของและ $^4A_{1g}$ ได้ การทรานซิชันจากสถานะพื้นไปยัง 4E_g ($^4T_{1g}$) ทำให้เกิดพีคการดูดกลืนที่ 24100cm^{-1} (415 nm) และการทรานซิชันจากสถานะพื้นไปยัง $^4A_{1g}$ ($^4T_{1g}$) ทำให้เกิดพีคการดูดกลืนที่ 25800cm^{-1} (387.6 nm) นอกจากพีคการดูดกลืนแล้วยังสามารถสังเกตเห็นพีคจากการเปล่งแสง (emission) ได้คือจากการทรานซิชัน $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ ที่ประมาณ 690 nm (Izumi et al. 2007)

นอกจากให้สีชมพูหรือแดงแล้ว Cr^{3+} ยังสามารถให้สีเขียวสำหรับสปีเนลสังเคราะห์ได้ โดยสปีเนลที่สังเคราะห์จะมีสีได้นั้นขึ้นกับวิธีการในการสังเคราะห์ โดย

ตำแหน่งฟิสิกการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางสีแดง (Garapon, Manaa and Moncorge 1991, Deren, Malinowski and Streck 1996)

สำหรับสีฟ้าหรือน้ำเงินนั้นอาจเกิดได้จากหลายสาเหตุ เช่น 1) Co^{2+} ในสปีเนลสังเคราะห์ (Izumi et al. 2007) โดย Co^{2+} เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Mg^{2+} ระดับพลังงานของ Co^{2+} ภายใต้อิทธิพลทำให้ดูดกลืนแสงในช่วงสีแดง 2) Ti โดยอาจเกิดจากกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุของ Ti^{3+} และ Ti^{4+} หรือการแลกเปลี่ยนประจุระหว่าง Ti^{4+} และ Fe^{2+} (Sato et al. 2005) (Jouinia et al. 2006) 3) Fe^{3+} และ Fe^{2+} โดยที่รายละเอียดยังไม่สมบูรณ์ (Fritsch and Rossman 1988) สิ่งเกี่ยวข้องกับการเกิดสีฟ้ามากที่สุดน่าจะเป็นการแลกเปลี่ยนประจุ (Charge Transfer) ของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} Gaffney (Gaffney 1973) ได้ทำการศึกษาโดยการคำนวณและระบุฟิสิกการดูดกลืนเนื่องจาก Fe^{2+} ดังในตาราง 1

ตาราง 1 ระดับพลังงานของการทรานซิชันของ Fe^{2+} ที่เข้าแทนที่ Mg ในตัวอย่างสปีเนล

การทรานซิชัน	พลังงาน		
	cm^{-1}	nm	
[Fe^{2+}]	${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$	4390	2277.904
	${}^5\text{E} \rightarrow {}^3\text{T}_1$	14290	699.7901
		18130	551.572
		21410	467.0715
	${}^5\text{E} \rightarrow {}^3\text{A}_2$	26000	384.6154
		19600	510.2041
${}^5\text{E} \rightarrow {}^3\text{E}$	21830	458.0852	
	27040	369.8225	
${}^5\text{E} \rightarrow {}^3\text{T}_2$	28250	353.9823	

ที่มา จาก E. S. Gaffney (1973)

การศึกษาโดย Taran และคณะ (Taran, Muller and Langer 2005) สำหรับสปีเนลที่มี Fe ในปริมาณที่ต่างกัน มีผลดังในตาราง โดยบางพีคการดูดกลืนไม่สามารถระบุได้ว่ามาจากสาเหตุใด

ตาราง 2 ตำแหน่งของพีคการดูดกลืนในตัวอย่างสปีเนลที่มี Fe โดยตัวอย่าง spinel#5 มี Zn

band	spinel#1	spinel#5	spinel#5		
	77K	77K	300K		
a	27730(361)				
b	27140(368)				
c	26130(383)				
d	24305(411)				
e		23030(434)	22960(436)	(Fe ³⁺)	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
f	21940(456)	21570(464)	21560(464)	(Fe ³⁺)	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$
g		20930(478)	20930(478)		
h		20530(487)	20500(488)		
i	20400(490)	19910(502)	19870(503)		
j		18650(536)	18650(536)		
k		18040(554)	17960(557)		
l	18380(544)				
m		17220(581)	17180(582)		
n		15050(664)	15040(665)	(Fe ³⁺)	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (Fe ³⁺)- [Fe ²⁺]pairs
o	14460(692)				
p		12310(812)	12420(805)	(Fe ³⁺)	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
q	10890(918)	10550(948)	10580(945)	[Fe ²⁺]	${}^5E \rightarrow {}^5T_2$

ที่มา. จาก N.M.Taran(2005)

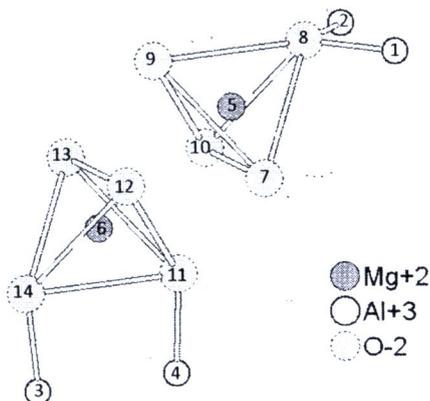
รามานสเปกโตรสโกปี(Raman spectroscopy)

รามานสเปกโตรสโกปี เป็นการศึกษาการกระเจิงของเลเซอร์ที่เข้าชนกับกลุ่มของ อิเล็กตรอนของอะตอมหรือโมเลกุลซึ่งเลเซอร์ที่กระเจิงออกมานั้นจะมีการเปลี่ยนแปลง ความถี่ หรือพลังงานไปเมื่อเทียบกับเลเซอร์ที่เข้าชน การศึกษาสเปกตรากการกระเจิง รามานของระบบผลึกที่ศูนย์กลางของ Brillouin zone ($k = 0$) นั้นสามารถทำได้โดยการ ใช้ Bhagavantam's method หรือ factor group analysis (unit cell group analysis) (Bhagavantam and Venkatarayadu 1969, Turrell 1972) โดยการพิจารณาสมมาตรของ โครงสร้างผลึก โดยที่สปีเนลมีspace group คือ O_h^7 ซึ่งมี point group คือ O_h โดยมีตาราง คาแรกเตอร์ (character table) ดังในตาราง 3

