



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การหาสภาวะเหมาะสมในการเผาเชื้อเพลิง

โดย รศ.ดร. พงศ์ทิพย์ วโนทัย และคณะ

30 พฤศจิกายน 2544

สัญญาเลขที่ RDG 5/ 0014/2543

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การหาสภาวะเหมาะสมในการเผาแซฟไฟร์

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. รศ.ดร. พงศ์ทิพย์ วิโนทัย มหาวิทยาลัยมหิดล
2. รศ.ดร. พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
3. ศ.ดร. อี มิง ถัง มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ชุดโครงการ อัญมณีและเครื่องประดับ

รายงานสรุปฉบับสมบูรณ์

รายงานฉบับสมบูรณ์

1. บทนำและวิธีการดำเนินการทดลอง	
1.1 บทนำ	18
1.2 สัญลักษณ์ทับทิมที่ใช้ในรายงาน	20
1.3 ลักษณะทางกายภาพของทับทิมตัวอย่าง	20
1.4 การตรวจสอบสมบัติทับทิมด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์	20
1.4.1 การระบุสี ความสว่าง และ สเปกตรัมของทับทิม	20
1.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกทับทิมด้วย XRD	22
1.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของทับทิมด้วย ESR	23
1.4.4 การเตรียมตัวอย่างและข้อมูลที่คาดหวังจากการศึกษาทับทิมด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์	24
1.4.5 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ในการวิเคราะห์สาร	25
2. ผลการวิจัย	
2.1 ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของทับทิม	25
2.2 การเผาทับทิม	25
2.3 ผลการตรวจสอบสี สภาพการดูดกลืนแสง	32
2.3.1 การกำหนดสีของทับทิมโดยใช้เครื่อง Reflectance spectrophotometer	32
2.3.2 การวิเคราะห์จากค่า CIE color index	33
2.3.3 ผลการวัด UV-Visible Spectra	37
2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDX	39
2.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกทับทิมด้วย XRD	40
2.6 การวิเคราะห์ผงทับทิมโดย Rietveld X-ray Refinement	44
2.7 การวิเคราะห์ ESR spectrum สำหรับผงทับทิม	47
2.8 การวิเคราะห์ ESR Spectrum สำหรับผลึกทับทิม	53
สรุปผลการวิจัยและวิจารณ์	71
เอกสารอ้างอิง	71
กิตติกรรมประกาศ	72
ประวัตินักวิจัย	72
ภาคผนวก	73

รายงานสรุปฉบับสมบูรณ์

สัญญาเลขที่ RDG5/0014/2543 วันที่สิ้นสุดแผนงานที่วางไว้ครั้งสุดท้าย 30 พฤศจิกายน 2544

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 พฤษภาคม 2543 ถึงวันที่ 30 พฤศจิกายน 2544

ชื่อโครงการ : การหาสภาวะเหมาะสมในการเผาเซฟไฟร์

ชื่อหัวหน้าโครงการ : นายพงศ์ทิพย์ วิโนทัย

หน่วยงาน : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

1. การดำเนินงาน
 - ได้ดำเนินงานตามแผนงานที่ได้วางไว้ทุกประการ
 - ได้เปลี่ยนแปลงแผนงานที่ได้วางไว้ดังนี้คือ

2. สรุปผลการดำเนินงานวิจัย
 - 2.1 ถ่ายภาพทัชชีมเวียดนามก่อนเผาและเผาที่ 1200°C - 1600°C ใน O_2 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
 - 2.2 วัดสีทัชชีมเวียดนามก่อนเผาและเผาที่ 1200°C - 1500°C ใน O_2 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
 - 2.3 วัด UV-Visible Spectra ของทัชชีมเวียดนามก่อนเผาและเผาที่ 1200°C - 1600°C ใน O_2 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
 - 2.4 วิเคราะห์ทัชชีมด้วย Energy Dispersive X-ray fluorescence (EDX)
 - 2.5 วิเคราะห์โครงสร้างของทัชชีมเวียดนามก่อนเผาและเผาที่ 1200°C - 1600°C ใน O_2 ด้วย X-ray diffraction
 - 2.6 วิเคราะห์ทัชชีมด้วย Electron Spin Resonance (ESR)
 - 2.6.1 ผลึกทัชชีม
 - 2.6.2 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมกับ ESR line positions ของ Fe^{3+} และ Cr^{3+}
 - 2.6.3 ผงทัชชีมเวียดนามก่อนเผาและเผาที่ 1200°C - 1600°C ใน O_2 ด้วย ESR Spectrometer

3. ท่านได้พบอุปสรรคในการดำเนินงานหรือไม่
 - ไม่พบ
 - พบอุปสรรคคือ
 - 3.1 เครื่องวัดสีพลอย LambdaSpec ที่สถาบันอัญมณี, จุฬาลงกรณ์ เสีย วัดได้ถึง 1500°C เท่านั้น

ลงนาม

(นายพงศ์ทิพย์ วิโนทัย)

หัวหน้าโครงการ

สรุปโครงการ

(Executive Summary)

ทุนการวิจัยด้านการพัฒนาความเข้มแข็งของอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับไทย

1. ชื่อโครงการ การหาสภาวะเหมาะสมในการเผา แซฟไฟร์
Optimization of Heat Treatments of Sapphire
2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด
 รศ. ดร. พงศ์ทิพย์ วิโนทัย
 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
 ถนนพระราม 6 กรุงเทพฯ 10400
 โทรศัพท์ 0-2201-5156
 โทรสาร 0-2247-7050(ต่างประเทศ), 0-22458332(ในประเทศ)
 email scpwn@mahidol.ac.th
3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย การพัฒนาความเข้มแข็งของอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับไทย
5. ระยะเวลาดำเนินงาน 18 เดือน
6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งทุน
 อื่นที่ใดบ้าง
☐ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น
☐ เสนอต่อ
7. ปัญหาที่ทำการวิจัยและความสำคัญของปัญหา
 7.1 ความสำคัญทางด้านเศรษฐกิจ
 ในปัจจุบันพลอยดิบในประเทศไทยลดน้อยลงมาก ดังนั้น การแสวงหาพลอยดิบจากแหล่ง
 ใหม่ ๆ จึงจำเป็นต้องดำเนินการ และต้องหาวิธีการใหม่ที่จะเพิ่มมูลค่าอย่างรวดเร็ว เพื่อเป็นการขยายฐาน
 การส่งออกของประเทศและเพิ่มให้ประเทศไทยดำรงอยู่ในสถานะภาพ ผู้ส่งออกโดยเฉพาะพลอย อันดับที่

หนึ่งของโลกได้ ประเทศเวียดนามที่บ่อพลอยลกเอียน (Loc lan) เมืองเอียนหวาย (lan Vai) และบ่อพลอยวิน (Vinh) เมืองมินห์ (Minh) มีแหล่งแซฟไฟร์ทุกสี เช่น สีเหลือง, เขียว, ฟ้า, ม่วง, น้ำตาล และทับทิม ได้นำมาศึกษาวิจัยในขั้นต้น พบว่าสามารถที่เพิ่มมูลค่าให้สูงขึ้นได้ แต่ต้องการปริมาณพลอยและขนาดของพลอยเพิ่มขึ้นในการศึกษาขั้นต่อไป ดังนั้นถ้าได้มีการศึกษาวิจัย ทดลองเผาเพื่อให้ทราบระยะเวลาอุณหภูมิและสภาวะแวดล้อมในการเผาแซฟไฟร์จากเวียดนาม จะทำให้วงการค้าพลอยมีพลอยคุณภาพดี ส่งออกขายได้เงินเพิ่มมากขึ้นหลายเท่า นอกจากนี้ในวงการศึกษาวิจัยด้านพลอยยังไม่มีการศึกษาถึงไปถึงว่ามีอะไรเกิดขึ้นหรือมีอะไรเปลี่ยนไปหลังการเผา ในระดับโครงสร้างภายในของผลึกพลอย เนื่องจากยังขาดเครื่องมือที่สำคัญในการศึกษาวิจัย ถ้าหากว่าได้มีการวิจัยให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงดังที่กล่าวข้างต้น จะทำให้การกำหนดระยะเวลา อุณหภูมิ และสภาวะแวดล้อมในการเผาแซฟไฟร์จากแหล่งต่าง ๆ ในเวียดนามและสะดวกขึ้น

