

Elmaslarda Renklenme

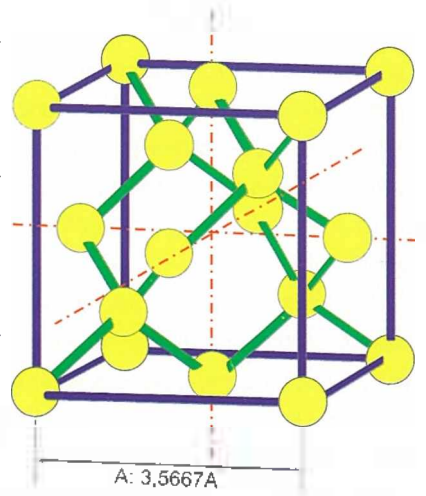


Tarih boyunca çok az rastlanan renkli elmaslar, krallardan komutanlara kadar birçok kişinin ilgisini çekmiştir. Öyle ki, belli dönemlerde bu paha biçilmez taşlara sahip olmak, adeta bir güç simgesi olarak değerlendirilmiştir.

İşık Kumbasar
I.T.U. Jeoloji Mühendisliği Bölümü

En değerli ve en fazla aranan bir mücevher taşı olan elmas, kimyasal bileşimi karbon olan ve kübik sistemde kristalleşen bir mineraldir.

Burada her bir karbon atomu dört karbon ile çevrelenir ve dış elektronlarını paylaşarak kuvvetli kovalent bağlar ile bağlanır. Bu yapı minerale kendine has özellikleri kazandırır. Karbon atomlarının diğer düzenleri ile tamamen farklı özelliklere sahip grafit ve nadir bir mineral olan lonsdaleit meydana gelir.



Karbon atomlarının dörtüzlüsel bir düzen oluşturdukları elmasın kristal yapısı. Daireler karbon atomlarını göstermektedir.

Elmas en sert mineraldir ve spektrumun geniş bir aralığında saydamdır. Elmas aslında renksizdir, ancak gökkuşağının bütün renklerini gösteren elmaslara da rastlanır. Bunlar çok nadir olarak görülürler ve çok değerlidirler.

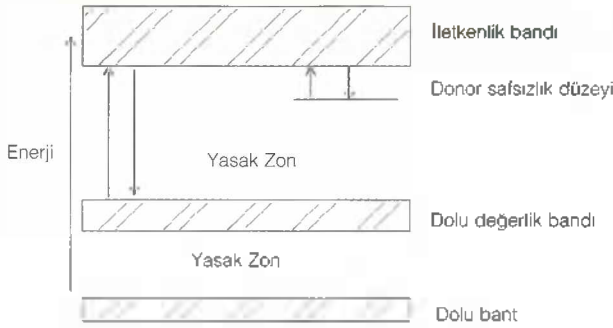
Tarih boyunca bu çok az rastlanan renkli elmaslar, krallar ve yöneticilerin ilgisini çekmiş, paha biçilmez olan bu taşlara sahip olmak adeta bir güç simgesi haline gelmiştir. Renkli elmaslara ilgi duyanlar arasında Hindistan'daki Moğol sultanları, Fransa'da Kral XIV. Lui, Rus Çarları ve İngiliz Kralları bulunmaktadır.

Blindiği gibi renk, görünür ışığın belirli dalga boylarının soğurulması ile meydana gelir. Işık bir enerji şeklidir. Gelen ışık kristal kafesindeki iyonlara ait kabuklardaki elektronlar tarafından soğurulur. Bir atomun her elektron kabuğunun belirli bir kuvantum enerjisi vardır ve dış elektron kabuğunun enerjisi iç kabuklardakinden daha büyüktür.

Kristal kafesinin alan enerjisi bir bütün olarak tek bir atomun enerji düzenine süperpoze edildiği zaman elektronların içinde bulunduğu enerji düzeyleri ortaya çıkar. Bunlar yasaklanmış zonlarla birbirlerinden ayrılırlar.