ตาราง 3 คาแรกเตอร์สำหรับ O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		T
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

ที่มา. จาก R. M. Golding (1969)



ภาพ 2 เบซิส (basis) ของเซลล์ (primitive cell) ของสปิเนล

พิจารณาเบซิส (basis) ของเซลล์ (primitive cell) ของสปิเนลดังในภาพ 2 ซึ่งมีจำนวนอะตอมทั้งสิ้น 14 อะตอม พิจารณาผลของตัวดำเนินการของพอยต์กรุป O_h ต่อเบซิส ว่ามีกี่ตำแหน่งที่ไม่มีมีการเปลี่ยนแปลง ให้จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนภายใต้ตัวดำเนินการเป็น $U_R(n_i)$ หาผลคูณระหว่างอันดับ (order) ของคลาสกับคาแรกเตอร์ สำหรับการเคลื่อนที่ของทุกอะตอม $h_p \chi_p(n_i)$ สำหรับการเลื่อน (pure translation, acoustic mode, electric dipole moment) $h_p \chi_p(T)$ สำหรับ polarizability tensor (α)

$$\chi_p(n_i) = U_R(2\cos\Phi_R \pm 1), \quad \chi_p(T) = 2\cos\Phi_R \pm 1, \quad \chi_p(\alpha) = 2\cos\Phi_R (2\cos\Phi_R \pm 1)$$

เมื่อ R คือตัวดำเนินการใดๆ + สำหรับ proper rotation - สำหรับ improper rotation (inversion rotation) ผลการคำนวณแสดงในตาราง 4

ตาราง 4 แสดงตัวดำเนินการ และผลคูณของอันดับของคลาสกับคาแรกเตอร์

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$U_R(n_i)$	14	5	2	0	2	4	2	0	0	8
$\chi_p(n_i)$	42	0	-2	0	-2	-12	-2	0	0	8
$h_p \chi_p(n_i)$	42	0	-12	0	-6	-12	-12	0	0	48
$\chi_p(T)$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$h_p \chi_p(T)$	3	0	-6	6	-3	-3	-6	0	3	6
$\chi_p(\alpha)$	6	0	2	0	2	6	0	0	2	2

ที่มา. จากการคำนวณ

จากตาราง 14 จะมีการเคลื่อนที่ทั้งสิ้น 42 โหมด การเคลื่อนที่แบบใดที่ทำให้เกิดการดูดกลืนอินฟราเรดหรือการกระเจิงรามานสามารถพิจารณาได้จาก $\chi_p(\Gamma)$ และ $\chi_p(\alpha)$ หรืออาจดูจาก basis ของตัวแทน (representation) จะเห็นว่า $\Gamma(\alpha) = A_{1g} + E_g + T_{2g}$ ดังนั้นจึงมีเพียงโหมดการสั่นที่สอดคล้องกับ A_{1g}, E_g, T_{2g} เท่านั้นที่ให้พิศรามานได้ และจะเห็นว่า $\Gamma(T) = T_{1u}$ เป็นการเคลื่อนที่แบบเลื่อนที่ ใช้สูตรเพื่อหาจำนวนโหมดการเคลื่อนที่ที่สอดคล้องกับแต่ละตัวแทน

$$a_i(\Gamma^i) = \sum_R \chi^i(R) \cdot h_p \chi_p(R)$$

ซึ่งจะได้ ตัวแทนสำหรับรูปแบบการเคลื่อนที่ทั้งหมด

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma^i = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

จะเหลือรูปแบบการเคลื่อนที่สำหรับการหมุนและสั่นคือ

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$$

สำหรับรามานจะได้ $\Gamma_{\text{raman}} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ และสำหรับการดูดกลืนอินฟราเรดคือ

$\Gamma_{\text{IR}} = 4T_{1u}$ ดังนั้นจากทฤษฎีกรุป (group theory) จะมีพิศจากการกระเจิงรามานที่

เป็นไปได้ 5 พิศจาก 12 โหมด การสังเกตพบพิศ รามานนั้นจะขึ้นกับโพราไรซ์ของ

เลเซอร์ที่ใช้และโพราไรเซอร์ของตัววัด (detector) เพราะความเข้มของพิศรามานนั้น

ขึ้นกับเทอม $[e_i^\dagger \alpha e_s]^2$ เมื่อ e_i^\dagger และ e_s เป็นเวกเตอร์หน่วยของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

(เลเซอร์) ที่กระทบและกระเจิงออกจากตัวอย่าง α เป็น polarizability tensor สำหรับ

O_h polarizability tensor ในระบบพิกัดหลักคือ

$$\alpha(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix}, \alpha(E_g) = \begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & b \end{pmatrix}, \alpha(E_g) = \begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & b \end{pmatrix}$$

$$\alpha(F_{2g}) = \begin{pmatrix} & & d \\ & d & \\ d & & \end{pmatrix}, \alpha(F_{2g}) = \begin{pmatrix} & & d \\ & d & \\ d & & \end{pmatrix}, \alpha(F_{2g}) = \begin{pmatrix} & & d \\ & d & \\ d & & \end{pmatrix}$$

เช่นสำหรับ โหมด A_{1g} จะสังเกตพบจากโพราไรซ์แบบ (XX), (YY) หรือ (ZZ) สำหรับ

โหมด F_{2g} จะสังเกตพบจากโพราไรซ์แบบ (XY) หรือ (YX) นั่นคือโดยการใช้เทคนิค

รามานแบบโพราไรซ์ (polarized raman) เราสามารถระบุ(assign)พิศได้ว่ามาจากการสั่น

รูปแบบใด สำหรับรายละเอียดรูปแบบของการเคลื่อนที่แต่ละแบบนั้นอาจหาได้จากการ

พิจารณาสมมาตรของผลึกและแก้สมการลากรองจ์ (Lagrangian Equation) เพื่อทราบรูปแบบการเคลื่อนที่