7.2 การปรับปรุงคุณภาพพลอยโดยการเผา

การเผาพลอยได้ทำกันมานานแล้ว และพอสรุปได้ดังนี้คือ พลอยจากศรีลังกา Geuda Sapphire และ Kashmir Sapphire¹ ถ้าเผาระหว่าง 1600 °C ถึง 1900 °C ใน Reducing atmosphere จะได้สีน้ำเงิน และใสสะอาดขึ้นจึงทำให้มีราคาเพิ่มขึ้นหลายเท่า ส่วนพลอยสีน้ำเงินจากออสเตรเลีย ไทย และเขมรที่มีสีน้ำเงินเข้มมากจะมีราคาต่ำจะต้องเผาผลดสีลงโดยเผาระหว่าง 800 °C ถึง 1900 °C ในบรรยากาศออกซิเจน¹ ในขณะที่พลอยไม่มีสีหรือสีเหลืองอ่อนก็อาจจะเผาให้สีเหลืองเข้มได้โดยเผาในออกซิเจนระหว่าง 1600 °C ถึง 1900 °C การเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ และให้ได้ผลตามที่ต้องการจะต้องใช้เวลาทดลองเป็นเวลานาน ทำให้พลอยได้รับความเสียหายเป็นจำนวนมากกว่าจะได้สีที่ดี โครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์จะหากรรมวิธีที่เหมาะสมโดยทำให้พลอยเสียหายน้อยที่สุด พลอยที่ได้จากแหล่งต่าง ๆ จะต้องมีการเผาต่างกัน เช่น พลอยจากเขมรสีแดงม่วงก็จะต้องการกรรมวิธีที่จะเผาผลดสีม่วง ถ้าเป็นไปได้เพื่อให้ราคาพลอยสูงขึ้น

8. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 8.1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนสีของทับทิม โดยใช้ X-ray diffraction และ ESR spectroscopy
- 8.2 เพื่อถ่ายทอดเทคโนโลยีในการเพิ่มมูลค่าทับทิมเวียดนามสู่ผู้ประกอบการอุตสาหกรรมอัญมณี
- 8.3 เพื่อเพิ่มมูลค่าทับทิมจากเวียดนาม
- 8.4 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของผลึกของทับทิม และพยายามอธิบายการเปลี่ยนของทับทิมหลังการเผาในบรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

บทคัดย่อ

การหาสภาวะเหมาะสมเพื่อเพิ่มมูลค่าทับทิมเวียดนาม โดยการเผาในบรรยากาศออกซิเจนจะเพิ่มสีความใส และราคาให้สูงขึ้น สีของทับทิมเกิดจาก Cr^{3+} ส่วนไอออนอื่นๆจะทำให้สีแดงของทับทิมเปลี่ยนไปคือ Fe^{3+} ให้สีเหลือง การแลกเปลี่ยนประจุระหว่าง Fe^{2+} และ Ti^{4+} ให้สีน้ำเงินจึงทำให้ทับทิมมีสีแดงแกมม่วง เราลดกลไกนี้โดยเผาทับทิมในออกซิเจนซึ่งทำให้ Fe^{2+} เปลี่ยนเป็น Fe^{3+} ทับทิมจะมีสีแดงเด่นชัดขึ้น คาดว่าโครเมียมบางส่วนอยู่ในสภาวะ Cr^{2+} และเปลี่ยนเป็น Cr^{3+} หลังเผาในบรรยากาศออกซิเจนจึงพบว่ามี Cr^{3+} เพิ่มขึ้น จากผล XRD พบว่าอัตราส่วนของ c/a ของโครงสร้าง Hexagonal ลดลงมากที่สุดที่อุณหภูมิ 1400°C - 1500°C การเพิ่มของ Fe^{2+} เป็น Fe^{3+} และ Cr^{2+} เป็น Cr^{3+} ยืนยันโดย ESR ซึ่งพบว่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เผา เมื่อเผาที่ 1500°C 12 ชั่วโมง ให้สีแดงเด่นชัดที่สุด สภาวะที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มมูลค่าทับทิมเวียดนามคือที่ 1500°C การเปลี่ยนสีของทับทิมมาจากการลดลงของ c/a และการเพิ่มขึ้นของ Fe^{3+}

Abstract

A suitable heating condition designed for a particular ruby is used to enhance the quality to increase its value. Heating Vietnamese rubies in oxygen atmosphere can lead to improvement of color and clarity and thus increase their prices. The color of rubies is due to the presence of trace amount of Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} and Ti^{4+} ions. Fe^{3+} yields pale yellow and the charge transfer mechanism between Fe^{2+} and Ti^{4+} gives ruby undesirable bluish color. Reducing this mechanism is possible by heating the ruby in oxygen so that most of Fe^{2+} can be converted into Fe^{3+} ions and thus it appears more intense red. By using XRD we found that the c/a ratio of hexagonal structure was smallest after heat treatment at $1400 - 1500^{\circ}\text{C}$. Furthermore, the number of Fe^{2+} converted to Fe^{3+} was detected by the electron spin resonance spectrometer and found to increase with temperature. The ruby appeared most intense red after heating at 1500°C for 12 hours. The optimal temperature is therefore at 1500°C where we achieve a good quality ruby. The color change is due to both the decrease in c/a ratio and the increase in number of Fe^{3+} ions.

รายงานฉบับสมบูรณ์

ทุนการวิจัยด้านการพัฒนาความเข้มแข็งของอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับไทย

1. ชื่อโครงการ การหาสภาวะเหมาะสมในการเผาแซฟไฟร์
Optimization of Heat Treatments of Sapphire
2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด
รศ. ดร. พงศ์ทิพย์ วิโนทัย
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
ถนนพระราม 6 กรุงเทพฯ 10400
โทรศัพท์ 0-2201-5156
โทรสาร 0-2247-7050(ต่างประเทศ), 0-22458332(ในประเทศ)
email scpwn@mahidol.ac.th
3. ชื่อผู้ร่วมโครงการวิจัย
 - 3.1 รศ. ดร. พิเชษฐ ลิมสุวรรณ์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
แขวงทุ่งครุ เขตราชบุรีบูรณะ
กรุงเทพฯ 10140
โทรศัพท์ 0-2872-5253 โทรสาร 0-2872-5254
 - 3.2 ศ. ดร. ไอ่ มิ่ง ถัง
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
ถนนพระราม 6
กรุงเทพฯ 10400
โทรศัพท์ 0-2201-5773
4. ประสพการณ์การวิจัย
 - 4.1 กำลังศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเผาและการแพร่กระจายของสารที่ทำให้เกิดสี (Diffusion) ในแซฟไฟร์จากแหล่งต่าง ๆ
 - 4.2 ได้ศึกษา ESR spectra ของแซฟไฟร์สีต่าง ๆ จากแหล่งกำเนิดต่าง ๆ เช่น ไทย, จีน และ อัฟริกา
 - 4.3 ได้รับทุนวิจัยจาก สกว. เรื่อง “การเพิ่มและลดสีในแซฟไฟร์จากอัฟริกา”
1 มิถุนายน 2540 – 30 พฤศจิกายน 2541

5. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

5.1 ความสำคัญทางด้านเศรษฐกิจ

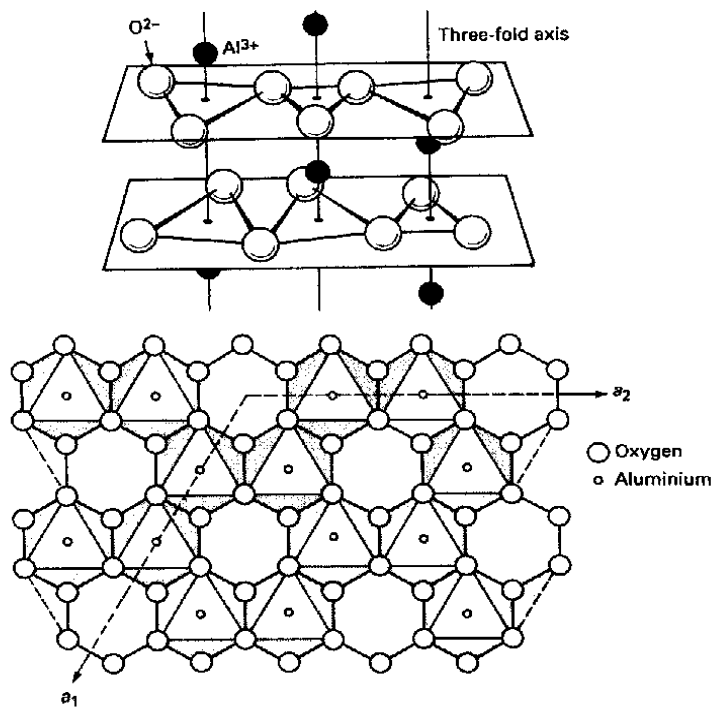
ในปัจจุบันพลอยดิบในประเทศไทยลดน้อยลงมาก การแสวงหาพลอยดิบจากแหล่งใหม่ๆ เป็นเรื่องที่ต้องดำเนินการและต้องมีการพัฒนาหาวิธีการใหม่ที่จะเพิ่มมูลค่าพลอย เพื่อเป็นการขยายฐานการส่งออกของประเทศและทำให้ประเทศไทยดำรงอยู่ในสถานะภาพผู้ส่งออกพลอยเป็นอันดับที่หนึ่งของโลกต่อไปได้

