

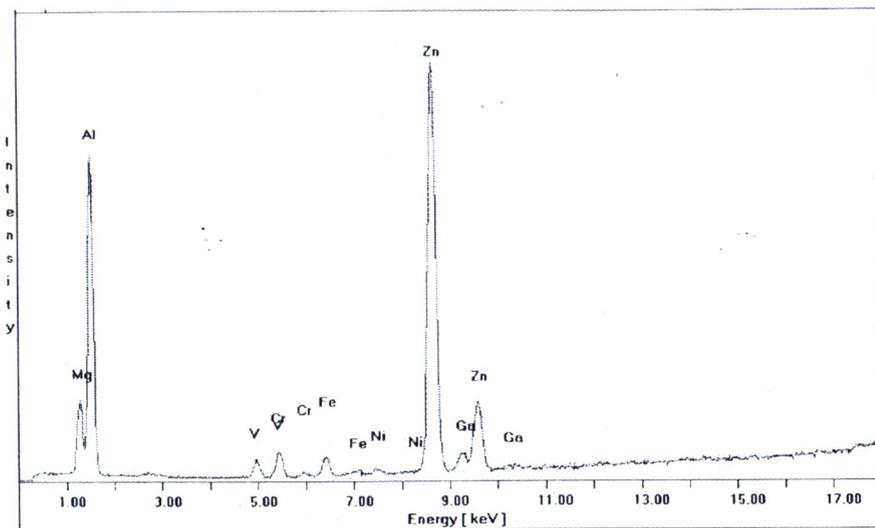
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล

ตอนที่ 1 ผลการศึกษาก่อนการเผา

ธาตุองค์ประกอบ : เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

หลักการพื้นฐานของเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์คือ เมื่ออิเล็กตรอนวงในซึ่งอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำ ได้รับพลังงานจากรังสีเอกซ์จะหลุดออกจากอะตอม อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ โดยการเข้ามาแทนที่นี้อิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เรียกว่ารังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray) โดยที่พลังงานหรือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์นี้มีค่าเฉพาะสำหรับแต่ละธาตุ เราจึงสามารถนำข้อมูลที่ได้จากเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์มาวิเคราะห์หาชนิดของธาตุได้ ข้อดีของเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์คือ สามารถใช้ได้กับตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือของเหลวได้ เป็นวิธีที่ไม่ขึ้นกับพันธะเคมี สถานะวาเลนซ์หรือไอโซโทป เป็นวิธีการที่ไม่ทำลายตัวอย่าง แต่ข้อเสียก็มีเช่น ใช้ได้เฉพาะกับธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่า 10 ขึ้นไปเท่านั้น (เนื่องจากการเกิดAuger electrons ซึ่งเกิดมากกับธาตุเบา) และวิธีการนี้จะครอบคลุมเฉพาะบริเวณผิวของตัวอย่างเท่านั้น สารที่วัดจึงต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน(homogeneous)



ภาพ 7 สเปกตรัมเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์(EDXRF)ของตัวอย่างspP2

ที่มา. จากการทดลอง

ภาพ 7 แสดงสเปกตรัมเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของตัวอย่าง spP2 โดยพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัว เช่นดังแสดงในตาราง 6 ทำให้สามารถระบุธาตุในสารตัวอย่างได้ เมื่อต้องการคำนวณเชิงปริมาณนำความเข้มของพีคมาคำนวณโดยคำนึงถึงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งขึ้นกับชนิดของธาตุและพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ใช้กระตุ้น โดยซอฟต์แวร์มาพร้อมๆกับเครื่อง ปริมาณของธาตุองค์ประกอบแสดงในตาราง 7

ตาราง 1 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงในและพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวสำหรับบางธาตุ

Atomic number	element	K series				
		K_{ab}	K_{b2}	K_{b1}	K_{a1}	K_{a2}
12	Mg	1.303		1.297	1.254	
13	Al	1.559		1.553	1.487	1.486
23	V	5.463		5.427	4.952	4.944
24	Cr	5.988		5.946	5.414	5.405
26	Fe	7.111		7.057	6.403	6.390
30	Zn	9.660	9.657	9.571	8.638	8.615

ที่มา. จาก IAEA(1993) (IAEA 1993)

ตาราง 2 ธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างสปิเนล ในรูปของเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก (wt%)

Oxide:	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	Ga ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
spP1	27.501	70.466	0.076	1.433	0.027	0.124	0.356	0.012	-	-
spP2	27.5025	70.389	0.0908	1.3874	0.0531	0.3172	0.2378	0.0222	-	-
spR	28.084	70.0113	0.1723	0.081	0.0247	1.5124	0.0976	-	0.0167	-
spPu	28.2116	71.7769	0.3437	0.3781	0.0282	0.2167	0.0447	-	-	-
spB	27.217	69.639	2.3435	0.7246	0.048	-	-	-	-	0.0273

ที่มา. จากการทดลอง

จากข้อมูลในตาราง 7 เราสามารถหาสูตรอย่างคร่าวๆของแต่ละตัวอย่างได้ โดยการให้ปริมาณของ O เป็น 4 ในสูตรเป็นตัวอ้างอิง จะได้สูตรของแต่ละตัวอย่างดังในตาราง 8

ตาราง 3 สูตรโครงสร้างของตัวอย่างสปิเนล

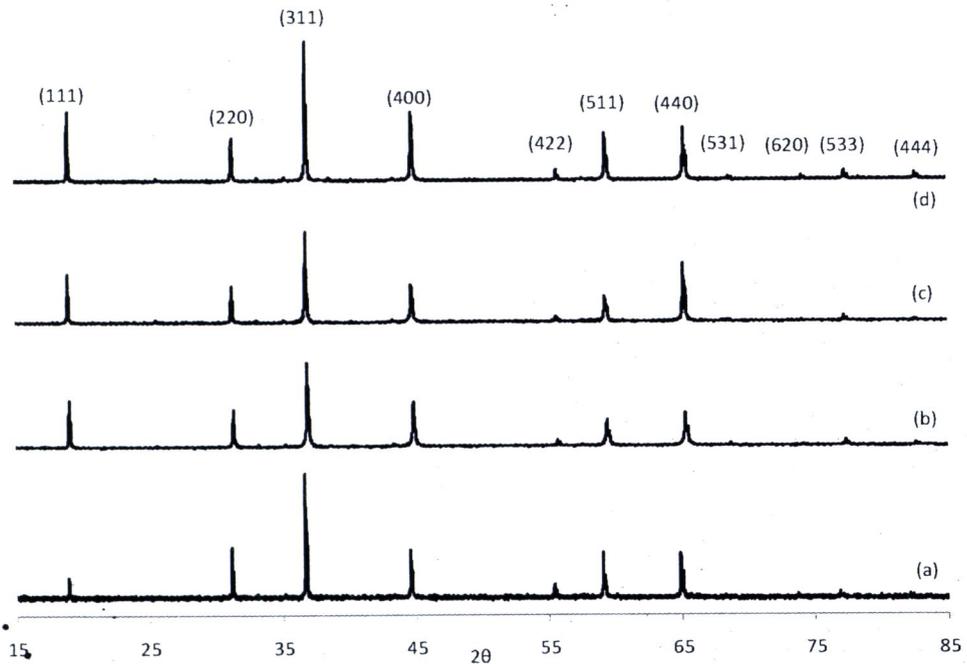
ตัวอย่าง	สูตร	ธาตุปริมาณน้อย (trace elements)
spP1	$(\text{Mg}_{0.983}\text{Zn}_{0.025})_{\Sigma=1.008}(\text{Al}_{1.982}(\text{Cr},\text{V},\text{Fe})_{0.01})_{\Sigma=1.992}\text{O}_4$	Ni, Ga
spP2	$(\text{Mg}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma=1}(\text{Al}_{1.98}(\text{Cr},\text{V},\text{Fe})_{0.01})_{\Sigma=1.99}\text{O}_4$	Ni, Ga
spR	$\text{Mg}(\text{Al}_{1.97}\text{V}_{0.03})_{\Sigma=2}\text{O}_4$	Cr, Fe, Ga, Ti
spPu	$(\text{Mg}_{0.99}\text{Zn}_{0.007})_{\Sigma=0.997}(\text{Al}_{1.99}(\text{V},\text{Fe})_{0.01})_{\Sigma=2}\text{O}_4$	Cr, Ga
spB	$(\text{Mg}_{0.977}\text{Zn}_{0.013}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma=1}(\text{Al}_{1.976}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma=2.006}\text{O}_4$	Mn, Ga

ที่มา. จากการคำนวณ

ในตาราง 8 แสดงธาตุองค์ประกอบสำหรับแต่ละตัวอย่าง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสำหรับทุกตัวอย่างอยู่ในเฟสของ MgAl₂O₄ สปิเนลเกือบทั้งหมด 98-99%

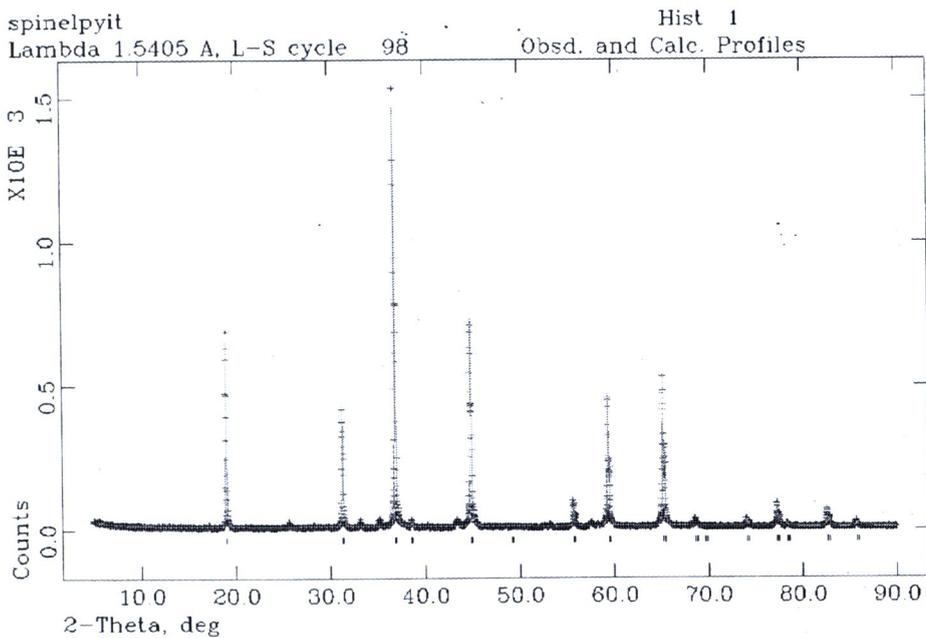
โครงสร้างผลึก : เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ภาพ 8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างสปีเนล



ภาพ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างสปีเนล (a) ชมพู (b) แดง (c) ม่วง (d) ฟ้า
ที่มา. จากการทดลอง

ทำการระบุฟีกโดยซอฟต์แวร์ PowderX จากรูปจะพบว่าแต่ละตัวอย่างมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เหมือนกัน โดยมีโครงสร้างแบบคิวบิก ชนิดของยูนิตเซลล์ F และมียูนิตเซลล์อยู่ในช่วง 8.07-8.1 Å สำหรับการศึกษาลงในรายละเอียดมากขึ้นสามารถทำได้การใช้ซอฟต์แวร์ GSAS โดยใช้วิธีการปรับค่าพารามิเตอร์แบบ LeBail และ Rietveld โดยใช้ Voigt function เป็นรูปร่างของฟีก การปรับค่าพารามิเตอร์ทำโดยใช้เทคนิคกำลังสองน้อยสุด (Least Squares method) ปรับค่าพารามิเตอร์เพื่อให้ $M_p = \sum w(I_o - I_c)^2$ มีค่าน้อยสุด เมื่อ w คือฟังก์ชันถ่วงน้ำหนัก (weight function) I_o คือความเข้มของฟีกจากการทดลอง I_c คือความเข้มของฟีกจากการคำนวณ



ภาพ 9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างสปิเนลสีชมพู , + เป็นผลการทดลอง ,
 เป็นการจำลอง , | เป็นตำแหน่งพิก (Bragg position)

ที่มา. จากการทดลองและทำการคำนวณ

ภาพ 9 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองและการคำนวณ

โครงสร้างผลึกของตัวอย่างคือ

Formula: $MgAl_2O_4$, $Z=8$

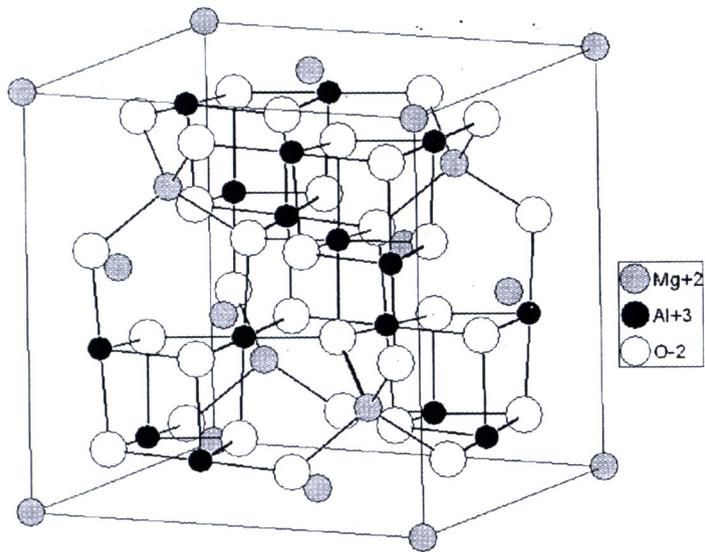
space group: $Fd\bar{3}m(227)$, O_h^7 ,

crystal structure: cubic ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$),

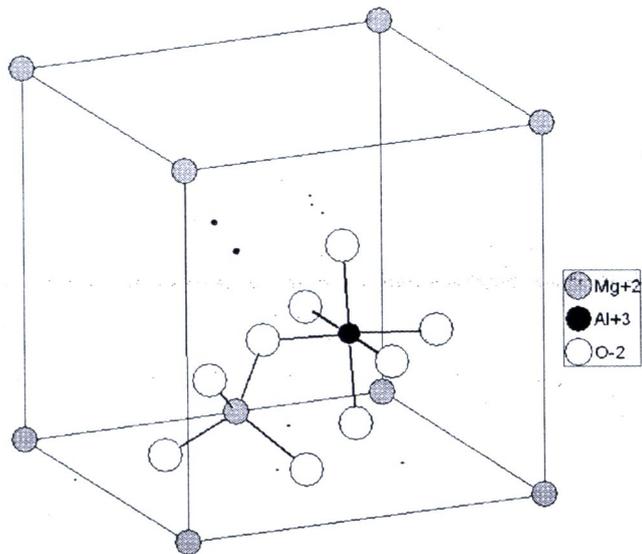
Fractional atomic coordinate: Mg(0,0,0), Al(5/8,5/8,5/8), O(0.387,0.387,0.387)

โครงสร้างผลึกทั่วไปของสปิเนลแสดงในภาพ 10-12 โดยวาดด้วยซอฟต์แวร์

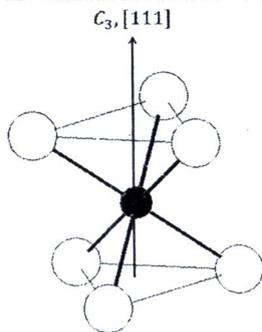
Diamond version 3.0e (Brandenburg 2005)



ภาพ 10 โครงสร้างผลึกของสปิเนล



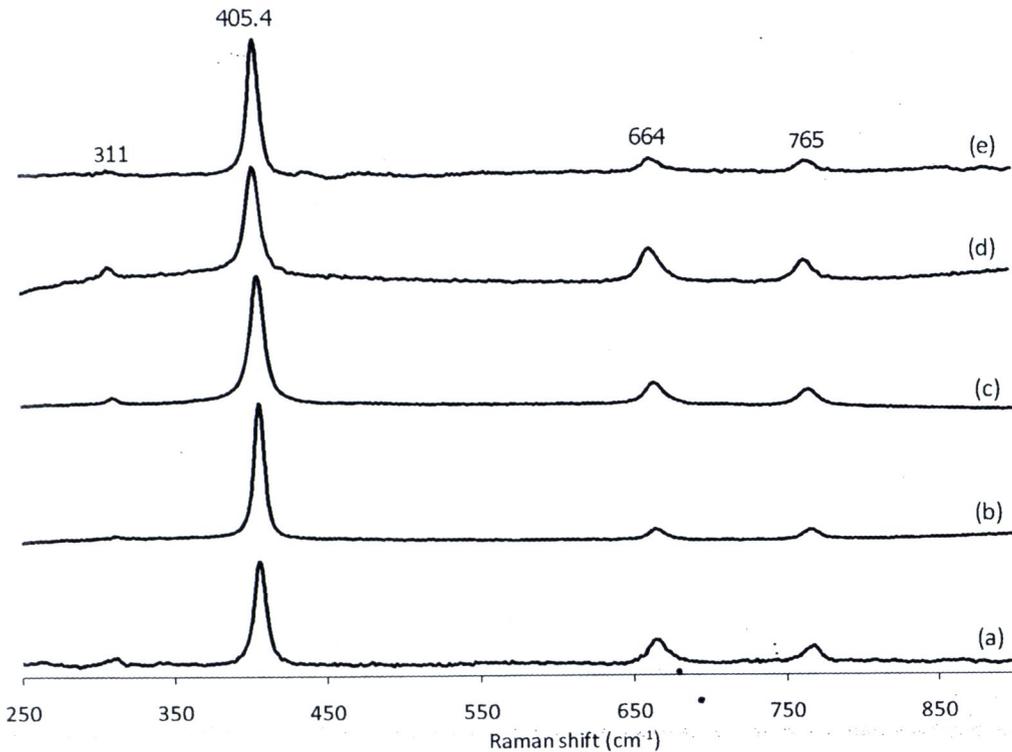
ภาพ 11 โครงสร้างของสปิเนลแสดงตำแหน่งของ Mg และ Al ซึ่งมีสมมาตรแบบเตตระโกนัล (A site) และ ออกทระซีดรัล (B site) ตามลำดับ