โดยการทดลองโดยเทคนิครามานแบบโพราไรซ์ (Frass, Moore and Salzberg 1973, Slotznick and Shim 2008) พบว่ามีสัณฐานพบพีคหลักเพียงสี่พีคคือ 1) 305–312 cm^{-1} (T_{2g}) 2) 666 – 681 cm^{-1} (T_{2g}) 3) 407– 411 cm^{-1} (E_g) และ 4) 765 – 770 cm^{-1} (A_{1g}) โดย T_{2g} โหมดที่ 3 ไม่สามารถสังเกตพบได้

อีเอสอาร์สเปกโตรสโกปี (ESR Spectroscopy)

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) หรือ Electron Spin Resonance (ESR) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพและนิยมใช้ในงานวิจัยอย่างหลากหลาย งานวิจัยที่สามารถศึกษาโดยเทคนิค ESR ได้แก่ (1) อนุมูลอิสระ (free radical) ในของแข็ง ของเหลว หรือ ก๊าซ (2) ความบกพร่องแบบจุด (point defects) ในผลึก (3) การระบุตำแหน่งของสปิน (spin labels) (4) ระบบที่ประกอบด้วยอนุมูล 2 หรือ 3 ชนิด หรือมากกว่า (5) ตัวรับและตัวให้ (acceptor and donor) ในสารกึ่งตัวนำ (6) ศูนย์กลางสี (Abragam and Bleaney 1970, Pake and Estle 1973, Atherton 1993, Weil, Bolton and Wertz 1994)

The Spin Hamiltonian

ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนสปินที่มีไม่เข้าคู่ (unpaired electron spins) ในโครงสร้างผลึกสามารถอธิบายโดยแฮมิลโทเนียนสปิน (spin Hamiltonian) ซึ่งเป็นโอเปอเรเตอร์ของพลังงาน รูปแบบทั่วไปของแฮมิลโทเนียนสปิน ที่ใช้อธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนสปินที่มีไม่เข้าคู่ ภายใต้อนามแม่เหล็ก B คือ

$$\hat{H} = \hat{H}_{ez} + \hat{H}_{hf} + \hat{H}_{fs} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{nz}$$

เมื่อ

$$\hat{H}_{ez} = \beta \hat{S} \cdot \hat{g} \cdot \hat{B}^T \quad \text{คือ อันตรกิริยา electronic Zeeman}$$



สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
 ห้องสมุดงานวิจัย
 วันที่..... 1.7.พ.ย. 2555.....
 เลขทะเบียน..... 248655.....
 เลขเรียกหนังสือ.....

- $\hat{H}_{hf} = \hat{S} \cdot \hat{A} \cdot \hat{I}^T$ คือ อันตรกิริยา hyperfine
- $\hat{H}_{fs} = \hat{S} \cdot \hat{D} \cdot \hat{S}^T$ คือ อันตรกิริยา fine structure
- $\hat{H}_Q = \hat{I} \cdot \hat{Q} \cdot \hat{I}^T$ คือ อันตรกิริยา nuclear quadrupole
- $\hat{H}_{nz} = g_n \beta_n \hat{I} \cdot \hat{B}^T$ คือ อันตรกิริยา nuclear Zeeman

เทอมแรกคือ electronic Zeeman อธิบายอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนสปิน \hat{S} และสนามแม่เหล็ก \hat{B} มีรูปแบบคือ

$$\hat{H}_{ez} = \beta \hat{S} \cdot \hat{g} \cdot \hat{B}^T$$

เมื่อ \hat{g} เป็นเมทริกซ์สมมาตร ($g_{ij} = g_{ji}$) และ β คือบอร์แมกนีตรอน

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ & g_{yy} & g_{yz} \\ & & g_{zz} \end{pmatrix}$$

ในระบบแกนหลัก เมทริกซ์ \hat{g} เป็นเมทริกซ์เฉียงเทอม electronic Zeeman สามารถเขียนได้ในรูปแบบดังนี้

$$\hat{H}_{ez} = \beta(g_x S_x B_x + g_y S_y B_y + g_z S_z B_z)$$

เทอมที่สองคืออันตรกิริยา ไฮเปอร์ไฟน์ (hyperfine interaction) อธิบายอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่และโมเมนต์แม่เหล็กของนิวเคลียส ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นไอโซทรอปิกและแอนไอโซทรอปิก

$$\hat{H}_{hf} = \hat{H}_{iso} + \hat{H}_{aniso}$$

$$\hat{H}_{iso} = \frac{8\pi}{3} g_n \beta_n g_e \beta \delta(r) \hat{I} \cdot \hat{S}$$

$$\hat{H}_{aniso} = g_n \beta_n g_e \beta \left(\frac{3(\hat{I} \cdot \hat{r})(\hat{S} \cdot \hat{r})}{r^5} - \frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{r^3} \right)$$

เมื่อรวมกันจึงได้

$$\hat{H}_{hf} = \frac{8\pi}{3} g_n \beta_n g_e \beta \delta(r) \hat{I} \cdot \hat{S} + g_n \beta_n g_e \beta \left(\frac{3(\hat{I} \cdot \hat{r})(\hat{S} \cdot \hat{r})}{r^5} - \frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{r^3} \right)$$

โดยการกระจายเทอมของสปินให้อยู่ในรูปของแมทริกซ์

$$\hat{H}_{\text{hf}} = g_n \beta_n g_e \beta [\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z] \begin{bmatrix} \langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \rangle & \langle \frac{-3xy}{r^5} \rangle & \langle \frac{-3xz}{r^5} \rangle \\ & \langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \rangle & \langle \frac{-3yz}{r^5} \rangle \\ & & \langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{bmatrix} \\ + \frac{8\pi}{3} g_n \beta_n g_e \beta |\varphi(0)|^2 [\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z] \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{bmatrix}$$

สามารถเขียนในรูปแบบย่อเป็น

$$\hat{H}_{\text{hf}} = \hat{S} \cdot \hat{T} \cdot \hat{I}^T + a \hat{S} \cdot \hat{E} \cdot \hat{I}^T = \hat{S} \cdot \hat{A} \cdot \hat{I}^T; \hat{A} = \hat{T} + a \hat{E}$$