ประเทศเวียดนามที่บ่อพลอยลกเฉียง เมืองเหียนหวาย และบ่อวินท์ เมืองมินห์ มีแหล่งแซฟไฟร์ ทุกสี เช่น สีเหลือง, เขียว, ฟ้า, ม่วง, น้ำตาล และทับทิม เป็นต้น ซึ่งได้นำมาศึกษาวิจัยในขั้นต้น พบว่าพลอยจากเวียดนามมีศักยภาพเพียงพอที่สามารถเพิ่มมูลค่าให้สูงขึ้นได้ ดังนั้นถ้ามีการศึกษาวิจัย ทดลองเผาเพื่อให้ทราบ ระยะเวลา อุณหภูมิ และสภาวะแวดล้อมในการเผาทับทิมจากเวียดนามนี้ จะทำให้วงการค้าพลอยมีพลอยคุณภาพดีส่งออกขายได้เงินเพิ่มมากขึ้นหลายเท่า นอกจากนี้ในวงการศึกษาด้านพลอยในประเทศไทยยังไม่มีการศึกษาถึงรายละเอียดในเชิงวิทยาศาสตร์ว่ามีอะไรเกิดขึ้นหรือมีกลไกใดที่ควบคุมการเพิ่มและลดสีที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการเผาในระดับโครงสร้างภายในของผลึกพลอย เนื่องจากยังขาดเครื่องมือที่สำคัญในการศึกษาวิจัย ถ้าหากว่าได้มีการวิจัยให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงดังที่กล่าวข้างต้น จะทำให้การกำหนดระยะเวลา อุณหภูมิ และสภาวะแวดล้อมในการเผาทับทิมจากแหล่งต่าง ๆ ในเวียดนามได้ง่ายขึ้นและสะดวกขึ้น

5.2 การปรับปรุงคุณภาพพลอยโดยการเผา

การเผาพลอยได้ทำกันมานานแล้ว พอสรุปได้ดังนี้ พลอยจากศรีลังกา Geuda Sapphire และ Kashmir Sapphire¹ ถ้าเผาระหว่าง 1600°C ถึง 1900°C ใน Reducing atmosphere จะได้สีน้ำเงินและสีขึ้นทำให้มีราคาเพิ่มขึ้นหลายเท่า ส่วนพลอยสีน้ำเงินเข้มจากออสเตรเลีย ไทย และเขมร มีราคาต่ำ ต้องเผาลดสีลง โดยเผาระหว่าง 800°C ถึง 1900°C ในบรรยากาศออกซิเจน¹ พลอยจากเขมรสีแดงม่วงก็จะต้องการกรรมวิธีที่จะเผาลดสีม่วง ส่วนพลอยไม่มีสีหรือสีเหลืองอ่อนอาจจะเผาให้สีเหลืองเข้มได้โดยเผาในออกซิเจนระหว่าง 1600°C ถึง 1900°C

การเผาพลอยเพื่อให้ได้ผลตามที่ต้องการจะต้องใช้การลองผิดลองถูกเป็นเวลานาน ทำให้พลอยได้รับความเสียหายเป็นจำนวนมากกว่าจะได้สีที่ดี พลอยที่ได้จากแหล่งต่างกันจะต้องมีวิธีการเผาต่างกัน โครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์จะหากรรมวิธีที่เหมาะสมโดยทำให้พลอยเสียหายน้อยที่สุด



รูปที่ 1 โครงสร้างของพลอยตระกูลคอร์นดัม

พลอยตระกูลคอร์นดัม (Corundum) มีสูตรเคมีเป็น Al_2O_3 ตกผลึกได้โครงสร้างโดยธรรมชาติเป็นโครงสร้างแบบ Trigonal จะเห็นได้จากรูปที่ 1 ว่าตำแหน่งของไอออน Al^{3+} เป็น Distorted Octahedral Site โดยมี O^{2-} เป็น Nearest neighbors ในการเกิดเป็นผลึกตามธรรมชาติจะมีไอออนของโลหะทรานซิชันเช่น Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} หรือไอออนของโลหะอื่น เข้าไปแทนที่ Al^{3+} ประมาณ 0.01 ถึง 1 โมลเปอร์เซ็นต์ การที่มีไอออนเหล่านี้เข้าไปแทนที่ Al^{3+} จะทำให้พลอยมีสีขึ้นได้ สามารถสรุปจากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาได้ตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ไอออนของโลหะในกลุ่ม Transition elements ที่ทำให้เกิดสีในพลอย^{1,2}

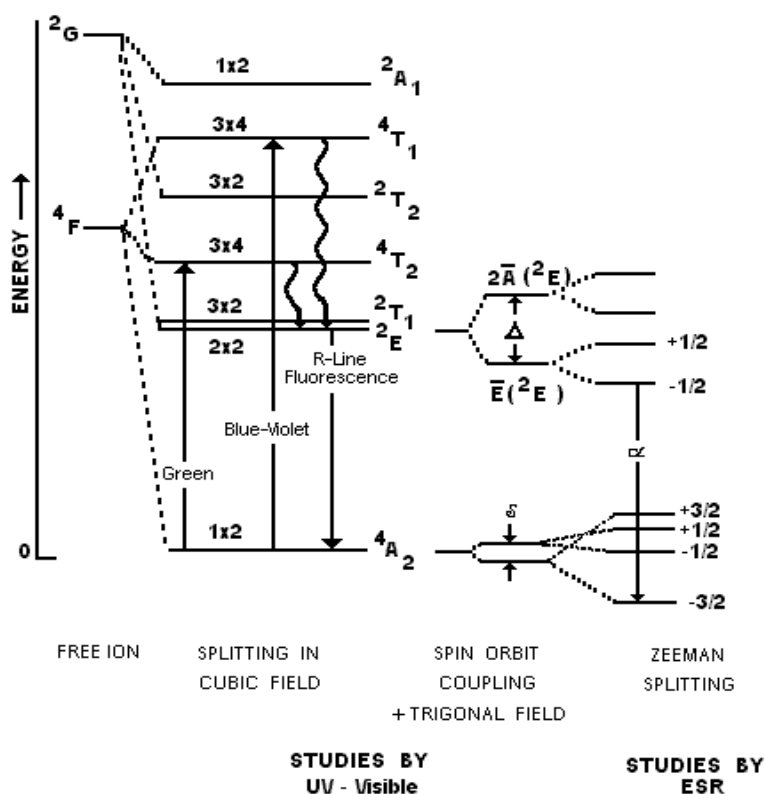
Variety	Verneuil synthetics ²	Natural Coloring agents
Colourless sapphire	Pure	Pure
Ruby-ordinary type	Chromium	Chromium
Ruby-dark-red type	Chromium+Iron	Chromium+Iron
Pink sapphire	Chromium	Chromium
Blue sapphire	Iron+Titanium	Iron+Titanium
Purple and violet sapphire	Chromium+Iron+Titanium	Chromium+Iron+Titanium
Yellow sapphire	Nickel	Iron+colour centres in some types, or haematite plates
Orange sapphire	Nickel+Chromium	Iron+Chromium+colour centres in some types, or haematite plates
Green sapphire	Cobalt+Vanadium+Nickel	Iron
Colour-change sapphire	Vanadium	Chromium+Iron+Titanium (+Vanadium in some types)
Black star sapphire	-	Haematite plates

5.3 การศึกษาพลอยโดยใช้ ESR spectrometer

การศึกษาพลอยโดยใช้ Electron Spin Resonance ได้ทำกันมานานแล้วโดยเฉพาะในกรณีที่มี Cr^{3+} ไอออน (หรือ V^{2+} , Mn^{4+}) ในผลึกของ Corundum^{3,4} (Al_2O_3) ซึ่งอิเล็กตรอนของโครเมียมไอออนอิสระ Cr^{3+} ($3d^3$) ในสถานะพื้น (ground state) จัดอยู่ในสถานะ 4F มี $L=3$ และ $S=3/2$ ซึ่งเมื่ออยู่ในผลึกของพลอย Cr^{3+} จะอยู่ในตำแหน่งที่เป็น Distorted octahedral site ถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} 6 ไอออน ซึ่งสนามไฟฟ้า (Trigonal crystal field) ทำให้ Degeneracy ของพลังงานของอิเล็กตรอนถูกแยกออกตามรูปที่ 2 คือจะได้ Orbital singlet 4A_2 และ Orbital triplets 4T_2 และ 4T_1 ในขณะเดียวกัน Excited state ของ Cr^{3+} ในสภาพอิสระคือ 2G จะถูกแยกออกจากกันโดยสนามไฟฟ้าของ O^{2-} เป็น 2E , 2T_1 , 2T_2 และ 2A_1 จะสังเกตเห็นว่า 2E อยู่ต่ำกว่า 4T_2 และ 4T_1 ในกรณีของพลอยอิเล็กตรอนที่อยู่ใน state 4A_2 เมื่อได้รับแสง (Photons) ในช่วงสีเขียวและน้ำเงิน จะเกิดทรานซิชัน จาก $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ หรือ $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ แล้ว