ภาพ 12 ตำแหน่งของ Al ซึ่งมีแกน C_3 อยู่ในทิศของ [111]

การสั่นของโครงสร้างผลึก : เทคนิครามาน

ภาพ 13 แสดงสเปกตรัมรามาน



ภาพ 13 สเปกตรัมรามานของตัวอย่างสปีเนลก่อนเผา (a) spP1 (b) spP2 (c) spR (d) spPu (e) spB

ที่มา. จากการทดลอง

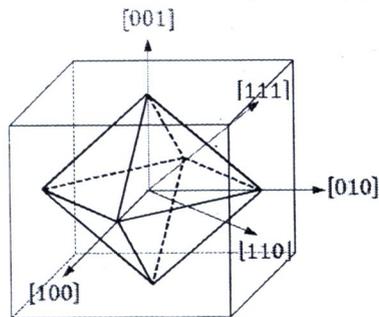
โดยสามารถสังเกตพบพีครามานได้ 4 พีคคือ 1) 311 cm^{-1} (T_{2g}) 2) 664 cm^{-1} (T_{2g}) 3) 405.4 cm^{-1} (E_g) และ 4) 765 cm^{-1} (A_{1g}) โดยมีความกว้างของพีคอยู่ที่ $10.5 (\pm 1.4)\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมีตำแหน่งใกล้เคียงกับพีคหลักสอดคล้องผลการทดลองก่อนหน้านี้ (Far, Moore and Salzberg 1973, Soltznick and Shim 2008)

Cr³⁺ และ Mn²⁺ ในสปีเนล : เทคนิคอีเอซาร์

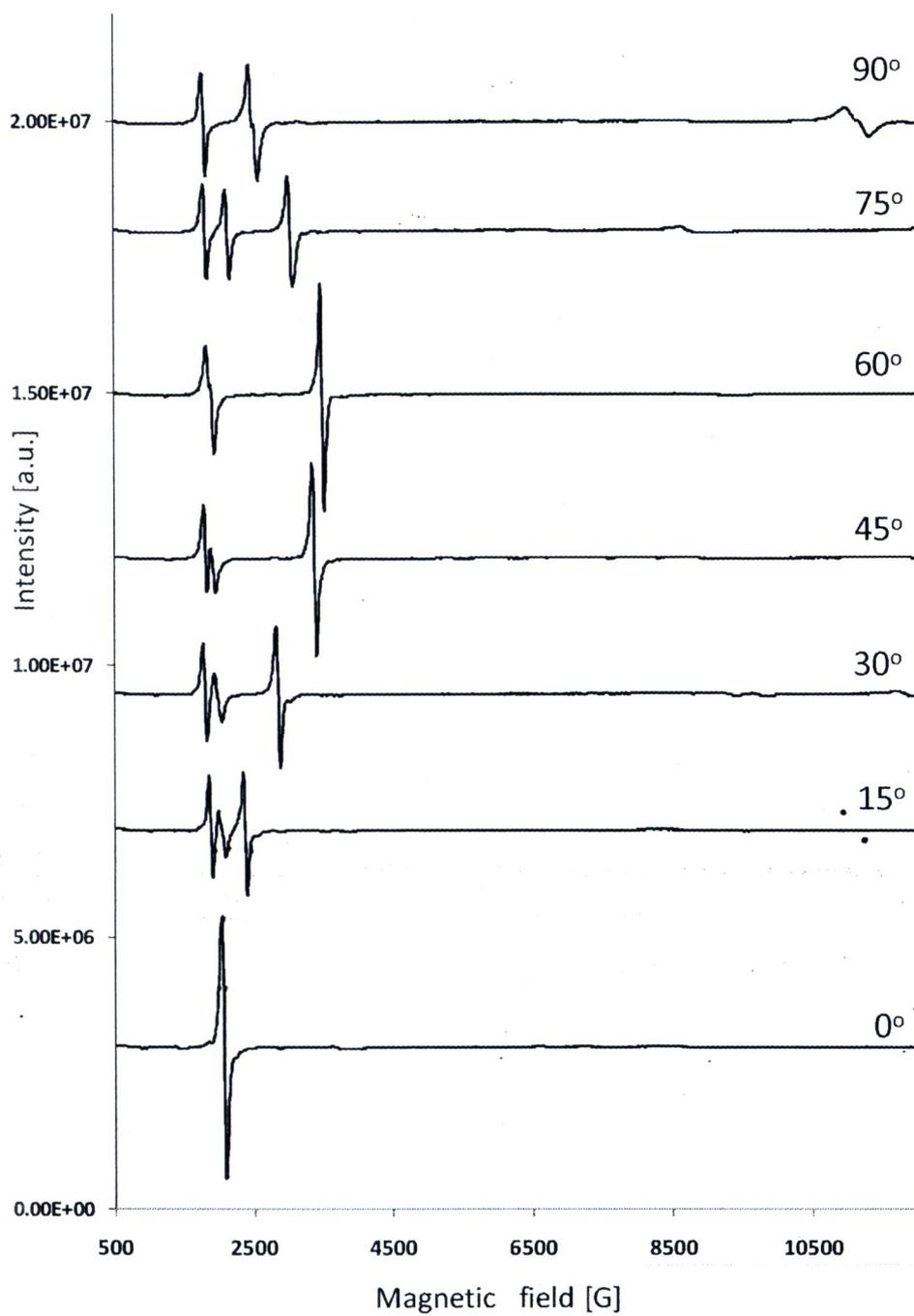
สำหรับตัวอย่าง spP1 แสดงรูปทรงอย่างชัดเจนแบบออกตระซีดรัล ทำให้เราสามารถระบุทิศหรือระนาบของผลึกได้ การวัดสเปกตรัมอีเอซาร์จึงเลือกวัดในระนาบ (110) เนื่องจากเป็นระนาบที่มีแกนสมมาตรทั้งสามคือ [100] , [111] และ [110] ดังในภาพ 14 ในตัวอย่างอื่นๆนั้นไม่มีรูปทรงของผลึกที่ชัดเจน การวัดจึงไม่สามารถระบุทิศหรือระนาบได้

ภาพ 15 แสดงสเปกตรัมอีเอซาร์ของตัวอย่าง spP1 ในระนาบ (110) โดยเริ่มจาก [001] ไปจนถึง [110] สเปกตรัมในช่วงสนามแม่เหล็ก 500-4500 G นั้นแสดงสมมาตรแบบไตรโกนัลอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับภาพ 5 และโดยการวัดที่ละเอียดแสดงให้เห็นว่าแกน C₃ นั้นอยู่ที่ [111]

สำหรับในตัวอย่างอื่นๆ นั้น สเปกตรัมจะแบ่งได้เป็นสองส่วนคือสเปกตรัมที่มีลักษณะเปลี่ยนไปตามมุมการหมุน และ สเปกตรัมที่เปลี่ยนไปตามมุมน้อยมาก จนอาจกล่าวได้ว่าไม่เปลี่ยน สเปกตรัมที่เราสามารถทำการศึกษาได้คือสเปกตรัมในตัวอย่าง spP1 และสเปกตรัมที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามมุมในตัวอย่างอื่นๆ

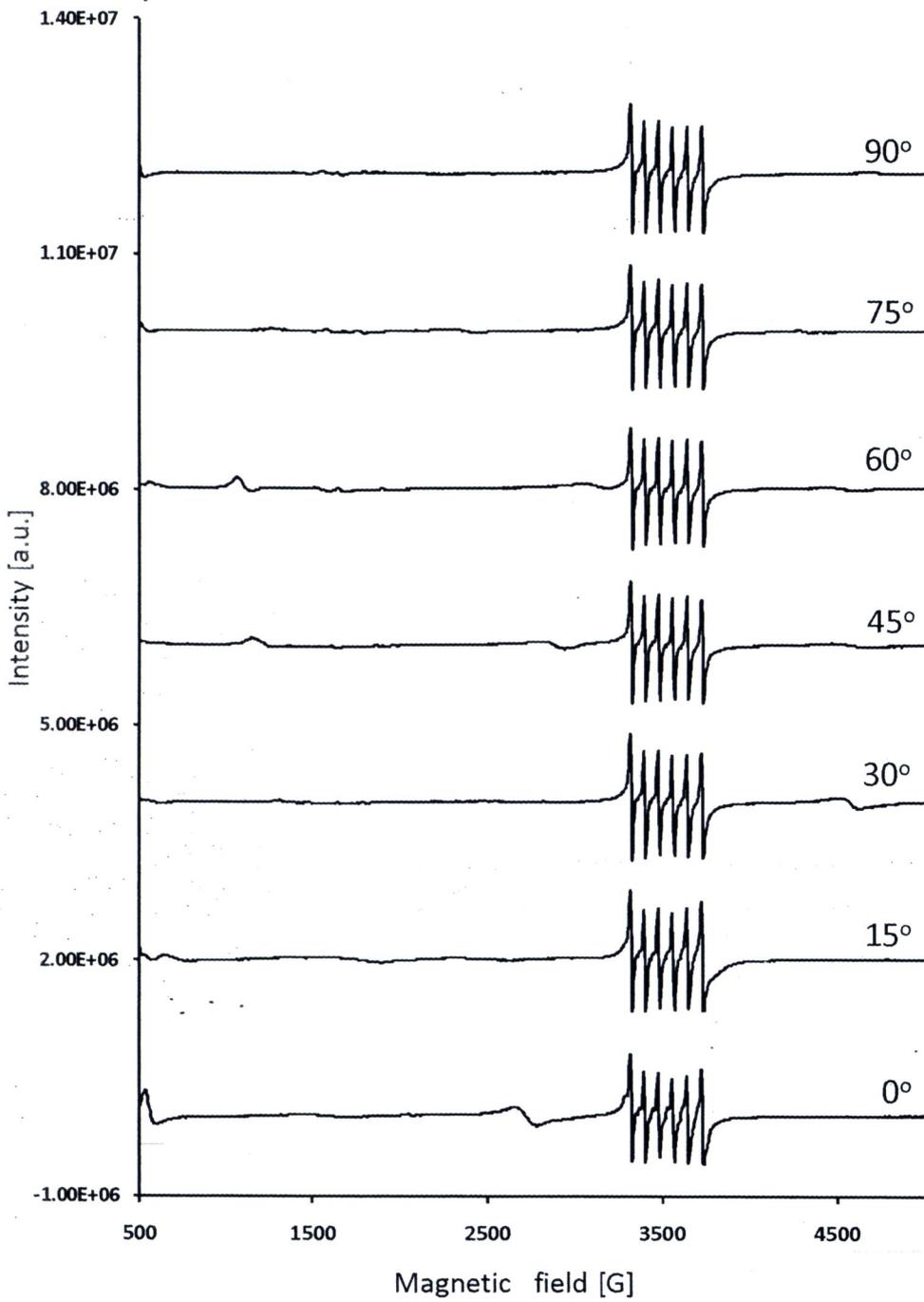


ภาพ 14 โครงสร้างของสปีเนลและระบบพิกัด



ภาพ 15 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spP1 ในระนาบ (110)

ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 16 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spB ในระนาบที่ระบุไม่ได้

ที่มา. จากการทดลอง

ภาพ 16 แสดงสเปกตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spB ในระนาบที่ระบุไม่ได้ ซึ่งมีพีคที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่งเมื่อหมุนตัวอย่าง อยู่ในช่วงตำแหน่งสนามแม่เหล็ก 3500 G โดยรูปแบบพีคเช่นนี้พบได้ในทุกตัวอย่างโดยมีความเข้มพีคต่างกัน

Cr³⁺ ในสปีเนล

จากสเปกตรัมในช่วง 500-4500 G ในตัวอย่าง spP1 นั้นแสดงสมมาตรแบบไตรโกนัล โดยมี C₃ เป็นแกนหลักซ้อนทับกับ [111] มี 4 ตำแหน่ง (site) ที่แตกต่างกันคือ [111], [-1-11], [-11-1] และ [1-1-1] เมื่อสนามแม่เหล็กอยู่ในแนว [001] ทุกตำแหน่งจะทำมุมกับสนามแม่เหล็กเท่ากันคือ 54.74° จึงเกิดพีคที่ตำแหน่งเดียวกัน เมื่อสนามแม่เหล็กอยู่ในทิศ [111] ตำแหน่งที่สอดคล้องกับ [111] จะมีทิศขนานกับสนามแม่เหล็ก ในขณะที่อีก 3 ตำแหน่ง จะมีทิศกับสนามแม่เหล็กที่เท่ากันคือ 109.47° จึงมีเพียง 2 พีคโดยที่อีกพีคจะมีความเข้มเป็นสามเท่า เมื่อสนามแม่เหล็กอยู่ในทิศ [110] จะมี 2 ตำแหน่งที่ทำมุมตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก และอีก 2 ตำแหน่งทำมุมกับสนามแม่เหล็กเป็นมุม 35.26° ทำให้มีพีคจำนวน 2 พีค

โดยการพิจารณาธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง spP1 และพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด เราสามารถระบุได้ว่าสเปกตรัมอีเอสอาร์ที่พบมาจาก Cr³⁺ (d³, ⁴F_{3/2}) ซึ่งเป็นศูนย์กลางพาราแมกเนติกที่มากที่สุดในตัวอย่าง spP1 สำหรับ Cr³⁺ ซึ่งมีสปิน S = 3/2 จึงควรสังเกตเห็นพีคเนื่องจากการทรานซิชันแบบอนุญาติ 3 พีค แต่จะเห็นว่าจากรูป ที่สนามแม่เหล็กอยู่ในทิศ [001] เราพบเพียงพีคเดียวเท่านั้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากสองสาเหตุ สาเหตุแรกเป็นเพราะความน่าจะเป็นของบางการทรานซิชันนั้นมีความน่าจะเป็นที่น้อยจึงมีความเข้มพีคที่น้อยมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้ พีคที่เห็นจึงมาจากการ ทรานซิชันที่มีความน่าจะเป็นมากที่สุดเท่านั้น และอีกสาเหตุคือตำแหน่งของพีคจากบางการทรานซิชันไม่ได้อยู่ในช่วงของสนามแม่เหล็กที่ทำการวัด

สำหรับ Cr³⁺ (90.5 % ของ Cr มี นิวเคลียร์สปิน I = 0) ในตำแหน่งที่มีสมมาตรแบบไตรโกนัลสามารถอธิบายได้โดย (Abragam and Bleaney 1970)

$$\hat{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + D[S_z^2 - S(S+1)/3]$$

เนื่องจากเป็นสมมาตรแบบ Axial จึงสามารถเขียนแฮมิลโทเนียนในระบบพิกัดหลักได้เป็น

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta S_z B_z + g_{\perp}\beta(S_x B_x + S_y B_y) + D[S_z^2 - S(S+1)/3]$$

โดยการแทนค่าองค์ประกอบของสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนสปิน แล้วจัดเทอม จะได้แฮมิลโทเนียนในรูปแบบที่สะดวกต่อการคำนวณคือ

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta S_z B \cos\theta + g_{\perp}\beta B \sin\theta(S_+ e^{-i\phi} + S_- e^{i\phi}) + D[S_z^2 - S(S+1)/3]$$

เมื่อนำตัวดำเนินการแฮมิลโทเนียนกระทำบนสถานะสปินจะได้

$$\begin{aligned} \hat{H}|m_s\rangle = & (g_{\parallel}\beta m_s B \cos\theta + D[m_s^2 - 5/4])|m_s\rangle \\ & + g_{\perp}\beta B \sin\theta \left(\sqrt{\frac{15}{4} - m_s(m_s+1)} e^{-i\phi} |m_s+1\rangle \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{15}{4} - m_s(m_s-1)} e^{i\phi} |m_s-1\rangle \right) \end{aligned}$$

โดยการหาค่าจากสถานะต่างๆ จะได้แมทริกซ์ของแฮมิลโทเนียน

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{3}{2}g_{\parallel}\beta B \cos\theta + D\right) & g_{\perp}\beta B \sin\theta\sqrt{3}e^{i\phi} & 0 & 0 \\ g_{\perp}\beta B \sin\theta\sqrt{3}e^{-i\phi} & \left(\frac{1}{2}g_{\parallel}\beta B \cos\theta - D\right) & g_{\perp}\beta B \sin\theta 2e^{i\phi} & 0 \\ 0 & g_{\perp}\beta B \sin\theta 2e^{-i\phi} & \left(-\frac{1}{2}g_{\parallel}\beta B \cos\theta - D\right) & g_{\perp}\beta B \sin\theta\sqrt{3}e^{i\phi} \\ 0 & 0 & g_{\perp}\beta B \sin\theta\sqrt{3}e^{-i\phi} & \left(-\frac{3}{2}g_{\parallel}\beta B \cos\theta + D\right) \end{pmatrix}$$