เทอมไอโซทรอปิกเรียกว่าเทอม Fermi contact เกิดเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสปินของออร์บิทัล S ที่นิวเคลียส เทอมแอนไอโซทรอปิกเป็นอันตรกิริยาไดโพล-ไดโพล ระหว่างอิเล็กตรอนสปินและนิวเคลียร์สปิน ในระบบแกนหลักซึ่งแมทริกซ์ไฮเปอร์ไฟน์ (A) เป็นแมทริกซ์เชิง สมมาตรโทเนียนของอันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์ จึงสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H}_{\text{hf}} = A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z$$

ในกรณีที่อิเล็กตรอนสปิน $S > 1/2$ เทอมที่สามคือไฟน์สตรัคเจอร์ (fine structure) จะสามารถสังเกตได้ เทอมนี้เกิดจากอันตรกิริยาแม่เหล็ก ไดโพล-ไดโพล ระหว่างของอิเล็กตรอนสปินที่ไม่เข้าคู่

$$\hat{H}_{\text{fs}} = -\frac{(g_e \beta)^2}{2} \left(\frac{3(\hat{S}_1 \cdot \hat{r})(\hat{S}_2 \cdot \hat{r})}{r^5} - \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} \right) \\ = -\frac{(g_e \beta)^2}{2} [\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z] \begin{bmatrix} \langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \rangle & \langle \frac{-3xy}{r^5} \rangle & \langle \frac{-3xz}{r^5} \rangle \\ & \langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \rangle & \langle \frac{-3yz}{r^5} \rangle \\ & & \langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix} \\ = \hat{S} \cdot \hat{D} \cdot \hat{S}^T; S = S_1 + S_2$$

ในระบบแกนหลักแฮมิลโทเนียนของ fine structure สามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H}_{fs} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2$$

สำหรับบางระบบอาจมีผลของสนามผลึก (crystal field) ซึ่งเป็นสนามไฟฟ้าเนื่องจากไอออนข้างเคียง จะต้องพิจารณาแฮมิลโทเนียนเนื่องจากสนามผลึกด้วย \hat{H}_{cf} โดยที่รูปแบบ \hat{H}_{cf} ของมันขึ้นกับสปินและสมมาตรของระบบที่พิจารณา โดยทั่วไปมักรวมเทอม \hat{H}_{fs} และเทอม \hat{H}_{cf} เข้าด้วยกันเป็น $\hat{H}_{zf} = \hat{H}_{fs} + \hat{H}_{cf}$ เรียกเป็นเทอม zero field

สำหรับระบบที่มีนิวเคลียรัสปิน $I > 1/2$ เทอมเพิ่มเติมคืออันตรกิริยา nuclear quadrupole เป็นผลมาจากอันตรกิริยาของ โมเมนต์ nuclear quadrupole และสนามไฟฟ้า เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่โดยรอบ เทอม nuclear quadrupole ในระบบแกนหลักคือ

$$\hat{H}_Q = P[I_z^2 - I(I+1)/3] + P'(I_x^2 - I_y^2)$$

เทอมสุดท้ายคืออันตรกิริยา nuclear Zeeman เทอมนี้อธิบาย อันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กนิวเคลียรัและสนามแม่เหล็ก

เงื่อนไขการเรโซแนนซ์

พิจารณากรณีตัวอย่าง ระบบไอโซทรอปิก ซึ่งมีสปินอิเล็กตรอน $S = 1/2$ และสปินนิวเคลียรั $I = 1/2$ และสนามแม่เหล็ก B อยู่ในแนวแกน z แฮมิลโทเนียนสปินสำหรับระบบนี้คือ (ในกรณีไม่คำนึงถึงเทอม Nuclear Zeeman)

$$\hat{H} = g\beta B \hat{S}_z + A \hat{I} \cdot \hat{S}$$

กระจายเทอมโดยใช้ตัวดำเนินการ raising และ lowering สำหรับ $S_x, S_y, I_x, I_y, S_{\pm} = S_x \pm iS_y, I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ จะได้แฮมิลโทเนียนสปินในรูปแบบใหม่คือ

$$\hat{H} = g\beta B \hat{S}_z + A \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} A (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)$$

ใช้ตัวดำเนินการแฮมิลโทเนียนสปิน กับสถานะสปิน $|m_S, m_I\rangle$ จะได้

$$\hat{H}|1/2, 1/2\rangle = \left(\frac{1}{2}g\beta B + \frac{1}{4}A\right)|1/2, 1/2\rangle$$

$$\hat{H}|1/2, -1/2\rangle = \left(\frac{1}{2}g\beta B - \frac{1}{4}A\right)|1/2, -1/2\rangle + \frac{1}{2}A|-1/2, 1/2\rangle$$

$$\hat{H}|-1/2, 1/2\rangle = \left(-\frac{1}{2}g\beta B - \frac{1}{4}A\right)|-1/2, 1/2\rangle + \frac{1}{2}A|1/2, -1/2\rangle$$

$$\hat{H}|-1/2, -1/2\rangle = \left(-\frac{1}{2}g\beta B + \frac{1}{4}A\right)|-1/2, -1/2\rangle$$

ดังนั้นเราจะได้เมทริกซ์ของสปินแฮมิลโทเนียนคือ

$$\begin{pmatrix} \frac{g\beta B}{2} + \frac{A}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{g\beta B}{2} - \frac{A}{4} & \frac{A}{2} & 0 \\ 0 & \frac{A}{2} & -\frac{g\beta B}{2} - \frac{A}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{g\beta B}{2} + \frac{A}{4} \end{pmatrix}$$