Elmasın Özellikleri

Kimyasal Bileşim	C (karbon)
Kristal sistemi ve Uzay Grubu	Kübik, Fd3, a=3.57 Å.
Şekiller	Oktaedr, küp, dodekaedr ve "bunların yuvarlatılmış biçimleri
İkizler	Spinel yasasına göre ikizlenme
Sertlik	10 (Mohs skalası: 1'den 10'a kadardır)
Dilinim	(111) mükemmel
Yoğunluk	3.51 g/cm ³
Parlaklık	Elmas
Renk	Renksiz ve bütün renkler
Kırılma indisi	2.4175 (sarı sodyum ışığı)
Dispersiyon	0.044
Optik girişim	Saydam
Isısal iletkenlik	5-25 W.cm ⁻¹
Elektriksel iletkenlik	0-100 ohm-cm



Kafes alanında renk ile ilgili enerji düzeyleri

Eğer ışık, bazı elektronların bir enerji düzeyinden diğerine gitmesini sağlayacak enerjiye sahipse soğurular ve renklenme meydana gelir. Bir elektronun enerji soğurması onun daha dıştaki banda geçmesine neden olur. Soğurulan enerji miktarı yeterli ise elektron iletkenlik bandına geçer ve burada atom çekirdeğinden bağımsız olarak dış elektrik alanının etkisi altında serbestçe dolaşır. Radyasyon soğurma; elektronların daha yüksek enerji bandına geçişleri, radyasyon çıkarma ise elektronları kendi ilk düzeylerine kısmen veya tamamen geri dönmeleri ile ilişkilidir. Elmasa bu iki bant arasındaki enerji farkı görünür ışıkta bulunan enerjiden çok daha büyüktür. Görünür ışık elmasın valans-bağ elektronlarını uyuracak güçte bir enerjiye sahip değildir. Bu nedenle saf ve kusursuz bir elmas ışığı soğurmaz ve renksizdir.

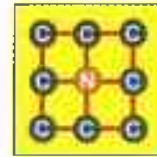
Elmasa renklenme yapıdaki bir kusurdan, saf olmasından veya her iki nedenden ileri gelir. Işığın soğurulması ile rengi meydana getiren çift olmayan elektronlar bazı hallerde bir yabancı element üzerinde veya kusurlu kristalde bulunabilirler. Bir safsızlık veya yapısal kusur bu iki bant arasında yerel olarak bir enerji düzeyi yaratabilir. Bu enerji düzeyi ile iletkenlik ve değerlik bantları arasındaki enerji farkları görünür ışıkta bulunuyor ise renklenme meydana gelir. Böylece ışık enerjisi bir elektronu uyurarak enerji geçişini sağlamış, elektronun daha yüksek enerji düzeyine geçişine neden olmuştur. Bu da ışığı oluşturan dalgaların bazılarının soğurulması ile renklenmenin meydana gelmesidir. Başka bir deyişle elmasın geçen

ışığın, örneğin mor ve mavi kısmının, enerjileri kullanılmış ise bunlar beyaz ışıktan elenmiş olurlar ve kalanlar ise koyu sarı rengi veren dalga boylarıdır.

Safsızlıklar düzende bir yarıışığa veya atomların bulunması gereken yerde bulunmamasına yol açabilir. Bunlara "renk merkezleri" denir. Kafeste bir elektron çiftinin bulunması gereken yerde bir elektron eksik ise buna pozitif boşluk denir. Bu iyonun elektron alma kuvveti vardır burada renk merkezi oluşur. Elmasa rastlanan en basit durum yapıda bir karbon atomunun eksikliği ile oluşan renk merkezleridir. Elmasa rastlanan renk merkezlerinin çoğu, içerdiği nitrojen ile ilişkilidir. N yapı içinde izole halde ve ayrıca iki, üç ve dört atomdan oluşan gruplar şeklinde bulunabilirler. Topluluklardan N3'ler renk merkezleri oluşturur. Diğerleri ise ışığı soğurmazlar ancak karmaşık renk merkezlerinin oluşmasına katılırlar. Bunun dışında