เมื่อสนามแม่เหล็กอยู่ในแนว [111] (แกน z ของระบบพิกัดหลักของตำแหน่งที่ 1) จะได้แฮมิลโทเนียนเป็นแมทริกซ์เฉียง จะสามารถคำนวณพลังงานและฟังก์ชันไอเกนได้โดยตรงจะได้พลังงานของการทรานซิชัน

$$h\nu = E_{m_s} - E_{m_s-1} = g_{\parallel}\beta B + D_z[2m_s - 1]$$

$$h\nu = E_{3/2} - E_{1/2} = g_{\parallel}\beta B + 2D_z$$

$$h\nu = E_{1/2} - E_{-1/2} = g_{\parallel}\beta B$$

$$h\nu = E_{-1/2} - E_{-3/2} = g_{\parallel}\beta B - 2D_z$$

ตาราง 4 ตำแหน่งของพีคที่มุมต่างๆ

มุม	ตำแหน่งพีค		
0	2062.18	-	-
5	2152.11	1989.11	0
10	2253.29	1927.28	2056.56
15	2376.94	1882.32	2045.32
20	2511.84	1842.97	2028.46
25	2669.22	1814.87	2005.97
30	2854.70	1803.63	1983.49
35	3040.19	1792.39	1966.63
40	3231.29	1798.01	1944.15
45	3377.43	1809.25	1921.66
50	3489.85	-	1871.08
55	3534.81	1876.70	-
60	3501.09	1882.32	-
65	3388.67	1977.87	1837.35
70	3225.67	2050.94	1820.49
75	3045.81	2135.25	1809.25
80	2865.95	2236.42	1803.63
85	2686.08	2360.08	1792.39
90	2511.84	-	1792.39

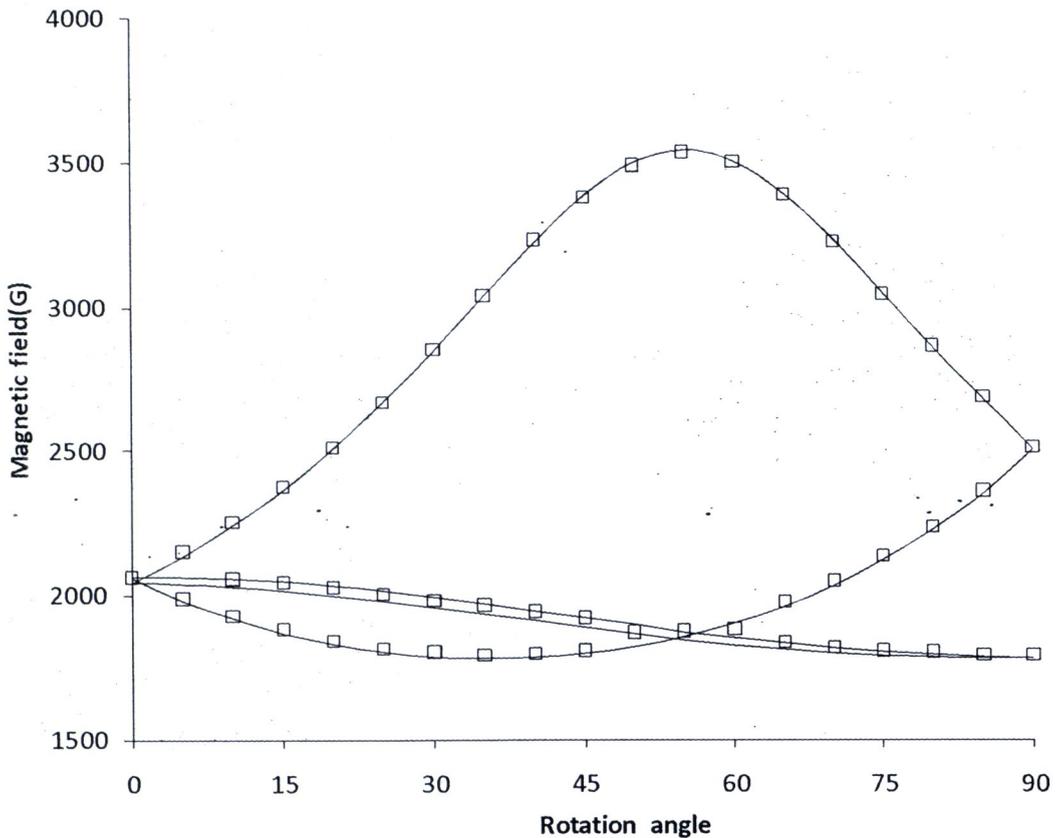
ที่มา. จากการทดลอง

จากตำแหน่งของพีคจากการทดลองพีคที่ตำแหน่ง 3534.81 มาจาก $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ เราจึงใช้ตำแหน่งนี้ประมาณค่า g_{\parallel} ได้



$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta B} \approx 1.99$$

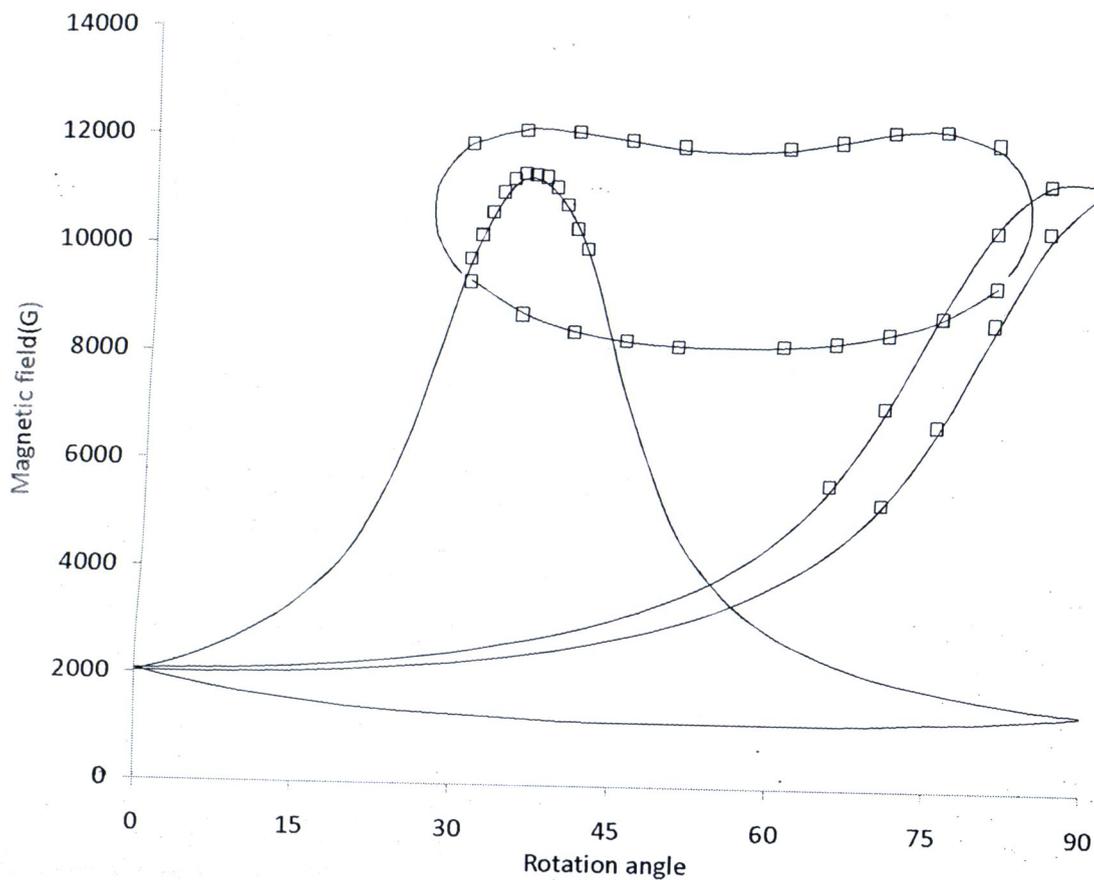
ในการทำงานเดียวกันโดยการพิจารณาที่มุมอื่นๆแล้วหาค่าไอเกนของแมทริกซ์ เราสามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ได้ จากค่าที่ได้เราทำการปรับค่าให้ดีขึ้นได้โดยใช้ซอฟต์แวร์ EPR-NMR(Mombourquette and Weil) ในการวิเคราะห์โดยเทคนิคการทำแมทริกซ์เฉียง จากข้อมูลในการทดลองนี้ได้พารามิเตอร์เป็น $g_{\parallel} = 1.987$, $g_{\perp} = 1.989$ และ $D = 9839$ G ภาพ 17 และ 18 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง(\square)และการจำลอง(เส้น)จากการคำนวณจากค่าพารามิเตอร์นี้ สำหรับที่ค่ามุมต่างๆ(Roadmap)



ภาพ 17 Roadmap ของ Cr^{3+} ในระนาบ(110) สำหรับการทรานซิชันแบบอนุญาติ

ที่มุม. จากการทดลองและการคำนวณ

สำหรับพีคในช่วงอื่นดังในภาพที่ 18 ที่สามารถสังเกตได้เป็นพีคจากการทรานซิชันแบบห้าม

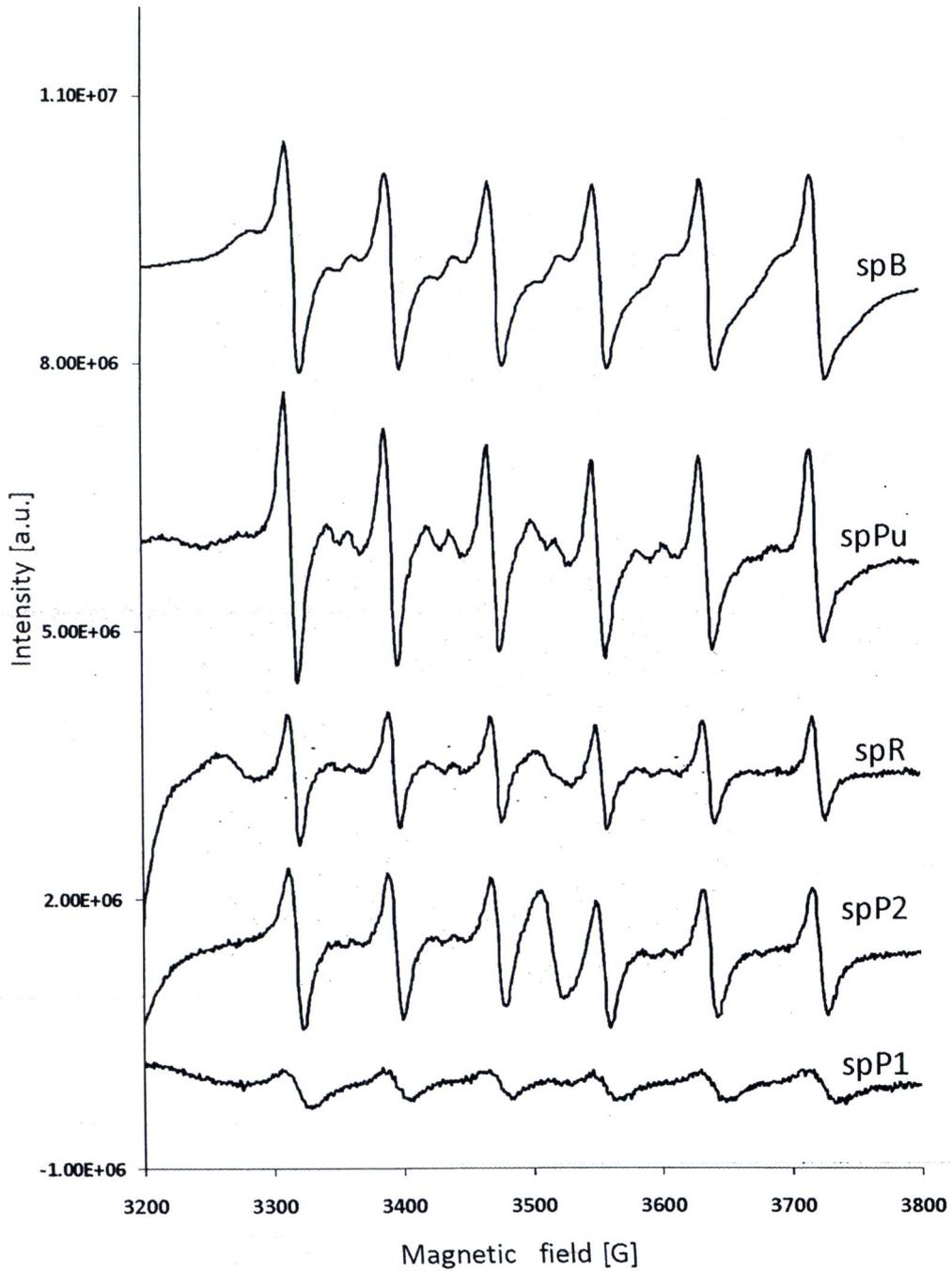


ภาพ 18 Roadmap ของ Cr³⁺ ในระนาบ(110) สำหรับการทรานซิชันแบบห้าม

ที่มา. จากการทดลองและการคำนวณ

Mn²⁺ ในสปีเนล

ภาพ 19 แสดงสเปกตรัมอีเอสอาร์ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อหมุนมุมไปในตัวอย่างต่างๆ



ภาพ 19 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของ Mn²⁺ ในตัวอย่างสปีเนล

ที่มา. จากการทดลอง

จากรูปจะเห็นว่าในตัวอย่าง spB มีความเข้มและความกว้างของพีคมากที่สุด คือมีปริมาณของศูนย์กลางฮิสทอรีนี้มากที่สุด จากลักษณะสเปกตรัมซึ่งมี 6 พีคหลัก และพีคย่อยระหว่างพีคหลัก 10 พีค นี่เป็นลักษณะที่พบเห็นได้ของ Mn^{2+} ซึ่งเป็นธาตุที่มีไอโซโทปทั้งหมดร้อยเปอร์เซ็นต์มีนิวเคลียร์สปิน $I=5/2$ ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนพีคหลักคือ $2I+1=6$ และจากปริมาณธาตุองค์ประกอบจะพบว่าในตัวอย่าง spB เท่านั้นที่พบ Mn ได้ ซึ่งเป็นเพราะความไว (sensitivity) ที่สูงกว่าของเทคนิคฮิสทอรีเมื่อเทียบกับเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

Mn^{2+} สถานะพื้นคือ 6S มีนิวเคลียร์สปิน $I=5/2$ อิเล็กตรอนสปิน $S=5/2$ และจากผลการทดลองแสดงว่าตำแหน่งที่ Mn^{2+} อยู่มีสมมาตรที่สูงเนื่องจากสเปกตรัมไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่ง สำหรับสถานะ 6S จะสามารถอธิบายได้โดยแฮมิลโทเนียน (Abragam and Bleaney 1970)

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g\beta\hat{S} \cdot \hat{B} + \frac{1}{6}a \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \\ & + \frac{1}{180}F[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) \\ & + 3S^2(S+1)^2] + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + A\hat{S} \cdot \hat{I} \\ & - g_n\beta_n\hat{I} \cdot \hat{B} + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right] \end{aligned}$$

เมื่อ a เป็น cubic zero field parameter D และ F เป็น axial zero field parameter จากการศึกษโดย Stahl-Brada (Stahl-Brada and Low 1959) พบว่า a, F มีค่าน้อยสามารถละได้ นอกจากนั้น Mn^{2+} ในสารอื่นเช่นใน $CaCO_3$ ก็พบเช่นกันว่า a, F มีค่าน้อยสามารถละได้ (Raju et al. 2002) จึงได้แฮมิลโทเนียนเป็น

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g\beta\hat{S} \cdot \hat{B} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + A\hat{S} \cdot \hat{I} - g_n\beta_n\hat{I} \cdot \hat{B} \\ & + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right] \end{aligned}$$

สำหรับ Mn^{2+} จะมี 36 ระดับพลังงาน คำนวณได้จาก $(2S+1)(2I+1)$ โดยจะมีการแยกออกจากเทอม zero field เป็น 6 ระดับพลังงาน จากนั้นจึงแยกย่อยแต่ละระดับออกเป็น

อีก 6 เนื่องจากอันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์ โดยการทรานซิชันแบบอนุญาติเราจึงควรมีฟิค
ทั้งสิ้น 30 ฟิค สำหรับการทรานซิชันอนุญาติประกอบด้วย $|5/2, m_l\rangle \leftrightarrow |3/2, m_l\rangle$,
 $|3/2, m_l\rangle \leftrightarrow |1/2, m_l\rangle$, $|-1/2, m_l\rangle \leftrightarrow |-3/2, m_l\rangle$, $|-3/2, m_l\rangle \leftrightarrow |-5/2, m_l\rangle$, และ
 $|1/2, m_l\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_l\rangle$, สำหรับสี่การทรานซิชันแรกนั้นขึ้นกับ D และ E เนื่องจากมีซึ่ง
จะทำให้มีการเปลี่ยนสถานะไปสองอันดับ และเทอม D จะปรากฏเนื่องจาก m_s ที่ต่างกัน
แต่สำหรับการทรานซิชันสุดท้ายนั้น D และ E จะไม่ปรากฏในอันดับหนึ่ง และสอง
เทอมสุดท้ายในแฮมิลโทเนียนนั้นจะขึ้นกับนิวเคลียร์สปินเพียงอย่างเดียว สำหรับการ
ทรานซิชัน $|1/2, m_l\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_l\rangle$, ในอันดับหนึ่งสามารถหาพลังงานได้จาก