โดยการทำให้เป็นเมทริกซ์เฉียง จะได้ระดับพลังงานคือ

$$E_1 = \frac{1}{2}g\beta B + \frac{1}{4}A$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}g\beta B + \frac{1}{4}A$$

$$E_3 = -\frac{1}{4}A + \frac{1}{2}\sqrt{(g\beta B)^2 + A^2}$$

$$E_4 = -\frac{1}{4}A - \frac{1}{2}\sqrt{(g\beta B)^2 + A^2}$$

และฟังก์ชันคลื่นที่สอดคล้องคือ

$$|S_1\rangle = |1/2, 1/2\rangle$$

$$|S_2\rangle = |-1/2, -1/2\rangle$$

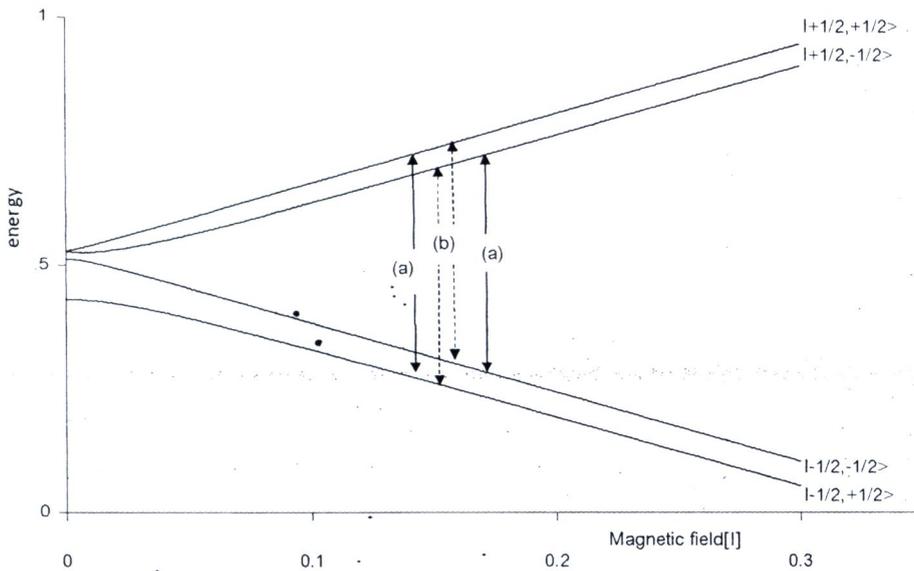
$$|S_3\rangle = \cos\theta|1/2, -1/2\rangle + \sin\theta|-1/2, 1/2\rangle$$

$$|S_4\rangle = -\sin\theta|1/2, -1/2\rangle + \cos\theta|-1/2, 1/2\rangle$$

เมื่อค่าคงที่ θ คือ

$$\theta = \frac{1}{2} \sin^{-1} \left[1 + \left(\frac{g\beta B}{A} \right)^2 \right]^{-1}$$

โดยทั่วไป $g\beta B \gg |A|$ เราจึงอาจประมาณ $|S_3\rangle$ และ $|S_4\rangle$ ด้วย $|1/2, -1/2\rangle$ และ $|-1/2, 1/2\rangle$ นั่นคือในกรณีที่สนามแม่เหล็กมีค่ามากสถานะสปิน $|m_s, m_l\rangle$ เป็นฟังก์ชันเฉพาะ (eigen-function) ของแฮมิลโทเนียนสปิน การดูดกลืนเรโซแนนซ์ (resonant absorption) จะเกิดเมื่อใส่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (ในกรณีของอีเอสอาร์ คือ ไมโครเวฟ) ซึ่งมีพลังงาน $h\nu$ มีค่าเท่ากับ ΔE ความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของสถานะที่มีค่า m_s ต่างกัน



ภาพ 3 ระดับพลังงานของระบบซึ่งมีสปินอิเล็กตรอน $S = 1/2$ และสปินนิวเคลียร์ $I = 1/2$ เป็นฟังก์ชันของสนามแม่เหล็ก และลูกศรแสดงการทรานซิชันที่เป็นไปได้

ที่มา. จากการคำนวณ

กฎการคัดเลือก (selection rule)

ความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนสถานะระหว่าง $|S_i\rangle$ และ $|S_f\rangle$ สอดคล้องกับ $|\langle S_i | \hat{H}_1 | S_f \rangle|^2$ เมื่อ \hat{H}_1 เป็นแฮมิลโทเนียนรบกวน (perturbative Hamiltonian) เนื่องจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งสำหรับเทคนิคอีเอสอาร์ใช้คลื่นไมโครเวฟ

$$\hat{H}_1 = -\hat{B}_1 \cdot \hat{\mu}$$

$\hat{\mu}$ คือตัวดำเนินการไดโพลแม่เหล็กของระบบสปินและ \hat{B}_1 เป็นแอมพลิจูดของสนามไมโครเวฟ ในกรณีทั่วไปเราเลือก $\hat{B} // z$ และ $\hat{B}_1 // x$

$$\hat{H}_1 = -g\beta B_1 S_x$$

เมื่อ $|m_S, m_I\rangle$ เป็นฟังก์ชันเฉพาะ ของแฮมิลโทเนียนสปินดังนั้นเราจะได้สมาชิกของแมทริกซ์ (matrix elements) ของ \hat{H}_1 คือ

$$\langle m_S, m_I | \hat{H}_1 | m'_S, m'_I \rangle = g\beta B_1 \langle m_S | \hat{S}_x | m'_S \rangle \langle m_I | m'_I \rangle$$

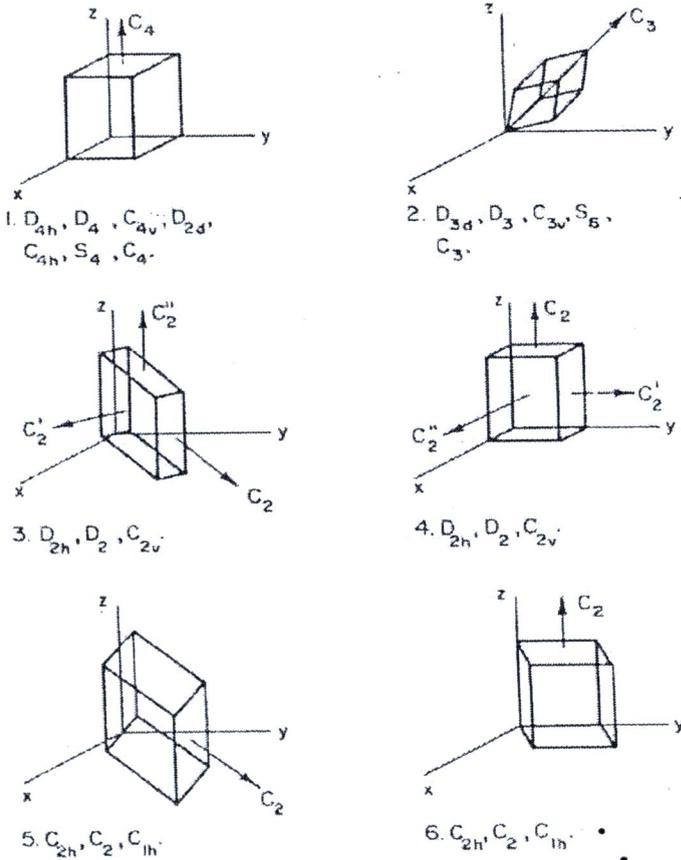
ซึ่งจะมีค่าเป็นศูนย์นอกจาก $m'_S = m_S + 1$ และ $m'_I = m_I$ ดังนั้นกฎการคัดเลือกสำหรับอีเอสอาร์ คือ