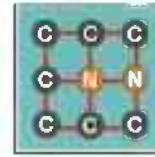
Elmas Tipleri

Tip Ib



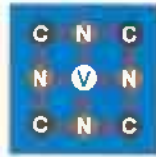
Tek Nitrojen

Tip IaA



A Merkezli

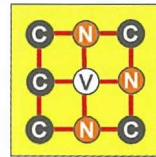
Tip IaB



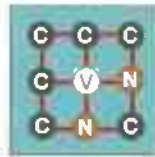
B Merkezli

Farklı elmas tiplerinde birbirlerinin yerini alabilen safsızlıkların gösteren şematik diyagram. Bu elmas tiplerinin her biri kızılötesi (infrared) bölgede IR spektrometresinde belirlenebilen birbirinden ayrı spektral özellikler gösterirler. Ia tipi elmaslarda karbon atomlarının yerini bir nitrojen atomu alır. En yaygın elmas tipleri IaA (A agregatı olarak adlandırılan bir çift nitrojen atomuna sahiptirler) ve IaB (B agregatı olarak adlandırılan ve bir boşluğu kuşatan dört nitrojen atomuna sahiptirler). Nadir olarak bulunan IIa tipi elmaslar IR spektrallerinde nitrojen (veya bor) safsızlıklarını göstermezler.

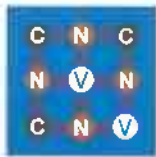
Nitrojen Boşluğu Hata Merkezleri



3N-V (N3)



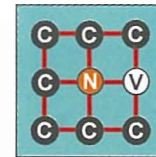
N-V-N (H3, H2)



4N-2V (H4)

Elmaslar birbirlerinin yerini alabilen nitrojen safsızlıkları ile atomik boşlukları da kristal kafesleri içinde bulundurulabilirler. Bunlar N3 sistemini (bir boşluğu kuşatan üç nitrojen atomu), H3 ve H2 sistemlerini (sırasıyla, bir boşluğa bitişik yüksüz ve negatif yüklü A agregatı) ve H4 sistemini (ek bir boşluğa bağlı olan B agregatı) kapsarlar.

Nitrojen-Boşluk Merkezleri



574.8 yüksüz (N-V)

637.0 negatif yüklü (N-V)

Bu diyagramda, tek bir nitrojen atomunun bir tek boşluğa bağlı olduğu iki tip nitrojen-boşluk merkezi (yüksüz ve negatif yüklü) gösterilmektedir.

nitrojen içeren elmaslar ısıtıldıkları zaman H merkezi oluşur. Özellikle H3 ve H4 merkezleri doğrudan renklenme ile ilgilidir. İzole N atomlarının bir boşlukta kapalı kalması ile de renk merkezi meydana gelir. Buna N-V merkezi denir.

Flüoresans ve Fosforesans

Kristaller görünür ışığın dışındaki dalga boylarındaki radyasyonları da soğurabilir. Kazanılan enerjinin bir kısmı görünür ışık şeklinde çıkar. Elmaslarda bazen renklenme ile birlikte flüoresans ve fosforesans da görülür. Bunlara "chartreuse" elmasları, "yeşil ileticiler" veya "yeşil yayıcılar" denir. Bazı sarı elmaslar kuvvetli yeşil ışınama gösterirler. Burada yapıdaki H3 topluluğu maviyi soğurmaktadır. Rengin yeşil bileşeninin şiddeti ise uyarıcı ışığın bileşimine göre değişir. Buna göre mavice zengin gün ışığında daha kuvvetli yeşil ışınama görülür.