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

โดยการแยกองค์ประกอบ และสมมติว่าสนามแม่เหล็กอยู่ในแนวแกน z จะได้แฮมิลโท
เนียนเป็น

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

เมื่อนำตัวดำเนินการแฮมิลโทเนียนนี้กระทำบนสถานะสปินจะได้

$$\begin{aligned} \hat{H}|m_s, m_l\rangle &= (g\beta B m_s + A m_s m_l)|m_s, m_l\rangle \\ &+ \frac{A}{2} \sqrt{\frac{35}{4} - m_s(m_s + 1)} \sqrt{\frac{35}{4} - m_l(m_l - 1)} |m_s + 1, m_l - 1\rangle \\ &+ \frac{A}{2} \sqrt{\frac{35}{4} - m_s(m_s - 1)} \sqrt{\frac{35}{4} - m_l(m_l + 1)} |m_s - 1, m_l + 1\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|1/2, m_l\rangle &= \left(\frac{g\beta B}{2} + \frac{A m_l}{2}\right) |1/2, m_l\rangle + \frac{A}{2} \sqrt{8} \sqrt{\frac{35}{4} - m_l(m_l - 1)} |3/2, m_l - 1\rangle \\ &+ \frac{A}{2} \sqrt{9} \sqrt{\frac{35}{4} - m_l(m_l + 1)} |-1/2, m_l + 1\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{H}|-1/2, m_1\rangle = \left(-\frac{g\beta B}{2} - \frac{Am_1}{2}\right)|-1/2, m_1\rangle + \frac{A}{2}\sqrt{9}\sqrt{\frac{35}{4} - m_1(m_1 - 1)}|1/2, m_1 - 1\rangle \\ + \frac{A}{2}\sqrt{8}\sqrt{\frac{35}{4} - m_1(m_1 + 1)}|-3/2, m_1 + 1\rangle$$

เราสามารถคำนวณระดับพลังงานได้โดยการใช้เทคนิคเพอร์เทอร์เบชัน

$$\hat{H} = H_0 + H'; H_0 = g\beta\hat{S}_z + A\hat{S}_z\hat{I}_z; H' = \frac{1}{2}A(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+)$$

โดยการคิดเพียงอันดับสอง ระดับพลังงานหาได้จาก

$$E_i = E_i^0 + \langle i|H'|i\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle i|H'|j\rangle\langle j|H'|i\rangle}{E_i^0 - E_j^0}$$

สำหรับสถานะ $|1/2, m_1\rangle$

$$E_{1/2, m_1} = E_{1/2, m_1}^0 + \frac{|\langle 1/2, m_1|H'|3/2, m_1 - 1\rangle|^2}{E_{1/2, m_1}^0 - E_{3/2, m_1 - 1}^0} + \frac{|\langle 1/2, m_1|H'|-1/2, m_1 + 1\rangle|^2}{E_{1/2, m_1}^0 - E_{-1/2, m_1 + 1}^0}$$

$$E_{1/2, m_1} \cong \frac{g\beta B}{2} + \frac{m_1 A}{2} + \frac{A^2}{4g\beta B} \left(\frac{35}{4} - m_1^2\right) - \frac{17m_1 A^2}{g\beta B}$$

สำหรับสถานะ $|-1/2, m_1\rangle$

$$E_{-1/2, m_1} = E_{-1/2, m_1}^0 + \frac{|\langle -1/2, m_1|H'|1/2, m_1 - 1\rangle|^2}{E_{-1/2, m_1}^0 - E_{1/2, m_1 - 1}^0} \\ + \frac{|\langle -1/2, m_1|H'|-3/2, m_1 + 1\rangle|^2}{E_{-1/2, m_1}^0 - E_{-3/2, m_1 + 1}^0}$$

$$E_{-1/2, m} \cong \frac{-g\beta B}{2} + \frac{-m_1 A}{2} - \frac{A^2}{4g\beta B} \left(\frac{35}{4} - m_1^2\right) - \frac{17A^2 m_1}{4g\beta B}$$

พลังงานสำหรับการทรานซิชันหาได้จากผลต่างของระดับพลังงาน

$$E_{1/2,m} - E_{-1/2,m} = g\beta B + m_1 A + \frac{A^2}{2g\beta B} \left(\frac{35}{4} - m_1^2 \right) = h\nu$$

หรือเขียนเป็น

$$\frac{h\nu}{g\beta} = B + m_1 \frac{A}{g\beta} + \frac{1}{2B} \left(\frac{A}{g\beta} \right)^2 \left(\frac{35}{4} - m_1^2 \right) = B + m_1 A + \frac{1}{2B} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - m_1^2 \right)$$

เมื่อค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ในสมการข้างต้นอยู่ในหน่วยของเทสลา (หน่วยของ β , β_e คือ JT^{-1}) เนื่องจากความถี่ของไมโครเวฟกำหนดจากการทดลองเราจึงสามารถหาค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ A ได้โดยการแทนค่าสนามแม่เหล็กของตำแหน่งการเกิดพีค ตาราง 10 และ 11 แสดงตำแหน่งและระยะห่างระหว่างพีคอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} จากการทดลอง

ตาราง 5 ตำแหน่งของพีคอีเอสอาร์จากการทดลอง

ตัวอย่าง	ตำแหน่งพีค (G)					
spP2	3319.648	3396.872	3474.096	3555.23	3638.319	3723.362
spR	3318.67	3394.917	3475.073	3554.252	3636.364	3721.407
spPu	3316.716	3393.939	3472.14	3553.275	3636.364	3720.43
spB	3317.639	3394.917	3474.097	3554.252	3637.34	3721.408

ที่มา. จากการทดลอง

ตาราง 6 ระยะห่างระหว่างพีคอีเอสอาร์ที่อยู่ติดกัน จากการทดลอง

ตัวอย่าง	ระยะห่าง (G)					เฉลี่ย
spP2	77.224	77.224	81.134	83.089	85.043	80.7428
spR	76.247	80.156	79.179	82.112	85.043	80.5474
spPu	77.223	78.201	81.135	83.089	84.066	80.7428
spB	77.278	79.18	80.155	83.088	84.068	80.7538

ที่มา. จากการทดลอง

จากพลังงานของการทรานซิชันเราสามารถหาค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ได้ดังนี้ พิจารณาสำหรับสองการทรานซิชันแบบอนุญาติสำหรับสถานะ m และ n

$$\frac{h\nu}{g\beta} = B_o = B_m + mA + \frac{1}{2B_m} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - m^2 \right)$$

$$\frac{h\nu}{g\beta} = B_o = B_n + nA + \frac{1}{2B_n} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - n^2 \right)$$

หาระหว่างระหว่างพีคจะได้

$$B_m - B_n = (n - m)A + \frac{1}{2B_n} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - n^2 \right) - \frac{1}{2B_m} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - m^2 \right)$$

$$B_{5/2} - B_{-5/2} = -5A + \frac{1}{2B_{-5/2}} (A)^2 (2.5) - \frac{1}{2B_{5/2}} (A)^2 (2.5)$$

โดยการแก้สมการนี้เราสามารถหาค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ได้ ซึ่งได้ผลดังในตาราง 12

ตาราง 7 ค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์(G)

	spP2	spR	spPu	spB	เฉลี่ย
A(G)	80.689	80.494	80.689	80.6999	80.64298(±0.1)

ที่มา. จากการคำนวณ

จะเห็นว่าค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์มีค่าใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างพีคเฉลี่ยดังในตาราง 11

เราสามารถคำนวณค่าตำแหน่งของพีคและระยะห่างระหว่างพีคได้จาก

$$B_o = B_m + mA + \frac{1}{2B_m} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - m^2 \right)$$

จัดรูปใหม่

$$0 = B_m^2 + (mA - B_o)B_m + \frac{1}{2} (A)^2 \left(\frac{35}{4} - m^2 \right)$$

โดยการแก้สมการจะได้คำตอบคือ

$$B_m = \frac{(B_o - mA) \pm \sqrt{(mA - B_o)^2 - 2(A)^2 \left(\frac{35}{4} - m^2 \right)}}{2}$$

จากสมการนี้ทำการคำนวณตำแหน่งและระยะห่างระหว่างฟิสิกได้ผลดังในตาราง 13 และ 14 ซึ่งให้ค่าที่ใกล้เคียงกับการทดลอง

ตาราง 8 ตำแหน่งของฟิสิกอีเอสอาร์จากการคำนวณ

ตัวอย่าง	ตำแหน่งฟิสิก (G)					
	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
spP	3319.374	3396.28	3475.235	3556.105	3638.763	3723.085
spR	3318.914	3395.643	3474.411	3555.085	3637.538	3721.649
spPu	3316.307	3393.21	3472.164	3553.035	3635.694	3720.019
spB	3318.074	3394.988	3473.954	3554.835	3637.505	3721.84

ที่มา. จากการคำนวณ

ตาราง 9 ระยะห่างระหว่างฟิสิกอีเอสอาร์ที่อยู่ติดกัน จากการคำนวณ

ตัวอย่าง	ระยะห่างระหว่างฟิสิก (G)				
spP	76.9061	78.95526	80.87048	82.65738	84.32224
spR	76.72854	78.76791	80.67426	82.45316	84.11081
spPu	76.90273	78.95385	80.8708	82.6592	84.32535
spB	76.91457	78.96512	80.88159	82.66959	84.3354

ที่มา. จากการคำนวณ

โดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์กับ Pauling covalency ซึ่งอยู่ในรูปของ $|A|(G) = -2.26(c/n)\% + 112$ (Simanek and Muller 1970) เราสามารถศึกษาธรรมชาติของพันธะของ Mn^{2+} ในตัวอย่างสปิเนลได้ โดยการแทนค่าค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ จะได้ความเป็นโควาเลนต์ของ Mn^{2+} 14% ซึ่งแสดงว่าพันธะระหว่าง Mn^{2+} และสิ่งแวดล้อมนั้นมีความเป็นไอออนิกมากคือ 86%

สำหรับพิกัดย่อยจำนวน 10 พิกัดนั้นเกิดจากการทรานซิชันแบบห้าม $|1/2, m_1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_1 + 1\rangle$, และ $|1/2, m_1 - 1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_1\rangle$, สามารถพิจารณาพลังงานของการทรานซิชันได้เช่นเดียวกับก่อนหน้า โดยในกรณีนี้ต้องพิจารณาสมิตโทเนียน

$$\hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \hat{B} + A\hat{S} \cdot \hat{I} - g_n\beta_n\hat{I} \cdot \hat{B} + P[I_z^2 - I(I+1)/3]$$

โดยกระจายองค์ประกอบและสมมติว่าสนามแม่เหล็กอยู่ในแนวแกน z

$$\hat{H} = g\beta B\hat{S}_z + A\hat{S}_z\hat{I}_z + A/2(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+) - g_n\beta_n B\hat{I}_z + P[I_z^2 - I(I+1)/3]$$

เมื่อนำตัวดำเนินการสมิตโทเนียนนี้กระทำบนสถานะสปินจะได้

$$\begin{aligned} \hat{H}|m_S, m_I\rangle &= (g\beta B m_S + A m_S m_I - g_n\beta_n B m_I + P[m_I^2 - 35/12])|m_S, m_I\rangle \\ &+ \frac{A}{2} \sqrt{\frac{35}{4} - m_S(m_S + 1)} \sqrt{\frac{35}{4} - m_I(m_I - 1)} |m_S + 1, m_I - 1\rangle \\ &+ \frac{A}{2} \sqrt{\frac{35}{4} - m_S(m_S - 1)} \sqrt{\frac{35}{4} - m_I(m_I + 1)} |m_S - 1, m_I + 1\rangle \end{aligned}$$

โดยการใช้วิธีการเพอร์เทอร์เบชันอันดับสองจะได้ระดับพลังงาน

$$E_{1/2, m_1} = E_{1/2, m_1}^0 + \frac{|\langle 1/2, m_1 | H' | 3/2, m_1 - 1 \rangle|^2}{E_{1/2, m_1}^0 - E_{3/2, m_1 - 1}^0} + \frac{|\langle 1/2, m_1 | H' | -1/2, m_1 + 1 \rangle|^2}{E_{1/2, m_1}^0 - E_{-1/2, m_1 + 1}^0}$$

$$\begin{aligned} E_{1/2, m_1} &\cong \frac{g\beta B}{2} + \frac{A m_1}{2} - g_n\beta_n B m_1 + P[m_1^2 - 35/12] + \frac{2A^2(\frac{35}{4} - m_1(m_1 - 1))}{-g\beta B} \\ &+ \frac{\frac{9}{4}A^2(\frac{35}{4} - m_1(m_1 + 1))}{g\beta B} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{-1/2, m_1 - 1} &= E_{-1/2, m_1 - 1}^0 + \frac{|\langle -1/2, m_1 - 1 | H' | 1/2, m_1 - 2 \rangle|^2}{E_{-1/2, m_1 - 1}^0 - E_{1/2, m_1 - 2}^0} \\ &+ \frac{|\langle -1/2, m_1 - 1 | H' | -3/2, m_1 \rangle|^2}{E_{-1/2, m_1 - 1}^0 - E_{-3/2, m_1}^0} \end{aligned}$$

$$E_{-1/2, m_1-1} \cong -\frac{g\beta B}{2} - \frac{A(m_1-1)}{2} - g_n\beta_n B(m_1-1) + P[(m_1-1)^2 - 35/12] \\ + \frac{\frac{9}{2}A^2(\frac{35}{4} - (m_1-1)(m_1-2))}{g\beta B} + \frac{2A^2(\frac{35}{4} - m_1(m_1-1))}{2g\beta B}$$

และได้ผลต่างระหว่างระดับพลังงานเป็น

$$E_{1/2, m_1} - E_{-1/2, m_1-1} \cong g\beta B + A(m_1 - 1/2) - g_n\beta_n B + P[2m_1 - 1]$$

$$E_{1/2, m_1-1} - E_{-1/2, m_1} \cong g\beta B + A(m_1 - 1/2) + g_n\beta_n B - P[2m_1 - 1]$$

หาผลต่างสำหรับสถานะที่ระบุโดย m_1 จะได้

$$\delta_{m_1} = -2g_n\beta_n B + 2P[2m_1 - 1]$$

พิจารณาพิกจากการทรานซิชั่นแบบห้าม ในตัวอย่าง spB ซึ่งสามารถระบุตำแหน่งพิกได้ชัดเจน ซึ่งมีค่าดังในตาราง 15

ตาราง 10 ระยะห่างระหว่างพิกย่อยในตัวอย่าง spB

m_1	-3/2	-1/2	1/2			
ตำแหน่ง(G)	3348.974	3366.569	3427.175	3446.725	3506.354	3527.86
ระยะห่าง(G)	17.5953	19.55	21.506			

ที่มา. จากการทดลอง

จากข้อมูลในตาราง 15 เราสามารถหาค่า P ได้ดังนี้

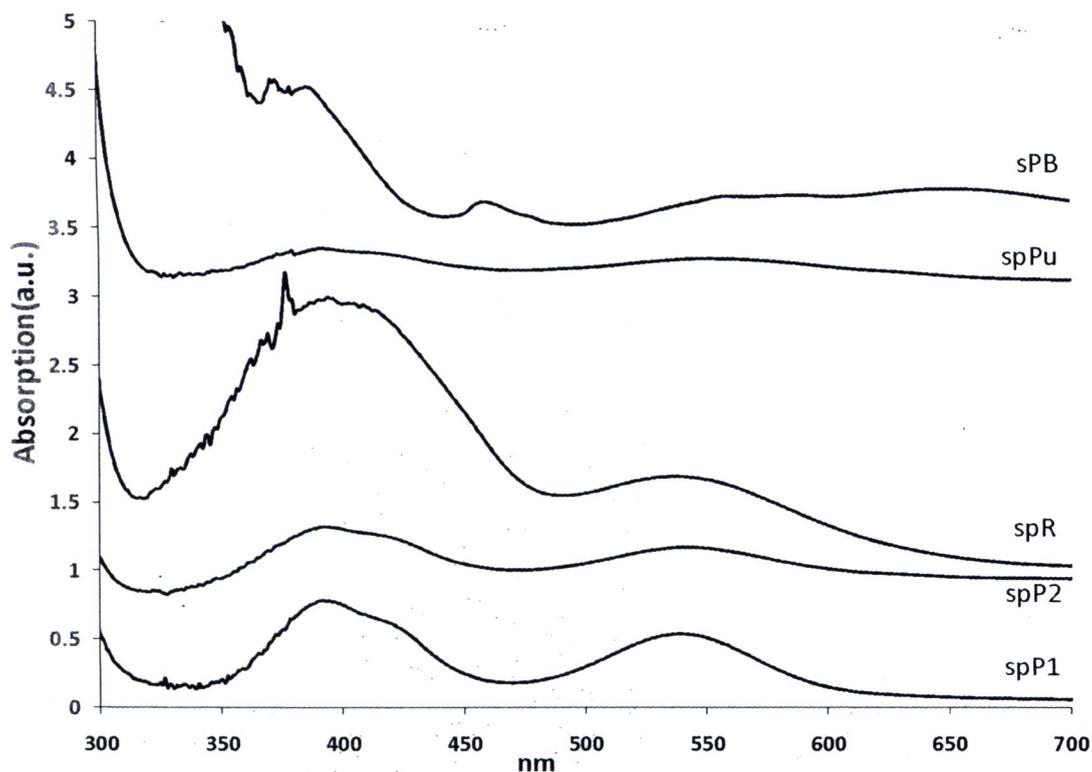
$$\delta_{1/2} - \delta_{-3/2} = +2P[1 - 1] - 2P[-3 - 1] = 8P = 3.9 \rightarrow P = 0.49$$

$$\delta_{1/2} - \delta_{-1/2} = +2P[1 - 1] - 2P[-1 - 1] = 4P = 1.96 \rightarrow P = 0.49$$

$$\delta_{-1/2} - \delta_{-3/2} = +2P[-1 - 1] - 2P[-3 - 1] = 4P = 1.95 \rightarrow P = 0.49$$