$$\Delta m_S = \pm 1; \Delta m_I = 0$$

จากภาพ 3 (a) จึงเป็นการทรานซิชันแบบอนุญาติ ($\Delta m_I = 0$) และ (b) เป็นการทรานซิชันแบบห้าม

Site Splitting

โครงสร้างของศูนย์กลางอีเอสอาร์ในของแข็ง (solid) นั้นอาจมีการเรียงตัวที่แตกต่างกันได้ แต่ละรูปแบบของการเรียงตัวเรียกเป็น site ในการทดลองนั้น แต่ละ site สามารถให้พีคอีเอสอาร์ที่แตกต่างกันได้ ทำให้สเปกตรัมอีเอสอาร์ มีความซับซ้อนมากขึ้น จำนวน site มีค่าเท่ากับ n_C/n_G เมื่อ n_C คืออันดับของพอยต์กรุปของโครงสร้างผลึก และ n_G คืออันดับของพอยต์กรุปของศูนย์กลางอีเอสอาร์ (ความบกพร่องหรือสารมลทินที่มีอิเล็กตรอนไม่เข้าคู่) สมมาตรของสารมลทินหรือความบกพร่องนั้น ย่อมเป็นกรุปย่อยของพอยต์กรุปของโครงสร้างผลึก ในกรณีของสปีเนลซึ่งมีสมมาตรแบบ T_d กรุปย่อยที่มีได้คือ ลูกบาศก์ เตตระโกนัล ไตรโกนัล ออร์โทโรมบิก (I และ II), มอโนคลินิก (I และ II) และ ไตรคลินิก ดังแสดงในภาพ 4



ภาพ 4 โครงสร้างของความบกพร่องหรือสารเจือปน ที่สอดคล้องกับกรุปย่อย 6 แบบในผลึกที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (1) เตตระโกนัล (2) ไตรโกนัล (3) รอมบิก I (4) รอมบิก II (5) มอโนคลินิก I and (6) มอโนคลินิก II

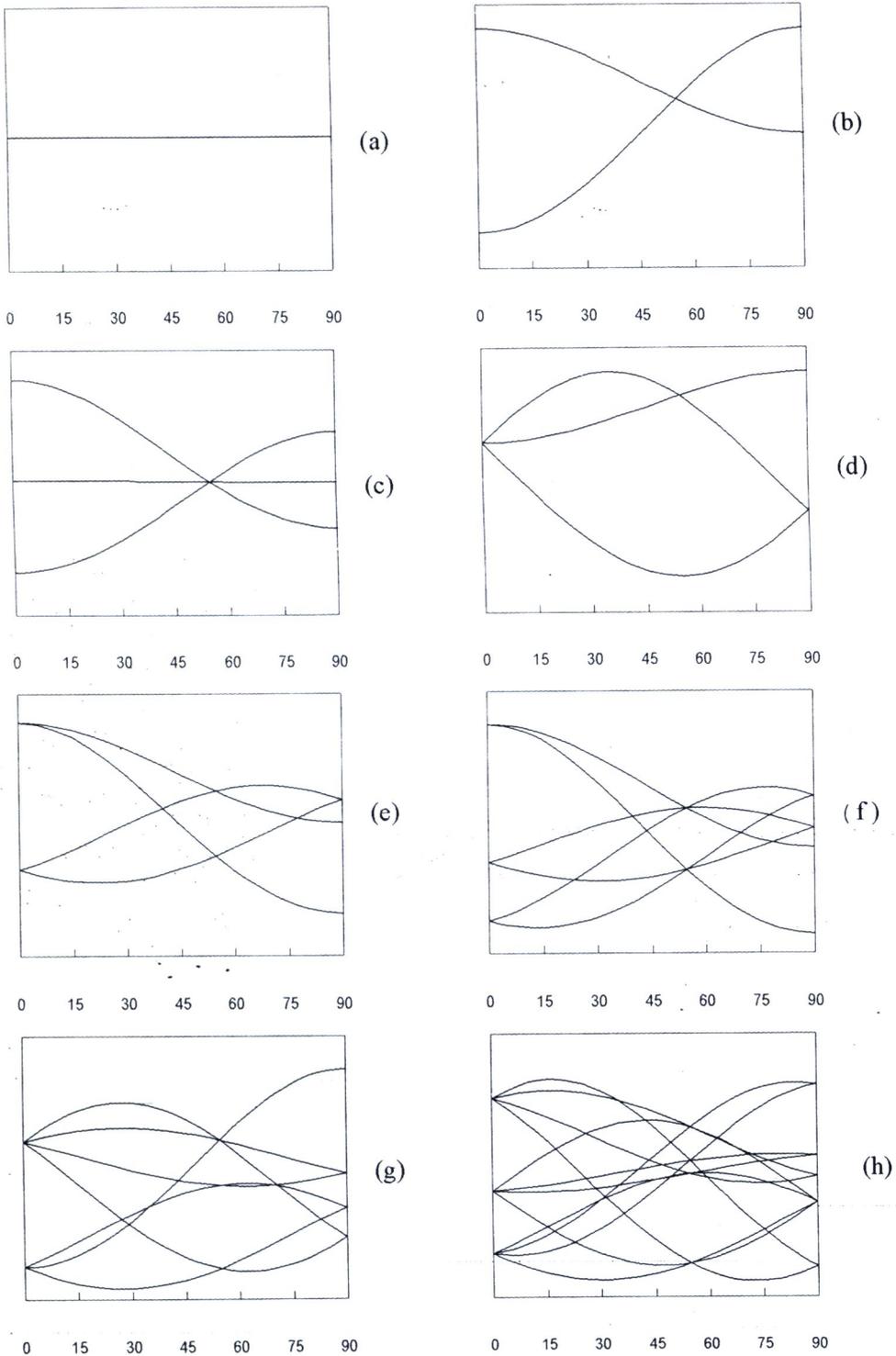
ที่มา. จาก W. B. Folwer (1968)