Yapay Renklenme

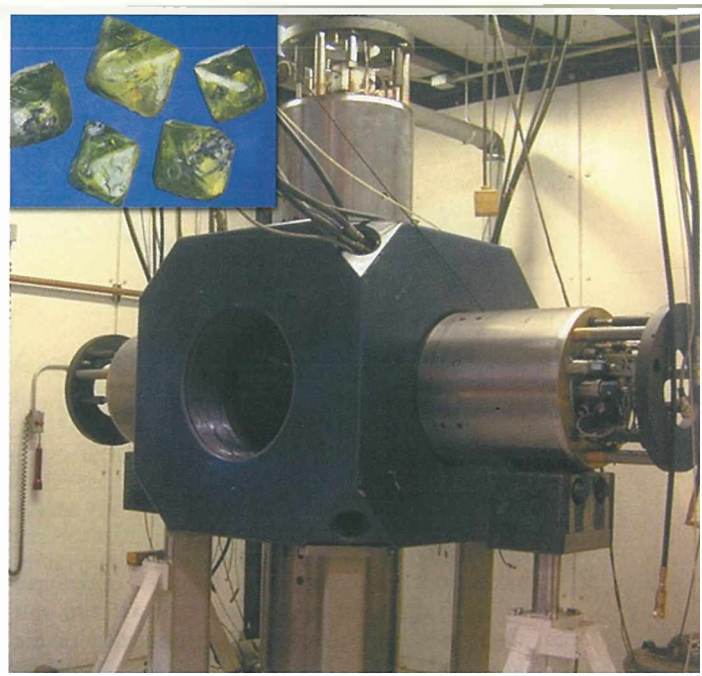
Doğal renkli elmaslar çok nadir ve kıymetli oldukları için rensiz elmasların yapay olarak renklendirilmesine çalışılır. Burada kullanılan radyasyonun cinsi ve elmasın özellikleri önemli rol oynar. Mor ötesi, gama veya X-ışınlarına maruz bırakılan elmas ısıtıldığı zaman sarı, turuncu veya pembe renk elde edilebilir. Pembe renk çalışılan numunenin özelliklerine, ışınama işlemine ve ısıtma koşullarına bağlı olarak meydana gelir. Radyasyona maruz kalmış olan elmasın bazı iyonlarının dış kabuklarından bir elektron kaybettikleri düşünülür. Enerji soğuran bu elektron iletkenlik bandına geçmiştir. Kafes kusursuz ise uyarıma bittiginde bu elektron tekrar eski yerine döner. Kafes kusurlu ise elektronun içinde hareket ettiği yerel enerji düzeyi oluşacak ve kristal içinde enerji dağılımı değiştiğinden ışık enerjisini soğuran renk merkezleri meydana gelecektir. Böylece uyarıcı radyasyon durunca da renklenme devam eder.

Elmas Renkleri

Kahverengi Elmas: En fazla görülen renktir. Romalıların yüzüklerinde kahverengi elmaslara rastlanır. Genelde mücevher olarak pek rağbet görmez endüstride kullanılır. Ancak günümüzde Avustralya'daki Argyle madeninden büyük miktarlarda kahverengi elmas çıkması ile bu görüş büyük ölçüde değişmiştir. Açık kahverengi olanlar "şampanya", koyu olanlar ise "konyak" adı altında satılmaktadır.



Şampanya (solda) ve konyak (sağda) elmaslar.



Elmaslar kısa süreler için yüksek basınç ve yüksek sıcaklığa maruz bırakılarak, fotoğrafta görüldüğü gibi çekici renklere sahip olmaları sağlanır. Küçük fotoğraftaki yeşilimsi sarı boş küçük elmas, bu işlem öncesinde kahverengiydiler.

Elmasta kahverengi renklenme çeşitli nedenlerden ileri gelir. Bazı elmaslarda kahverengi ince paralel lameller görülür. Bu lamellerin kalınlıkları mm'nin birkaç yüzde biri kadardır. Bunların kökeni bilinmemekle birlikte yapıdaki bir deformasyondan ileri gelmiş oldukları düşünülür. Daha az olarak renk merkezlerinden dolayı da kahverengi renklenme görülür.