การดูดกลืนแสงและการวัดสี

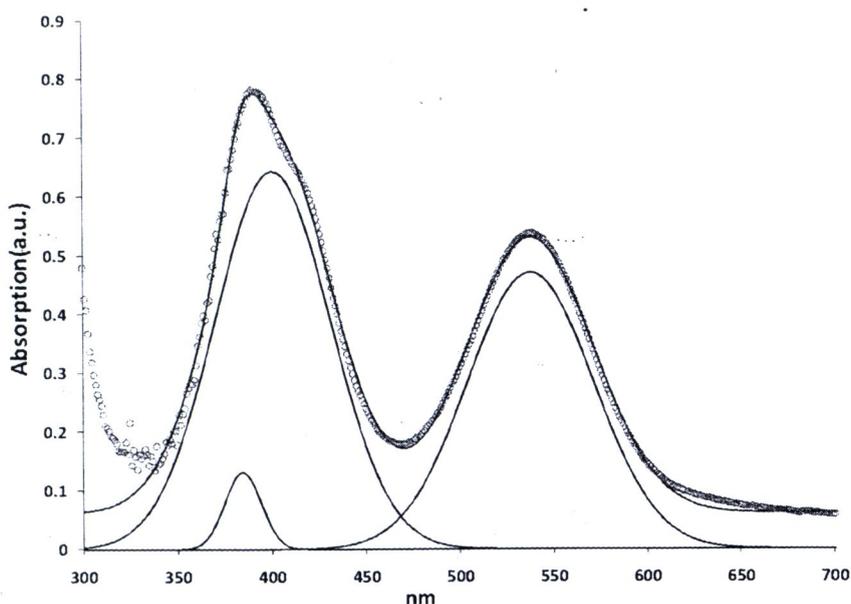
ผลการวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่างก่อนการเผาแสดงในภาพ 20



ภาพ 20 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่างสปีเนลก่อนการเผา

ที่มา. จากการทดลอง

เพื่อการหาตำแหน่งของพีคการดูดกลืนทำโดยการฟิตข้อมูลการทดลองดังแสดงตัวอย่าง
ในภาพ 21 สำหรับตัวอย่าง spP1 ตำแหน่งพีคการดูดกลืนแสดงในตาราง 16



ภาพ 21 การฟิตข้อมูลสเปกตรัมการดูดกลืนสำหรับตัวอย่าง spP

ที่มา. จากการทดลอง(วงกลม)และการคำนวณ(เส้น)

ตาราง 11 ตำแหน่งของพีคการดูดกลืน nm (cm^{-1})

spP1	538(18601)	401(24956)	385(25986)
spP2	542(18457)	413 (24186)	381 (26216)
spR	544 (18370)	-	396(25262)
spPu	552 (18105)	438 (22851)	393 (25419)
spB	649(15415)	585 (17093)	552 (18101)
	459 (21769)	385 (25070)	371 (26950)

ที่มา. จากการทดลอง

จากข้อมูลในตารางแสดงให้เห็นว่าสำหรับสี่ตัวอย่างแรกนั้นสเปกตรัมการดูดกลืนมีตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน โดยต่างไปจากตัวอย่างสุดท้าย spB สำหรับสี่ตัวอย่างแรกเราสามารถพิจารณาได้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนนี้เกิดจาก Cr^{3+} ในตัวอย่างซึ่งเป็นธาตุที่ให้สีชมพูหรือแดงในตัวอย่างสปิเนล ซึ่งทั้งสี่ตัวอย่างมีในขณะที่ตัวอย่างสุดท้ายไม่มีCr

(หรือต่ำกว่าขีดจำกัดการวัดของเครื่อง) สำหรับตัวอย่าง spB นั้นสเปกตรัมการดูดกลืน น่าจะมาจาก Fe เป็นหลัก เนื่องจากเป็นตัวอย่างที่มี Fe มากที่สุด โดยที่อาจอยู่แทนที่ใน ตำแหน่งของ Mg^{2+} หรือ Al^{3+}

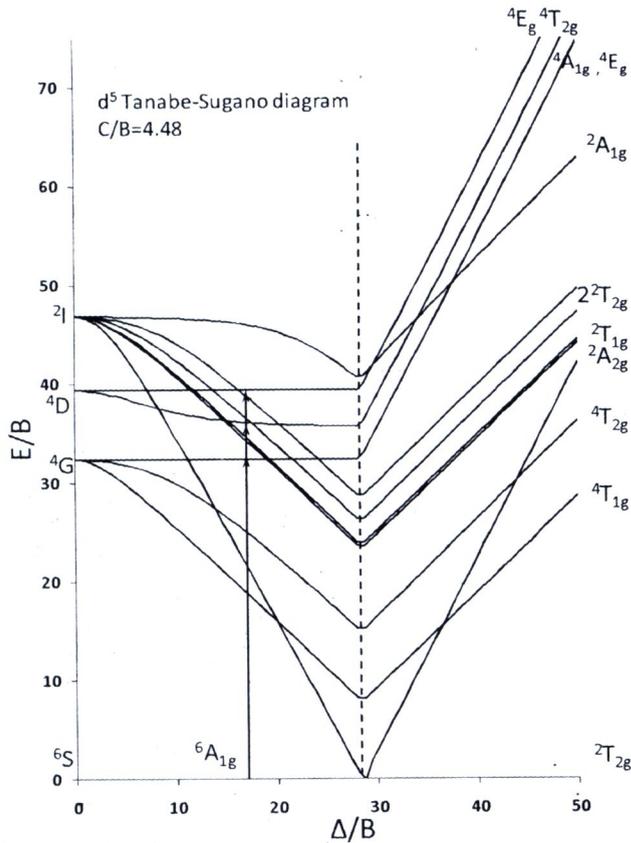
ตาราง 12 ค่าดัชนีสีของตัวอย่างสปิเนล

	L	a	b
spP1	74.78	30.81	-4.93
spP2	84.72	13.76	-2.52
spR	62.58	23.08	37.42
spPu	87.91	6.1	-2.18
spB	85.31	-11.79	-6.59

ที่มา. จากการคำนวณ

จากตาราง 7 ซึ่งแสดงธาตุองค์ประกอบ และค่าดัชนีสีในตาราง 17 แสดงให้เห็นว่าความเข้มของสีชมพูหรือแดงนั้นไม่ได้ขึ้นตรงกับปริมาณของ Cr ในตัวอย่าง สำหรับตัวอย่าง spB นั้นสเปกตรัมการดูดกลืนเกิดจาก Fe ซึ่งมีเป็นปริมาณมากในตัวอย่างนี้ ซึ่งให้สีน้ำเงินกับตัวอย่าง สำหรับตัวอย่าง spPu ซึ่งมีสีม่วงนั้นสามารถพิจารณาได้ว่าเป็นผลจากทั้ง Cr และ Fe

สำหรับ Fe อาจพิจารณารายละเอียดได้ดังนี้ สำหรับ Fe^{2+} นั้นจะให้พีคการดูดกลืนที่ประมาณ 940 นาโนเมตร ซึ่งไม่อาจพิจารณาได้จากการทดลองนี้เนื่องจากในการทดลองเครื่องมือสามารถวัดการดูดกลืนได้ถึง 850 นาโนเมตรเท่านั้น สำหรับ Fe^{3+} พิจารณาได้จากแผนภาพทานาเบ-ชูกาโนดังแสดงในภาพ 22 โดยเราใช้สมมติฐานว่า ตำแหน่งที่เข้าแทนที่นั้นมีการบิดเบี้ยวไปค่อนข้างน้อยจนประมาณเป็นสมมาตรแบบออกทระฮีดรัลเช่นเดิม โดยเมื่อเทียบพีคการดูดกลืนที่ 459 นาโนเมตรเป็นพีคมาจากการทรานซิชัน ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g (G)$ (Taran et al. 2005) อีกสองพีคที่มีพลังงานสูงกว่าสามารถพิจารณาได้ว่ามาจากการทรานซิชัน ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (D)$ สำหรับพีคที่ 385 นาโนเมตรและ ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g (D)$ สำหรับพีคที่ 371 นาโนเมตร



ภาพ 22 แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน สำหรับ d^5

ที่มา. จาก R.M. Golding(1969)

สำหรับพีคที่ 649 นาโนเมตรนั้น Taran (Taran et al. 2005) เสนอว่ามาจากการทรานซิชัน ระหว่าง ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ของ Fe^{3+} ในตำแหน่งออกเตดรัสโดยต้องมี Fe^{2+} ในตำแหน่งเตตระฮีดรัลอยู่ใกล้เคียง คือมองว่าเกิดจากอันตรกิริยาของกลุ่ม $(Fe^{3+}) - [Fe^{2+}]$ โดยการทดลองเผาตัวอย่างในบรรยากาศแบบไม่มีออกซิเจนพบว่าพีคนี้จะลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ามาจากการเปลี่ยนประจุของ Fe^{3+} เป็น Fe^{2+}

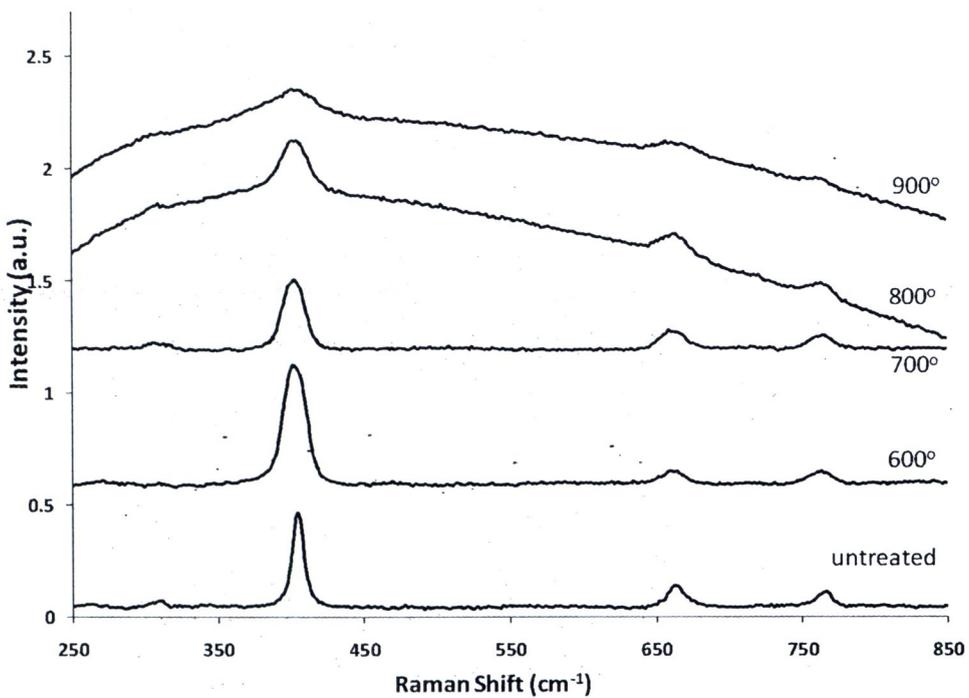
สำหรับพีคที่ 585 และ 552 นาโนเมตร ไม่สามารถระบุรายละเอียดได้

ตอนที่ 2 ผลการศึกษาหลังการเผา

สำหรับผลของการเผานั้นเราศึกษาโดยเทคนิครามาน อีเอสอาร์และการวัดการดูดกลืนแสง

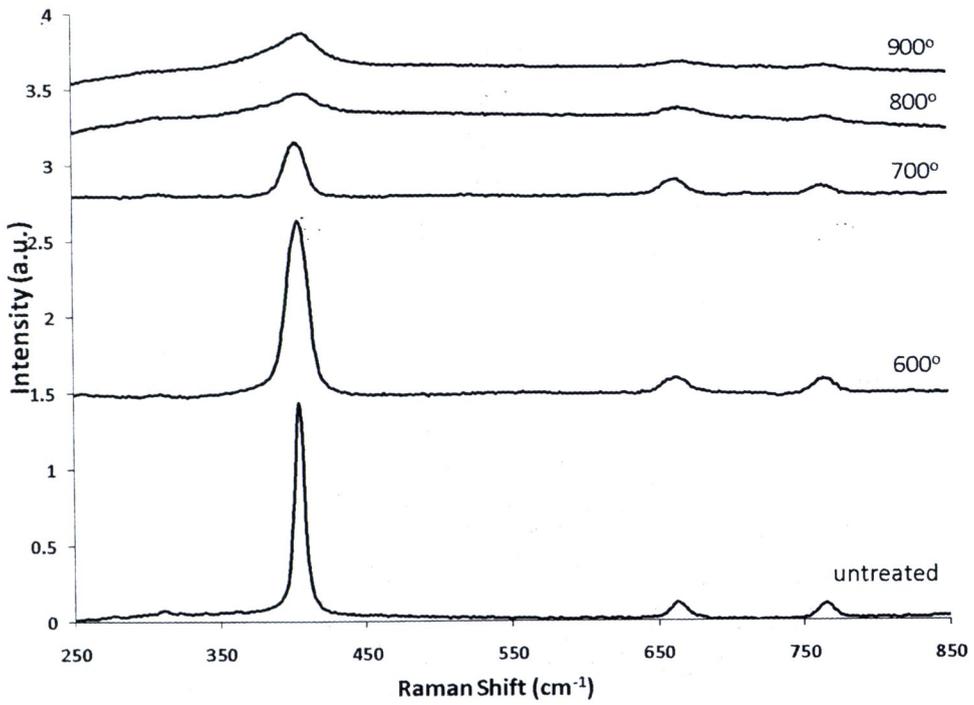
เทคนิครามาน

ผลของการเผาคือสเปกตรัมรามานแสดงภาพ 23-27



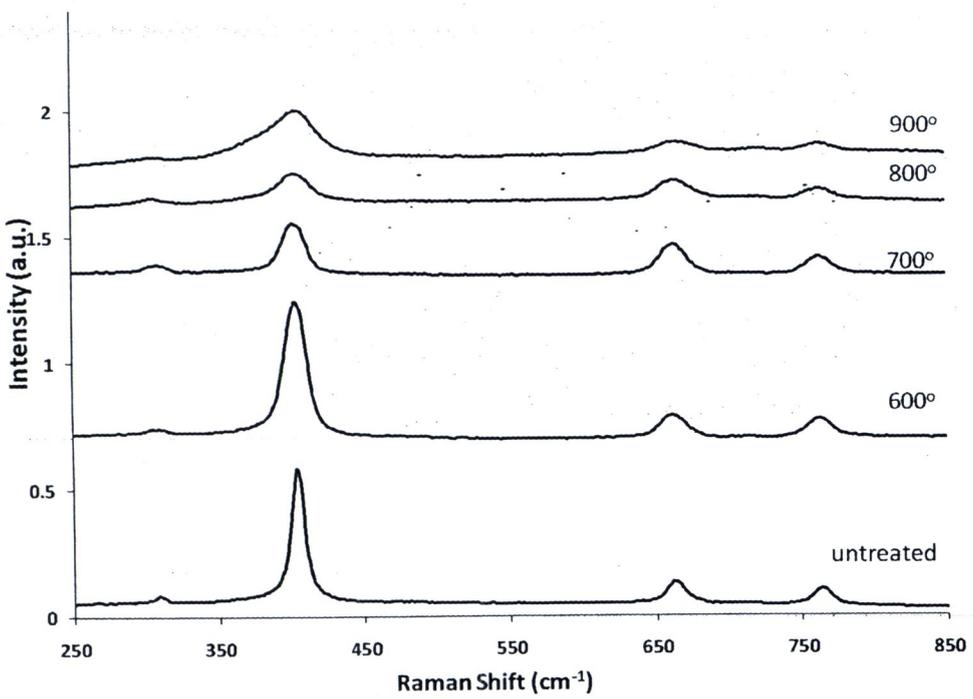
ภาพ 23 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spP1

ที่มา. จากการทดลอง



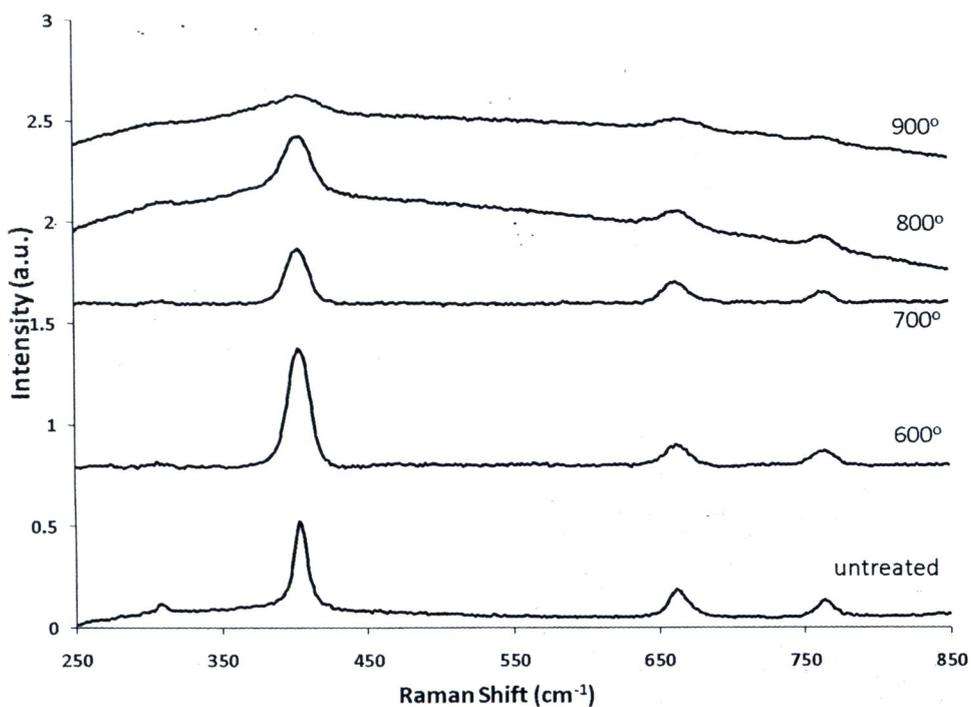
ภาพ 24 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง sp²

