วัชรากร เศษวงษ์ : การศึกษาการเปลี่ยนสีของอัญมณีประเภทเบริลจากการฉายรังสีเอ็กซ์ (STUDIES OF COLOR CHANGED BERYLS CAUSED BY X-RAY IRRADIATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะนุช ปิ่นอยู่, 88 หน้า.

คำสำคัญ: เบริลเปลี่ยนสี/พฤติกรรมไอออนเหล็ก/สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

สีของอัญมณีประเภทเบริลเกิดจากหลายปัจจัยซึ่งรวมถึงส่วนประกอบทางธาตุ ความผิดปกติของอะตอม การเรียงตัวของแร่มลทิน ความผิดปกติของโครงสร้าง และรูปแบบการเจริญเติบโตของผลึก โดยเฉพาะอย่างยิ่งไอออนของธาตุเหล็ก ซึ่งเป็นธาตุในหมู่โลหะทรานซิชันมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัล *d* ที่มีช่องว่างแถบพลังงานสูง มีความไวต่อการเกิดออกซิเดชัน และชอบสร้างพันธะกับธาตุออกซิเจน

การศึกษานี้เปรียบเทียบสีเบริลธรรมชาติและเบริลสังเคราะห์ (6 ตัวอย่าง) โดยตัวอย่างเบริลสังเคราะห์มีปริมาณไอออนเหล็กสูงกว่าเบริลธรรมชาติ หลังตัวอย่างผ่านการฉายรังสีเอ็กซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน เบริลส่วนใหญ่เปลี่ยนสีโดยมีสีเหลืองเข้มขึ้น ยกเว้นเบริลไม่มีสีที่ไม่ได้แสดงการเปลี่ยนแปลง การวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านอัลตร้าไวโอเลตถึงวิสิเบิ้ลและสเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านเอกซเรย์ช่วง XANES แสดงลักษณะเด่นชัดที่เชื่อมโยงกับไอออนเหล็กประจุบวกสองและประจุบวกสาม หลังผ่านการฉายรังสีเอ็กซ์พบว่าสเปกตรัมแสดงการเปลี่ยนแปลงสภาพของไอออนเหล็กเป็นประจุบวกสามเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันผลได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงและเทคนิคการสั่นพ้องทางแม่เหล็กของอิเล็กตรอน การวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านเอกซเรย์ช่วง EXAFS พบว่าไอออนเหล็กมีลักษณะเรียงตัวอยู่ในโครงสร้างที่มีหกอะตอมล้อมรอบ และมีโอกาสที่จะแทนที่ที่ตำแหน่งอลูมิเนียมมากกว่าที่อยู่ในตำแหน่ง 6g หลังผ่านการฉายรังสีเอ็กซ์พบว่าความยาวพันธะของโครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ปริมาณไอออนเหล็กเป็นประจุบวกสามเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่งเดิมภายในโครงสร้าง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาการถ่ายโอนประจุระหว่างไอออนเหล็กประจุบวกสองและบวกสาม จากการถ่ายโอนประจุระหว่างคู่ไอออนเหล็กที่มีออกซิเดชันต่างกันนี้ทำให้เกิดสีน้ำเงินในเบริลที่ระยะห่างที่เป็นไปได้ประมาณ 2.49-2.51 อังสตรอม การเปลี่ยนสีของตัวอย่างเบริลเกิดจากการลดลงของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างไอออนเหล็กที่มีสถานะการออกซิเดชันที่แตกต่างกันและการเพิ่มขึ้นของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างไอออนเหล็กที่มีสถานะการออกซิเดชันเดียวกันหรือระหว่างไอออนเหล็กกับออกซิเจน และจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงย่านเนียร์อินฟราเรดไม่พบข้อมูลที่ชี้ชัดในกรณีของสารปนเปื้อนและโมเลกุลน้ำที่แสดงการเปลี่ยนแปลงหรือการแตกตัวของพันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนมากพอที่จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าออกซิเดชันของไอออนเหล็ก

การปรับปรุงคุณภาพเบริลด้วยการฉายรังสีเอ็กซ์พบได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับวิธีการอื่น ๆ ซึ่งการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าการฉายรังสีเอ็กซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนสามารถสร้างโทนสีเหลืองที่เสถียรในเบริลได้อย่างปลอดภัยและไม่มีกัมมันตภาพรังสีตกค้าง นอกจากนี้ความยืดหยุ่นในการปรับขนาดของลำแสงและระยะเวลาการฉายรังสีเอ็กซ์สามารถนำไปสู่การสร้างอัญมณีเบริลที่มีสองหรือสามเฉดสีได้ในอัญมณีหนึ่งชิ้น

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา Watcharakorn Setwong
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Piyanut Pinyou
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

WATCHARAKON SETWONG : STUDIES OF COLOR CHANGED BERYLS CAUSED BY X-RAY IRRADIATION. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. PIYANUT PINYOU, Ph.D. 88 PP.

Keyword: Beryl coloration/Iron ions behavior/X-ray absorption spectroscopy

Beryl gemstone colors result from several factors, including its elemental composition, atomic imperfections, mineral inclusions, structural irregularities, and crystal growth patterns. Notably, iron ions play a pivotal role due to their behavior as d-orbital transition metals, high energy band gap, vulnerability to oxidation, and affinity for bonding with oxygen.

This study compared various colors of natural and synthetic beryl samples (consisting of 6 beryl samples), with the synthetic variant containing a higher iron content. When subjected to X-ray synchrotron irradiation, the beryl underwent color changes, shifting towards an intense yellow hue, except for colorless beryl, which remained unaffected. The analysis encompassed UV-Vis and XANES spectra, which exhibited distinctive peaks linked to the electron transitions of Fe^{3+} and Fe^{2+}. The X-ray irradiation modified the oxidation state of iron ions, leading to an increase in Fe^{3} as confirmed by absorption and EPR techniques. The EXAFS analysis revealed that Fe ions mostly had a six-coordinated arrangement and were more likely to replace Al sites than 6g sites. After X-ray irradiation, this substitution caused no change in bond lengths but an increase in Fe^{3+} ions in their original positions, indicating an inter-valence charge transfer (IVCT) reaction between Fe^{2+} and Fe^{3+}. This IVCT caused a blue color in the beryl and suggested a potential Fe-Fe pair distance of 2.49-2.51 Å (Lin *et al.*, 2013). This color shift resulted from reduced electron transfer between ions of different oxidation states and increased transfer between ions of the same oxidation state or between iron ions and oxygen. The NIR data from the study showed no evidence of foreign substances or water molecules, ruling out OH bond breakdown as the cause of observed oxidation effects.

While irradiation treatment has been less common for enhancing beryl compared to other methods, this study demonstrated that X-ray synchrotron irradiation could safely produce color-stable yellow tones in beryl without residual radioactivity.

Moreover, the ability to adjust the incident X-ray beam size and duration could create various two- or three-color shades in beryl gemstones.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry
Academic Year 2023

Student's Signature Watcharakon Setwong.
Advisor's Signature Piyanut Piyyou
Co-Advisor's Signature