อิเล็กตรอนที่ 4T_2 และ 4T_1 จะ decay ลงสู่ 2E โดยไม่ปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Radiationless transitions หรือ Phonon-assisted transitions) การกลับลงสู่ Ground state ของอิเล็กตรอนจาก 2E สู่ 4A_2 อิเล็กตรอนจะปล่อยโฟตอนในช่วงสีแดง นอกจากนี้เมื่อแสงขาวผ่านเข้าไปในผลึกพลอย ส่วนที่เป็นแสงสีเขียวและสีน้ำเงินจะถูกดูดกลืน ทำให้เหลือเฉพาะสีแดง จึงทำให้เห็นผลึกพลอยเห็นเป็นสีแดง จะเห็นได้ว่าการเห็นพลอยเป็นสีแดงนั้นเป็นปรากฏการณ์ทั้ง Absorption และ Fluorescence

การศึกษาโครงสร้างภายในโดยใช้ ESR นั้น จะได้ศึกษา Axial field (Trigonal), Spin-orbit splitting, Zeeman effect และ Hyperfine splitting ซึ่งถ้าหากการเผาผลายนี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างขึ้นในผลึกแม้จะเล็กน้อย เช่น การเกิด Distortion⁵ ของ Crystal axes การเปลี่ยน Vacancy⁶ ต่างๆ ในผลึกจะทำให้ Cubic crystal field และ Axial field ที่ตำแหน่งของ Cr^{3+} เปลี่ยนไป จึงทำให้ Energy level diagram เปลี่ยนไปด้วย ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้แม้เพียงเล็กน้อย ก็จะทำให้สีของพลอยเปลี่ยนไปด้วย เพราะการดูดกลืนของ 3d อิเล็กตรอนแตกต่างไปจากเดิม นอกจากนี้เรายังสามารถเปรียบเทียบผลกับการเปลี่ยนแปลงของ ESR spectrum กับผลการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของผลึกพลอยที่ได้จาก X-ray diffractometer ได้



รูปที่ 2 Energy level diagram ของ Cr^{3+} ในทับทิม

งานวิจัยของ Transition ions (3d electron) ในสภาพแวดล้อมต่างๆที่ใกล้เคียงกับแซฟไฟร์มีเป็นจำนวนมาก เช่น การใช้ ESR ศึกษา Cr^{2+} และ Mn^{2+} ใน calcite⁷, Mn^{2+} ในผลึก MgO ⁸ โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะต้องอาศัย Computer simulation⁹ เช่น ESR spectrum ของ Mn^{2+} ในแก้วซึ่งเป็นงานวิจัยที่ได้ผลงานที่ดีมาก สามารถใช้เป็นแนวทางในงานวิจัยและวิเคราะห์ ESR spectra ของพลอยได้ ส่วนการศึกษาไดอะแกรมของพลังงาน (Energy level) ของ Cr^{3+} ใน Monoclinic sites¹⁰ ซึ่งมีความสมมาตรต่ำ (Low symmetry) ก็มีส่วนที่จะช่วยงานวิจัยนี้ได้

การศึกษาและวิจัยเบื้องต้นโดยการใช้เครื่อง ESR spectrometer พบว่า ESR spectra จะขึ้นอยู่กับทิศทางระหว่างสนามแม่เหล็กกับ symmetry axis เป็นอย่างมาก เพราะฉะนั้นในการวิเคราะห์และศึกษา ESR spectra จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมียุทโธมาตร (Goniometer) เพื่อใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว

ในการศึกษาวิจัยระดับโครงสร้างของผลึกพลอยจำเป็นต้องใช้ Electron Spin Resonance spectrometer (ESR spectrometer) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่สามารถศึกษาวิจัยโดยไม่ทำลายพลอย จะทำให้ประเทศไทยมีความก้าวหน้าในด้านการเพิ่มมูลค่าแซฟไฟร์มากขึ้น

6. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 6.1 เพื่อวิเคราะห์โดยใช้ ESR spectrometer ก่อนและหลังการเผาในสภาวะต่าง ๆ
- 6.2 เพื่อให้ทราบความเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายใน
- 6.3 เพื่อถ่ายทอดเทคโนโลยีในการเพิ่มมูลค่าทับทิมเวียตนามสู่ผู้ประกอบการอุตสาหกรรมอัญมณี
- 6.4 เพื่อเพิ่มมูลค่าทับทิมเวียตนาม
- 6.5 เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของผลึกของทับทิม และพยายามอธิบายการเปลี่ยนแปลงของทับทิมหลังการเผาในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิต่างๆ

7. วิธีการศึกษาวิจัย

- 7.1 ดำเนินการจัดซื้อทับทิมจากเวียตนาม ทับทิมที่ได้จากแหล่งต่าง ๆ แม้จะมาจากเวียตนามด้วยกันมีมลทิน (Impurities) ในปริมาณที่ไม่เท่ากันกรรมวิธีการเผาจะต้องต่างกัน
- 7.2 ศึกษาคุณสมบัติของทับทิม ก่อนและหลังเผาโดยดำเนินการดังต่อไปนี้
 - 7.2.1 ทำ X-ray powder diffraction เพื่อหาโครงสร้างของผลึกของทับทิมคำนวณหา Lattice parameters, symmetry axes ของทับทิม เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของทับทิม ก่อนและหลังการเผ่าว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างไร งานวิจัยส่วนนี้ทำโดย ดร. พงศ์ทิพย์ ดร. พิเชษฐ ดร. ถัง

6) ศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จาก ESR, UV-Visible, spectra, XRD และ XRF	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
7) สรุปผลและทำรายงาน						*						*						*

9. ผลงานที่จะได้รับ

- 9.1 ได้เทคโนโลยีการเผาทับทิม เพื่อลดสีม่วง ทำให้มีราคาเพิ่มมากขึ้น
- 9.2 สามารถถ่ายทอดผลงานวิจัยสู่ภาคอุตสาหกรรมอัญมณี
- 9.3 ทราบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายในของทับทิมจาก ESR, XRD