ที่มา. จากการทดลอง



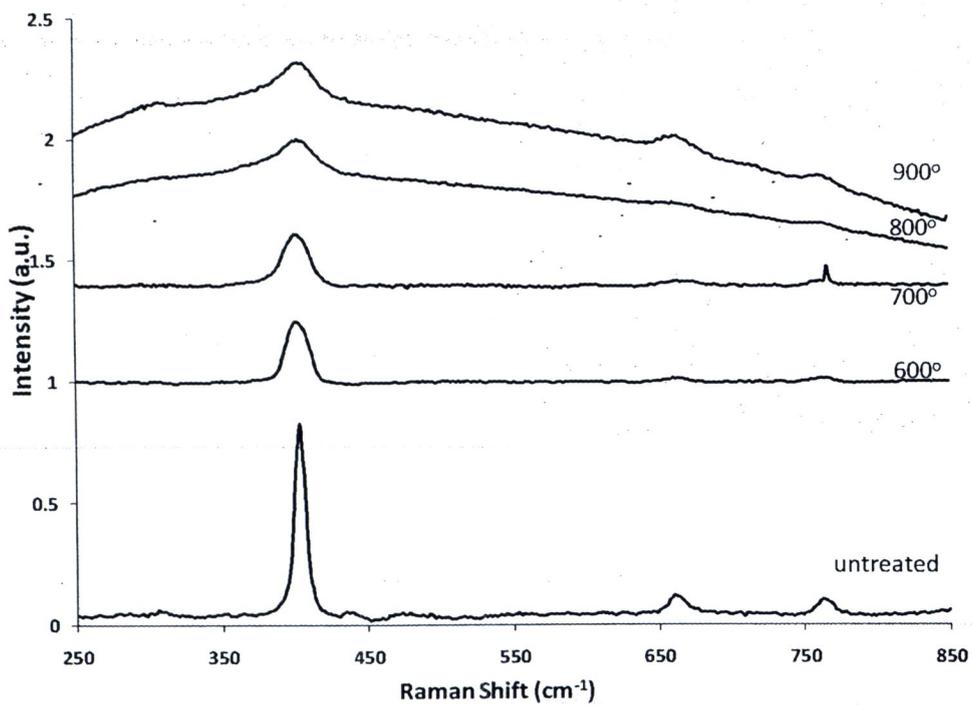
ภาพ 25 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง sp^R

ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 26 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spPu

ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 27 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spB

ที่มา. จากการทดลอง

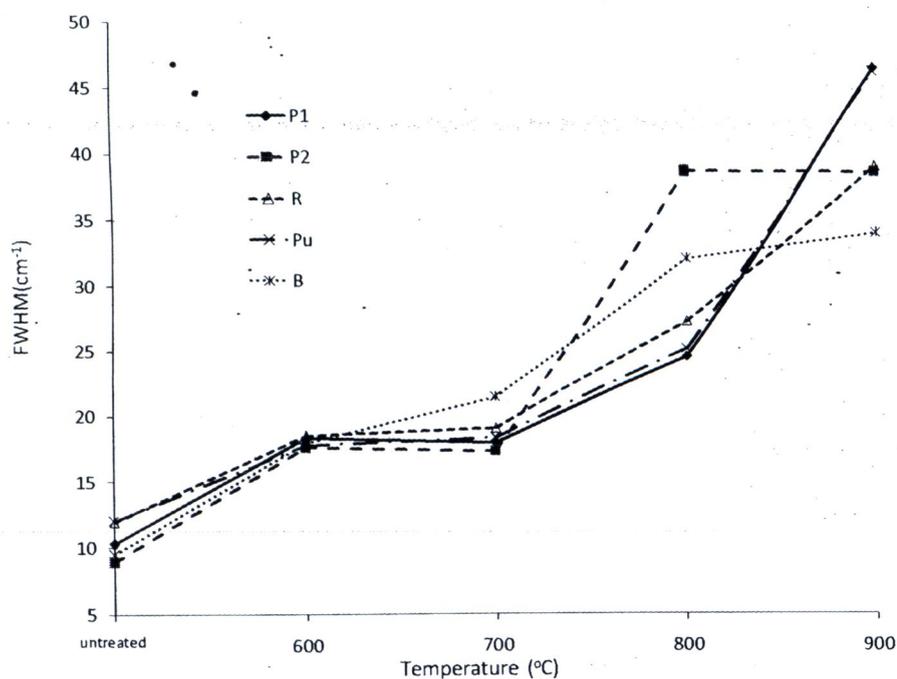
เพื่อศึกษาผลของการเผา หาคความกว้างของพีค $410\text{ cm}^{-1}(E_g)$ ผลแสดงในตาราง 18

ตาราง 13 ความกว้างของพีค (FWHM) ของพีค $410\text{ cm}^{-1}(E_g)$

	untreated	600°	700°	800°	900°
spP1	10.3	18.3	17.9	24.6	46.3
spP2	8.9	17.6	17.3	38.7	38.7
spR	12.0	18.5	19.1	27.5	39.0
spPu	12.0	17.8	18.3	25.2	46.1
spB	9.5	18.0	21.4	32.4	34.2
เฉลี่ย	10.5(±1.4)	18.0(±0.4)	18.8(±1.6)	30.0(±5.9)	40.5(±5.2)

ที่มา. จากการทดลอง

เมื่อนำข้อมูลมาพลอตกราฟจะได้ดังภาพ 28 แสดงให้เห็นแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของความกว้างของพีคอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับก่อนการเผา(untreated)

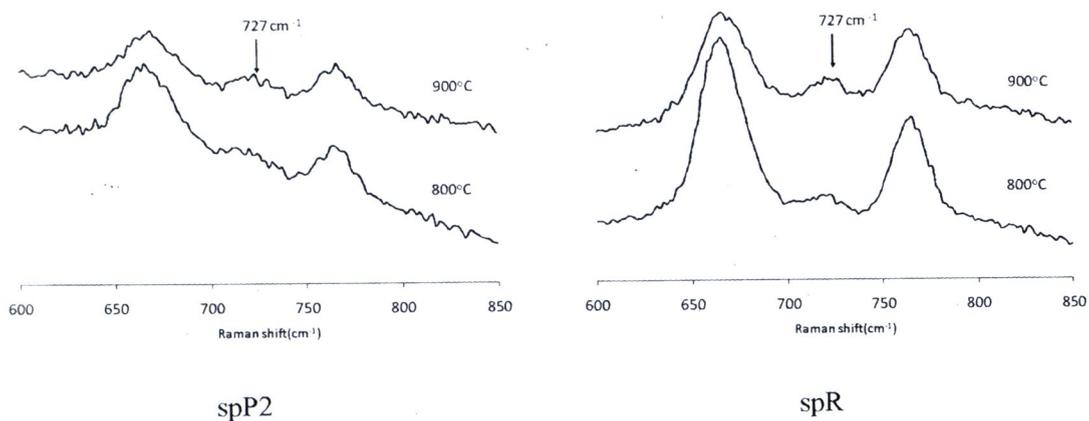


ภาพ 28 ความกว้าง (FWHM) ของพีค $410\text{ cm}^{-1}(E_g)$

ที่มา. จากการทดลอง

เมื่อเผาแล้วที่ 600°C จะเห็นว่าความกว้างของพีคต่างไปจากก่อนการเผา และมีค่าค่อนข้างคงที่จาก 600°C ถึง 700°C แล้วจึงมีค่ากระโดดเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเผาที่ 800°C แล้วมีค่าเพิ่มขึ้นที่ 900°C แสดงให้เห็นว่าความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกในตัวอย่างเหล่านี้เกิดขึ้นได้ตั้งแต่ 600°C หรืออาจต่ำกว่า ซึ่งต่างไปจากการศึกษาโดยเทคนิครามานในตัวอย่างสปิเนลเวียคนาม (Minh and Sang 2004) หรือจากการศึกษาโดย Saeseaw และคณะ (Saeseaw et al. 2009) ที่พบว่าความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกนั้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ $700\text{-}750^{\circ}\text{C}$ เราสามารถอธิบายความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกในตัวอย่างสปิเนลในการศึกษานี้ได้ว่าเกิดจากผลของ Fe ในตัวอย่างของสปิเนล ซึ่งจากตารางแสดงองค์ประกอบของธาตุแสดงให้เห็นว่าในทุกตัวอย่งนั้นมี Fe และจากคำอธิบายโดย Martigano (Martigano et al. 2003) Fe^{3+} สามารถเกิดการสลับที่กับ Mg ได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 550°C เมื่อเผาที่ 600°C จึงทำให้ความกว้างของพีครามานเพิ่มขึ้น และการสลับตำแหน่งนี้เกิดขึ้นเกือบทั้งหมดที่ 600°C สังเกตได้จากการที่ความกว้างของพีคมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 700°C มีเพียงในตัวอย่าง spB ที่มี Fe เป็นปริมาณมากที่สังเกตการเพิ่มขึ้นได้อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเผาที่ 700°C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นความกว้างของพีคมีการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นเพราะที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 700°C เป็นอุณหภูมิที่เกิดการสลับตำแหน่งระหว่าง Al และ Mg ได้

และสำหรับบางตัวอย่างสามารถสังเกตพีครามานที่ 727 cm^{-1} ได้ ดังในภาพ 29 โดยเริ่มสังเกตได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดการสลับตำแหน่งระหว่าง Al และ Mg

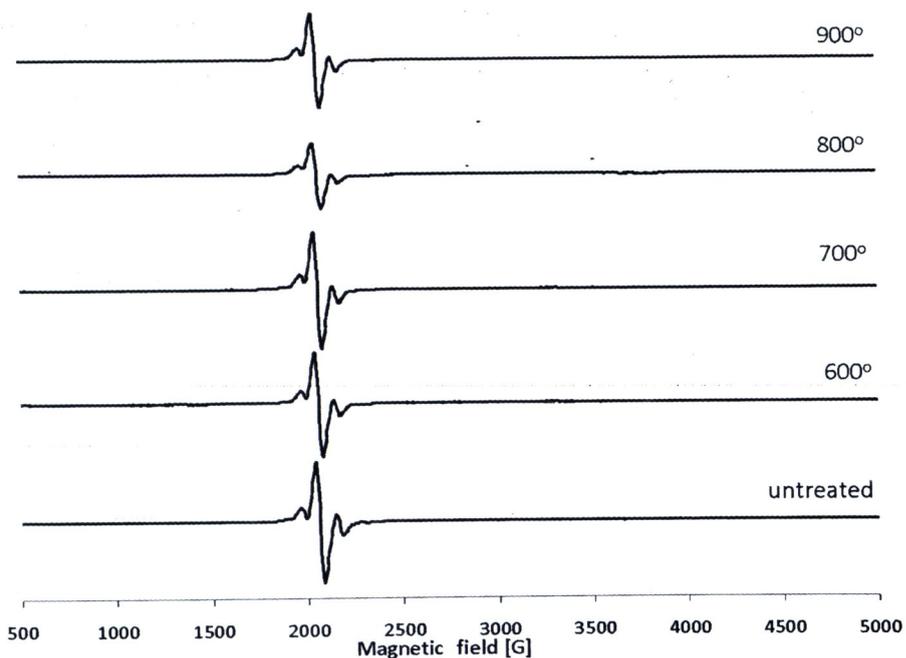


ภาพ 29 สเปกตรัมรามานแสดงพีกที่ 727 cm^{-1} ในตัวอย่าง spP2 และ spR

ที่มา. จากการทดลอง

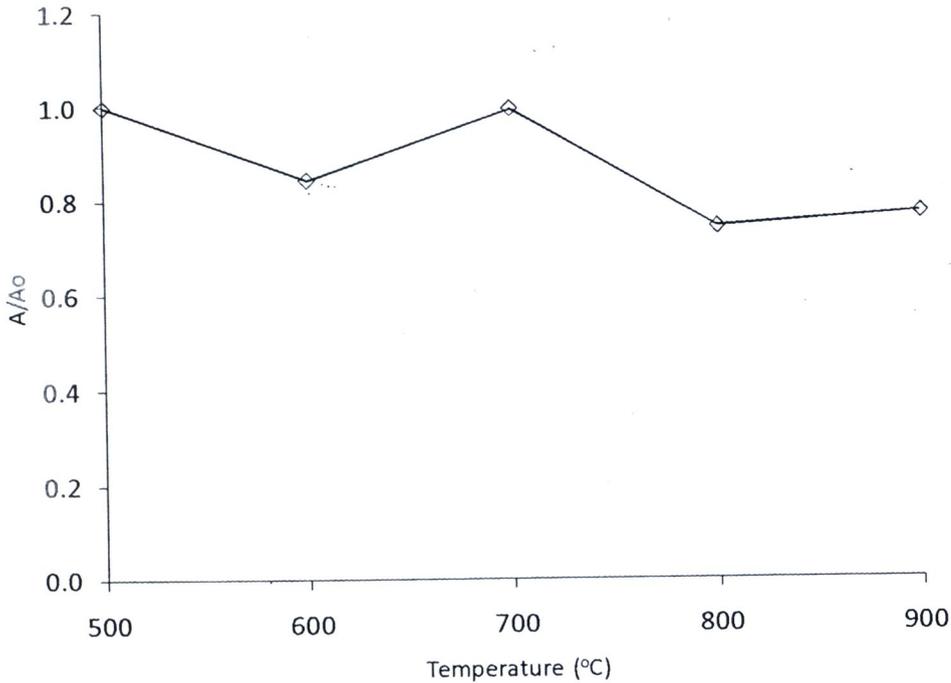
เทคนิคอีเอสอาร์

ผลของการเผาต่อ Cr^{3+} ในตัวอย่าง spP1 เมื่อสนามแม่เหล็กอยู่ในแนวแกน z แสดง
ในภาพ 30



ภาพ 30 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spP1 ที่อุณหภูมิต่างๆ

ที่มา. จากการทดลอง



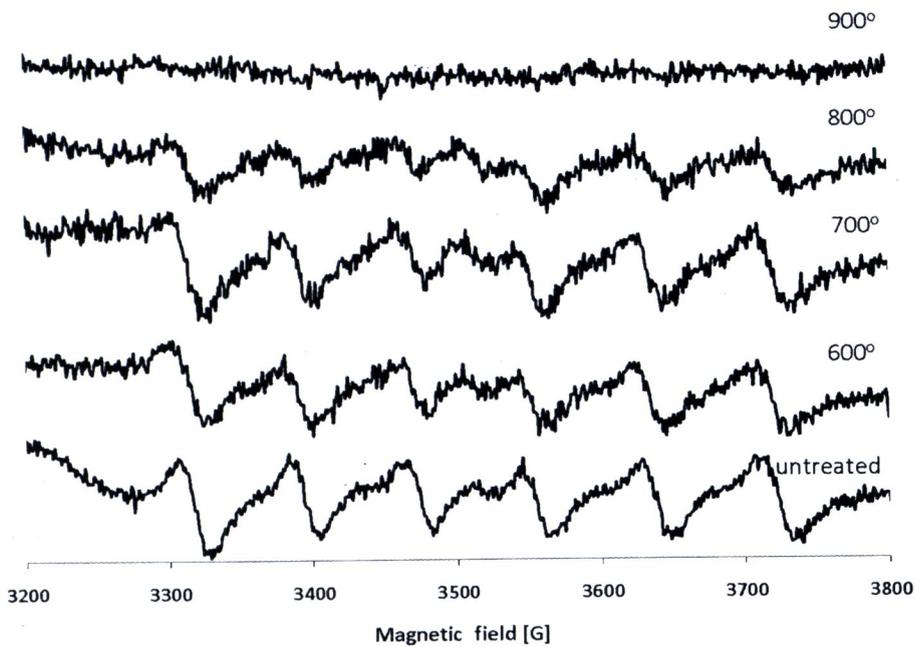
ภาพ 31 พื้นที่ใต้กราฟของพีคฮีเอสอาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ที่มา. จากการทดลองและการคำนวณ

โดยการหาพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตราที่ถูกอินทิเกรตแล้ว ได้ผลดังในภาพ 31 เนื่องจากพื้นที่ใต้กราฟแปรผันตรงกับความเข้มข้นของไอออนนั้นๆ จากกราฟแสดงแนวโน้มการลดลงของ Cr^{3+} ซึ่งการลดลงนี้เป็นไปได้ว่ามาจากการเปลี่ยนของประจุเป็นหลัก โดยเปลี่ยนประจุเป็นไดอะแมกเนติก เนื่องจาก Cr^{3+} ไม่เกิดการสลับตำแหน่ง

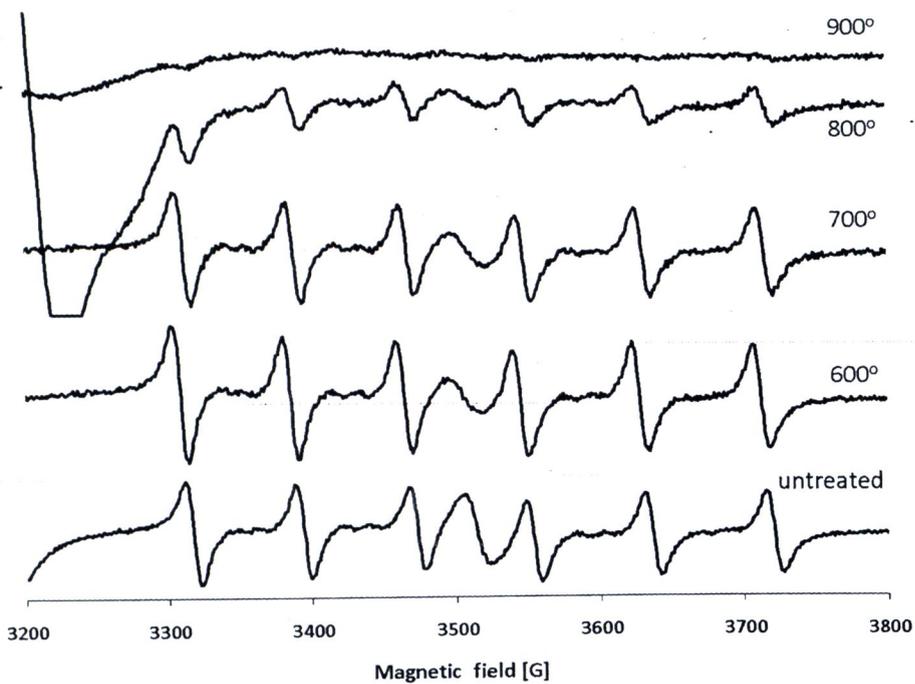


ผลของการเผาต่อ Mn^{2+} แสดงในภาพ 32-36.