Örneğin H ile birlikte kusurlar ve izole azot atomlarının bulunuşu ve "amber" renk merkezleri bazen kahverengi renklenme meydana getirir. Son zamanlarda yeşilimsi kahverengi elmaslar "oliv" adı altında aranmaktadır. Bazen taşlar radyasyon etkisinde bırakıldıkları zaman kahverengiyeye dönerler ki bu istenilen bir sonuç değildir.

Sarı Elmas: Elmaslarda en fazla rastlanan ikinci renk sarıdır. Güney Afrika'daki Cape bölgesinde sarı renkli elmaslar bulunmuştur. Günümüzde başka bölgelerden de çıkmakla birlikte sarı elmaslar "cape taşları" olarak isimlendirilirler. Renklenme üç nitrojen atomunun oluşturduğu N3 renk merkezlerinden ileri gelir. İzole nitrojen grupları mor ve mavi ışığı soğurarak sarı renge neden olurlar. Koyu sarı renklere "kanarya" denir. Açık sarı elmasın rengini koyulaştırmak için elmas önce radyasyon ile uyanılır ve sonra ısıtılır. Böylece piyasada daha değerli olan koyu sarı renk elde edilebilir.

Pembe, Kırmızı ve Mor Elmaslar: Elmaslarda görülen en ilgi çekici renklerdir. 185 karat büyüklüğündeki pembe elmas "Darya-I Nur", 17. Yüzyılda Hindistan'da hüküm süren Moğol yöneticilerinde idi. Günümüzde Brezilya, Endonezya ve Tanzanya'da çok az miktarlarda bulunmuşsa da kuzey Avustralya'daki Argyle madeninde düzenli olarak çıkarılmaktadır.

Kırmızı pembe ve mor elmaslarda renklenmenin nedenleri tam olarak açıklanamamıştır. Bazılarında pembe paralel lameller görülmüştür. Önemli bir kıs-

mında merkezi 550 nm olan geniş bir soğurma bandı nedeni ile renklenme olur. Bu soğurmanın elmas yapısındaki bir deformasyondan ileri geldiği düşünülmektedir. Hindistan'daki Golconda yöresinden gelen elmaslar her zaman açık pembeleştirler. Renklenmeleri, çok az N içermelerinden ileri gelen renk merkezlerinden ötürüdür.

Yapay renklendirme için izole azot atomları içeren elmaslar radyasyona tabii tutulurlar ve sonra kontrollü bir ısıtma ile pembe renk elde edilir.

Mavi Elmas: En ünlü mavi elmas Hindistan kökenli 45 karat büyüklüğündeki "Hope" isimli elmadır. Halen A.B.D'deki Smithsonian Müzesinde bulunmaktadır. Güney Afrika'daki Premier madeninde Brezilya ve Endonezya'da da mavi renkli elmaslar bulunmuştur. Mavi renge kristal yapısındaki bor neden olur. Bor miktarı arttıkça renk koyulaşır. Bu tür elmaslar aynı zamanda yarı iletkenlerdir. Bunun dışında doğal olarak radyasyon etkisinde kalmış olan elmaslarda da renk merkezleri oluşur ve elmas mavi renk kazanır. Bu tür elmaslar iletken değildir. Avustralya Argyle madeninde bulunan mavi elmaslar hidrojenle zengindirler. Renklenmeye hidrojenin meydana getirdiği renk merkezlerinin sebep olduğu düşünülür.

Laboratuvarlarda bor içermeyen elmaslar (açık kahverengi elmaslar) radyasyon etkisi ile mavi renk kazanırlar. Bu tür elmasların renkleri akuamarin mavisini andırır.