10. ระยะเวลาในการศึกษาวิจัย 18 เดือน

13. ความสัมพันธ์กับโครงการวิจัยอื่น ๆ

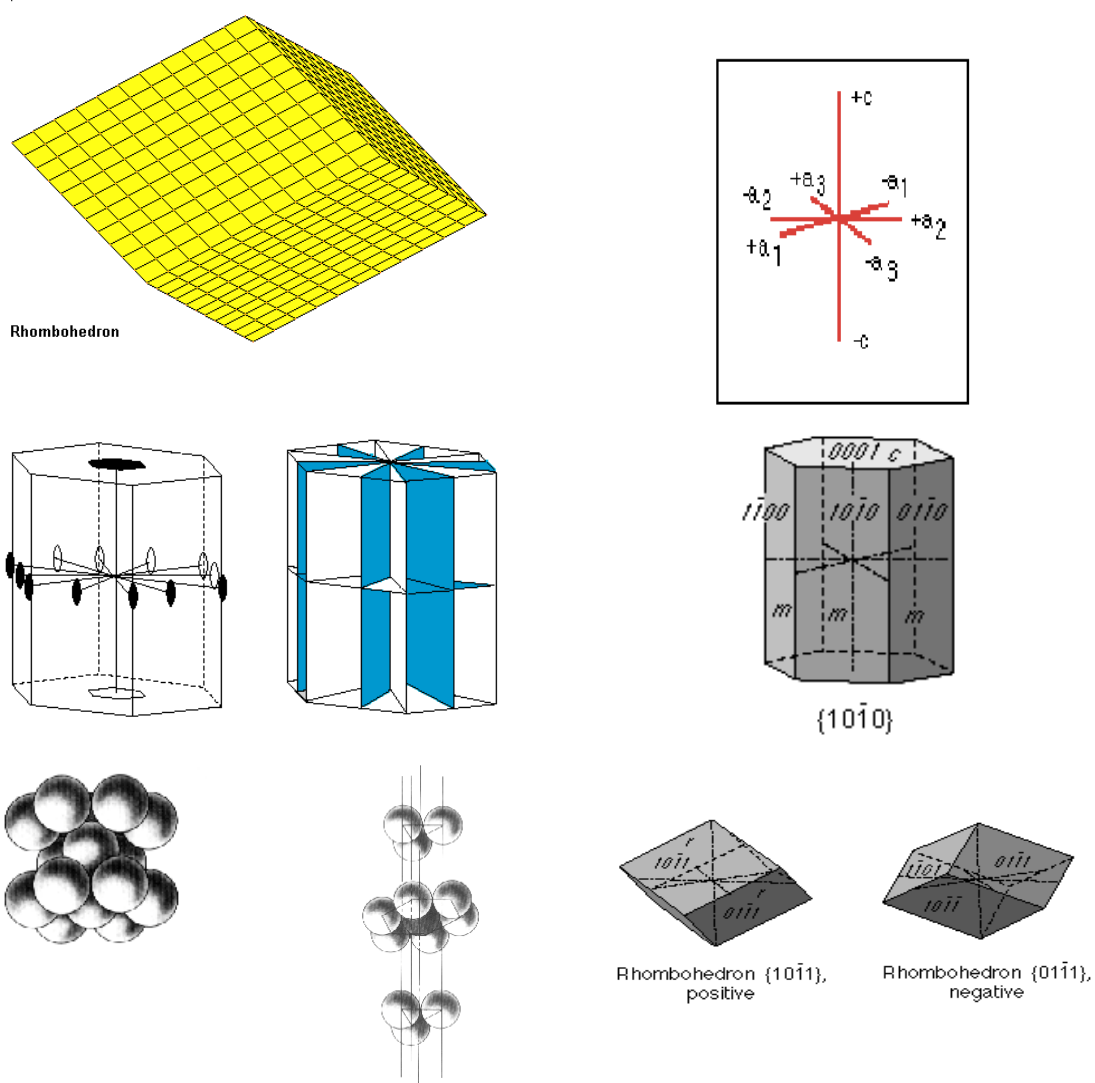
เนื่องจากโครงการนี้เป็นโครงการที่จะตรวจสอบ paramagnetic ions โดยใช้ ESR เทคนิค แต่เน้นหนักเฉพาะ Transition ions ในกลุ่ม 3d ซึ่งทำให้ทับทิมมีสีต่าง ๆ โครงการอื่น ๆ ที่ศึกษาทับทิม (Corundum) และ Semi precious stones ก็สามารถทำได้โดยความร่วมมือกับโครงการนี้

ผลการวิจัย

1. บทนำและวิธีการดำเนินการทดลอง

1.1 บทนำ

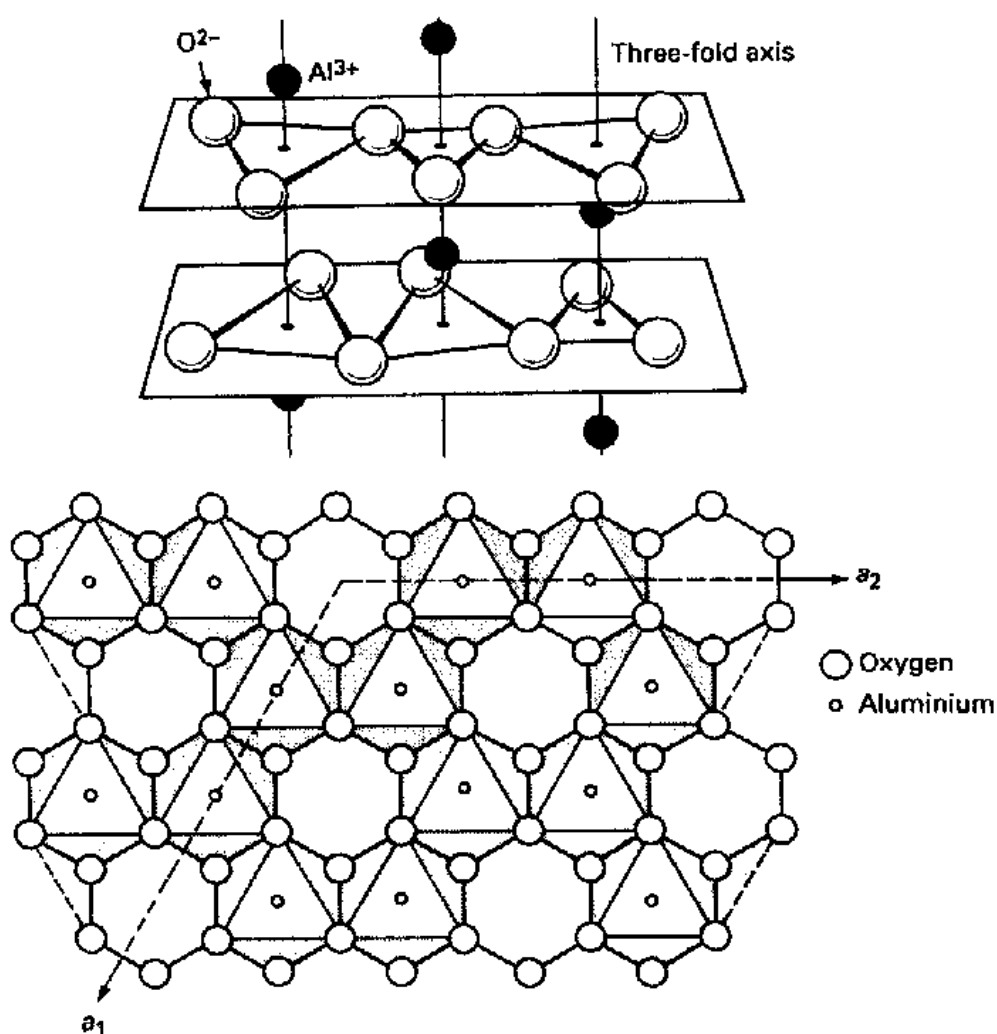
ทับทิมจากเวียดนามที่เลือกทำการศึกษาวิจัยจัดอยู่ในกลุ่มแร่ตระกูลคอรันด์ม(Corundum) มีองค์ประกอบหลักทางเคมี เป็น Al_2O_3 และโครงสร้างผลึกพื้นฐานเป็นรูปทรงเหลี่ยมหลายหน้าชนิด Rhombohedral ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างผลึกคอรันด์แบบ Hexagonal ($a_1=a_2=a_3 \neq c$; $a_1 \wedge a_2 = 120^\circ$, $a_1 \wedge c = 90^\circ$)

การจัดเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างผลึกประกอบด้วยสมมาตรรูปหกเหลี่ยมประชิดของออกซิเจนอะตอม ซึ่งเป็น subclass ของ trigonal symmetry ตำแหน่งของอลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) จัดเรียงโดยอยู่ติดกัน 2 site แล้วเว้นไป 1 site ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยในโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ อลูมิเนียมไอออนกระจายอยู่สองในสามของ Octahedral A site โดยมี O^{2-} เป็นไอออนข้างเคียง 6 ไอออน

ในธรรมชาติทับทิมคอรัันดัมจัดอยู่ในกลุ่มแร่ที่มีสีได้เนื่องจากมีธาตุมลทินเจืออยู่ในโครงสร้างหลัก ตัวอย่างเช่น ทับทิม (Ruby) เป็นคอรัันดัมสีแดงเนื่องจากมีโครเมียมไอออน (Cr^{3+}) แทรกอยู่ในโครงสร้างของอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ดังแสดงในรูปที่ 4 การเขียนสูตรทางเคมีไม่นิยมเขียนแสดงมลทินไอออนที่ทำให้เกิดสี^{3,5,11}



รูปที่ 4 ภาพแสดงตำแหน่งของอลูมิเนียมและออกซิเจนไอออนในคอรัันดัม

1.2 สัญลักษณ์ทับทิมที่ใช้ในงาน

ทับทิมตัวอย่างที่ได้ทำการศึกษาในโครงการนี้ มี 3 กลุ่ม แยกตามแหล่งที่มาของทับทิม ข้อมูลนี้ได้มาจากผู้ขายที่เป็นตัวแทนจำหน่ายหรือผู้นำเข้าทับทิมที่อยู่ในประเทศไทย ตัวอย่างทับทิมทั้ง 3 กลุ่มนี้ คือ Vi's แทนทับทิมเวียดนามต่างๆ ที่เริ่มเผา 1200, 1300, 1400 °C

ตัวอย่างสัญลักษณ์

V1_RT คือทับทิมตัวอย่างที่ 1 ก่อนเผา

V1_12 คือทับทิมตัวอย่างที่ 1 หลังการเผาที่ 1200 °C ในบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

V2_15 คือทับทิมตัวอย่างที่ 2 หลังการเผาที่ 1500 °C ในบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

