

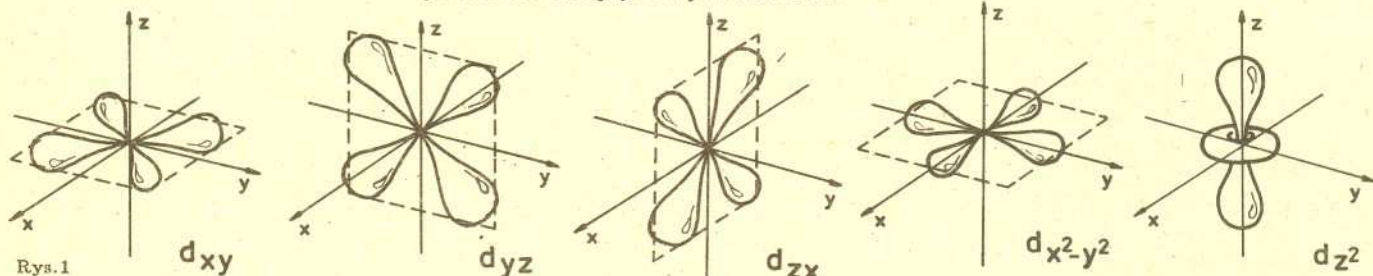
Barwy kryształu

Doc. dr Jerzy GINTER

Przy omawianiu układu okresowego w nauce chemii rozważa się grupę „metali przejściowych” od skandiu ($Z=20$) do miedzi ($Z=29$). Atomy lub jony tych pierwiastków mają niecałkowicie zapełnioną powłokę $3d$. Wiemy również doskonale, że metale przejściowe tworzą bardzo wiele barwnych związków. Wystarczy przypomnieć niebieski siarczan miedzi, pomarańczowy dwuchromian potasu czy nadmanganian potasu – prawie czarny jako kryształ, czerwono-fioletowy w roztworze wodnym. Wiadomo poza tym, że niewielka domieszka atomów metali przejściowych w bezbarwnym kryształcie może wywołać intensywne zabarwienie. Przykładem jest rubin, znany zarówno jako naturalny kamień szlachetny, jak i syntetyczny – wykorzystywany do budowy jednego z typów lasera. Rubin jest to kryształ korundu Al_2O_3 , w którym czerwone zabarwienie wywołuje domieszka chromu (czysty korund jest bezbarwny).

Można zadać pytanie, czy istnieje związek między budową atomów metali przejściowych a zabarwieniem ich związków. Może za barwne efekty odpowiedzialna jest niezapełniona powłoka $3d$? To na pozór absurdalne pytanie ma odpowiedź twierdzącą! Co więcej, istnieje bezpośredni związek omawianych zjawisk z zagadnieniami symetrii kryształu – otoczenia domieszki.

Rozważmy dla uproszczenia atom lub jon metalu przejściowego, który ma jeden elektron na powłoce $3d$. Jest pięć różnych orbitali $3d$.



Jeżeli atom (jon) znajdowałby się w próżni, wszystkie one byłyby zupełnie równoważne, odpowiadałaby im taka sama energia elektronu. Sytuacja jednak zmienia się, jeżeli jon metalu przejściowego zostanie wbudowany do kryształu. Rozważmy przypadek, kiedy miałby on sześciu sąsiadów, umieszczonych tak, jak to przedstawia rysunek 2. Widać, że sąsiedzi wyznaczają regularny ośmiościan. Lokalna symetria układu jest wysoka – faktycznie najwyższa ze wszystkich możliwych w kryształcie.

Oczywiście, jest ona jednak znacznie niższa niż pełna obrotowa symetria jonu w próżni. To obniżenie symetrii powoduje, że nie wszystkie z pięciu orbitali d mają identyczne energie. Przypuśćmy, że sześciu najbliższych sąsiadów naszego jonu to jony ujemne. Działają one odpychająco na elektrony. A zatem korzystnie energetycznie dla elektronu jest „trzymać się” od tych sąsiadujących jonów „z daleka”. Zauważmy, że dla orbitali d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w bezpośrednim sąsiedztwie ujemnego sąsiada jest równa zeru (rys.3a). Natomiast dla orbitali $d_{x^2-y^2}$ oraz d_{z^2} jest ona różna od zera (dla orbitali d_{z^2} przedstawia to rys.3b). A zatem pięć równoważnych w próżni orbitali $3d$ rozpada się na dwie grupy: trzy orbitale d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , którym odpowiada energia mniejsza, oraz dwa orbitale $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} , którym odpowiada energia większa (rys.4). Różnica energii Δ jest zwykle równa paru elektronowoltom. Odpowiadać to więc może fotonom obszaru widzialnego (zakres 1,7 – 3,1 eV). W temperaturze pokojowej elektron $3d$ w atomie przebywa na jednym z trzech równoważnych stanów dolnych. Foton może go przenieść na jeden z dwóch równoważnych poziomów górnych. Z opisaną sytuacją mamy do czynienia w alunie tytanowo-cezowym $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Każdy z jonów Ti^{3+} ma po jednym elektronie d . W kryształcie każdy jest otoczony przez sześć cząsteczek wody H_2O , ułożonych w środkach ścian sześciianu – tak, jak to przedstawia rysunek 2. Obserwuje się absorpcję światła przez omawiany związek, związaną z przejściami między „rozszczepionymi” stanami powłoki $3d$. Występuje w niej jedna (dość szeroka) linia z maksimum około 2,5 eV, czyli w obszarze niebiesko-zielonym widma.

Gdyby lokalna symetria kryształu w otoczeniu jonu metalu przejściowego była niższa, liczba różnych energii stanów $3d$ mogłaby wzrosnąć. Na przykład – gdybyśmy ścisnęli omawiany kryształ alunu wzdłuż osi pionowej, cząsteczki wody wyznaczałyby dwupiramidę o podstawie kwadratowej, zamiast regularnego ośmiościanu (wysokość uległaby zmniejszeniu). Spowodowałoby to dodatkowe rozszczepienie stanów $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} , a także odszczepienie stanu d_{xy} od stanów d_{yz} i d_{zx} (rys.5). Sytuacja poprzednio równoważnych stanów stałaby się fizycznie różna. Z tego, co powiedzieliśmy, wynika, że po pierwsze – jeżeli mamy niższą symetrię, można obserwować więcej linii absorpcyjnych. Po drugie zaś – że badanie absorpcji światła w kryształach poddawanych „jednoosiowemu” ścisnaniu może dostarczyć interesujących informacji na temat stanów elektronowych zawartych w nich jonów metali przejściowych.

W ogromnej większości przypadków mamy do czynienia z atomami (jonami) metali przejściowych, które mają więcej niż jeden elektron na powłoce $3d$, więc i opis struktury energetycznej stanów elektronowych i możliwych przejść absorpcyjnych staje się bardziej złożony.

Patrz np. Alojzy Gołębiewski *Elementy mechaniki i chemii kwantowej*, PWN 1982.