ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY OF Cr^{3+} AND Fe^{3+} IN HEAT-TREATED NATURAL SAPPHIRE

SUPPARESK RITTIKULSITTICHAI

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2004**

ISBN 974-04-4979-4
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

การศึกษาอิเล็กตรอนสปินเรโซเนนซ์ของไอออนโครเมียมและเหล็กในพลอยแซปไฟร์ธรรมชาติที่ผ่านกรรมวิธีโดยการเผา (ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY OF Cr^{3+} AND Fe^{3+} IN HEAT-TREATED NATURAL SAPPHIRE)

ศุภฤกษ์ ฤทธิกุลสิทธิชัย 4437313 SCPC/M
วท.ม. (เคมีเชิงฟิสิกส์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : พงศ์ทิพย์ วิโนทัย, Ph.D., เสาวรภย์ ลิ้มเจริญ, Dr.rer.nat. ธนากร โอสถจันทร์, Ph.D.

บทคัดย่อ

ได้วัดอิเล็กตรอสปินเรโซเนนซ์ของพลอยแซปไฟร์จากประเทศแทนซาเนียที่ไม่ได้ผ่านกรรมวิธีการเผาและผ่านกรรมวิธีการเผาแล้ว ทั้งในกรณีให้แกนผลึกตั้งฉากกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก และกรณีที่แกนผลึกขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก โดยมีการเปลี่ยนมุมระหว่างแกนผลึกกับทิศทางของสนามแม่เหล็กจาก 0 ถึง 180 องศา และวัดทุก 15 องศา จากการทดลองพบว่าในกรณีที่แกนผลึกตั้งฉากกับทิศทางของสนามแม่เหล็กเกิดสเปกตรัมที่ตำแหน่งของสนามแม่เหล็ก 5 ค่า คือ 86, 150, 300, 502 และ 702 มิลลิเทสลา โดยสเปกตรัมที่ 150 และ 502 มิลลิเทสลา เกิดจากโครเมียมอิออนเข้าแทนที่ตำแหน่งอลูมิเนียมอิออนในโครงสร้างของคอรันดัมและสเปกตรัมที่ตำแหน่ง 86, 300 และ 702 มิลลิเทสลา เกิดจากเฟอริกอิออนที่อยู่ในโครงสร้างของคอรันดัม แต่ในกรณีที่หมุนผลึกในระนาบ($\bar{1}0\bar{1}0$) โดยเริ่มต้นจากทิศของสนามแม่เหล็กขนานกับแกน c ของผลึก พบว่าสเปกตรัมที่ได้ไม่สามารถจำแนกได้ชัดเจนว่ามาจากอิออนชนิดใด เนื่องจากมีอิออนมลทินเจือปนอยู่หลายชนิดในผลึกของพลอยแซปไฟร์ที่ได้มาจากธรรมชาติ อย่างไรก็ตามตำแหน่งสเปกตรัมของโครเมียมอิออนและเฟอริกอิออนที่สามารถจำแนกได้ชัดเจนเมื่อสนามแม่เหล็กหมุนไปในทิศทางต่างๆ นำมาใช้คำนวณค่าสปินฮามิลโทเนียลพารามิเตอร์โดยใช้ระเบียบวิธีกำลังสองน้อยที่สุด ค่าของสปินฮามิลโทเนียลพารามิเตอร์ที่ได้นำไปใช้เป็นค่าเริ่มต้นในการสร้างอิเล็กตรอนสปินเรโซเนนซ์สเปกตรัมของพลอยแซปไฟร์ชนิดผง

การศึกษาการเลี้ยวแบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ของพลอยแซปไฟร์ก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 1200, 1300, 1400, 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและมีสมมาตรแบบ $R\text{-}3c$ หลังจากเผาพลอยแซปไฟร์พบว่าค่าขนาดหน่วยเซลล์ a และ c รวมถึงปริมาตรของหน่วยเซลล์มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มมากขึ้น

การลดและเพิ่มสีรวมถึงความสว่างของพลอยแซปไฟร์ก่อนเผาและหลังจากเผาที่1200, 1300, 1400, 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง พิจารณาโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงค่า CIE $L^*a^*b^*$ color index พบว่าพลอยแซปไฟร์หลังเผาที่ 1200 องศาเซลเซียส จะให้สีแดงเด่นชัดที่สุด แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้พลอยมีสีแดงแกมน้ำเงิน จึงสรุปได้ว่าควรเผาพลอยแซปไฟร์จากประเทศแทนซาเนียที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

119 หน้า ISBN 974-04-4979-4

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY OF Cr^{3+} AND Fe^{3+} IN HEAT-TREATED NATURAL SAPPHIRE

SUPPARESK RITTIKULSITTICHAI 4437313 SCPC/M

M.Sc. (PHYSICAL CHEMISTRY)

THESIS ADVISORS: PONGTIP WINOTAI, Ph.D,
SAUVAROP LIMCHAROEN, Dr.rer.nat., TANAKORN OSOTCHAN, Ph.D.

ABSTRACT

Since heat treatment of sapphire can improve their value, study of various treatments is useful for the jewel industry. Electron spin resonance spectra of untreated and heat-treated Tanzania red sapphire (ruby) at various temperatures were recorded in X-band frequency (~9.05 GHz) by mounting the crystal with the *c*-axis both perpendicular and parallel to the applied magnetic field direction. The spectra were recorded in the range of 0 to 180 degrees for every 15 degrees of rotation angle. In the case where the *c*-axis of the crystal was perpendicular to the magnetic field, there were five main electron spin resonance absorption peaks occurring at the resonance magnetic fields of about 86, 150, 300, 502 and 702 millitesla. The resonance magnetic fields of about 150 and 502 millitesla corresponded to Cr^{3+} ion replacing the Al^{3+} site of corundum structure, and those of 86, 300 and 702 millitesla were assigned to the Fe^{3+} ion. When the ruby crystal was rotated in $\bar{1}0\bar{1}0$-plane starting with its *c*-axis parallel to the magnetic field, the absorption peaks were very complicated. One could not guess to which paramagnetic ions they belong. This is due to the fact that the natural sapphire contains several impure ions. However, some conspicuous peaks of Fe^{3+} and Cr^{3+} at various rotating angles were used to calculate the spin Hamiltonian parameters by least-squares fit method with the help of a computer program. The best spin Hamiltonian parameters were slightly adjusted for simulation of the powder electron spin resonance spectra of Cr^{3+} and Fe^{3+}.

The powder x-ray diffraction patterns revealed that all untreated and heat- treated sapphires at 1200°, 1300°, 1400°, 1500° and 1600° C are predominantly single phase and have hexagonal structure with *R-3c* symmetry. After heat treatment the unit cell parameters *a* and *c*, including unit cell volume, tend to decrease as the heat treatment temperature increases.

The change in color and lightness of the natural Tanzania ruby before and after heat treatment in an oxygen atmosphere for 12 hours at 1200°, 1300°, 1400°, 1500° and 1600° C subsequently were measured using the CIE $L^*a^*b^*$ color index. The ruby appears the most intense red after heating at 1200° C, but higher temperatures process leads to slightly bluish red instead. This may be concluded that Tanzania ruby attains the best quality when subjected to the heat treatment at 1200° C.

KEY WORDS: ELECTRON SPIN RESONANCE / TANZANIA SAPPHIRE
POWDER X-RAY DIFFRACTION / HEAT TREATMENT
CIE $L^*a^*b^*$ COLOR INDEX

119 pp. ISBN 974-04-4979-4