1.3 ลักษณะทางกายภาพของทับทิมตัวอย่าง

ลักษณะทางกายภาพโดยทั่วไปของทับทิมตัวอย่างในกลุ่มเดียวกัน มีสีใกล้เคียงกัน แต่มีลักษณะขนาดและสีฐานแตกต่างกัน โดยมีลักษณะเฉพาะของทับทิมแต่ละตัวอย่าง ทับทิมกลุ่ม Vi's เป็นทับทิมสีแดงอมม่วงมีสีใกล้เคียงกันมากเมื่อดูด้วยตาเปล่า ผู้ขายไม่สามารถระบุแหล่งที่มาที่ชัดเจนของทับทิมกลุ่ม Vi's ได้

เมื่อนำมาเผาเพื่อเพิ่มหรือลดสีจะพบการเปลี่ยนแปลงของสีไปจากสีเดิมแต่ก็ยากที่จะแยกแยะหรือควบคุมกรรมวิธีการเผาให้อยู่ในแนวทางที่ต้องการ การเผาเพื่อปรับปรุงสีของทับทิมให้เป็นที่ต้องการของตลาดจึงอยู่ในลักษณะลองผิดลองถูก ทับทิมจากประเทศเวียดนามด้วยกันอาจต้องการกรรมวิธีการเผาที่แตกต่างกันเนื่องจากสภาพเดิมและมลทินที่ต่างกัน การศึกษาลักษณะทางกายภาพอย่างละเอียดจะช่วยลดความสูญเสียได้ในระดับหนึ่ง ขั้นตอนนี้เป็นที่ทราบกันดีในหมู่นักเผาทับทิมที่มีประสบการณ์ จะเห็นได้ว่าการจำแนกทับทิมออกเป็นกลุ่มก่อนเผาและหลังเผาเป็นเรื่องที่จำเป็นต่อการควบคุมคุณภาพทับทิม การระบุสี ระบุความสว่างของทับทิมก่อนและหลังเผาเป็นเรื่องยากที่จะระบุและกำหนดได้ตรงกัน หากใช้เพียงประสบการณ์ของแต่ละบุคคล การสื่อความหมายความเรียงสีและสมบัติต่างๆของทับทิมให้อยู่ในแนวทางเดียวกันเป็นเรื่องที่ต้องได้รับการพัฒนา

สมบัติทางกายภาพที่ทำการตรวจสอบคือ น้ำหนัก ความถ่วงจำเพาะ สี ความวาว (Luster) ความสว่าง (Lightness) รอยแตกร้าว รูปทรงพื้นฐานของผลึกและการถ่ายรูป

1.4 การตรวจสอบสมบัติทับทิมด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์

1.4.1 การระบุสี ความสว่าง และ สเปกตรัมของทับทิม

สีของทับทิมที่เห็นได้ด้วยตาเปล่า (Visible region) เกิดจากอันตรกิริยาการดูดกลืนและการวาวรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงต่างๆของมลทินไอออนของโลหะที่ปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างผลึกของทับทิม

นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นเช่น การสะท้อน การหักเห การกระเจิงแสง การบิดระนาบ ทั้งภายในและที่ผิวของ ทับทิม อันตรกิริยาเหล่านี้เกิดขึ้นได้แตกต่างกันโดยขึ้นกับระดับพลังงานในโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ มลทินในทับทิม การที่จะทำความเข้าใจกับกลไกของการเพิ่มและลดสีของทับทิมจะต้องมีการศึกษาถึง พลังงานของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ว่ามีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ของผลึก สมมาตร ระดับปริมาณมลทิน เลขออกซิเดชันและชนิดของมลทิน มากน้อยเพียงใด

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาแนวทางวิธีการวัดและการแปรผลเกี่ยวกับการระบุสีและความสว่างโดยอาศัยหลัก การดูดกลืนและการเปล่งรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านความยาวคลื่นรังสีเหนือม่วงและย่าน ความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (UV-Visible regions) ด้วยเครื่องมือสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ 3 ชนิด

1.4.1.1 Normal UV-Visible Spectrophotometers (ของบริษัท Jasco และ บริษัท Milton Roy)

ใช้วัดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีของทับทิม เครื่องมือชนิดนี้ ต้องมีการเตรียมตัวอย่างทับทิม โดยการตัดและขัดผิว เพื่อให้ทราบระนาบหรือ optic axis ก่อนที่จะนำไปวัดการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง เหนือม่วงและในช่วงที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า จึงจะเหมาะกับการศึกษาเพื่อควบคุมคุณภาพทับทิม เบื้องต้น

1.4.1.2 ดัชนีสีและความสว่างของทับทิม (CieL*a*b* Color Index and Brightness)

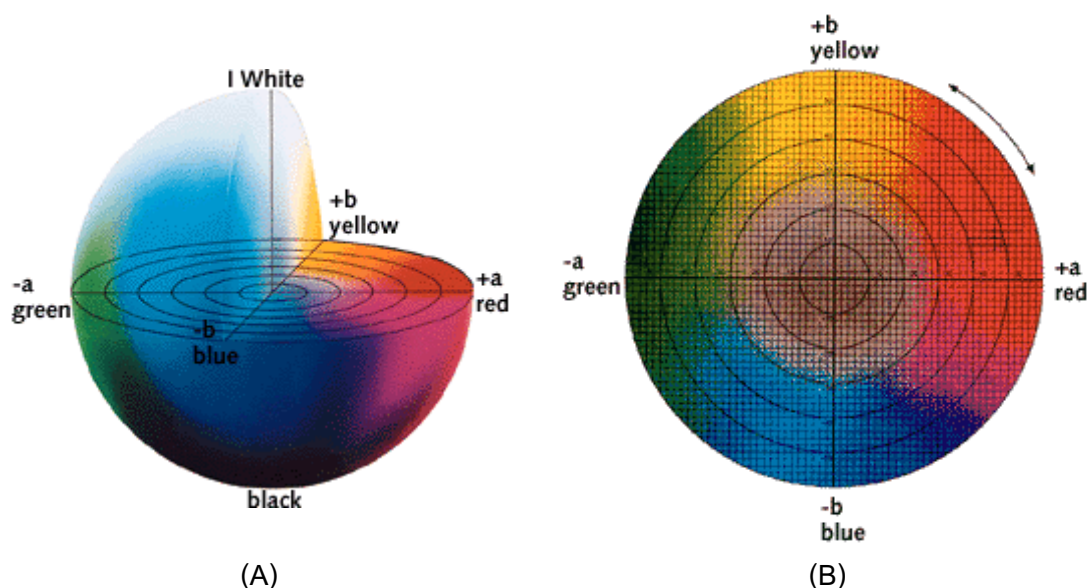
ในการวิจัยนี้ การแสดงผลทำโดยการแปลงสเปกตรัมที่วัดได้เป็น ค่าดัชนีสี (CIE L*a*b* Color Index) ซึ่งเป็นค่าที่ตั้งขึ้นตามคำจำกัดความของสี ตามข้อตกลงของ CIE (The Commission Internationale de l'Eclairage) โดย CIE Color Index ใช้ Lab color space ในสามมิติ ดังแสดงในรูปที่ 5(A) โดย

แกน X แสดงค่า a^* ที่เป็นบวกแทนดัชนีที่ระบุค่าสีแดง (Red) ส่วนค่า a^* ที่เป็นลบแทนดัชนีที่ระบุค่า ไซนสีเขียว (Green)

แกน Y แสดงค่า b^* ที่เป็นบวกแทนดัชนีที่ระบุค่าสีเหลือง (Yellow) ส่วนค่า b^* ที่เป็นลบแทนดัชนีที่ ระบุค่าสีน้ำเงิน (Blue)

แกน Z แสดงค่า L^* ที่เป็นบวกแทนดัชนีที่ระบุค่าความสว่างของทับทิม (Light or white) ค่า L^* ที่เป็นลบ แทนดัชนีที่ระบุค่าความมืดหรือดำ (dark or black)

ในงานวิจัยนี้ใช้ UV – Visible Reflectance spectrometer ในการติดตามการเปลี่ยนสีของทับทิม โดยมี รูปแบบของการนำเสนอตามรูปที่ 5(B) ซึ่งแสดงเป็นกราฟของการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีสี (a^* , b^*) ในสอง มิติ เมื่อมีการเผาทับทิมที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 5 (A) ความสัมพันธ์ของค่า CIE $L^*a^*b^*$ Color Index ในสามมิติ

(B) ความสัมพันธ์ของค่า CIE $L^*a^*b^*$ Color Index ในสองมิติ ที่ระดับค่า L^* เท่ากัน

