

Dlaczego rubin jest czerwony, siarka żółta, a diament przezroczysty, czyli kolorowy świat kryształów

Dr Andrzej HENNEL

1. Wprowadzenie



Wszyscy doskonale wiedzą, że w przyrodzie istnieje wiele barwnych kryształów. Wystarczy wspomnieć tylko niebieski siarczan miedzi czy pomarańczowy dwuchromian potasu spośród znanych związków chemicznych, żółtą siarkę i czerwony selen spośród kryształów atomowych oraz wiele kamieni szlachetnych, np. czerwony rubin, niebieski szafir i zielony szmaragd.

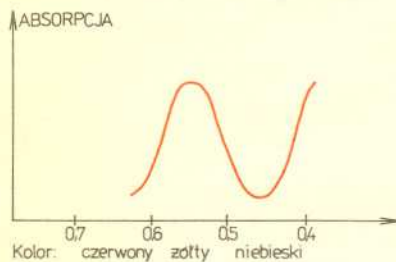
Kolorowe są również mniej znane na co dzień związki półprzewodnikowe, takie jak żółty siarczek kadmu, zielony selenek kadmu czy pomarańczowy fosforek galu. Wiele spośród wymienionych kryształów można obejrzeć na okładce czytanej właśnie numeru Delti.

Warto zastanowić się nad problemem, jakie własności kryształów odpowiedzialne są za ich kolor oraz czy na podstawie koloru kryształu można przewidywać jego własności. Okazuje się, że rozstrzygnięcie tak postawionego problemu nie jest łatwe, gdyż istnieje kilka niezależnych źródeł zabarwienia kryształów.

Ogólnie rzecz biorąc, barwa kryształu wywołana jest przez absorpcję promieniowania widzialnego o pewnych długościach fal przez atomy kryształu. Charakter tej absorpcji może być jednak całkiem odmienny w różnych typach kryształów. W dalszej części artykułu omówimy dokładnie trzy podstawowe rodzaje absorpcji światła w kryształach.

2. Absorpcja światła przez pojedyncze atomy kryształu

Najłatwieższym do zrozumienia rodzajem absorpcji promieniowania w kryształach jest absorpcja wewnątrzatomowa. Polega ona na wzbudzeniu elektronów znajdujących się na atomowych poziomach energetycznych bez odrywania elektronów od atomu macierzystego. Elektronami tymi nie mogą być elektrony walencyjne, które tworzą wiązania w ciele stałym, ani też elektrony z powłok całkowicie wypełnionych. W związku z tym najpopularniejszymi pierwiastkami, które wchodząc w skład kryształu mogą w taki sposób absorbować promieniowanie, są metale przejściowe takie jak żelazo, miedź, chrom czy nikiel. Wszystkie te pierwiastki mają niezapełnioną powłokę ($n = 3$) poniżej powłoki elektronów walencyjnych ($n = 4$). Warto zwrócić uwagę, że spośród znanych związków chemicznych z reguły sole metali przejściowych są kolorowe. Wywołane jest to właśnie przez absorpcję promieniowania wewnątrz powłoki atomowej. Klasycznym przykładem takiej absorpcji jest kryształ rubinu. Rubin jest to tlenek glinu Al_2O_3 z domieszkami kilku procent chromu. Czyste kryształy Al_2O_3 są bezbarwne. Po dodaniu chromu pojawia się ich charakterystyczne rubinowe zabarwienie. Widmo absorpcyjne rubinu jest przedstawione na rys. 1. Widać, że maksimum absorpcji przypada w obszarze światła żółtego. Kryształ przepuszcza natomiast promieniowanie czerwone i część niebieskiego. Mieszanka tych barw daje specyficzny kolor rubinu. Dalsze pasma absorpcji występują w nadfiolecie. Obserwowana na rys. 1 struktura absorpcji nie przypomina oczywiście wąskich linii z widm swobodnych atomów. Wywołane jest to oddziaływaniem otoczenia w kryształie na absorbujący atom. Warto dodać, że zabarwienie innych znanych kamieni szlachetnych takich jak szafir, topaz czy szmaragd wywołane jest również przez domieszki z grupy metali przejściowych.



Rys. 1

3. Absorpcja międzypasmowa

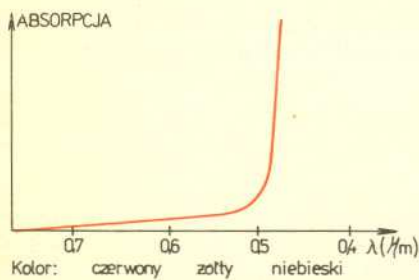
W kryształach wykazujących własności półprzewodnikowe występuje tzw. przerwa energetyczna oddzielająca wypełnione pasmo walencyjne od praktycznie pustego pasma przewodnictwa. (Bardziej szczegółowe informacje na ten temat można znaleźć w Delcie z września 1978 roku w artykule poświęconym przewodnictwu ciał stałych.)

Podstawowym rodzajem absorpcji w takich kryształach są w związku z tym przejścia optyczne elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Przejścia te zaczynają się bardzo gwałtownie od energii fotonów równej wartości przerwy energetycznej

$$h\nu = \Delta E$$

i tworzą tzw. krawędź absorpcji.