Yeşil Elmaslar: Çok nadirdirler. Pek çoğunda yeşil renk ancak çok ince yüzeysel bir tabaka ile sınırlıdır. ve fasetlendiği zaman bu tabaka ve de rengi kaybolur. En ünlü yeşil elmas 41 karat büyüklüğündeki Dresden Green isimli olanıdır. Bu elmanın Hindistan'dan geldiği sanılıyordu. Fakat şimdi Brezilya kökenli olduğu anlaşılmıştır. Yeşil elmaslar nadir oldukları halde renklenme nedenleri çeşitlidir. Bunlar: radyasyon etkisi, fluoresans etkisi, yapıdaki H ile ilgili kusurlar ve diğer bilinmeyen kusurlar olabilirler. Radyasyon ile renklendirilmiş olan yeşil elması gerçeklerinden ayırmak çok zordur, ancak gelişen teknoloji ile renk dağılımı ultraviyoladan kızılötesine kadar uzanan bir aralıkta spektrometrelerle kontrol edilebilmektedir. Doğal yeşil elmas çok yüksek fiyatlarla değerlendirilmektedir. Mücevher piyasasındaki yeşil elmasların çoğunun işlem görmüş oldukları düşünülür.

Turuncu Elmas: Saforanj renkli elmaslar en nadir bulunan türlerdir. Nedeni tam olarak bilinmemekle birlikte



Pembe ve kırmızı elmaslar.



Yeni yüksek basınç/yüksek sıcaklık tekniklerinin geliştirilmesi ile son on yıl içinde elmaslarda renk değiştirme ön plana çıkmıştır. Bu sayede, fotoğrafta görüldüğü gibi kahverengi İla tipi elmaslar renksizleştirilebilmekte veya kahverengi İa tipine dönüştürülebilmekte ya da sarımsı yeşil bir renk alabilmektedir.

içerdiği N ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Kahverengimsi turuncu olanların renklenmeleri H3 ve bazen H4 renk merkezleri ile ilgilidir.

Mor (yeni bir renk) Elmas: Son zamanlarda tanımlanan bir renktir. Avustralya'daki Argyle madeninde rastlanmıştır. Hepsisi hidrojenle zengindirler. İşlem görerek elde edilen mor elmasa rastlanmamıştır.

Siyah ve Beyaz Elmaslar: Siyah, gri ve beyaz renkli elmaslar da vardır. Siyah elmas eski zamanlarda da dikkat çekmiştir. Bir zamanlar Nadia Vygın-Orlov'a ait olan 67.5 karatlık Siyah Orlov gibi. 1990'larda siyah elmaslar moda olmuştur. Renklenme çok küçük siyah pulumsu kapanımlardan ileri gelir ki bunların genellikle grafit oldukları düşünülmüştür. Öyle ki, bazı taşlarda grafit kapanımlar elektriksel iletkenlik meydana getirirler. Kapanımlardan ötürü bu tür elmasları parlatmak çok zordur ve nadiren mücevher kalitesine sahiptirler. Siyah elmasların çoğu kötü kalitedeki elmasları nötronlar etkisi altında bırakılması ile renklenmişlerdir.

Beyaz elmaslar "opelesans" gösterirler ve süt beyazı renkleri ışığın bu tür taşların içinde bulunan kapanımlardan saçılması ile meydana gelir. Bu kapanımların neler olduğu bilinmemekle beraber beyaz elmaslarda zengin nitrojen ile birlikte bor parçacıkları ve plakacıkları bulunur.

Gri elmaslar hidrojenle zengindirler. Renklenme hidrojen ile ilgili kusurdan ileri gelir. Bu tür elmaslarda soğurma her dalga boyu için eşit şiddettedir ve sonuçta gri renk ortaya çıkar. Günümüzde renkli elmaslar her zamankinden daha çok popülerdir ve aranmaktadır. Özellikle doğal mavi, yeşil, pembe, kırmızı ve mor renkli elmaslar çok nadir oluşumlardır ve çok değerlidirler. Her zaman insanları büyülerler ve bilim adamlarının ilgisini çekerler. Renklenme nedenleri ise pek çok çalışmaya karşın hala bir ölçüde sırrını korumayı sürdürmektedir.