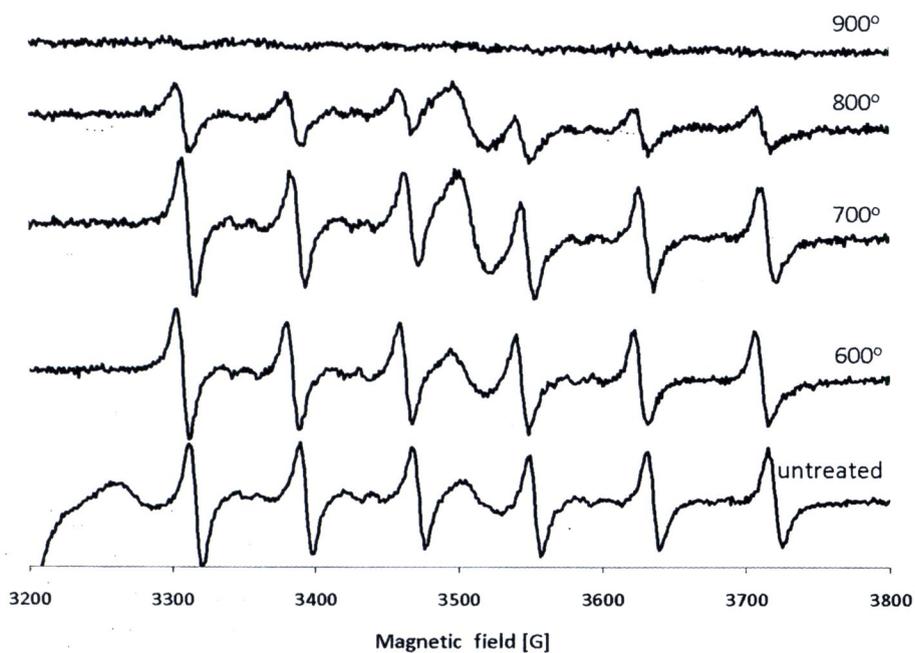
ภาพ 32 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spP1

ที่มา. จากการทดลอง



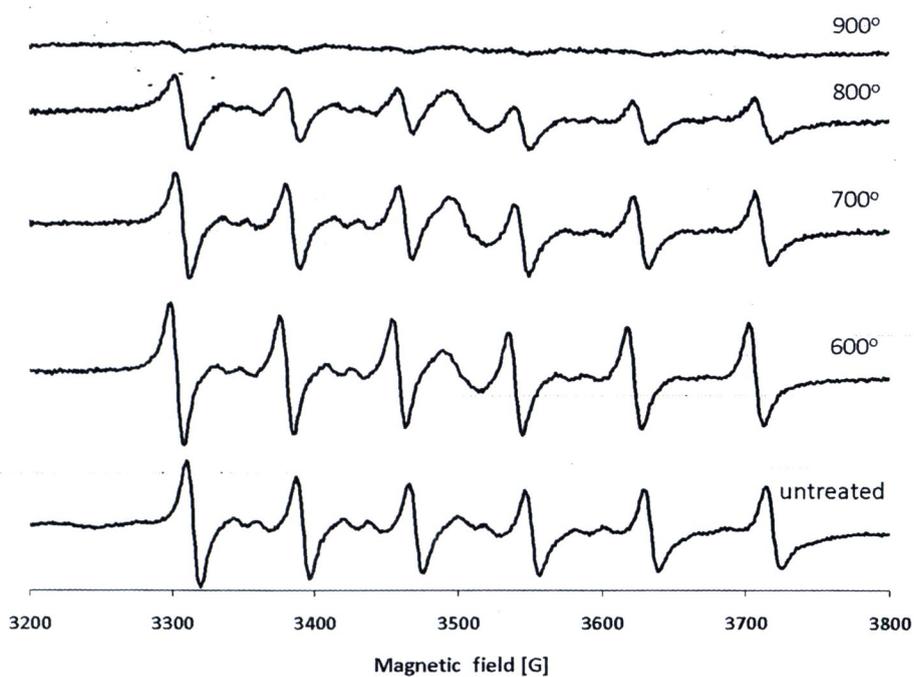
ภาพ 33 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spP2

ที่มา. จากการทดลอง



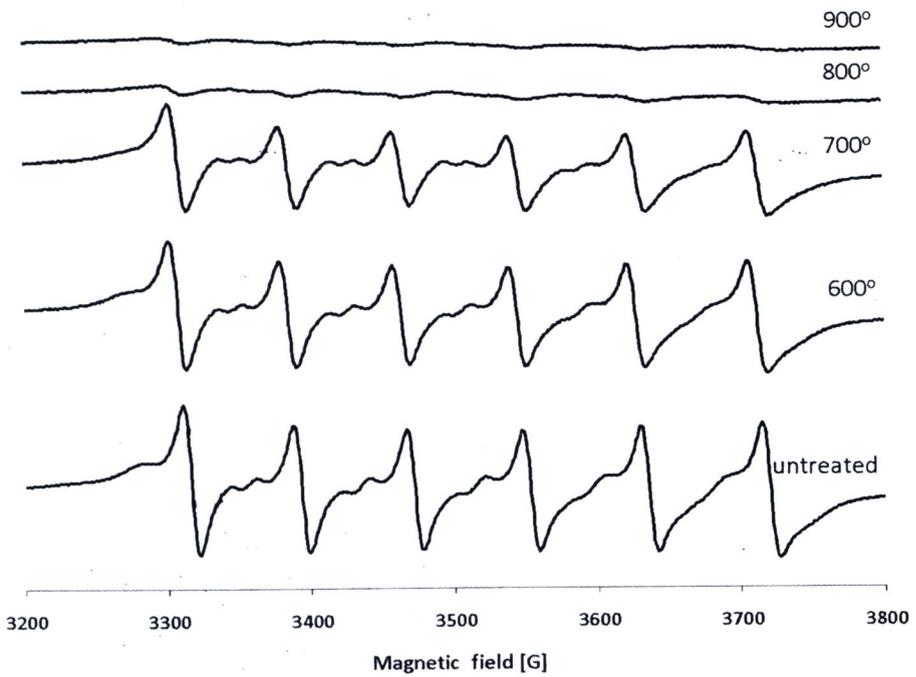
ภาพ 34 สเปกตรัมอีเอซาร์ของ Mn²⁺ ในตัวอย่าง spR

ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 35 สเปกตรัมอีเอซาร์ของ Mn²⁺ ในตัวอย่าง spPu

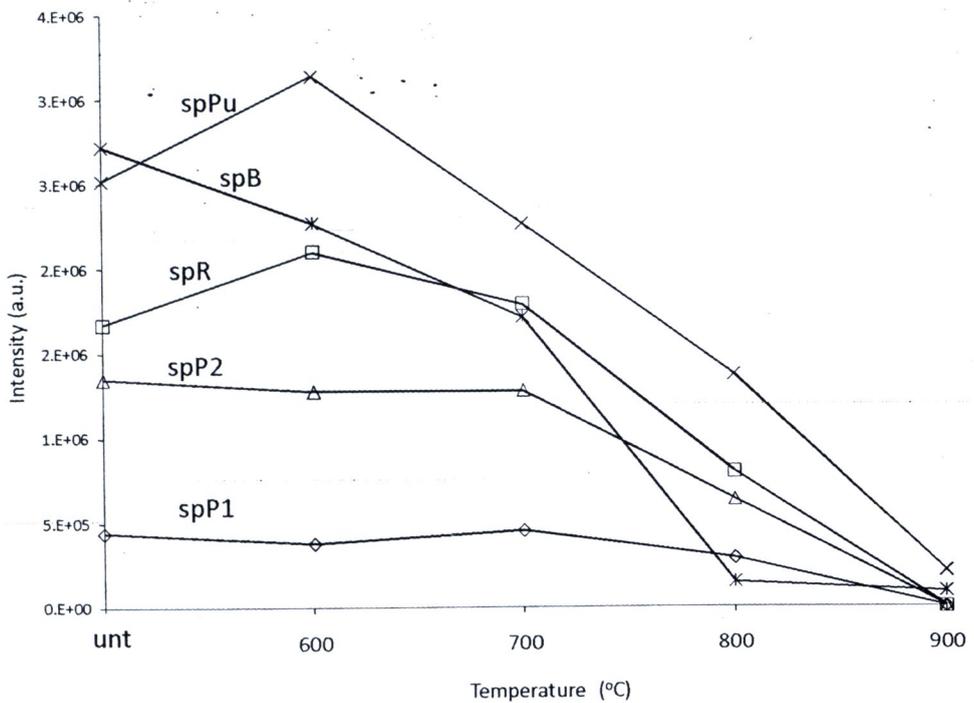
ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 36 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spB

ที่มา. จากการทดลอง

ภาพ 37 แสดงความเข้มของพีคอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ที่อุณหภูมิต่างๆ



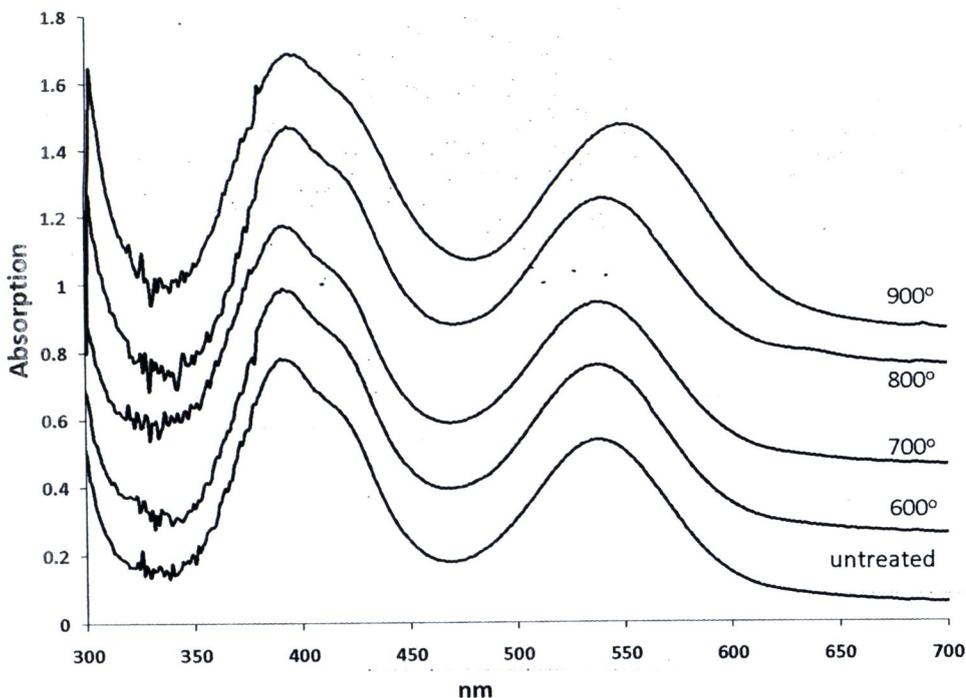
ภาพ 37 ความเข้มของพีคอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่างต่างๆ

ที่มา. จากการทดลอง

จากภาพ 37 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของ ที่ 600°C การเปลี่ยนแปลงไม่มีแนวโน้มชัดเจน มีทั้งการเพิ่มขึ้นและลดลงของ Mn^{2+} การเพิ่มขึ้นอาจเกิดจาก Mn ในสถานะประจุที่เป็นไดอะแมกเนติกเปลี่ยนมาเป็น Mn^{2+} เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มการลดลงของ Mn^{2+} อย่างชัดเจน ซึ่งมีกระบวนการที่เป็นไปได้สองแบบ คือ Mn^{2+} อยู่ในตำแหน่งเดิมมีเพียงการเปลี่ยนสถานะประจุเท่านั้นทำให้ฟิสิกส์ไอออนาร์ของลดลง Mn^{2+} หรืออีกแบบที่อาจเป็นไปได้คือ Mn^{2+} เปลี่ยนตำแหน่งและสถานะของประจุ สำหรับการเปลี่ยนตำแหน่งแต่ไม่เปลี่ยนสถานะประจุนั้นย่อมจะให้สัญญาณไอออนาร์ที่สังเกตได้แต่จากการทดลองยืนยันว่ากระบวนการนี้ไม่เกิดขึ้น

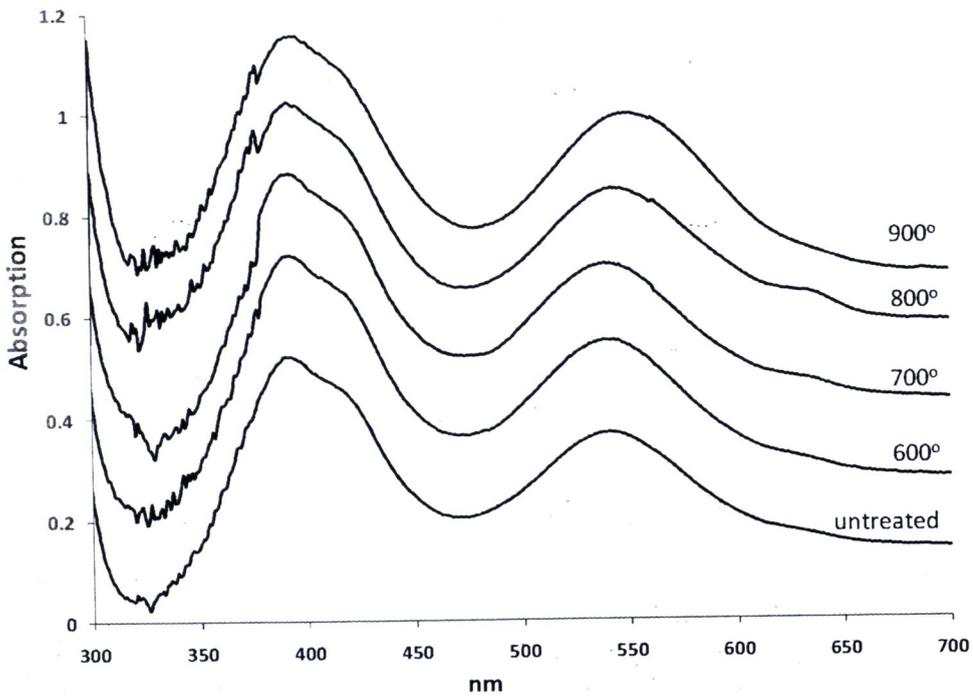
การดูดกลืนแสงและการวัดสี

ผลของการเผาต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงในภาพ38-42



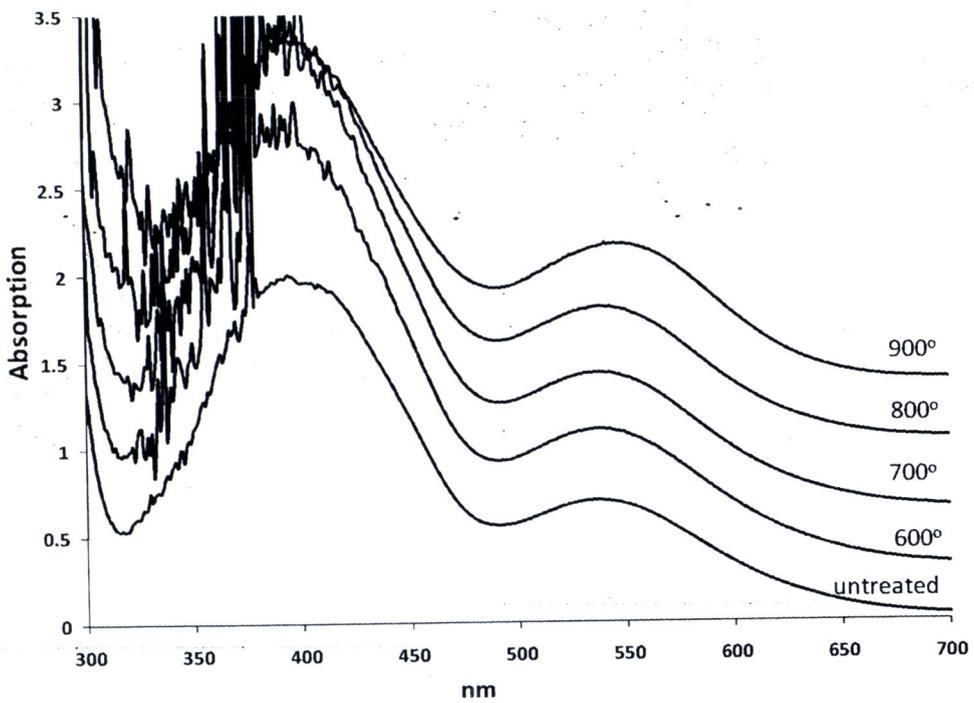
ภาพ 38 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง sp1