Przykładowy przebieg absorpcji światła jako funkcji długości fali dla kryształów CdS przedstawiony jest na rys. 2. Jak widać na rysunku promieniowanie czerwone, żółte i zielone przechodzi swobodnie przez kryształ, natomiast barwy niebieska i fioletowa są silnie absorbowane. Dlatego też kryształy CdS są pomarańczowo-żółte.



Rys. 2

Typowe półprzewodniki, takie jak german i krzem, mają przerwy energetyczne ponad dwukrotnie mniejsze niż CdS. Ich krawędź absorpcji przypada w związku z tym w bliskiej podczerwieni, natomiast w świetle widzialnym są one nieprzezroczyste. Odwrotnie, diament ma bardzo dużą przerwę energetyczną, która daje krawędź absorpcji dopiero w nadfiolecie ($\lambda \approx 0,2 \mu\text{m}$). Dlatego właśnie diamenty są przezroczyste (ich ewentualne słabe zabarwienie wywołane jest przez domieszki).

Warto zwrócić uwagę na fakt, że jednocześnie z występowaniem krawędzi absorpcji w półprzewodnikach, dla energii fotonów $h\nu \geq \Delta E$ pojawia się bardzo silnie fotoprzewodnictwo. Przeniesione do pasma przewodnictwa elektrony jak i dziury z pasma walencyjnego mogą bowiem poruszać się swobodnie przez pewien czas po kryształach. Powoduje to bardzo silną zmianę przewodnictwa kryształu (czasami o wiele rzędów wielkości), która znika po zaprzestaniu oświetlenia. Pojawianie się i znikanie fotoprzewodnictwa w obszarze, w którym dany kryształ silnie absorbuje promieniowanie, dowodzi tego, że mamy do czynienia z półprzewodnikiem.

4. Absorpcja światła przez cząsteczki w kryształach

W niektórych kryształach zaobserwowano istnienie krawędzi absorpcji podobnie jak w półprzewodnikach, jednakże w kryształach tych nie pojawiało się fotoprzewodnictwo, tzn. ich opór nie zmieniał się pod wpływem oświetlenia. Do kryształów takich zaliczamy m.in. siarkę, biały fosfor i jod. Krawędź absorpcji żółtych kryształów siarki wygląda niemal identycznie jak krawędź absorpcji CdS przedstawiona na rys. 2. Jednakże okazuje się, że zaabsorbowane światło nie powoduje pojawienia się swobodnych nośników prądu elektrycznego. Siarka tworzy bowiem zamknięte pierścienie S_8 , które mają własną strukturę energetyczną. Przejście cząsteczki S_8 na poziom wzbudzony następuje po absorpcji światła z niebieskiej części widma. Analogiczna sytuacja występuje w innych nieprzewodzących kolorowych kryształach, np. biały fosfor zbudowany jest z cząsteczek P_8 a jod z cząsteczek J_2 .

5. Zakończenie

Jak widać z tego krótkiego przeglądu, kolorowy świat kryształów kryje w sobie wiele różnych, bardzo nieraz złożonych zjawisk. Ich zrozumienie umożliwiło konstrukcję przyrządów i elementów optycznych, takich jak różnego rodzaju fotokomórki i fotooporniki, lasery krystaliczne, diody świecące i wiele innych.

Jeżeli po przeczytaniu tego artykułu Czytelnik inaczej będzie patrzył na kolorowe związki chemiczne i kamienie szlachetne, to zadanie, które postawił sobie autor, będzie wykonane.



Zadania

Redaguje dr Michał SZUREK

M 181. Mamy zegarek z dwiema wskazówkami i centralnym sekundnikiem. Ile razy w ciągu doby te wszystkie trzy wskazówki pokryją się?

Rozwiązanie na str. 8

M 182. Udowodnić następującą cechę podzielności przez 45: do ostatniej cyfry danej liczby dodajemy sumę cyfr pozostałych pomnożoną przez 10. Jeżeli ta liczba dzieli się przez 45, to i wyjściowa dzieli się przez 45.

Ponadto, gdy po kilkakrotnym powtórzeniu takiego procesu dojdziemy do liczby mniejszej niż 45, to będzie ona resztą z dzielenia wyjściowej liczby przez 45.

Rozwiązanie na str. 8

M 183. Jeżeli w łuk ABC okręgu wpisemy linię łamaną złożoną z cięciw AB i BC , to prostopadła opuszczona na dłuższą cięciwę ze środka łuku dzieli łamaną ABC na połowy. (to twierdzenie znalazł już podobno Archimedes)

Rozwiązanie na str. 10

Redaguje dr Waldemar GORZKOWSKI

F 61. Na płaszczyźnie nachylonej pod kątem α spoczywa ciało o masie m . Współczynnik tarcia statycznego ciała o tę płaszczyznę jest równy f ($f > \tan \alpha$). Jaką najmniejszą siłę F należy przyłożyć do ciała w kierunku pokazanym na rysunku, aby je poruszyć?

Rozwiązanie na str. 10