สำหรับแต่ละรูปแบบของสมมาตรนั้นจะมีพารามิเตอร์ของอีเอสอาร์ ที่สอดคล้องดังตาราง 5 และมีรูปแบบของสเปกตรัมอีเอสอาร์ เนื่องจาก site splitting ที่ต่างกัน ดังแสดงในภาพ 5 และ 6

ตาราง 5 ข้อจำกัดสมมาตรองค์ประกอบของแมทริกซ์ \hat{g} และ \hat{A}

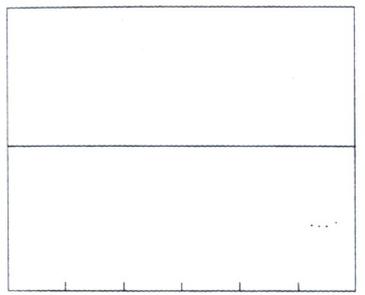
สมมาตรอีเอสอาร์	สมมาตร \hat{g} และ \hat{A}	แกน \hat{g} และ \hat{A}	สมมาตรพอยต์กรุป
ไอโซทรอปิก	$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$	ตรงกันทั้งหมด	T_d, O, T_h, T
สมมาตรตามแกน	$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$	ตรงกันทั้งหมด	$D_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{6h}, C_{6v}, D_6$ $, D_{3h}, D_{3d}, C_{3v}, D_3$
รูปสี่เหลี่ยมข้าว หลามตัด	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	ตรงกันทั้งหมด	D_{2h}, C_{2v}, D_2
มอนอคลินิก	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	ตรงกันหนึ่ง แกนของ \hat{g} และหนึ่งแกน ของ \hat{A}	C_{2h}, C_s, C_2
ไตรคลินิก	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	ไม่ตรงกันเลย	C_1, C_s
ไม่สมมาตรตาม แกน	$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$	ตรงกันเฉพาะ g_{zz} และ A_{zz}	$C_3, S_6, C_4, C_{4h}, C_6, C_{3h}, C_{6h}$

ที่มา. จาก J.R. Pilbrow(1990)



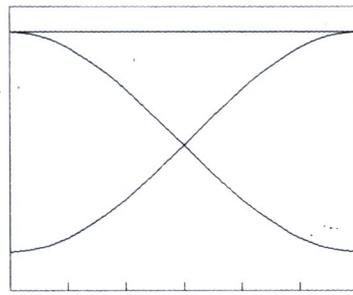
ภาพ 5 ลักษณะเฉพาะของสเปกตรัม ESR สำหรับแต่ละรูปแบบของสมมาตร (a) ลูกบาศก์ (b) เตตระโกนัล (c) รูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัด I (d) ไตรโกนัล (e) รอมบิก II (f) มอโนคลินิก I, (g) มอโนคลินิก II และ (h) ไตรคลินิก ในระนาบ (110)

ที่มา. จากการคำนวณโดยโปรแกรม EPR-NMR



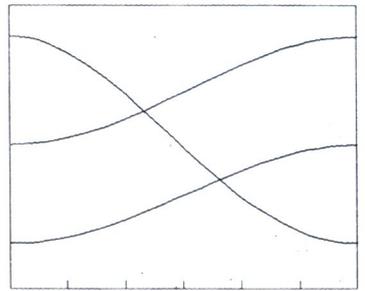
(a)

0 15 30 45 60 75 90



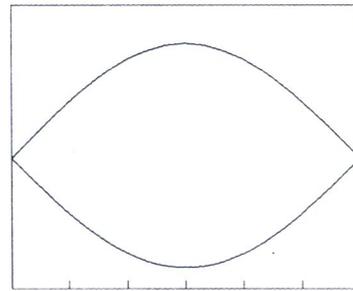
(b)

0 15 30 45 60 75 90



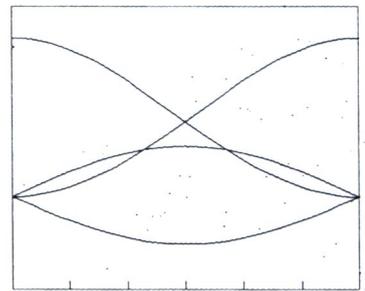
(c)

0 15 30 45 60 75 90



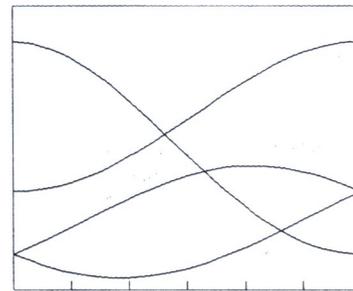
(d)

0 15 30 45 60 75 90



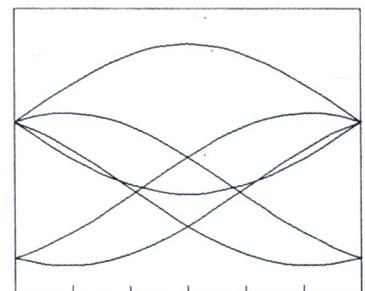
(e)

0 15 30 45 60 75 90



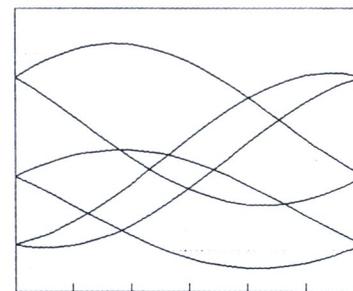
(f)

0 15 30 45 60 75 90



(g)

0 15 30 45 60 75 90



(h)

0 15 30 45 60 75 90

ภาพ 6 ลักษณะเฉพาะของสเปกตรัม ESR สำหรับแต่ละรูปแบบของสมมาตร (a) ลูกบาศก์ (b) เตตระโกนัล (c) รูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัด I (d) ไตรโกนัล (e) รอมบิก II (f) มอโนคลินิก I, (g) มอโนคลินิก II และ (h) ไตรคลินิก ในระนาบ (100)

ที่มา. จากการคำนวณโดยโปรแกรม EPR-NMR

ผลจากการศึกษาตัวอย่างสปิเนลโดยเทคนิคอีเอซาร์สามารถสรุปได้ดังนี้

สำหรับ Cr^{3+} นั้นจะเข้าแทนที่ Al^{3+} อีเอซาร์สเปคตรัมสามารถอธิบายได้โดย

$$g_{\parallel} = 1.985, g_{\perp} = 1.983, 2D = 1.983 \text{ cm}^{-1} \text{ (Stahl-Brada and Low 1959, Berger 1963)}$$

สำหรับ Fe^{3+} นั้นจะเข้าแทนที่ Al^{3+} สามารถอธิบายได้โดย พารามิเตอร์ของสติเวน (Steven parameter) $B_2^0 = 879.7 \text{ G}$, $B_4^0 = -2.736 \text{ G}$, $B_4^3 = 79.8 \text{ G}$, (Ying et al. 2006)

สำหรับ Mn^{2+} นั้นจะเข้าแทนที่ Mg^{2+} ในตัวอย่างสังเคราะห์สามารถอธิบายได้โดย $g \approx 2$, $A = 83 \text{ G}$, $P = 0.3 \text{ G}$ (Shaffer, Farach and Poole 1976, Tomita et al. 2004)

อินเวอร์สสปิเนล(inverse spinel)

การเผาหรือการอบรังสีสามารถทำให้สปิเนลปกติเปลี่ยนเป็นอินเวอร์สสปิเนลได้ (Gupta 2006) ซึ่งเกิดจากการสลับตำแหน่งระหว่างไอออนบวกคือ Mg^{2+} และ Al^{3+} ขบวนการเปลี่ยนตำแหน่งแบบนี้ทำให้เกิดการกระจายตัวของไอออนบวก (cation distribution) หรือความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวก (cation disorder) ซึ่งความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกนี้มีผลต่อสมบัติทางแสง (optical property) ของสปิเนลเป็นอย่างมาก ซึ่งเห็นได้จากความต่างระหว่างแถบช่องว่างพลังงานของสปิเนลปกติและอินเวอร์สสปิเนล เทคนิคหนึ่งที่ใช้ศึกษาการเกิดความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกคือเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี โดยการพิจารณาโหมดการสั่นของผลึก Cynn และ Cynn (Cynn et al. 1992) พบว่าสามารถสังเกตการเกิดความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกจากความกว้าง (FWHM) ของรามานฟิคที่ 409 cm^{-1} และการเกิดขึ้นของรามานฟิคที่ 727 cm^{-1} ซึ่งเชื่อว่าเป็นโหมดการสั่น A_g ของ AlO_4 จากการคำนวณโดย Lazzeri และ Thibaudeau (Lazzeri and Thibaudeau 2006) ยืนยันว่าเป็นการสั่นของ AlO_4 โดยเกิดจากการที่ Al ย้ายตำแหน่งเข้าไปแทนที่ MgO_4 แต่จากการคำนวณโดย Caracasa และ Baniganc (Caracasa and Baniganc 2009) เชื่อว่าความถี่นี้อาจเป็นโหมดที่ 3 ของโหมด T_{2g} ของโครงสร้างสปิเนล

การศึกษาในตัวอย่างสปีเนลเวียดนาม โดย Minh และ Sang (Minh and Sang 2004) โดยเทคนิครามานพบว่าความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกเกิดในช่วงอุณหภูมิ 700-750°C การศึกษาโดย Saeseaw และคณะ (Saeseaw et al. 2009) ในตัวอย่างสปีเนลธรรมชาติในหลายๆแหล่ง คือ พม่า ศรีลังกา อัฟกานิสถาน แทนซาเนียพบว่าความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกเกิดในช่วงอุณหภูมิ 700-750°C เช่นกัน นอกจากนั้นพบว่าพีคการดูดกลืนของ Cr^{3+} จะมีการขยับเลื่อนตำแหน่งจาก 537 nm ไปเป็น 544 nm ภายหลังจากการเผาที่ 800°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง และพบว่าการเผาในบรรยากาศมีออกซิเจนช่วยให้ตัวอย่างมีสีแดงสดเพิ่มขึ้นได้

การศึกษาโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) โดย Millard และคณะ (Millard, Peterson and Hunter 1992) โดยพิจารณาอัตราส่วนของ Al ในตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบเตตระฮีดรัลต่อออกเตฮีดรัล $x = [\text{Al}]/(\text{A})$ โดย ^{27}Al NMR พบว่า x มีค่าเท่ากับ 0.22 ที่ 700°C และเพิ่มขึ้นเป็น 0.29 ที่ 1400°C เมื่อใช้ ^{17}O NMR พบว่า x มีค่าเท่ากับ 0.16 ที่ 700°C และเพิ่มขึ้นเป็น 0.24 ที่ 1400°C ค่าที่ได้ต่างกันแต่มีแนวโน้มเหมือนกัน

การศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สำหรับผลึกเดี่ยว โดย Martigano และคณะ (Martigano, et al 2003) พบว่าความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกนั้นจะเกิดขึ้นในอุณหภูมิที่ต่างกันขึ้นกับองค์ประกอบของธาตุในตัวอย่างสปีเนล โดยพบว่าในตัวอย่างที่มี Cr^{3+} นั้นอุณหภูมิที่จะเกิดความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกนั้นจะเริ่มที่ 700°C ในขณะที่ในตัวอย่างที่มี Fe^{3+} นั้นความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกนั้นจะเริ่มที่ 550°C โดยเริ่มจากการสลับตำแหน่งของ Fe^{3+} และ Mg ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจึงเป็นการย้ายตำแหน่งของ Al และ Mg โดยที่ x จะมีค่าประมาณ 0.3 ที่ 1000°C