ที่มา. จากการทดลอง



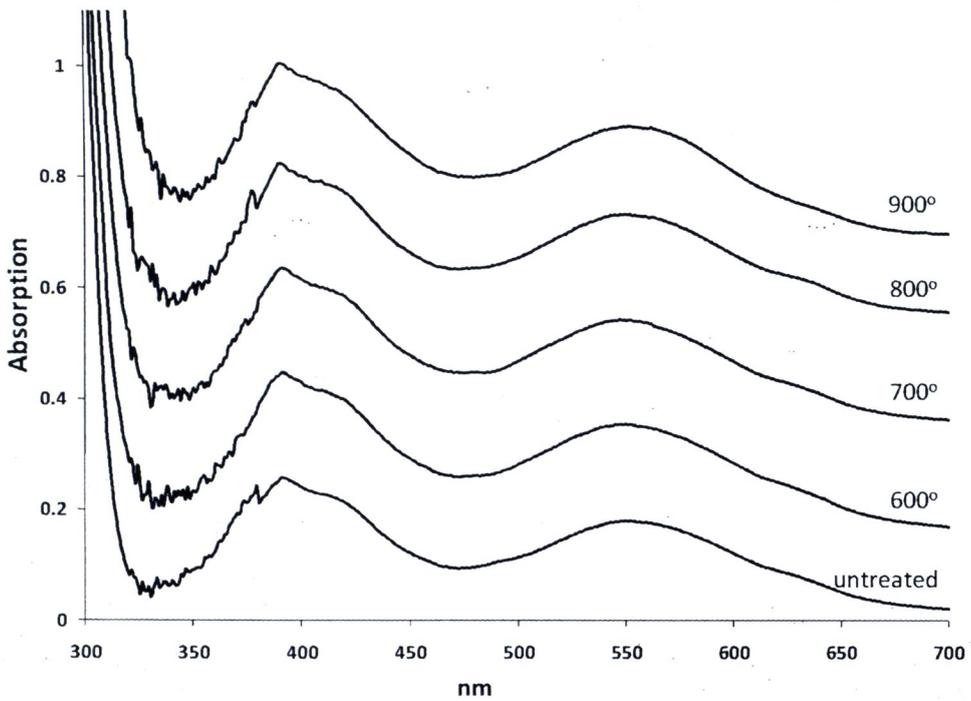
ภาพ 39 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spP2

ที่มา. จากการทดลอง



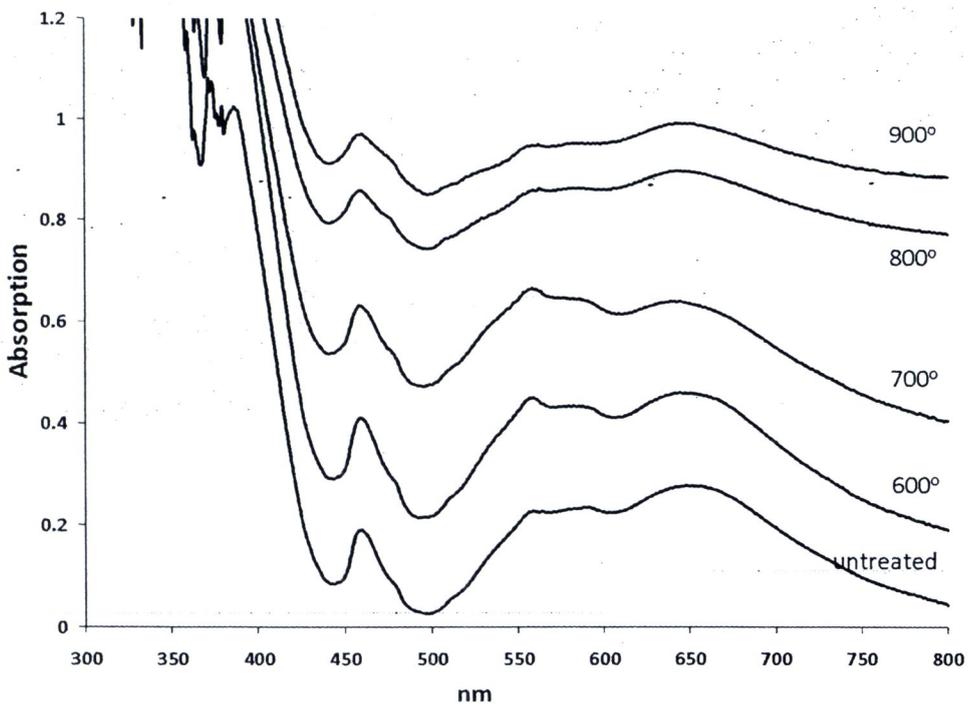
ภาพ 40 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spR

ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 41 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spPu

ที่มา. จากการทดลอง



ภาพ 42 สเปกตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spB

ที่มา. จากการทดลอง

จากภาพ 38 - 41 สำหรับ Cr^{3+} นั้นความเข้มของพีคค่อนข้างคงที่ การเปลี่ยนแปลง
 ชัดเจนที่สังเกตได้คือการขยับของพีค ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} ({}^4\text{E}_g, {}^4\text{A}_{1g})$ ซึ่งขยับไปทางสีแดงมาก
 ขึ้น

ตาราง 14 ตำแหน่งของพีคการดูดกลืนเนื่องจาก ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} ({}^4\text{E}_g, {}^4\text{A}_{1g})$

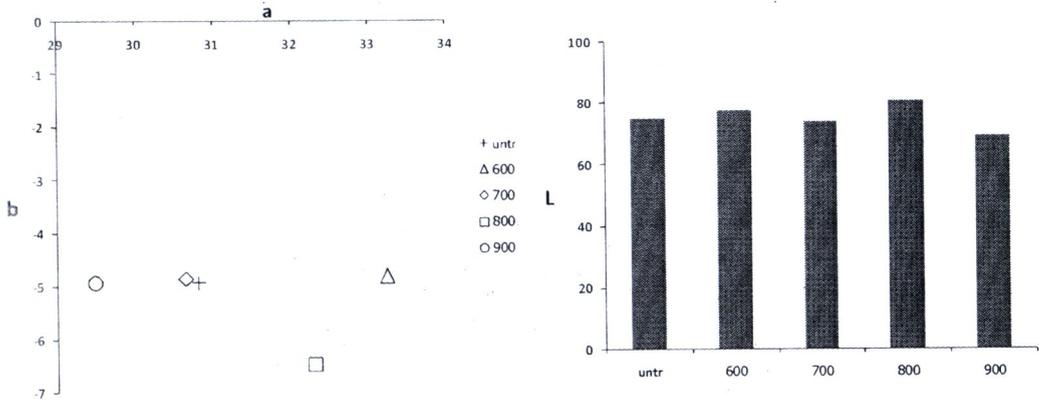
	spP1	spP2	spR	spPu	เฉลี่ย
ก่อนเผา	537.6178	541.81	544.3583	552.3203	544.0266
600°C	537.1321	540.9881	544.5883	550.3351	543.2609
700°C	539.632	540.6432	544.5383	553.0443	544.4645
800°C	539.3335	547.6844	545.8383	558.1283	547.7461
900°C	548.5885	551.9652	549.1383	557.8635	551.8889

จะเห็นว่าตำแหน่งมีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนที่ 800°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการสลับ
 ตำแหน่งระหว่าง Al และ Mg แล้ว ซึ่งการสลับตำแหน่งนี้อาจส่งผลต่อโครงสร้างรอบ
 ข้างของ Cr^{3+} ซึ่งมีผลทำให้ระดับพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงจึงทำให้พีคขยับตำแหน่ง

สำหรับในตัวอย่าง spB จากภาพ 42 จะเห็นว่าพีคการดูดกลืนมีการลดลงอย่าง
 ชัดเจนโดยเฉพาะที่ 800°C สำหรับพีคของ Fe^{3+} ในตำแหน่งออกตรเซอีตรัล ที่ 459 nm
 ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g(\text{G})$ ไม่มีการขยับตำแหน่ง การลดลงมีทางอธิบายได้ต่างกันคือการ
 เปลี่ยนสถานะประจุและการสลับตำแหน่ง แต่เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าการเผาใน
 บรรยากาศแบบมีออกซิเจนนั้นจะเปลี่ยน $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ การเผาในบรรยากาศแบบไม่มี
 ออกซิเจนนั้นจะเปลี่ยน $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ การเปลี่ยนแปลงของ Fe^{3+} จึงควรขึ้นกับการสลับ
 ตำแหน่งเท่านั้น ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงของ Fe^{2+} อาจเป็นการเปลี่ยนสถานะประจุ
 ในช่วงแรก 600-700°C การเปลี่ยนแปลงของ Fe^{3+} อาจเกิดจากการสลับตำแหน่งกับ Mg
 เป็นหลัก ในช่วง 800-900°C อาจเป็นผลของการสลับตำแหน่งระหว่าง Al และ Mg ซึ่ง
 จะมีผลต่อสมมาตรของตำแหน่งของ Fe^{3+} ซึ่งอาจส่งผลทำให้พีคการดูดกลืนของ Fe^{3+} ใน
 ตำแหน่งออกตรเซอีตรัลลดลง

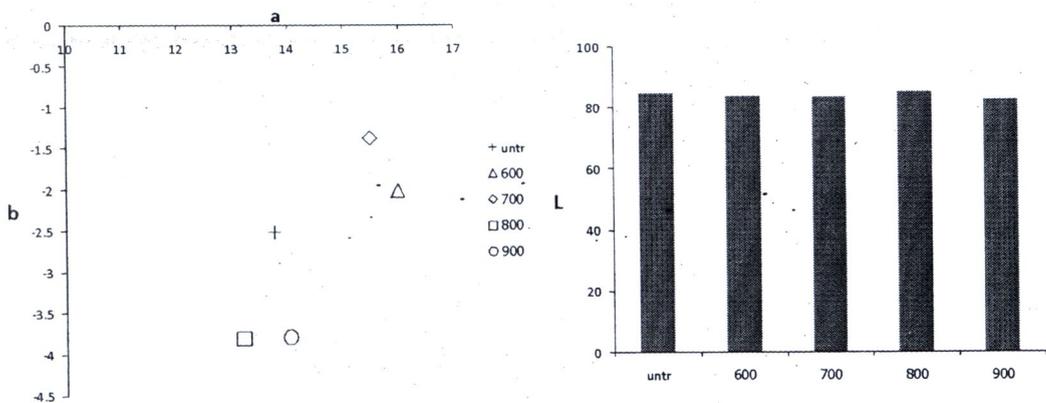
สำหรับพีคการดูดกลืนที่ 649 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากคู่ $(\text{Fe}^{3+}) - [\text{Fe}^{2+}]$ การลดลง
 เกิดได้จากการสลับตำแหน่งของ Fe และการเปลี่ยนสถานะประจุของ Fe^{2+} ซึ่งลด
 จำนวนคู่ $(\text{Fe}^{3+}) - [\text{Fe}^{2+}]$ ลดลง ซึ่งส่งผลให้สีฟ้าในตัวอย่างลดลง

การเปลี่ยนแปลงสีของตัวอย่างสปีเนลพิจารณาได้จากภาพ 43-47 ซึ่งแสดงค่า
ดัชนีสีของตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ



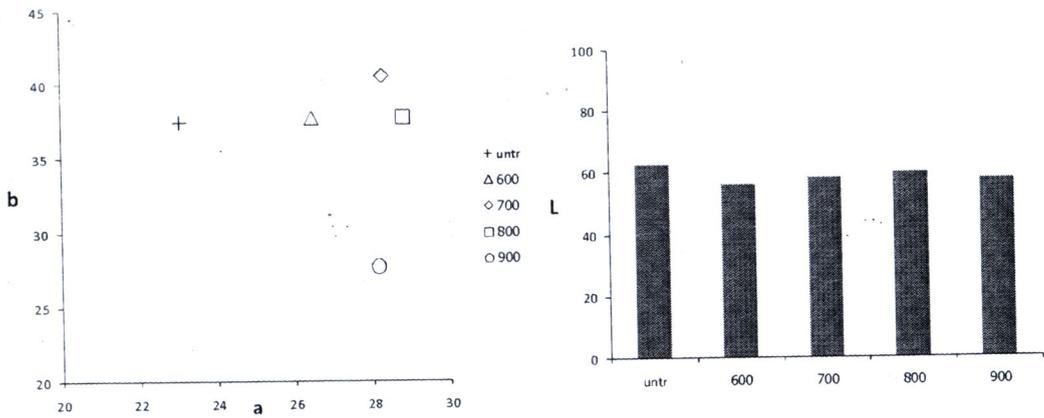
ภาพ 43 ดัชนีสีของตัวอย่าง spP1

ที่มา. จากการคำนวณ



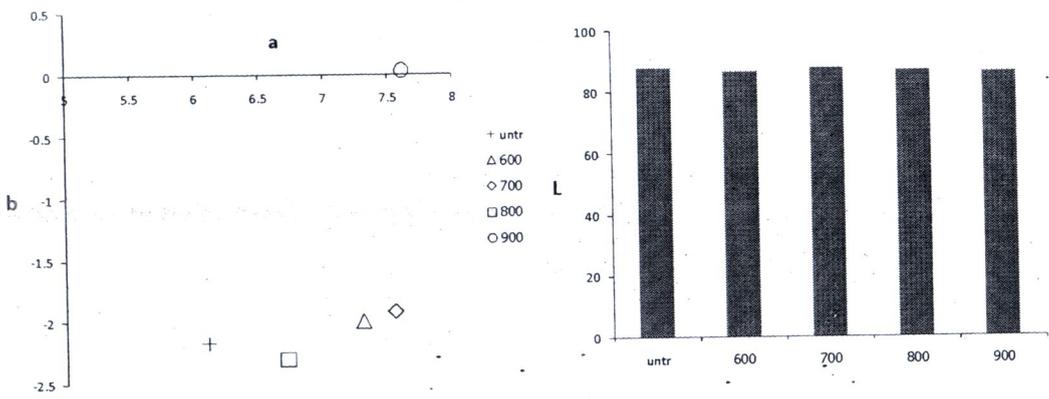
ภาพ 44 ดัชนีสีของตัวอย่าง spP2

ที่มา. จากการคำนวณ



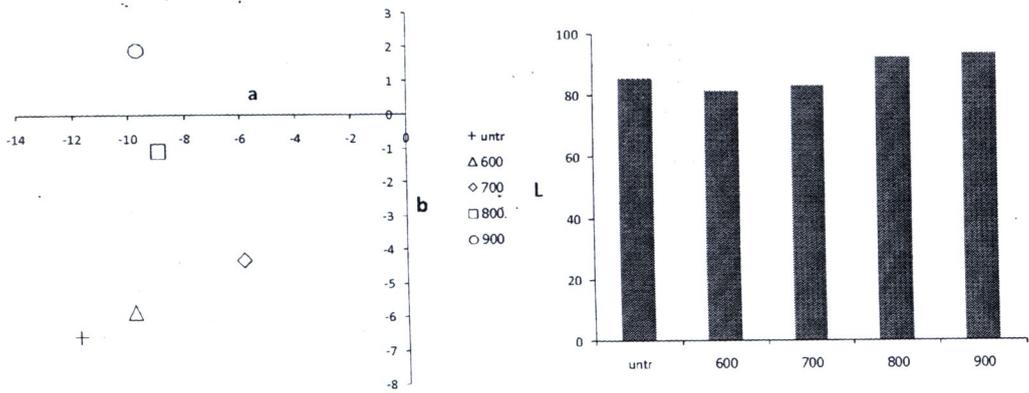
ภาพ 45 คำนวณค่าของตัวอย่าง spR

ที่มา. จากการคำนวณ



ภาพ 46 คำนวณค่าของตัวอย่าง spPu

ที่มา. จากการคำนวณ



ภาพ 47 ดัชนีสีของตัวอย่าง spB

ที่มา. จากการคำนวณ

การเปลี่ยนแปลงนั้นแตกต่างกันไปในแต่ละตัวอย่าง การเปลี่ยนแปลงที่แสดงแนวโน้มชัดเจนคือในตัวอย่าง spB โดยมีการลดลงของสีฟ้าตามอุณหภูมิ และความสว่างมีค่าเพิ่มขึ้น ในตัวอย่างอื่นไม่มีแนวโน้มชัดเจนนัก นอกจากความสว่างที่ลดลงเมื่อเผาที่ 800°C