1.4.1.3 Spectrofluorometer (ของบริษัท Jasco)

คณะผู้วิจัยได้พัฒนาวิธีการวัดการเรืองแสงของทับทิมโดยใช้เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ที่ใช้กับสารละลาย มาประยุกต์กับตัวอย่างทับทิม ด้วยการดัดการแปลงในส่วนการยัดจับตัวอย่างให้สามารถหมุนตัวอย่างทับทิมไปในตำแหน่งที่เหมาะสมได้ ซึ่งการศึกษาการเรืองแสงของทับทิมสีแดงจากเวียดนามทำได้โดยการกระตุ้นทับทิมด้วยแสง UV ในช่วงความยาวคลื่น 190-220 นาโนเมตร

1.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกทับทิมด้วย XRD

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของทับทิมด้วยวิธี X-ray diffraction technique (XRD) ทำในรูปของ Powder โดยการบดทับทิมให้ละเอียด เพื่อนำไปหาขนาดของ Unit cell และสมมาตรของผลึก โดยข้อมูลจากลักษณะของ Diffraction pattern จะทำให้สามารถตรวจสอบชนิดของโครงสร้างของผลึกทับทิมได้ และสามารถนำไปคำนวณหา Lattice parameters และระยะห่างระหว่างชั้นระนาบ (d_{hkl}) ในโครงสร้างของผลึก

การตรวจสอบด้วยวิธีนี้ต้องใช้เนื้อทับทิมผงเป็นจำนวนมาก (ประมาณ 20 กรัม หรือ 100 กระรัต) การตรวจสอบด้วยวิธีนี้เป็นการตรวจสอบโดยการทำลายตัวอย่างซึ่งไม่เหมาะสมที่จะใช้ตรวจสอบทับทิมในทางการค้า แต่มีความเหมาะสมในการควบคุมคุณภาพของการเผาทับทิมและการวิเคราะห์ข้อมูลอิเล็กทรอนิกส์ เพราะข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกที่ได้จาก XRD จะทำให้เข้าใจกลไกของการเปลี่ยนสีมากขึ้น

โครงสร้างของผลึกของทับทิมตระกูลคอรัันดัม ควรจะให้ Diffraction pattern เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบ Hexagonal

1.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของทับทิมด้วย ESR

Electron Spin Resonance (ESR) หรือ Electron Paramagnetic Resonance (EPR) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาการดูดกลืนเรโซแนนซ์ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านความถี่ไมโครเวฟของสารที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electrons sample) หรือ สารตัวอย่างที่มีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์แบบพาราแมกเนติก (Nonzero spin configuration) ซึ่งในอะตอมอิสระ อิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่ไม่สมบูรณ์เหล่านี้ มีระดับพลังงานที่เท่ากัน (Degenerate ground state) แต่เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก อันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนเดี่ยวกับสนามแม่เหล็กจะทำให้ระดับพลังงานของแต่ละอิเล็กตรอนแยกออกเป็นสองระดับ (Electron Zeeman splitting) การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นนี้ สามารถวัดได้ เมื่อมีการดูดกลืนเรโซแนนซ์ของพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยที่สัญญาณการดูดกลืนเรโซแนนซ์ที่วัดได้ ก็คือ ESR spectrum ปรากฏการณ์นี้พบโดย Zavoisky ในปี ค.ศ. 1944

ตำแหน่งและลักษณะรูปร่างของ ESR spectra ขึ้นกับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่แยกออกโดยสนามแม่เหล็ก ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนมีความไวมากต่ออันตรกิริยาต่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับตำแหน่งและสมมาตรของอะตอมที่อยู่รอบๆอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกไอออนที่สนใจศึกษา ในระบบที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวหลายอิเล็กตรอนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านี้ซับซ้อนมาก ESR spectrum ของไอออนของโลหะทรานซิชัน (d block elements) และไอออนของโลหะหายาก (f block elements) จะแสดงลักษณะเฉพาะตัวและมีความไวมากต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ เลขออกซิเดชัน และสมมาตรของโครงสร้างผลึก

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา ESR spectra ของทับทิม 3 กลุ่ม คือ Vi's VN และ VNN ซึ่งข้อมูลจาก XRF ได้แสดงให้เห็นแล้วว่า ในกลุ่มทับทิมเหล่านี้ พบไอออนหลายชนิดที่เป็นไอออนสำคัญในการกำหนดสีของทับทิมในปริมาณที่แตกต่างกัน ไอออนหลายชนิดไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วย ESR spectrophotometer เนื่องจาก มีปริมาณน้อยเกินไป หรือ เป็นไอออนที่ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว หรือ เรโซแนนซ์เกิดขึ้นเร็วมาก (Fast resonance relaxation time) จากขีดจำกัดของเครื่องมือ ESR spectrometer ที่มีอยู่ในปัจจุบันของประเทศไทย คณะผู้ทำการวิจัยจึงได้เลือกตรวจวิเคราะห์พาราแมกเนติกไอออนหลักที่ให้สัญญาณ ESR spectra ชัดเจนเพียง 2 ชนิด คือ $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ และ $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ โดยพิจารณาไอออนหลักทั้งสองเป็น Paramagnetic probes ในการศึกษาติดตามกลไกการลดและเพิ่มสีทับทิมเนื่องจากการเผา

เครื่อง ESR spectrometer ที่ใช้ในการวิจัยนี้ (ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น รุ่น JES-RE2X, X-band 9 GHz Microwave bridge, TE Mode) ได้รับความร่วมมือจากศูนย์เครื่องมือ จุฬาลง-

กรณีมหาวิทยาลัย ในการวัด ESR spectra ของทับทิม ในการวิจัยนี้ ทำในสองลักษณะ คือ ผงทับทิม (Powder form) และผลึกทับทิม (Crystal form)

ผงทับทิม ได้จากทับทิมตัวอย่างที่นำมาบดให้ละเอียด การวัด ESR spectrum ทำได้เช่นเดียวกับการวัดสเปกตรัมของสารละลายหรือของเหลว การวิเคราะห์ผลได้ใช้โปรแกรม WIN-SimFonia ของบริษัท Bruker ประเทศเยอรมัน เพื่อเป็นแนวทางการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของทับทิมก่อนและหลังเผา

ผลึกทับทิม ใช้ทับทิมแดงแกมม่วง ขนาด 2 - 3 มม. นำมาวัด ESR spectra ก่อนและหลังเผา โดยติดทับทิมตัวอย่างกับอุปกรณ์วัดมุม (Goniometer) เพื่อวัด ESR spectra ที่ขึ้นกับลักษณะการวางตัวอย่างทับทิมในสนามแม่เหล็ก เนื่องจากอุปกรณ์วัดมุมที่ใช้เป็น Goniometer ชนิดหมุนแกนเดียว การเลือกแกนหลักของผลึกให้ทำมุมที่ต้องการกับแนวของสนามแม่เหล็ก จะขึ้นกับลักษณะของการติดผลึกกับอุปกรณ์วัดมุม การหมุนผลึกจะหมุนจากตำแหน่งตั้งต้น เป็นมุม 0 องศา วัดสเปกตรัมทุกๆ 10 องศา จนครบ 180 องศา ตำแหน่งของ ESR line positions ที่วัดได้ในเทอมของ Resonance magnetic field (H_r) จะขึ้นกับมุมของการหมุน ความสัมพันธ์ระหว่าง ESR line position กับมุมที่หมุนผลึกของทับทิมก่อนและหลังเผา ทำให้ทราบถึงสมมาตรและการเคลื่อนย้ายตำแหน่งของพาราแมกเนติกไอออนภายในโครงสร้างผลึกได้

1.4.4 การเตรียมตัวอย่างและข้อมูลที่คาดหวังจากการศึกษาทับทิมด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์

การเตรียมตัวอย่างและข้อมูลที่คาดหวังจากการศึกษาทับทิมด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ต่างๆ สามารถสรุปได้ตามตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงถึงเทคนิคที่ใช้ในการติดตามศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติของทับทิมตัวอย่างกับอุณหภูมิ ลักษณะของการเตรียมตัวอย่างและข้อมูลที่คาดหวังในแต่ละเทคนิค

เทคนิค/เครื่องมือ	ลักษณะการเตรียมตัวอย่างทับทิม	ข้อมูลที่ติดตาม
UV-Vis Reflectance Spectrophotometer	เม็ดขนาด >2 x 2 มม.	แนวโน้มการลดและเพิ่มสี, ความสว่างสเปกตรัมของการสะท้อนและการดูดกลืนคลื่น UV - Vis ก่อนและหลังการเผา
Spectrofluorometer	เม็ด	การเรืองแสงของทับทิมตัวอย่าง
XRF	เม็ด หรือ ผง	การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี
XRD	ผง, ผลึก	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเนื่องจากการเผา
ESR	ผง	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมมาตรเนื่องจากการเผา
	เม็ด ตัด/ขัดให้ได้ระนาบ	การย้ายตำแหน่งของ Paramagnetic centers เช่น Fe^{3+} และ Cr^{3+} ออกจากสมมาตรเดิมเมื่อมีการเผา

1.4.5 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ในการวิเคราะห์สาร

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์บางชนิด เป็นการวิเคราะห์แบบทำลายตัวอย่าง ทั้งโดยตรงและโดยทางอ้อม อาทิเช่น การบดทับทิมให้เป็นผงเพื่อวัดโครงสร้างผลึกด้วย XRD และศึกษาถึงอันตรกิริยาการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟของผงทับทิมในสนามแม่เหล็ก สิ่งเหล่านี้เป็นความจำเป็นในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์เพื่อให้ได้ข้อมูลเพื่อการปรับปรุงคุณภาพของการเผาทับทิม และเพื่อเข้าใจถึงกลไกของการเปลี่ยนสี

การตรวจสอบทับทิมด้วยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าพลังงานสูงเช่น X-rays จะทำศูนย์สี (color centers) ของทับทิมเปลี่ยนแปลงได้ หรืออาจจะทำให้เกิดการไอออไนเซชัน หรือเกิดการเปลี่ยนแปลง Oxidation States ของโลหะมลทินที่เป็นผลต่อการเปลี่ยนสีของทับทิมได้ ถึงแม้ว่าเทคนิคเหล่านี้ไม่เหมาะสมในการนำมาตรวจสอบทับทิมที่มีราคา แต่เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลทางวิทยาศาสตร์ที่ได้จะมีคุณค่ามหาศาล หากจะนำวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพทับทิม ICP_MS และ/หรือ AA-AE/GC เป็นเทคนิคที่ต้องทำลายตัวอย่างเช่นกัน แต่ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคเหล่านี้ที่มากพอ จะช่วยให้ทราบถึงองค์ประกอบทางเคมีที่แม่นยำของทับทิมตัวอย่างและสามารถนำไปสู่แหล่งที่มาของทับทิมได้

2. ผลการวิจัย

2.1 ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของทับทิม

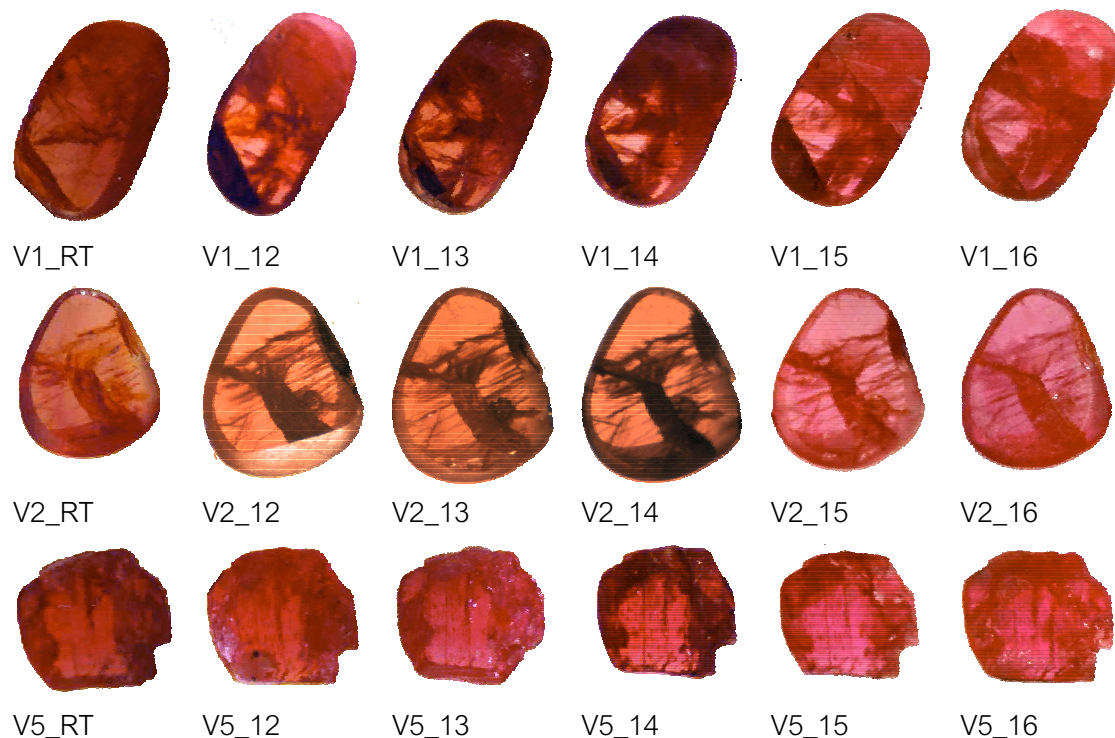
ลักษณะทางกายภาพโดยทั่วไปของทับทิมตัวอย่างในกลุ่มเดียวกันมีสีใกล้เคียงกัน แต่มีลักษณะขนาด และสีฐานแตกต่างกันโดยมีลักษณะเฉพาะของทับทิมแต่ละตัวอย่าง ทับทิมเวียดนาม เป็นทับทิมสีแดงอมม่วงเมื่อดูด้วยตาเปล่า ขั้นตอนการทดสอบสมบัติทางกายภาพของทับทิมจะเริ่มต้นด้วย กระบวนการทำความสะอาดทับทิม และทำให้แห้ง แล้วนำทับทิมตัวอย่างมาเจียระไนให้เรียบตามระนาบที่เห็นได้ชัดเจน ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นระนาบ(0001) ตรวจสอบความวาว (Vitreous luster) ความใส รอยแตกร้าว และมลทินต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์และบันทึกภาพทับทิมในสภาพที่ได้ ก่อนทำการเผาหรือนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ

2.2 การเผาทับทิม

นำทับทิมตัวอย่างที่ผ่านการตรวจสอบสมบัติแล้วบางส่วนมาเผาในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง อัตราการเผาขึ้น 4 องศาเซลเซียสต่อนาที อัตราการลดของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องจึงนำทับทิมไปตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้ว หลังจากนั้นนำทับทิมกลับมาเผาใหม่ที่อุณหภูมิ 1300°C การเผาทับทิมให้ได้ผลตามที่

ต้องการจำเป็นต้องแยกทับทิมเป็นกลุ่มๆ ในงานวิจัยจะใช้ทับทิมจากประเทศเวียดนาม ทับทิมที่มีสีตามที่ตลาดต้องการอยู่แล้วก็อาจจะเผาที่อุณหภูมิต่ำเพื่อให้ผลึกทับทิมสมบูรณ์ขึ้นเท่านั้น ในกรณีนี้การเผาเพียงประมาณ 1200°C ในบรรยากาศของออกซิเจนก็พอที่จะทำให้ความสว่างของทับทิมควรจะดีขึ้นได้ อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องหาองค์ประกอบของทับทิม โดย EDX เพื่อหาผลึกที่สำคัญที่ทำให้ทับทิมมีสีต่างๆ ทับทิมจากเวียดนาม จะมีสีแดงแกมม่วงอันเนื่องมาจากมี เหล็ก และ โครเมียม ขณะเดียวกันก็มีไทเทเนียมเจือปนอยู่เล็กน้อย จึงทำให้มีสีแดงแกมม่วง เป็นที่ทราบกันมานานแล้วว่าทับทิมมีสีแดงเนื่องมาจาก Cr^{3+} ส่วนสีน้ำเงินจะเป็นผลมาจาก Charge transfer ระหว่าง Ti^{4+} และ Fe^{2+} เพราะไอออนของเหล็กส่วนหนึ่งจะอยู่ในสภาวะ Fe^{2+} อีกส่วนหนึ่งอยู่ในสภาวะ Fe^{3+} การเผาทับทิมจากเวียดนาม จึงจำเป็นต้องเผาในบรรยากาศของออกซิเจน เพื่อปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ Fe^{2+} ต่อ Fe^{3+}

โดยแยกทับทิมเป็น 3 กลุ่มกลุ่มที่ 1 เริ่มเผาที่ 1200°C กลุ่มที่ 2 เริ่มเผาที่ 1300°C กลุ่มที่ 3 เริ่มเผาที่ 1400°C โดยการเผาในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 1200°C - 1600°C รูปของทับทิมก่อนและหลังเผาแสดงไว้ในรูปที่ 6 และ 7 กำลังขยาย 20 เท่าซึ่งเป็นทับทิมชุดแรกที่สามารถทำการวัด CIE $L^*a^*b^*$ ได้ ก่อนที่เครื่องวัดสี LambdaSpec ที่สถาบันอัญมณีจะเสียและวัดสีไม่ได้อีกเลย



รูปที่ 6 แสดงทับทิมตัวอย่างก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศออกซิเจน