Атомные спектры

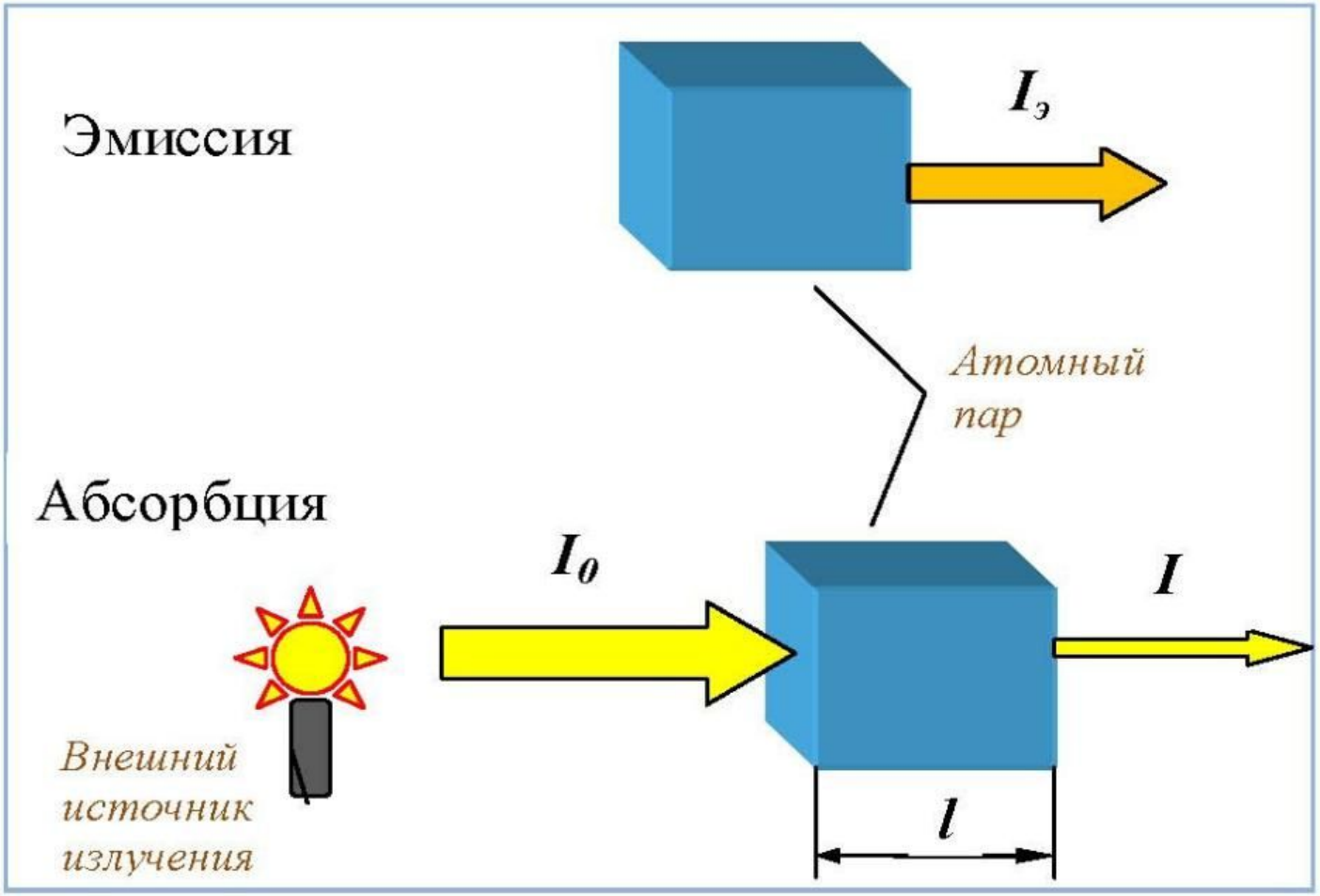
Спектр – это понятие введено И.Ньютоном в XVII в. Обозначает *совокупность* всех значений какой либо физической величины.

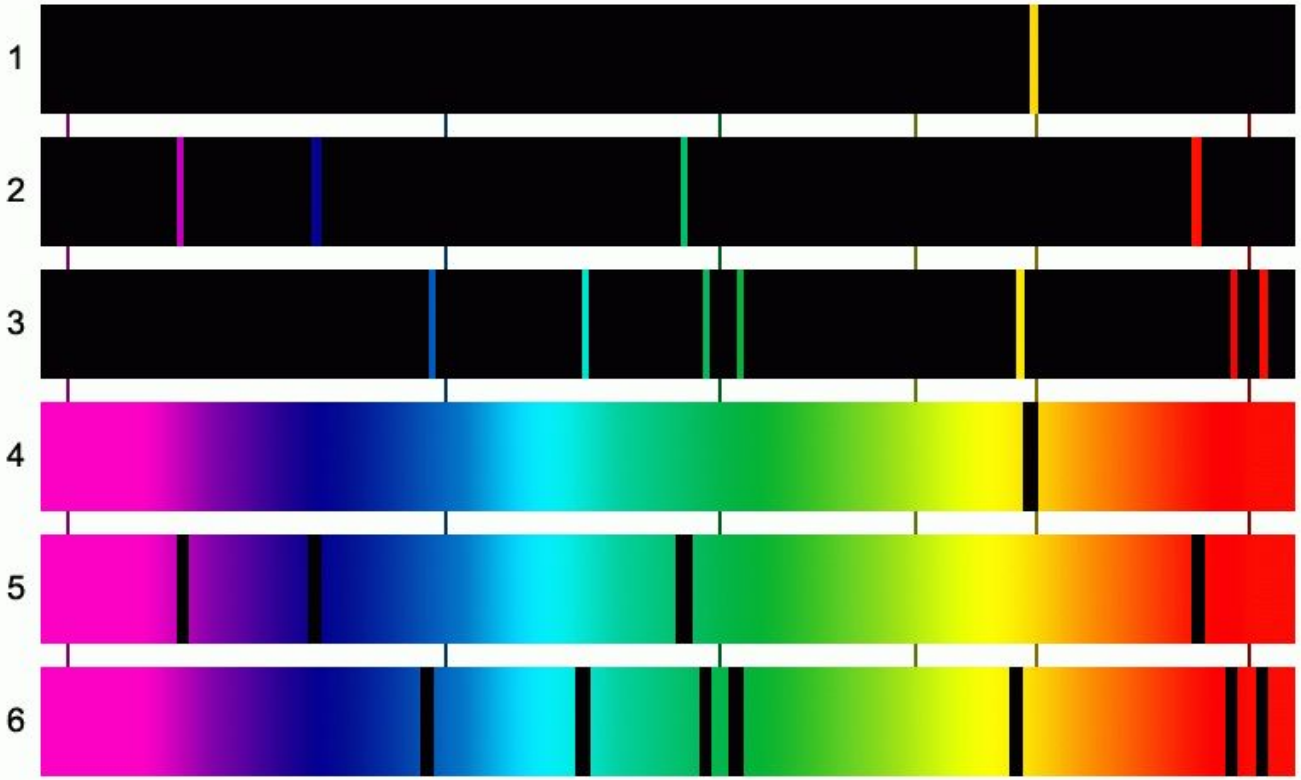
Атомные спектры излучения – это *набор длин волн* (или частот) электромагнитного излучения, которые может испускать атом.

Атомные спектры обладают выраженной индивидуальностью: каждому элементу соответствует свой спектр нейтрального атома.

Различают атомные *спектры излучения и спектры поглощения*

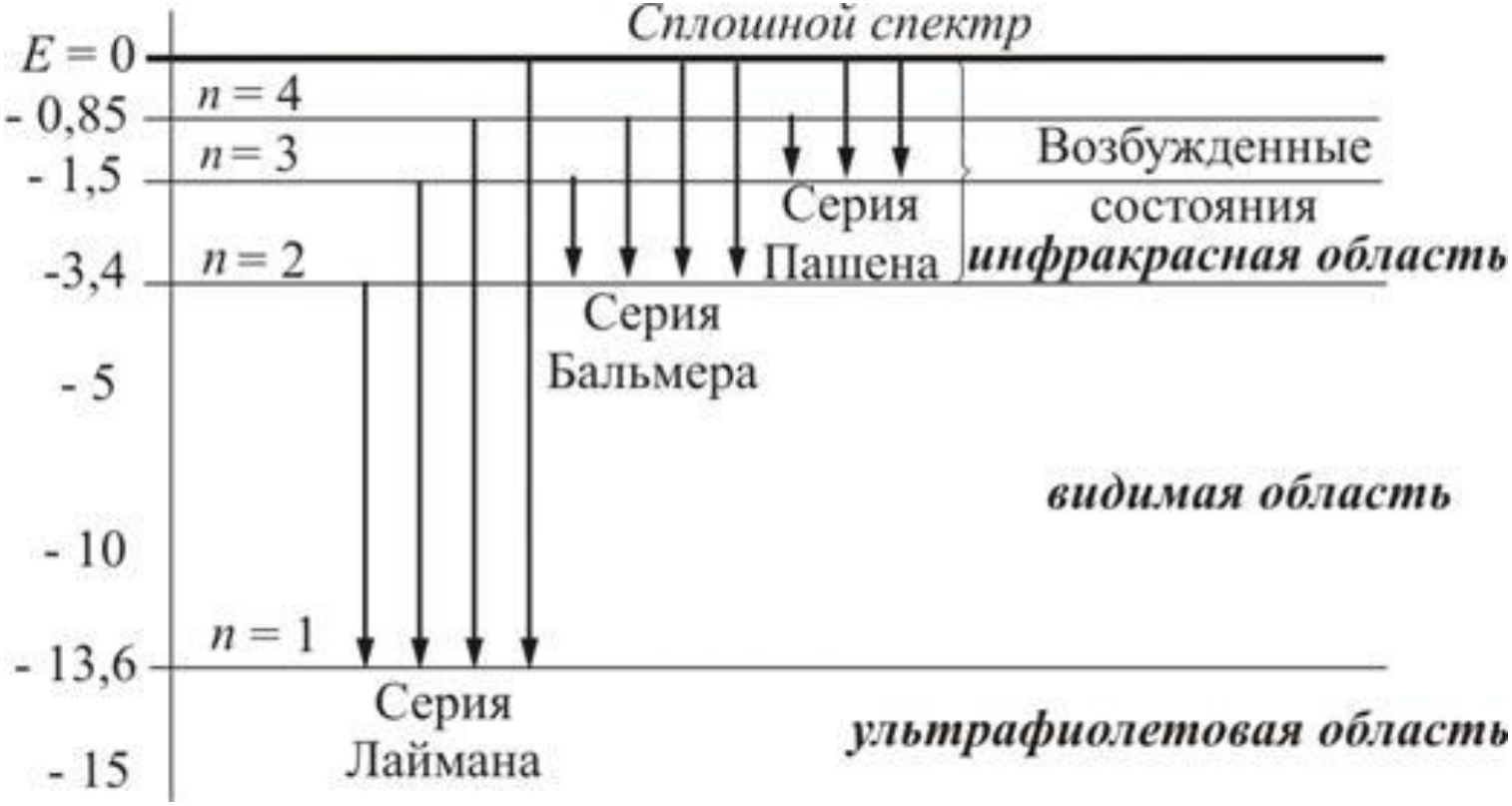
MyShared

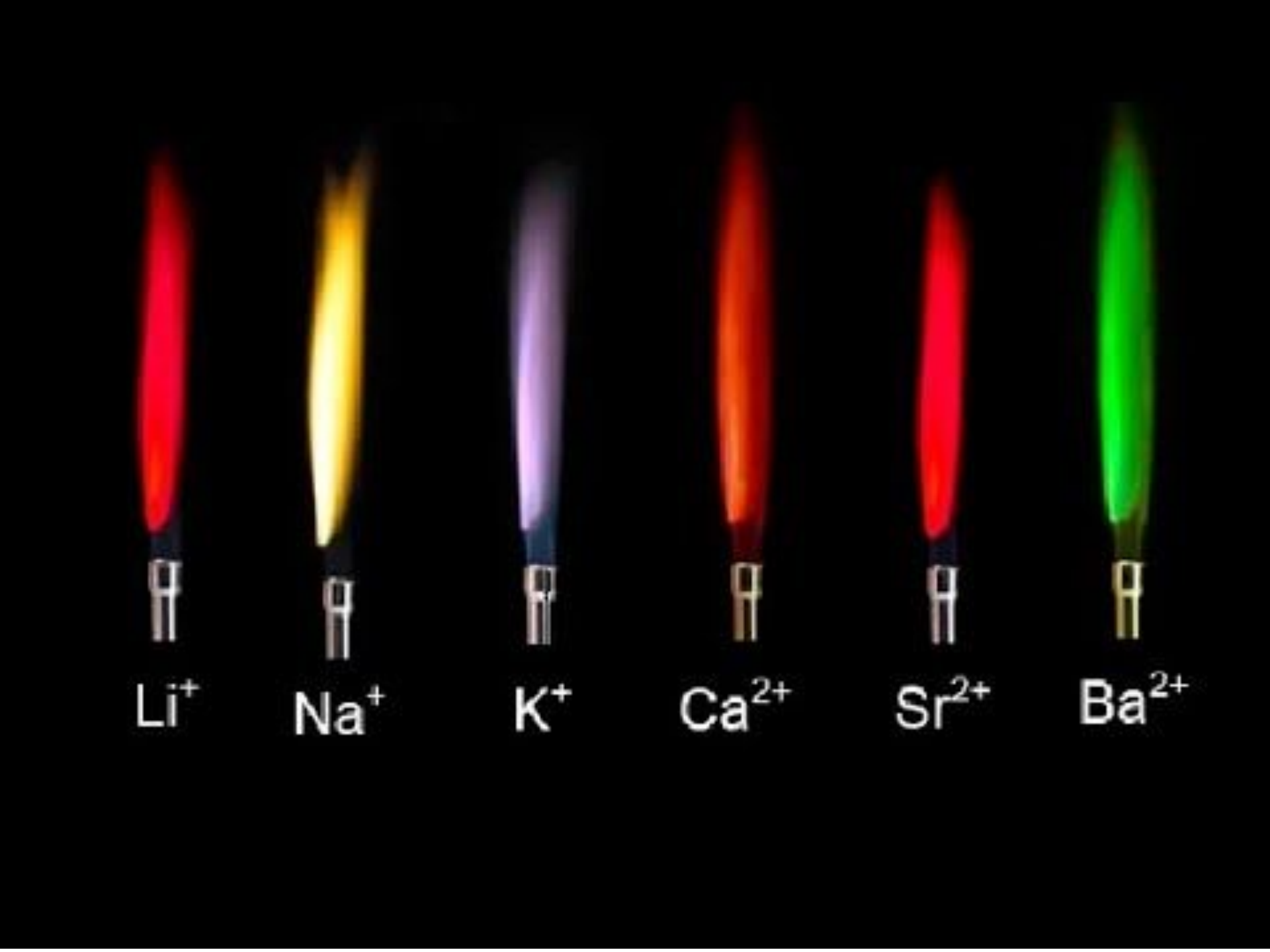

Эмиссия
$I_э$
Атомный пар
Абсорбция
I_0
I
Внешний источник излучения
l

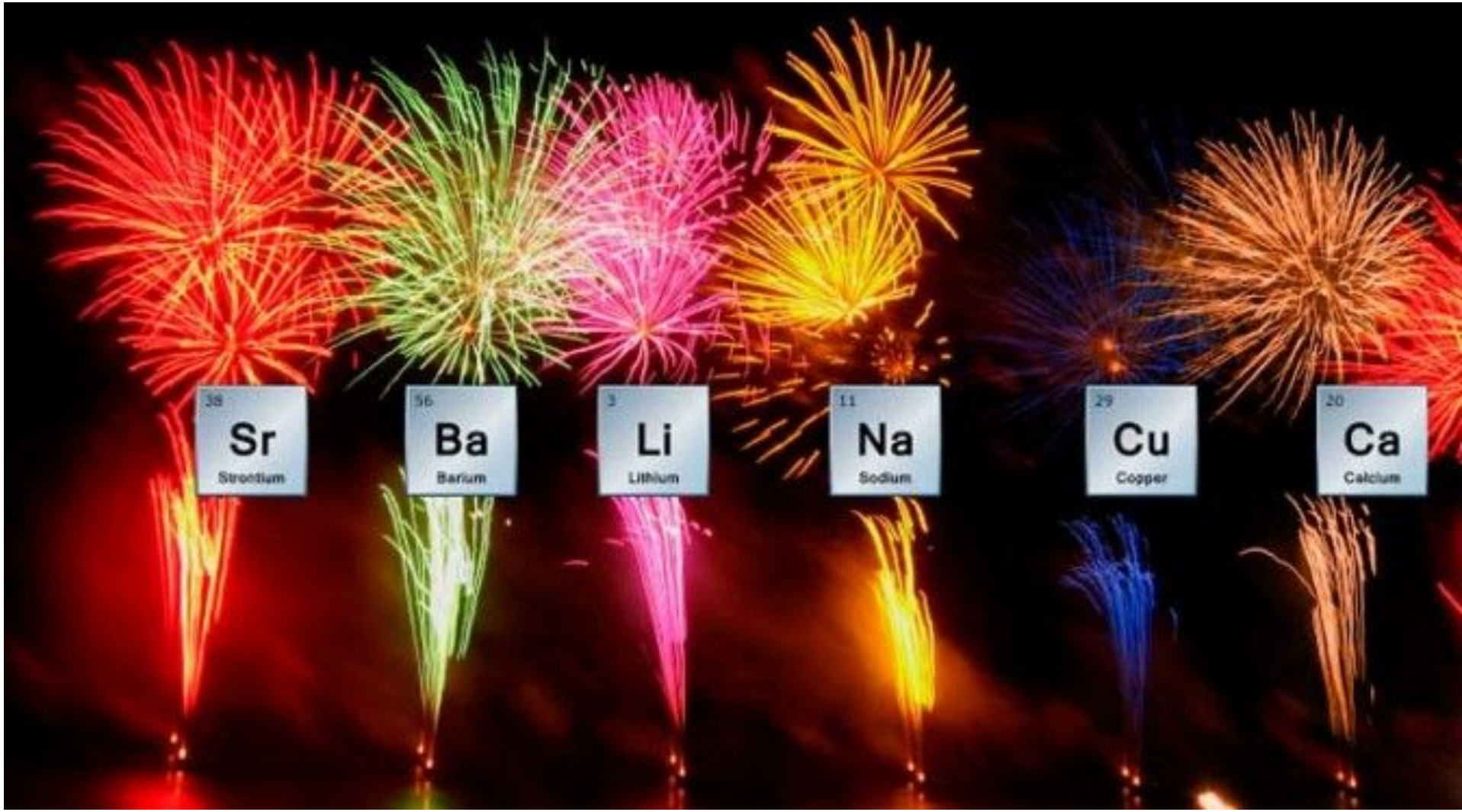


Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.
Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.

СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА




Li^+
Na^+
K^+
Ca^{2+}
Sr^{2+}
Ba^{2+}

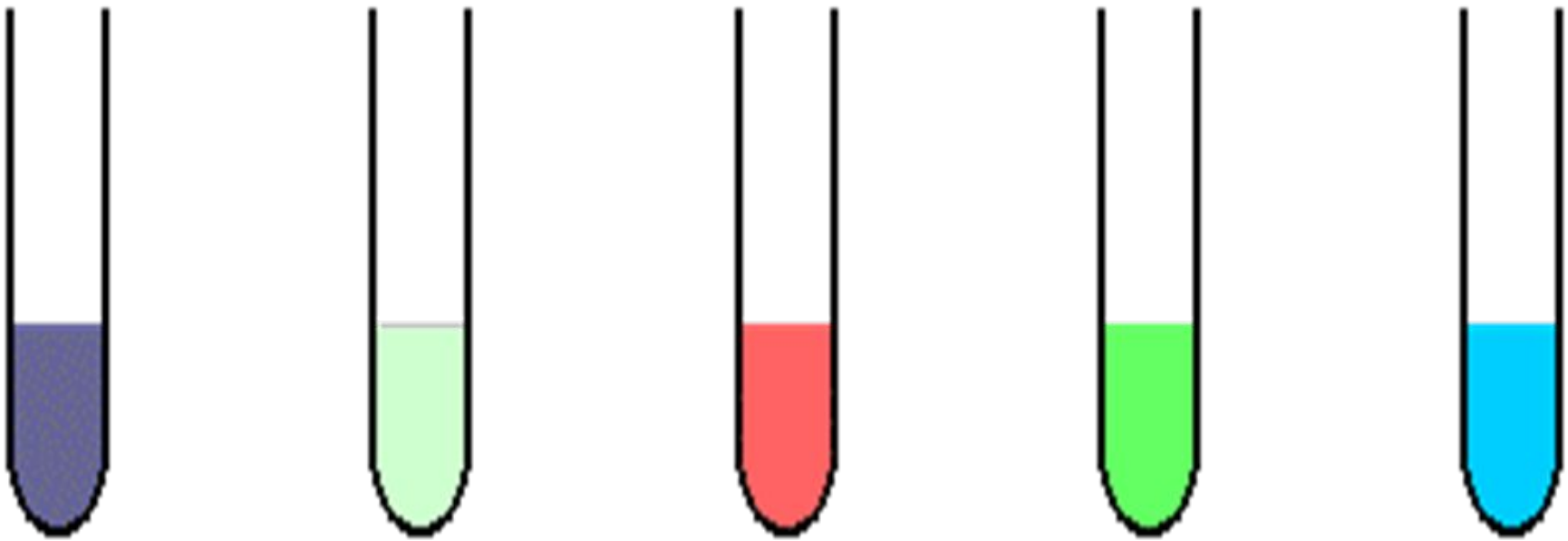

38
Sr
Strontium
56
Ba
Barium
3
Li
Lithium
11
Na
Sodium
29
Cu
Copper
20
Ca
Calcium

Цветность комплексных соединений

- При облучении образца в-ва светом видимой части спектра может наблюдаться:
- отсутствие поглощения света (образец бесцветен)
- полное поглощение света (образец черный)
- поглощение света определенной длины волны (образец имеет цвет, дополнительный к поглощенному).

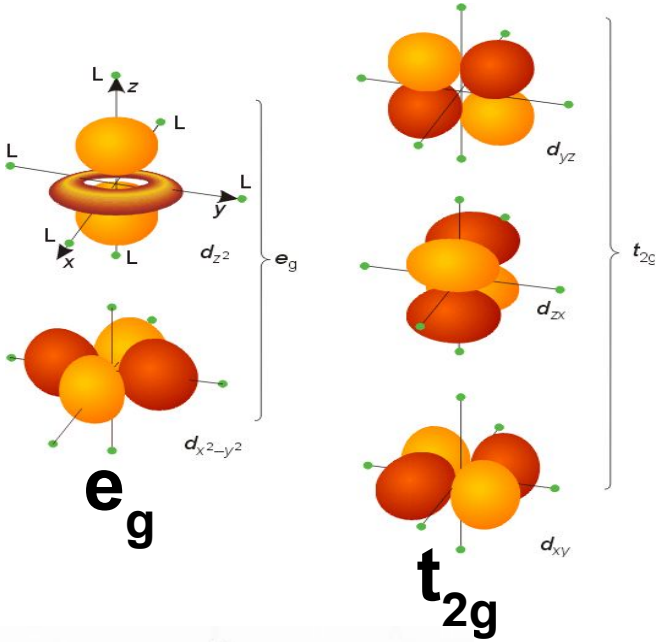
Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света

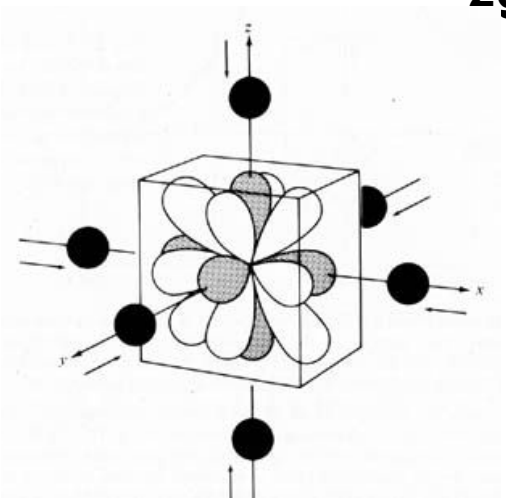
MyShared



$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

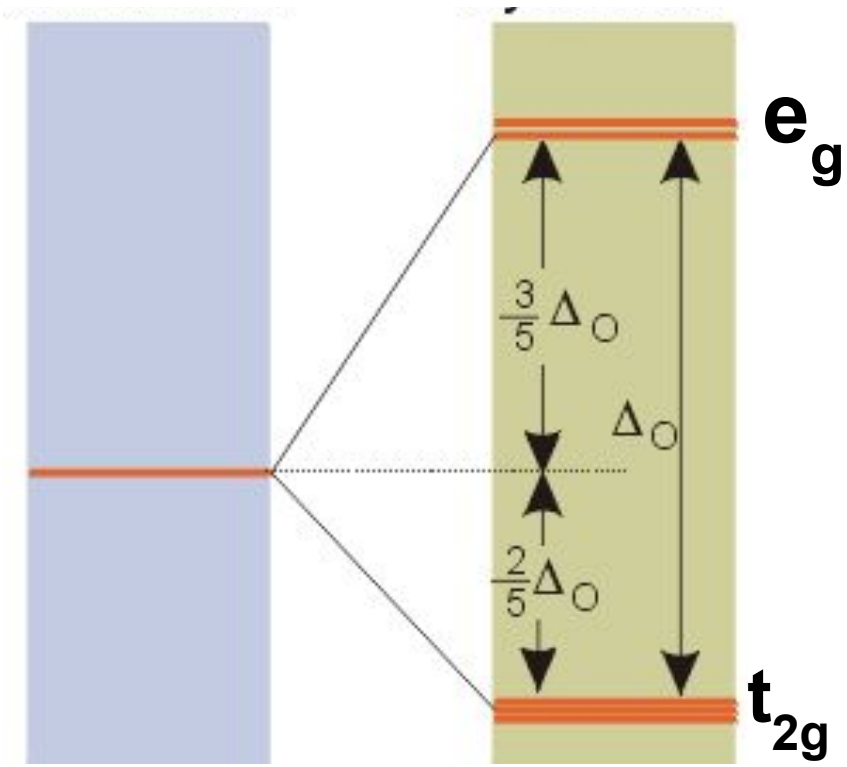
Октаэдрические комплексы



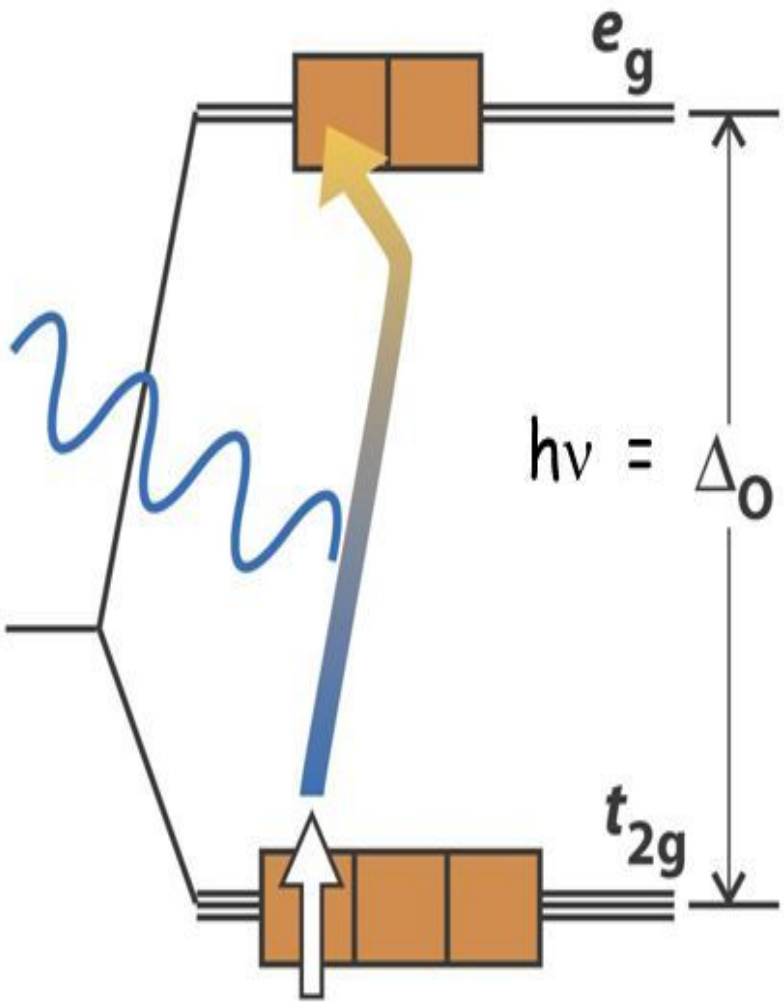


Сферическое окружение

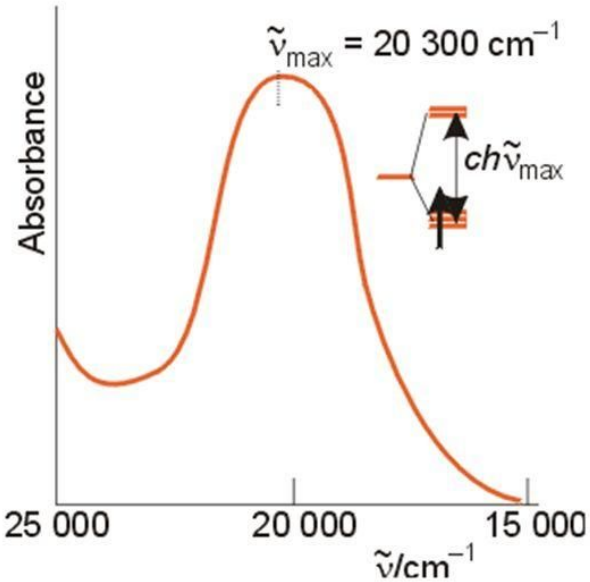
Октаэдрическое окружение



Δ_o – параметр расщепления полем лиганда



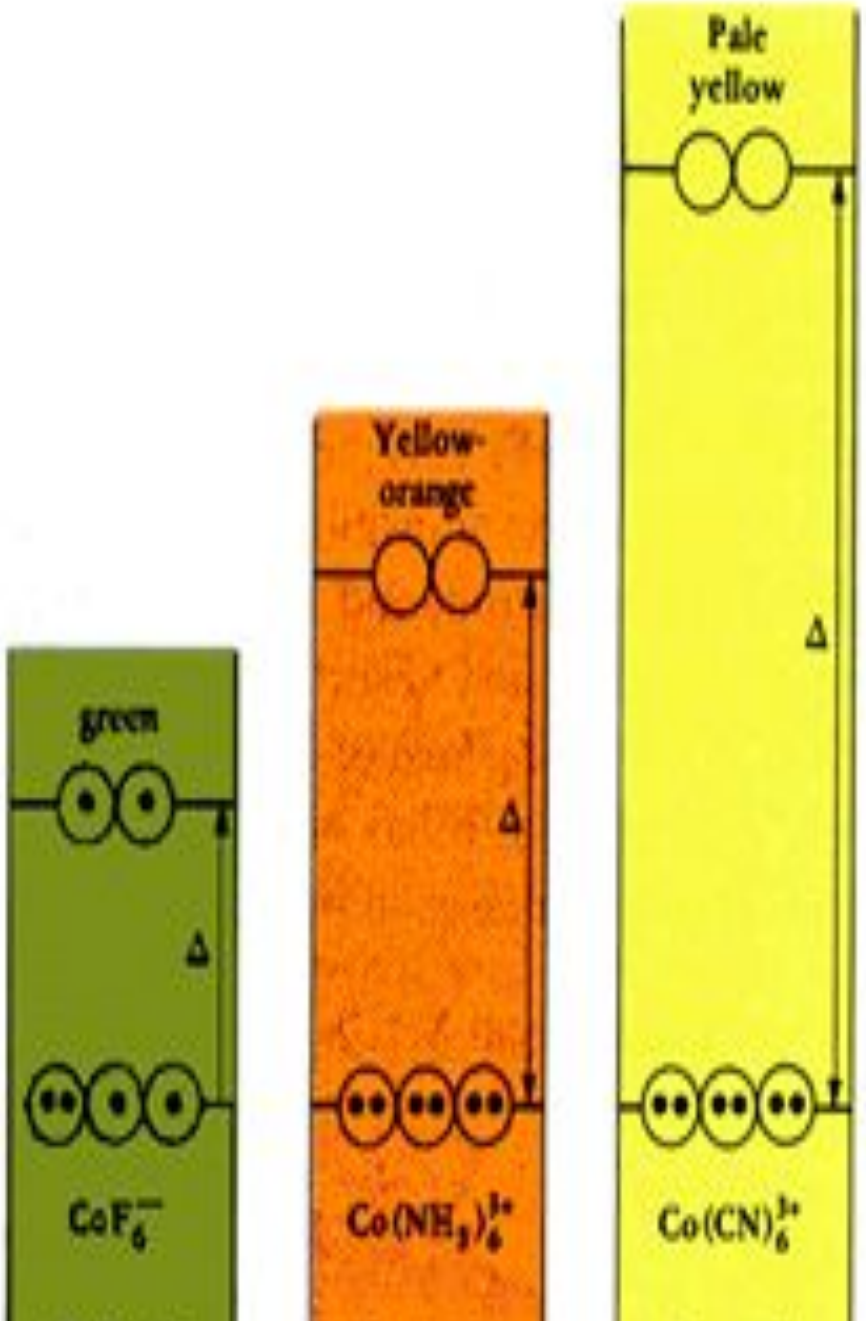
Электронные спектры поглощения (окраска)



d^1 комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

$e_g \leftarrow t_{2g}$

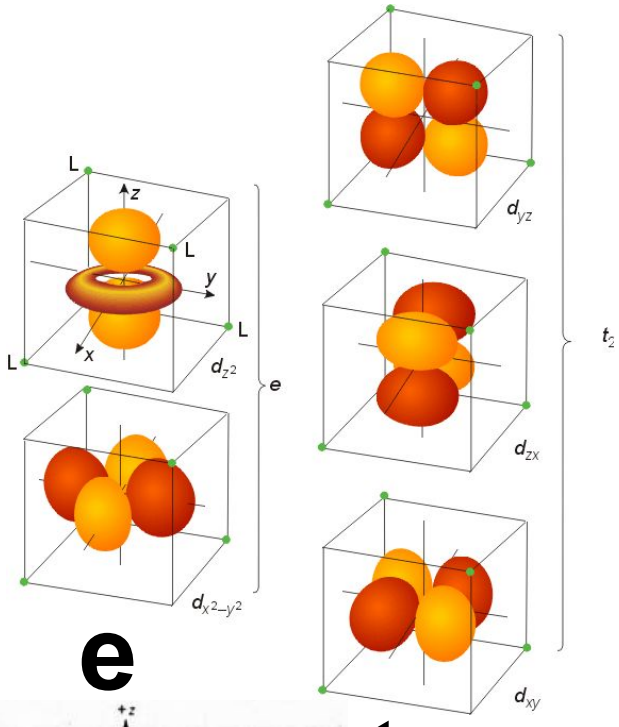
MyShared



Поглощение (λ, нм)

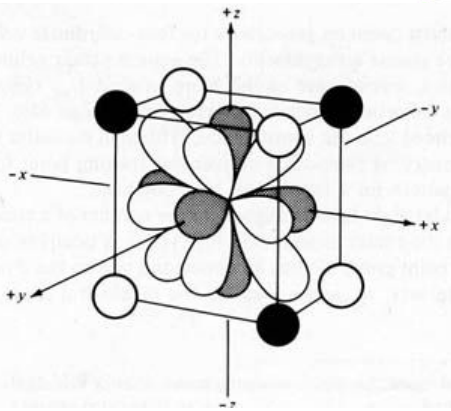
Окраска растворов

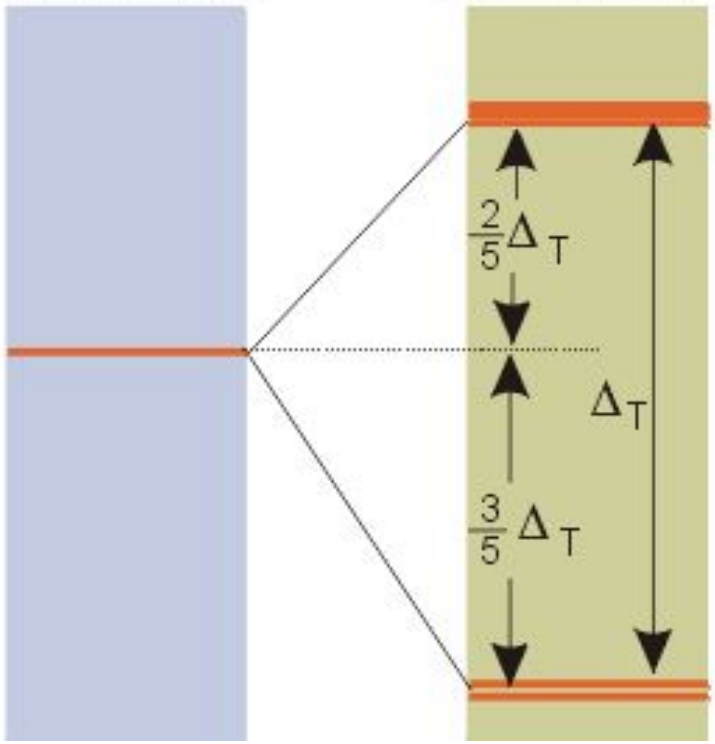
Тетраэдрические комплексы



e

t_2





t_2

e

$$\Delta_T = 4/9\Delta_o$$

Аквакомплексы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ розового цвета. Эта же окраска характерна для кристаллогидратов $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$, $CoSO_4 \cdot 6\ H_2O$, но безводная соль $CoCl_2$ – синего цвета.

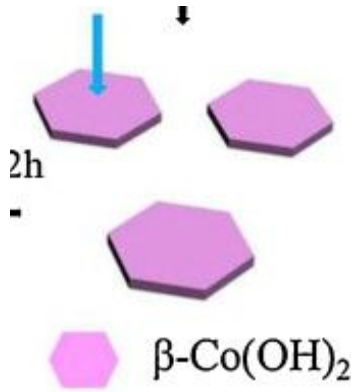
Анионные комплексы Co^{2+} обычно имеют тетраэдрическую структуру $[Co\ Cl_4]^{2-}$, которые имеют синюю и фиолетовую окраску.

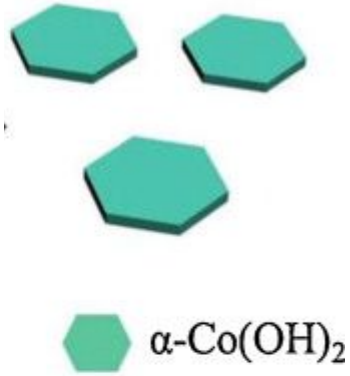
Аналитической качественной реакцией на ионы Co^{2+} :

$$CoCl_2 + 4\ NH_4SCN \rightarrow (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 2NH_4Cl$$

ярко-синего цвета

тетратиоциоцианокобальтат (II) аммония





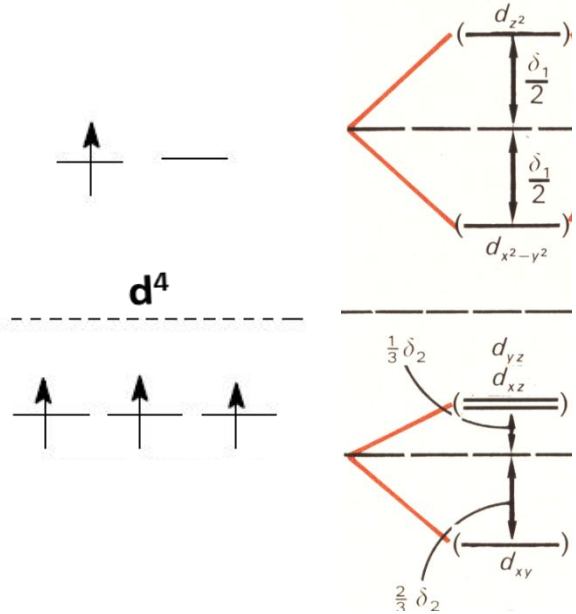
Все ионы Co^{2+} в октаэдрических позициях

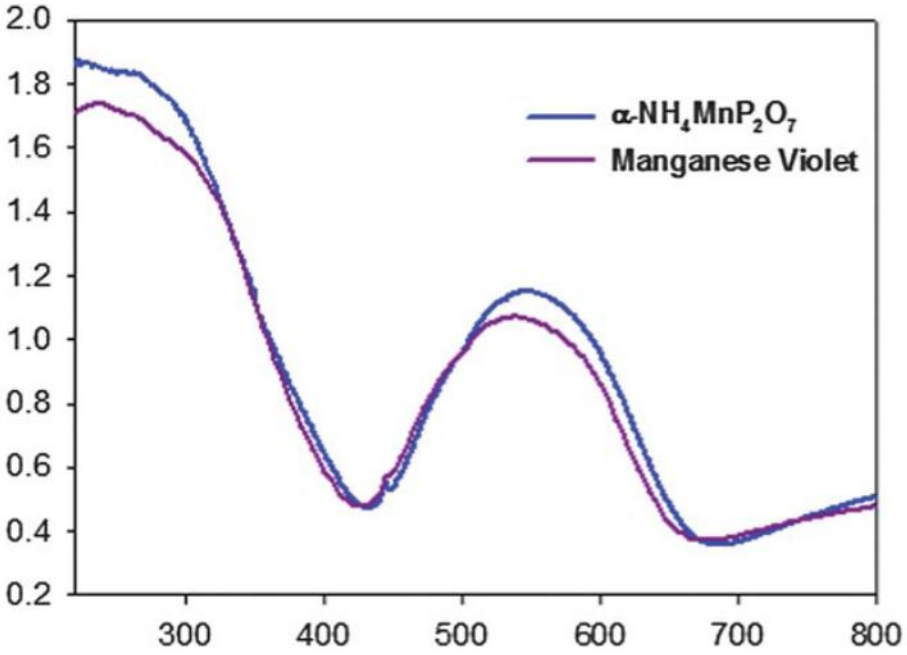
Часть ионов кобальта в тетраэдрических позициях

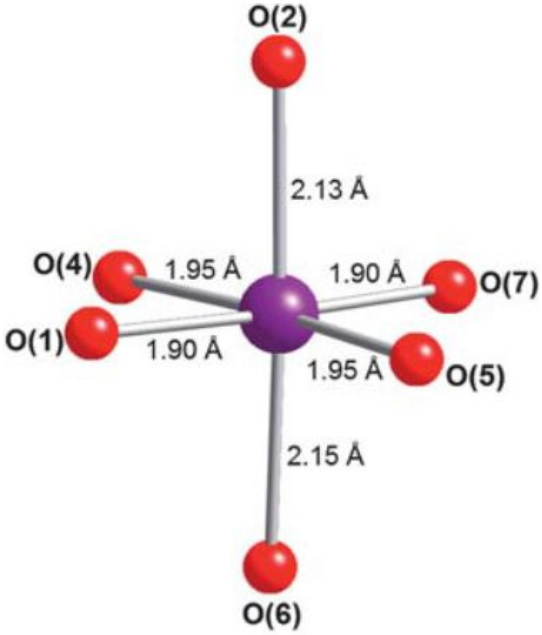
Марганцевая голубая
$BaMnO_4$-$BaSO_4$

МАРГАНЕЦ ФИОЛЕТОВЫЙ

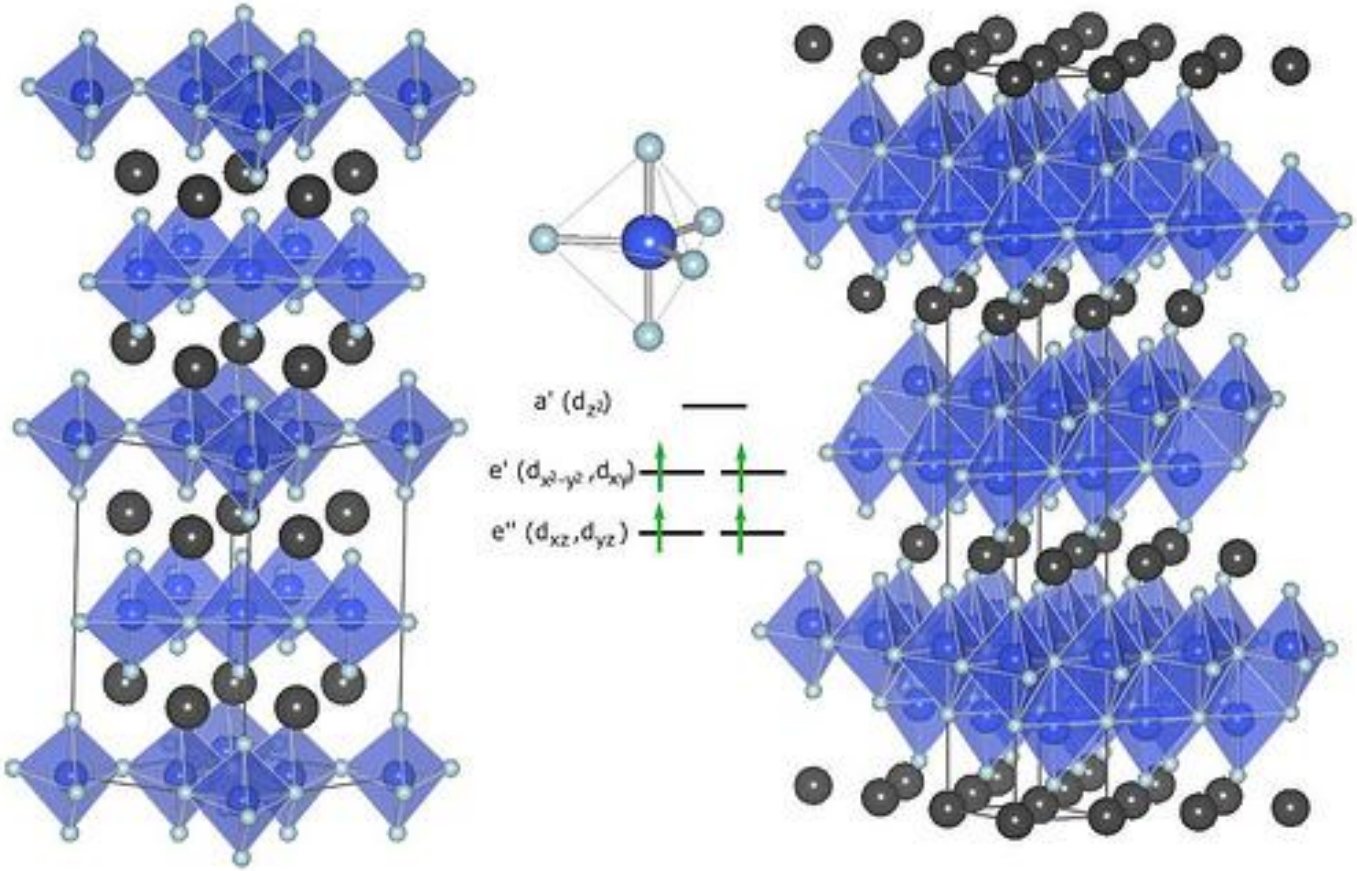
$NH_4Mn^{3+}P_2O_7$

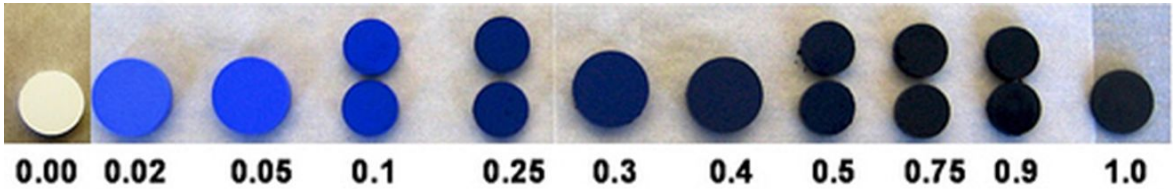






α-$NH_4MnP_2O_7$





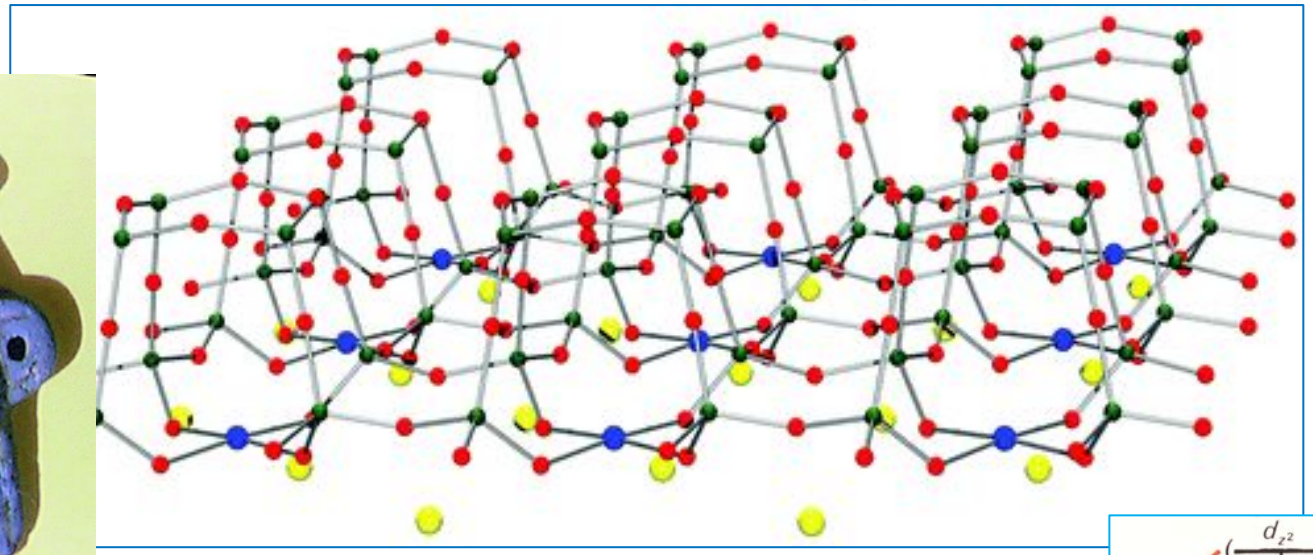
$YIn_{0.9}Mn_{0.1}O_3$

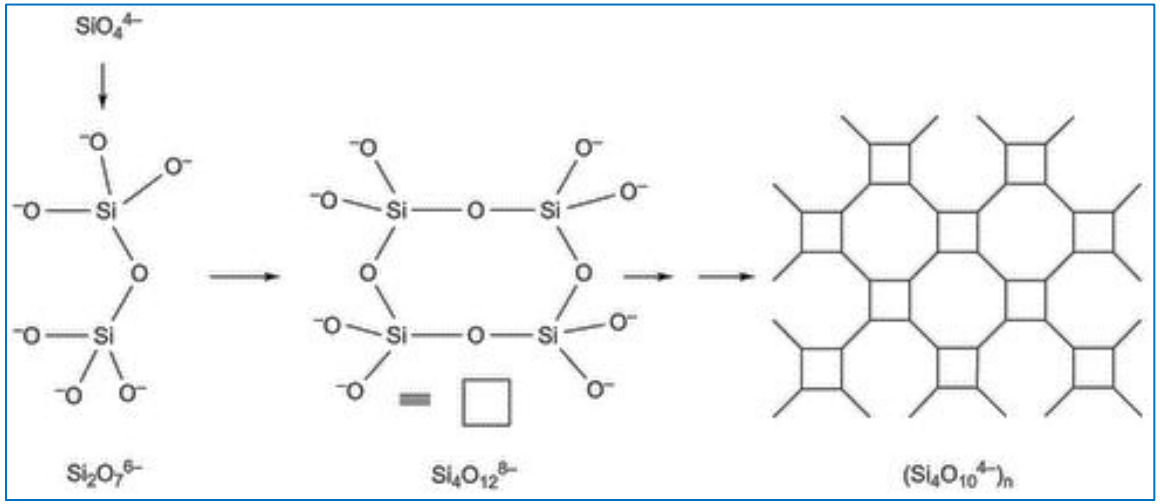
$LuGa_{0.95}Mn_{0.05}MgO_4$

Египетская синь

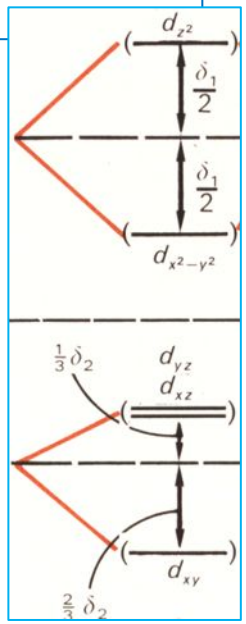
$$Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 8\,SiO_2 + 2\,CaCO_3 \xrightarrow[800-900^\circ C]{Flux} 2\,CaCuSi_4O_{10} + 3\,CO_2 + H_2O$$

Malachite, Sand, Lime, Egyptian Blue



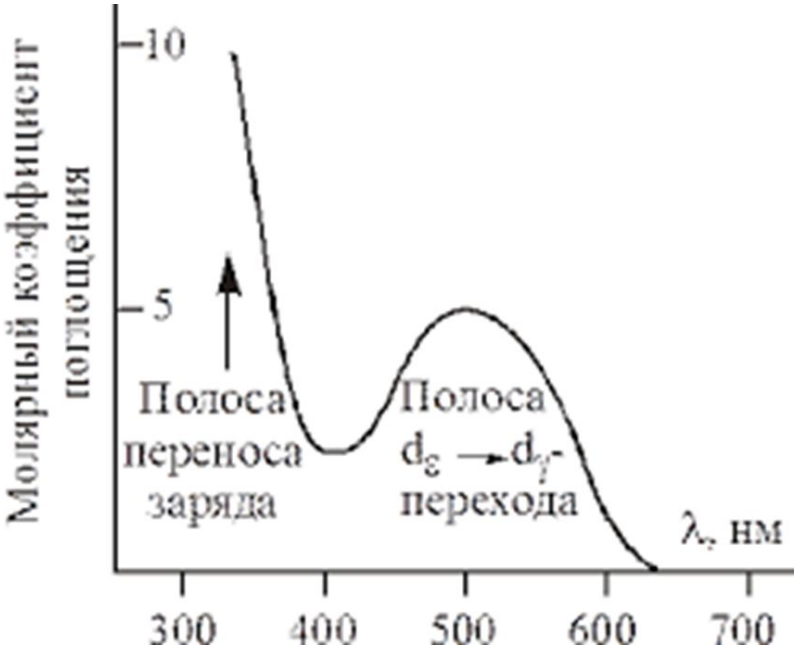


Cu^{2+}
d^9



Avito

50
100



«нормальные комплексы»

$d^1 – d^9$

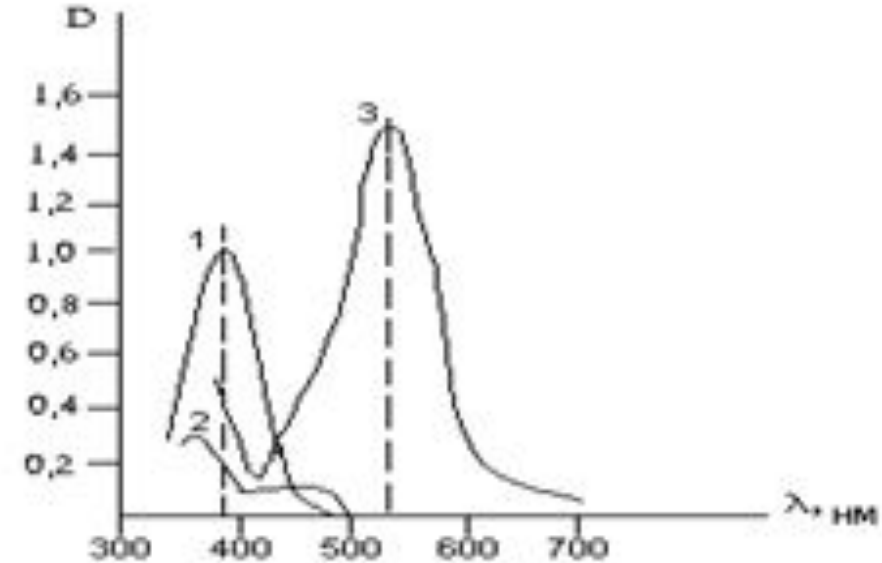
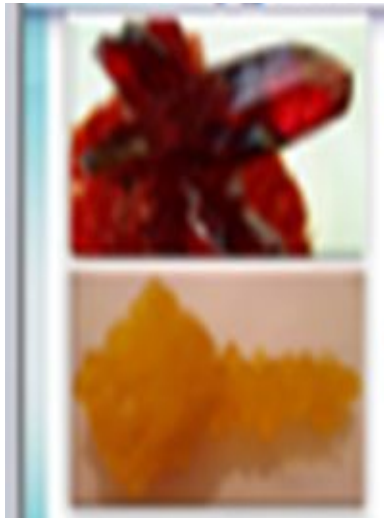


Рис.1. Спектры поглощения водных растворов хромата (1), бихромата (2) и перманганата (3) калия.

комплексы переходных металлов в высших степенях окисления

d^0



$K_3[Fe(CN)_6]$ феррицианид калия, красная кровяная соль

$K_4[Fe(CN)_6]$ ферроцианид калия, желтая кровяная соль

2. **Реакция (а) на Fe^{2+}** (ГФУ):

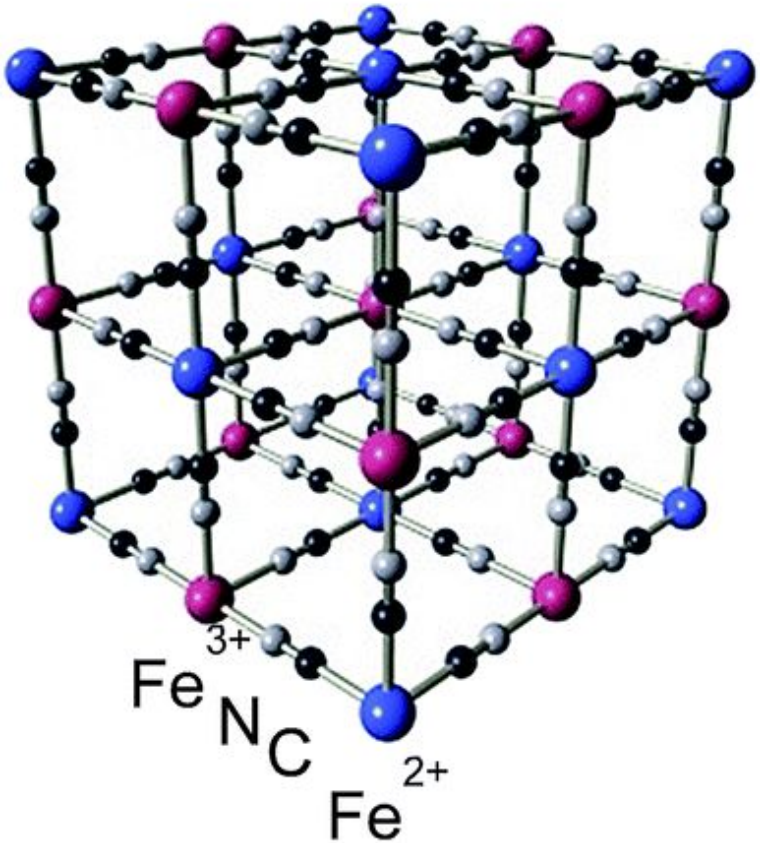
с раствором калия феррицианида образуется синий осадок, который не растворяется при добавлении кислоты хлористоводородной:

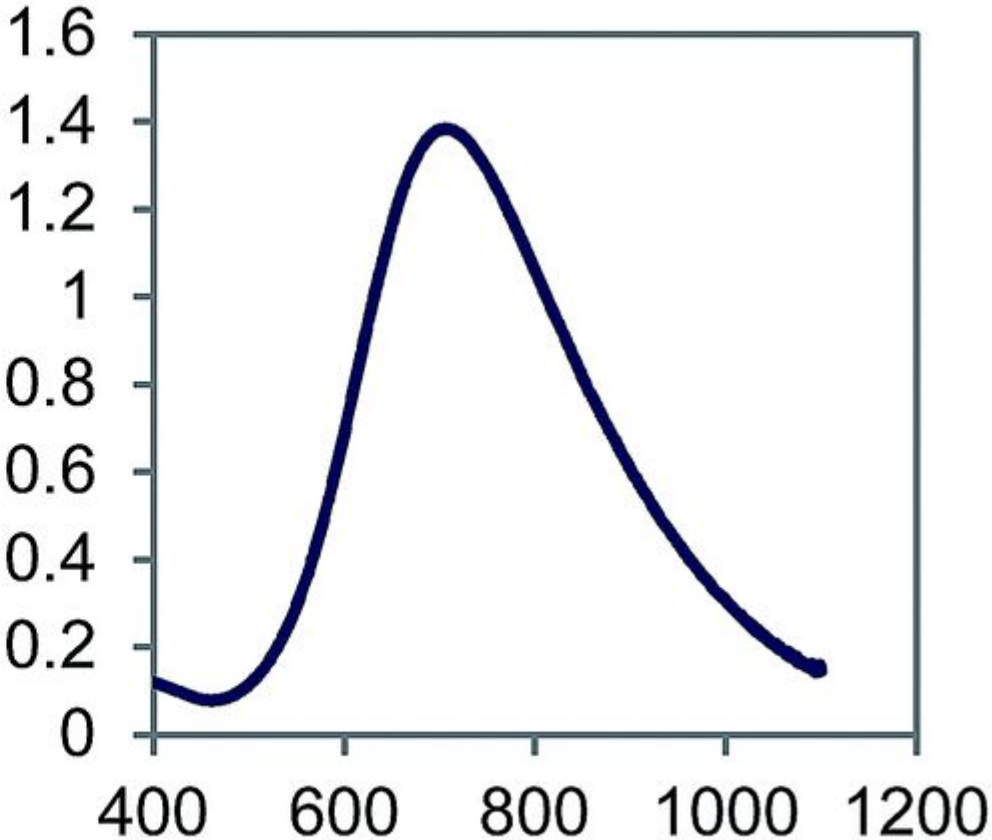
$$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow$$

$$\rightarrow FeK[Fe(CN)_6]\downarrow + K_2SO_4$$

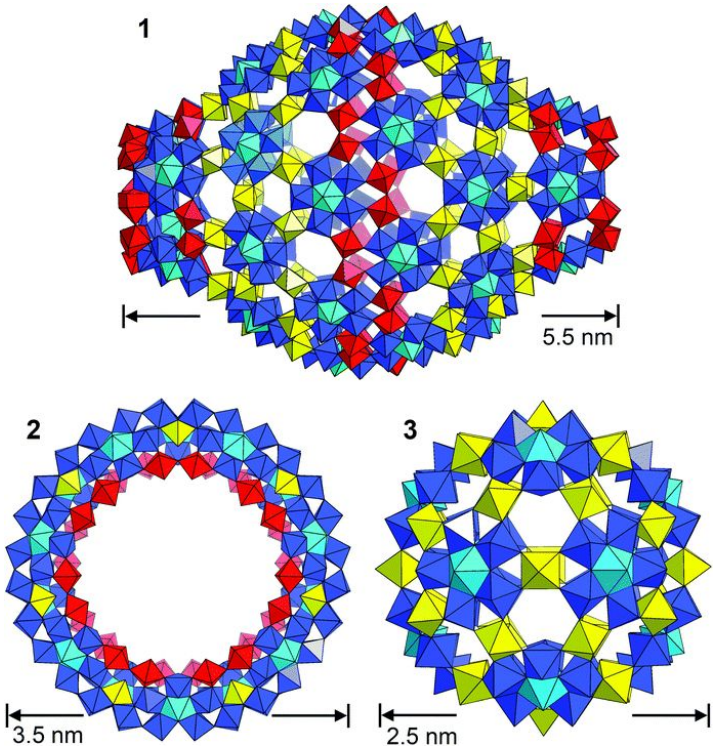
прусская синяя – растворимая берлинская лазурь

МЕЖВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ





МОЛИБДЕНОВЫЕ СИНИ – ПЕРЕНОС ЗАРЯДА МЕЖДУ
Mo+5 Mo+6



$Fe^{2+} + Fe^{3+}$

$Fe^{2+} + Ti^{4+}$

Рубин

Сапфир

БЕРИЛЛ

$Be_3Al_2Si_6O_{18}$

Fe^{2+}

Fe^{2+} - Fe^{3+}

Аквамарин

Cr^{3+}

Изумруд

Mn^{3+}

Морганит

Fe^{3+}

Гелиодор

Гешенит

Mn^{3+}

Биксбит

ИОНЫ ЛАНТАНОИДОВ

+2						Sm^{2+}	Eu^{2+}						Tm^{2+}	Yb^{2+}	
+3	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
+4		Ce^{4+}	Pr^{4+}	Nd^{4+}					Tb^{4+}	Dy^{4+}					

1

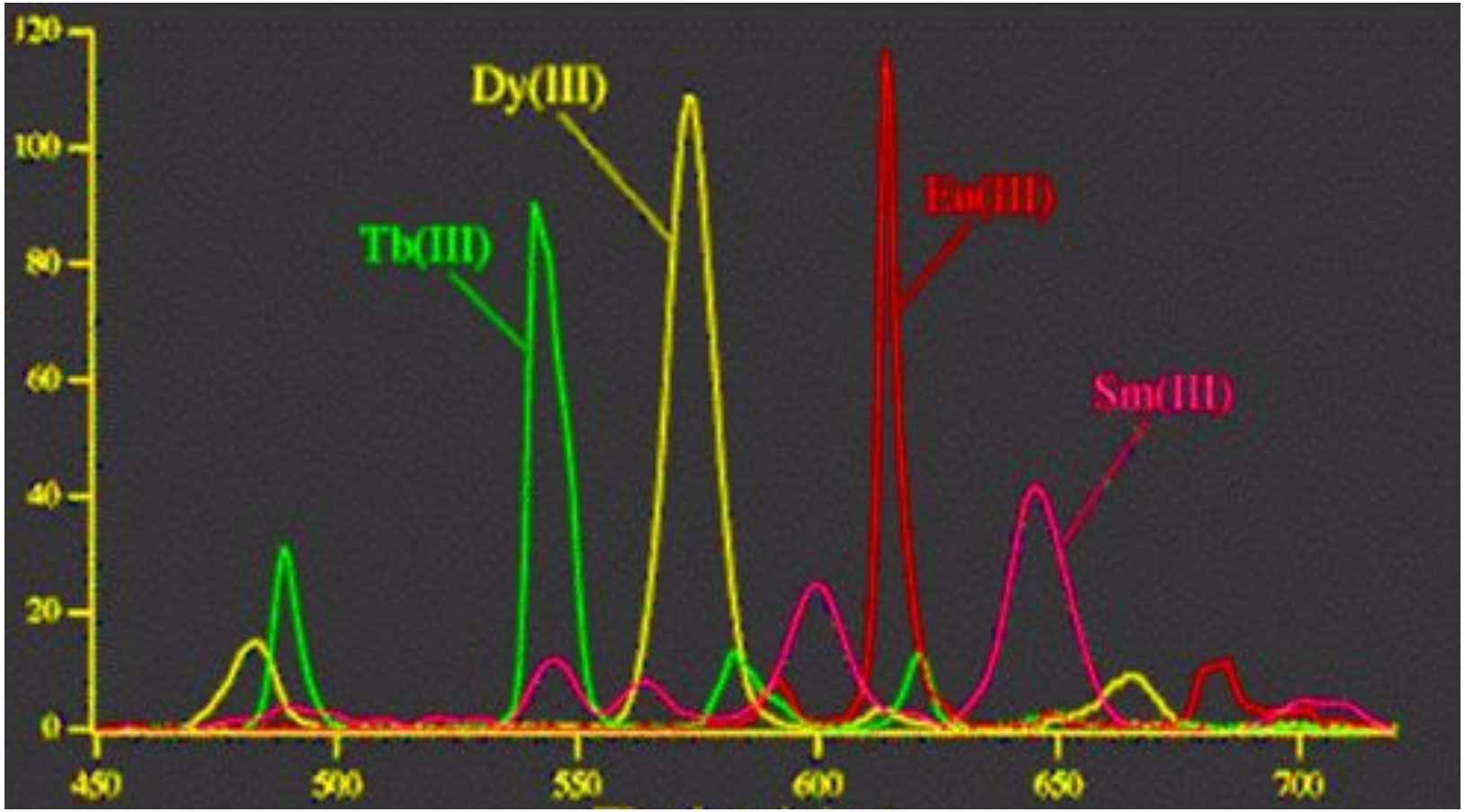
поглощение энергии органическими лигандами

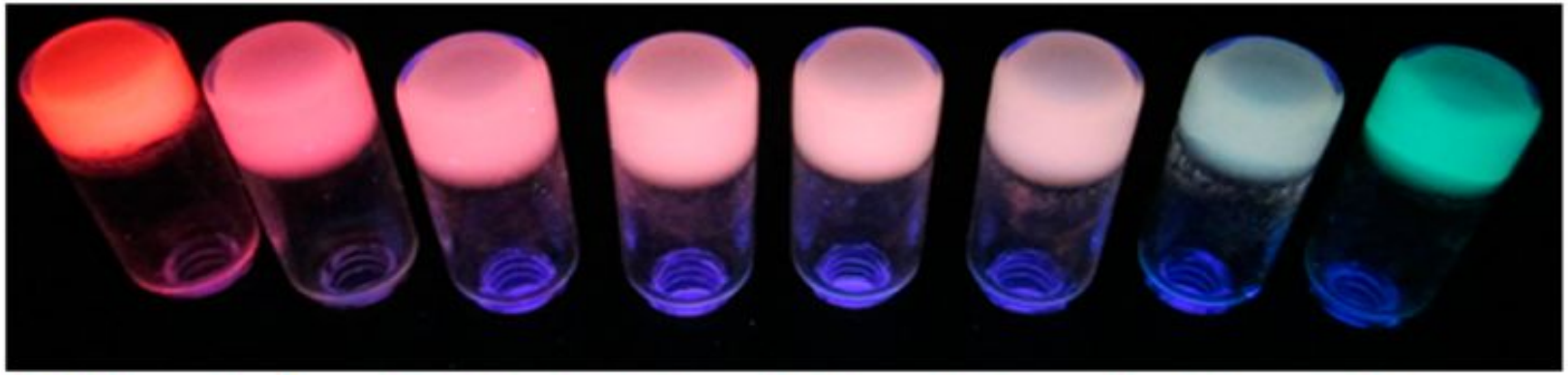
2

перенос энергии на ион лантанида

3

испускание света





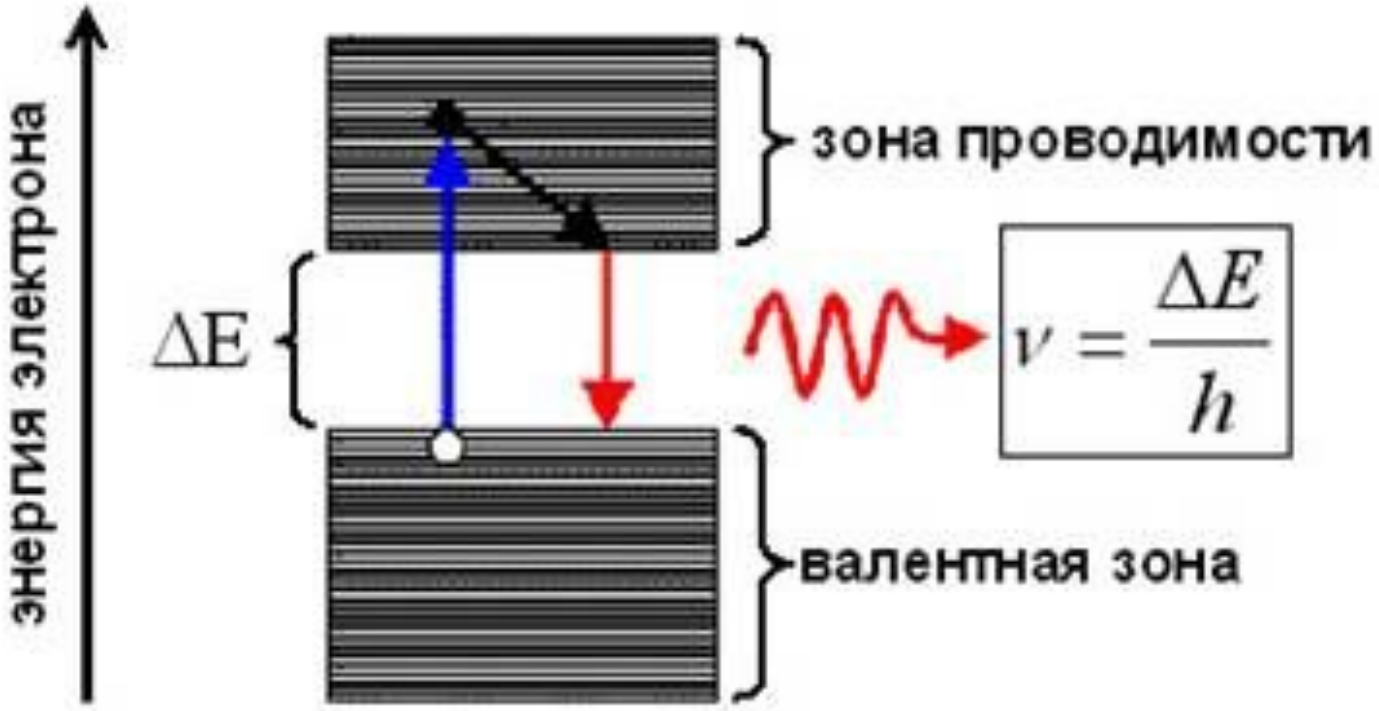
Eu^{3+} Tb^{3+}

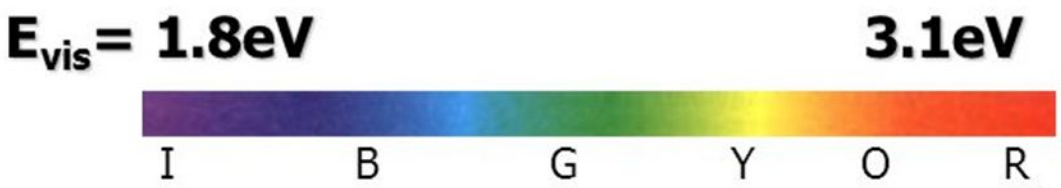
1 : 0 1 : 1 1 : 3 1 : 5 1 : 7 1 : 9 4 : 96 0 : 1

Ориентировочные (приблизительные) цвета актинидных ионов в водном растворе[24]

Степень окисления	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
+3	Ac^{3+}	Th^{3+}	Pa^{3+}	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}	Cm^{3+}	Bk^{3+}	Cf^{3+}	Es^{3+}
+4		Th^{4+}	Pa^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	Am^{4+}	Cm^{4+}	Bk^{4+}	Cf^{4+}	
+5			PaO_2^+	UO_2^+	NpO_2^+	PuO_2^+	AmO_2^+				
+6				UO_2^{2+}	NpO_2^{2+}	PuO_2^{2+}	AmO_2^{2+}				
+7					NpO_2^{3+}	PuO_2^{3+}	$[AmO_6]^{5-}$				

ОКРАСКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

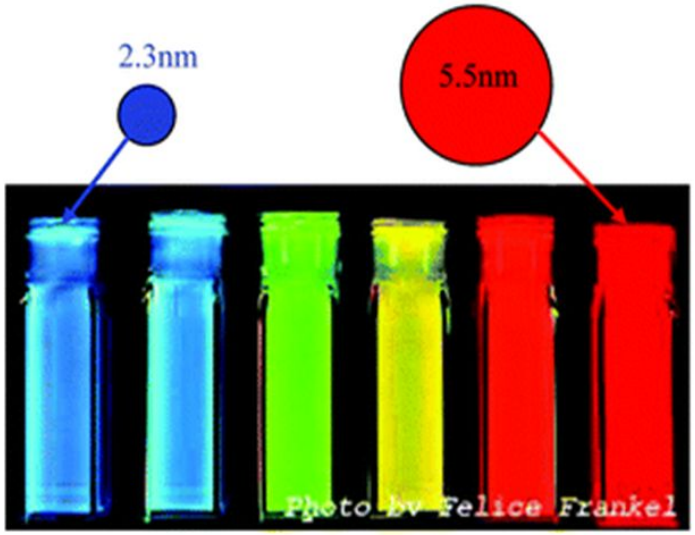


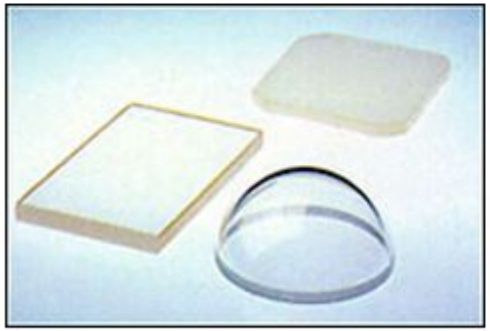


CdS (E_g=2.42 eV)

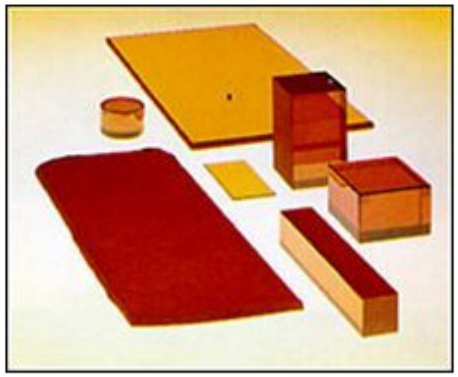
CdTe (E_g=1.50 eV)

CdSe
НАНОЧАСТИЦЫ

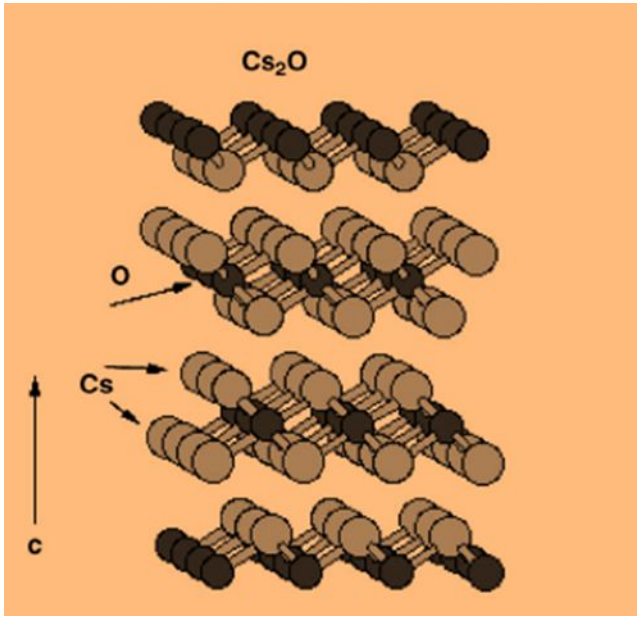




ZnS (E_g=3.6 eV)



ZnSe (E_g=2.58 eV)



Cs_2O – ОРАНЖЕВЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК!

Светодиоды

Светодиодом, или излучающим диодом, называют полупроводниковый прибор (p-n переход), излучающий кванты света при протекании через него прямого тока.

По характеристике излучения излучающие диоды делятся на две группы:

- с излучением в видимой части спектра – светодиоды;
- с излучением в инфракрасной части спектра - диоды ИК-излучения.

Светодиоды выпускаются красного, оранжевого, зеленого желтого голубого фиолетового, белого цветов свечения, а также с переменным цветом свечения. Светодиоды чаще всего используют как индикаторные устройства.

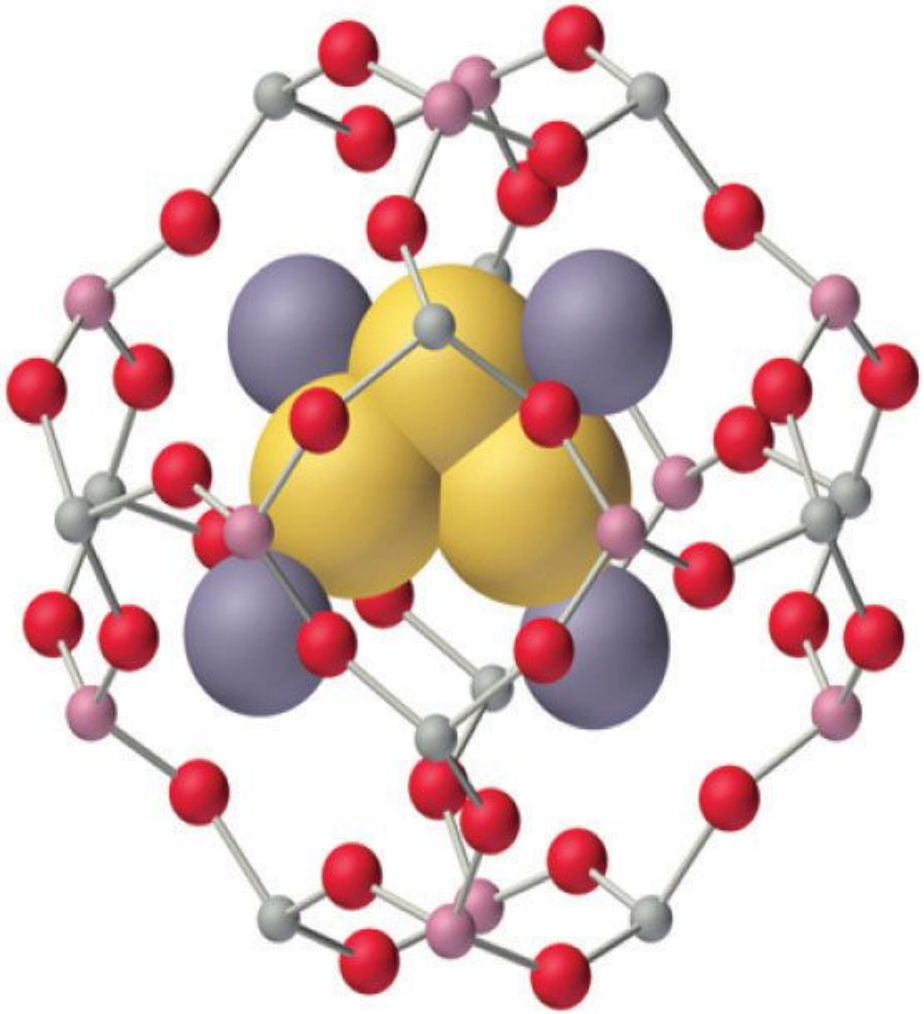
MyShared

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВЕТОДИОДЫ

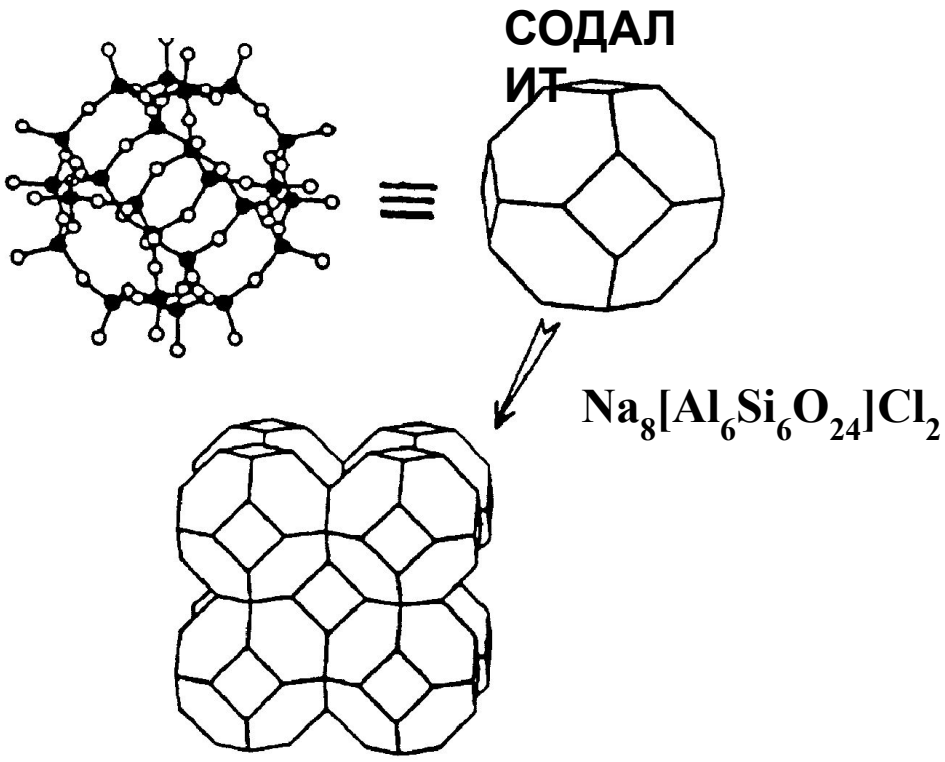
GaAs	850-940nm	Infra-Red
GaAsP	630-660nm	Red
GaAsP	605-620nm	Amber
GaAsP:N	585-595nm	Yellow
AlGaP	550-570nm	Green
SiC	430-505nm	Blue
GaInN	450nm	White

УЛЬТРАМАРИН

(a) Lapis lazuli



(b) $Na_7[AlSiO_4]_6(S_3)$



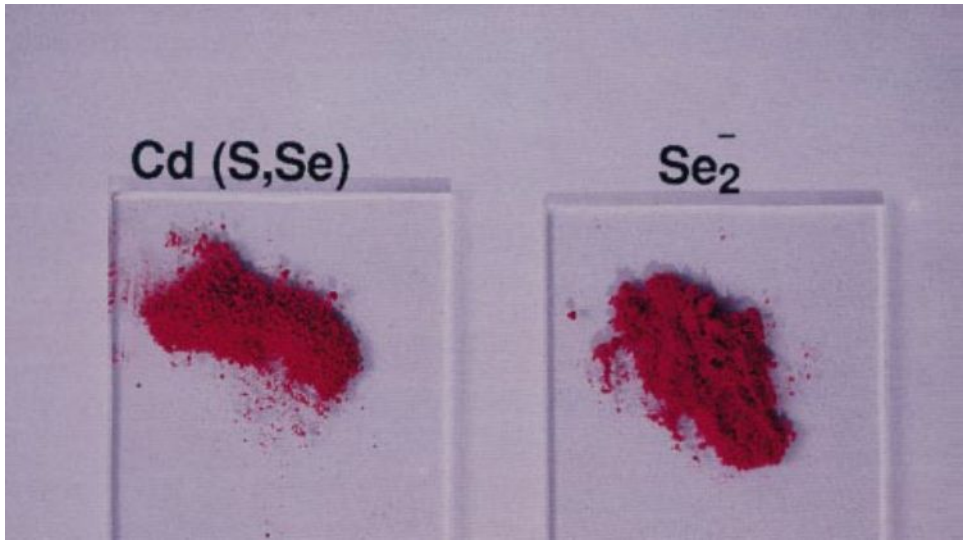
$$3Na_2CO_3 + 10S \leftrightarrow 2Na_2S_4 + Na_2S_2O_3 + 3CO_2 \quad (1)$$

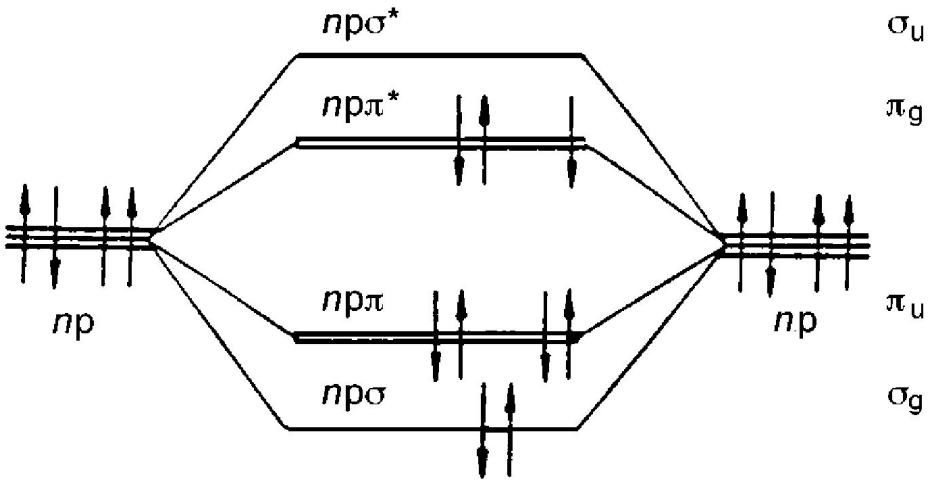
$$S_8 + 3O^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_2^{2-} + S_4^{-} \quad (2)$$

$$3S_4^{2-} \leftrightarrow 2S_3^{2-} + S_6^{2-} \quad (3)$$

$$S_6^{2-} \leftrightarrow S_3^{-} \quad (4)$$

Селеновый ультрамарин – кирпично-красный, содержит анион-радикал Se_2^- в клетке





$CdS_{0.5}Se_{0.5}$ $Na_{6.5}[Al_6Si_6O_{24}]Se_2$

Теллуровый ультрамарин

Te_2 – зеленый

Te_2^- - синий

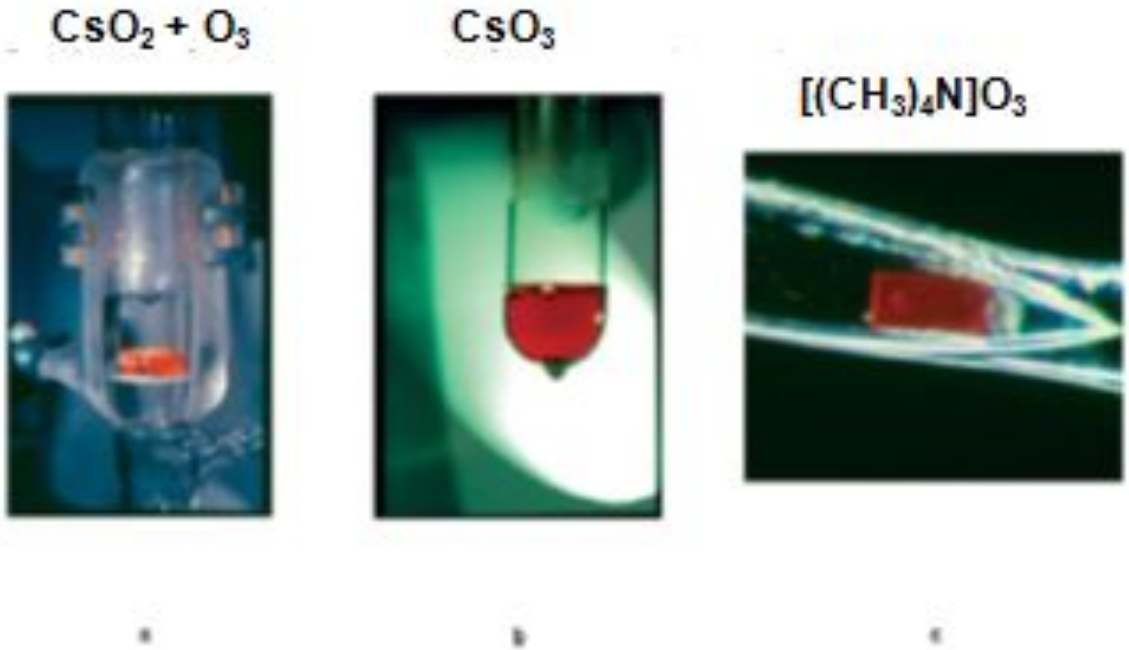
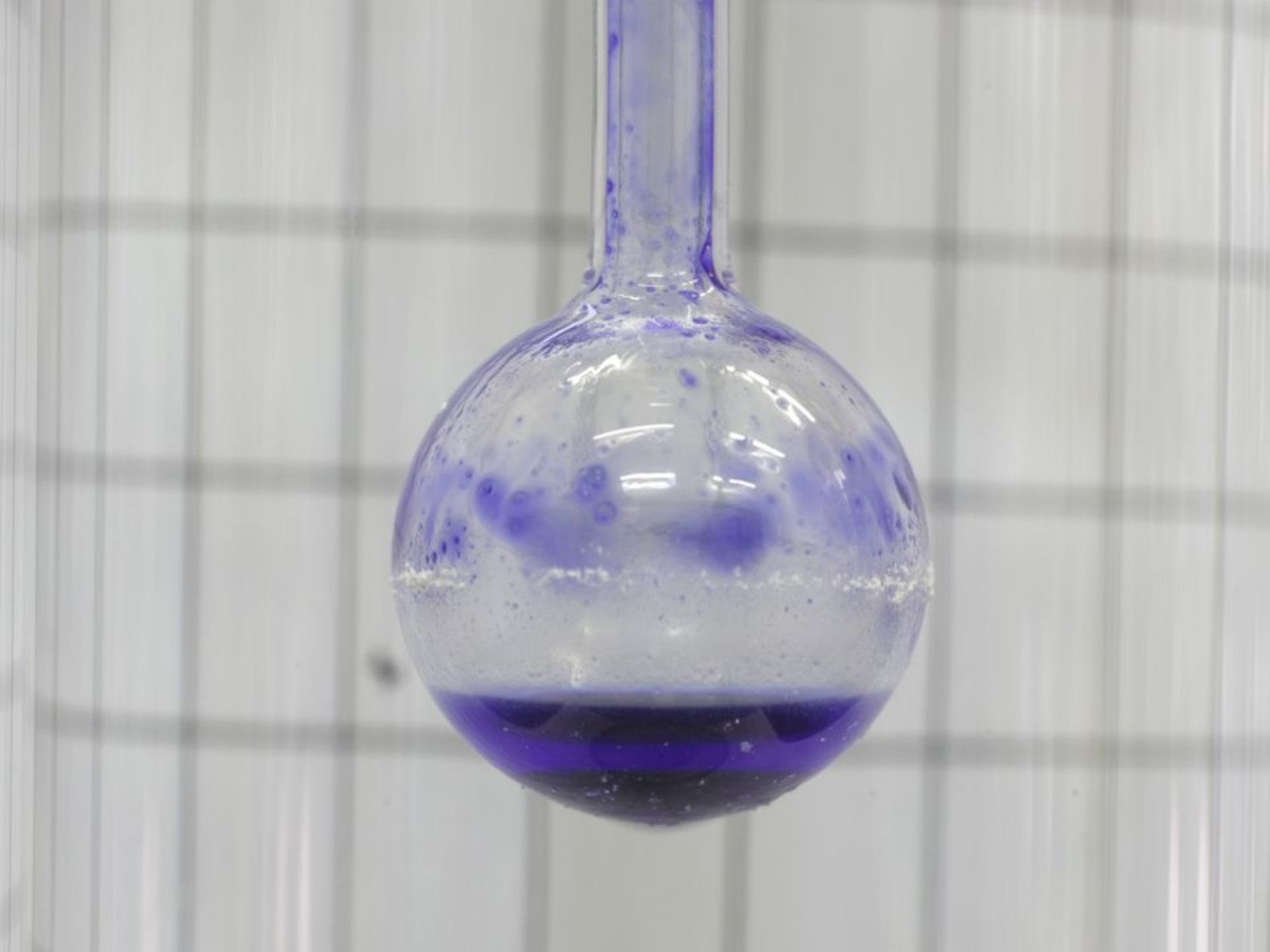
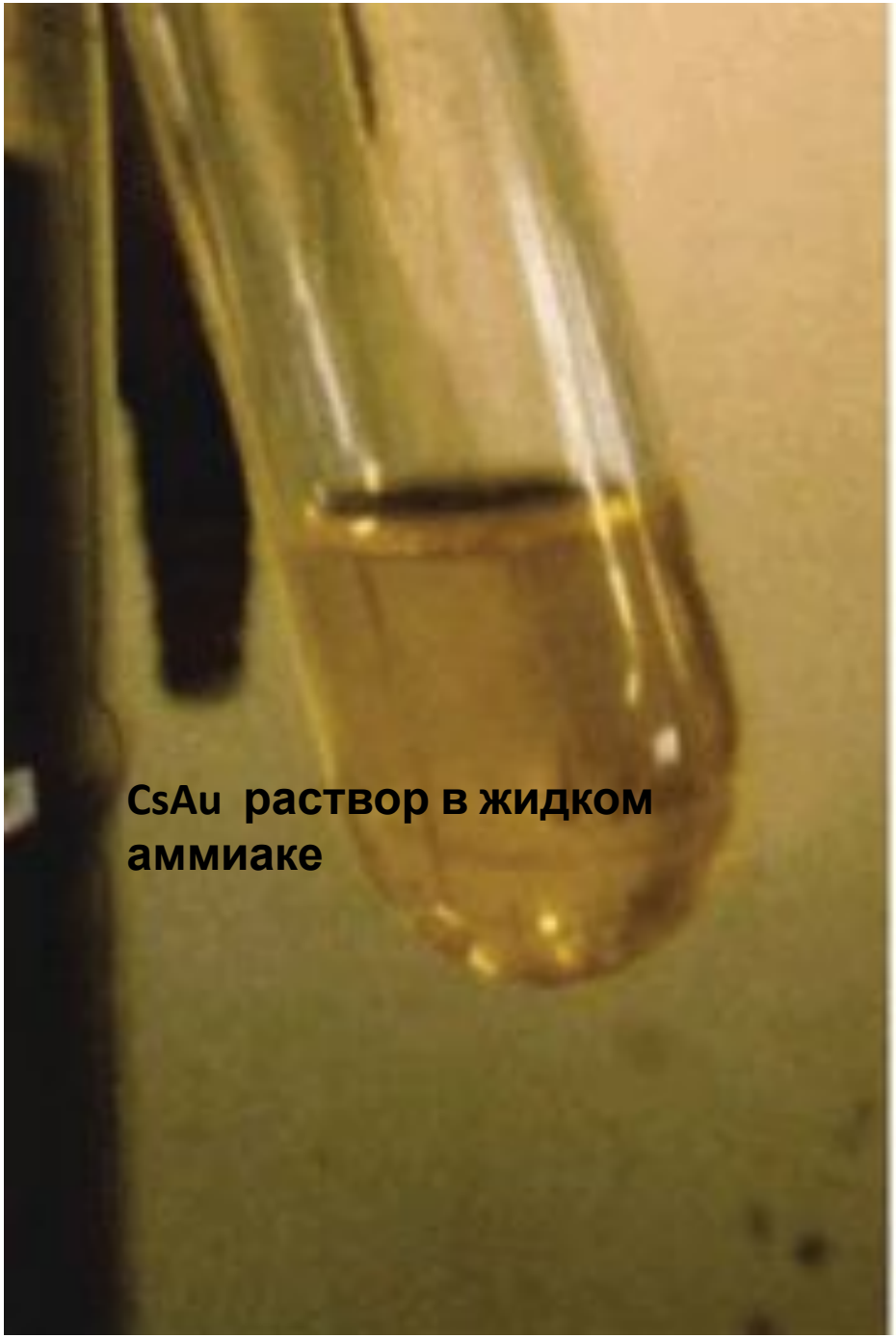


Figure 2 a) Intermediate state of the ozonization of CsO_2 (red: ozonide, yellow: superoxide), b) solution of CsO_3 in liquid NH_3, c) single crystal of $[NMe_4]O_3$.



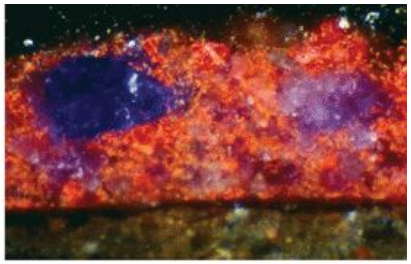

CsAu раствор в жидком аммиаке

Кристаллы
Cs_2Pt

Египетская синь

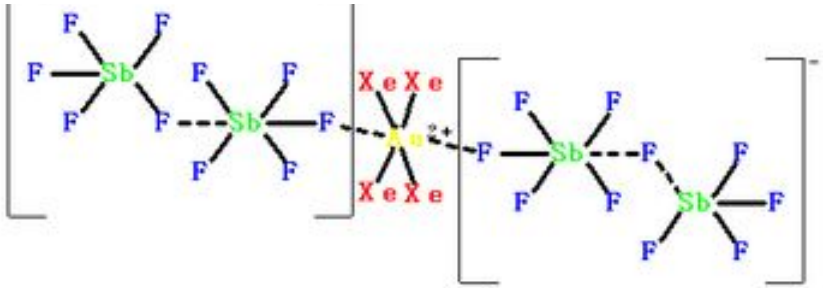
Китайская синь

Китайский пурпур

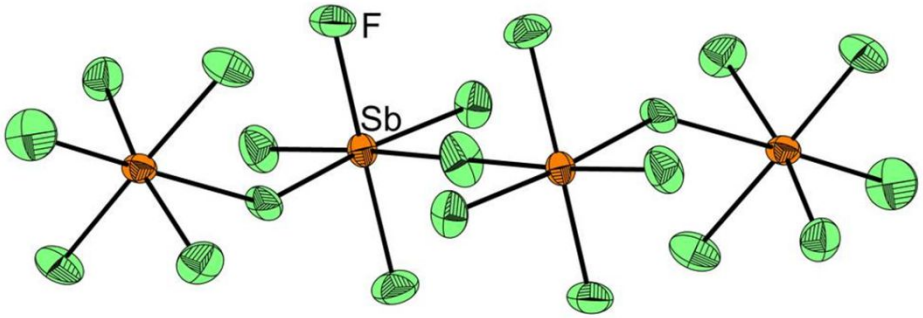


$$AuF_3 + 6Xe + 3H^+ \rightarrow AuXe_4^{2+} + Xe_2^+ + 3HF$$

В $HSbF_6$



красный

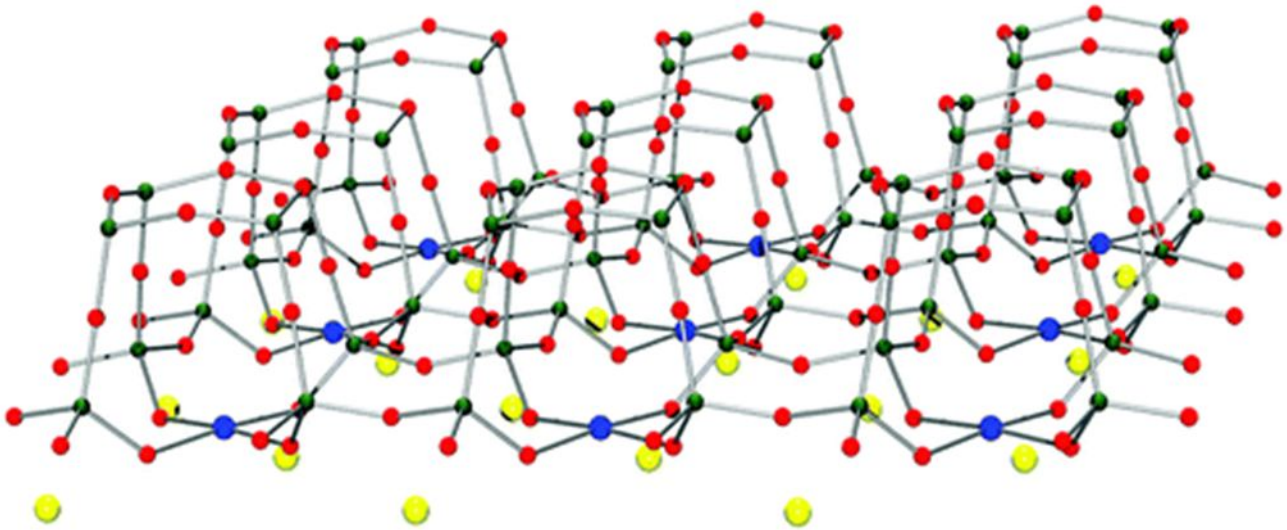


$[Xe_2][Sb_4F_{21}]$

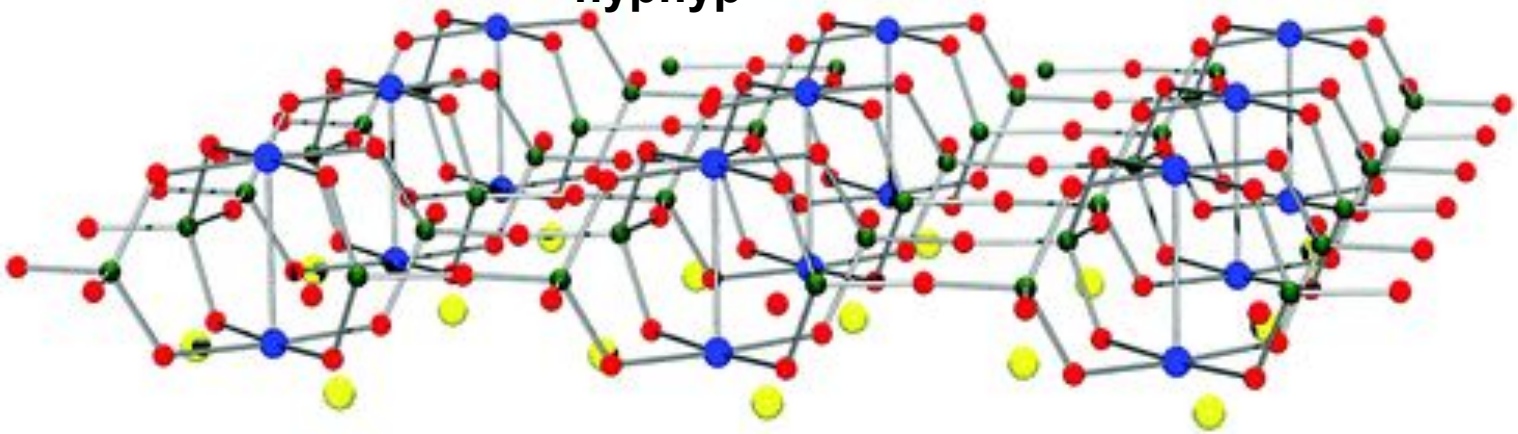
зеленый

$$\underset{\text{Malachite}}{Cu_2(CO_3)(OH)_2} + 8\,\underset{\text{Sand}}{SiO_2} + 2\,\underset{\text{Witherite}}{BaCO_3} \xrightarrow[900-1000^\circ C]{\text{Lead additive}} 2\,\underset{\text{Chinese Blue}}{BaCuSi_4O_{10}} + 3\,CO_2 + H_2O$$

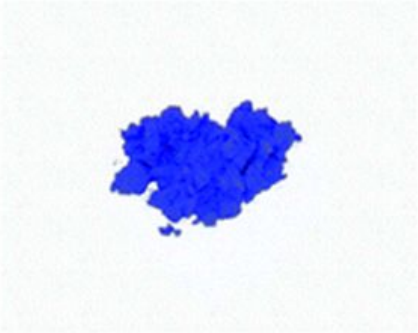
$$BaSO_4 + PbO \underset{-SO_2,\ -1/2\ O_2}{\overset{\text{Approx. } 1000\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 + BaO \rightarrow \text{Chinese Blue, Chinese Purple}$$



Ханьский пурпур



$$3BaCuSi_2O_6 \xrightarrow{\text{rapid} > 1050\ ^\circ C} BaCuSi_4O_{10} + 2BaSiO_3 + Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$$



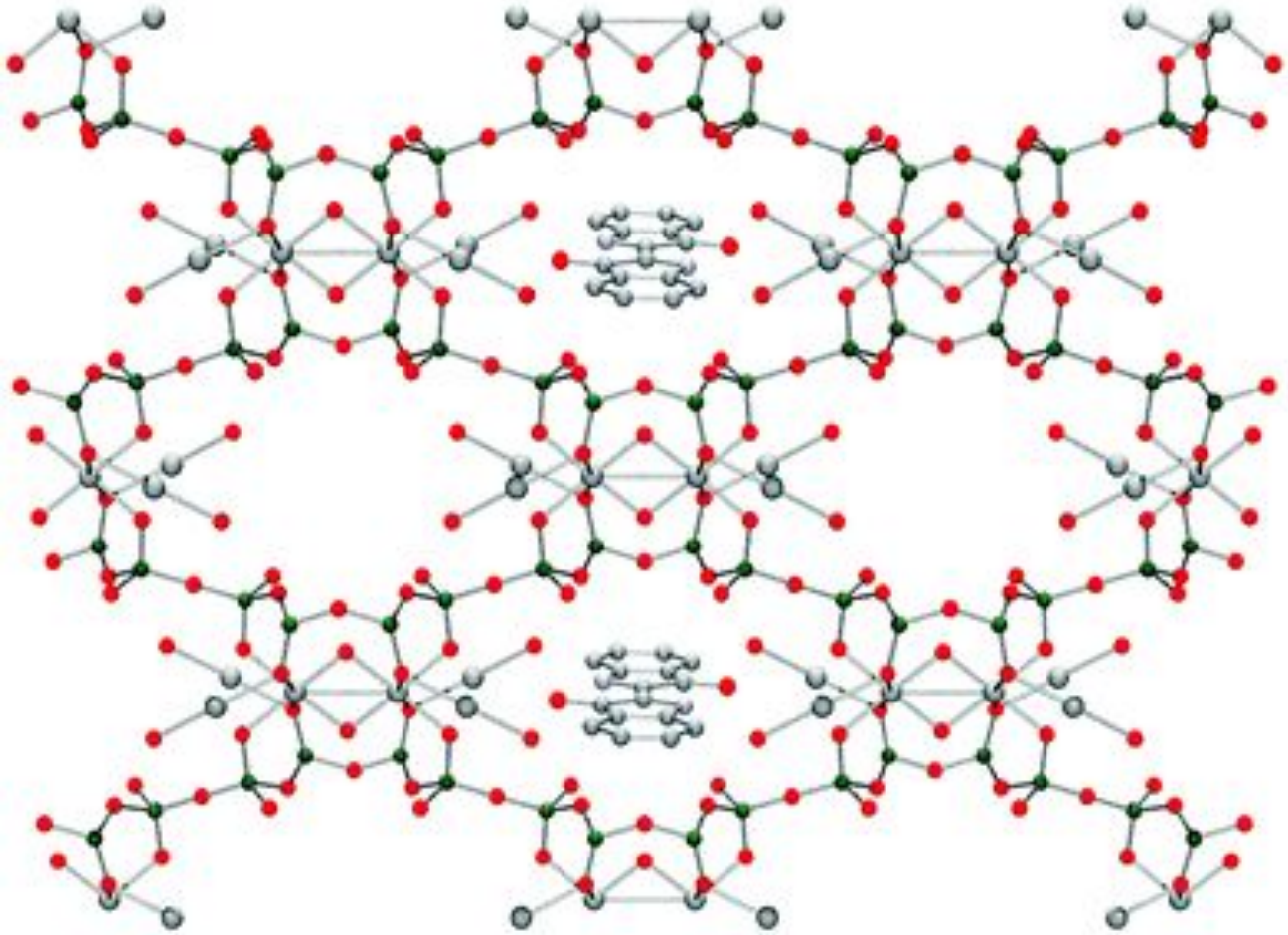
(a) HP

+

(g) Cu_2O

=

Синий краситель индейцев-майя

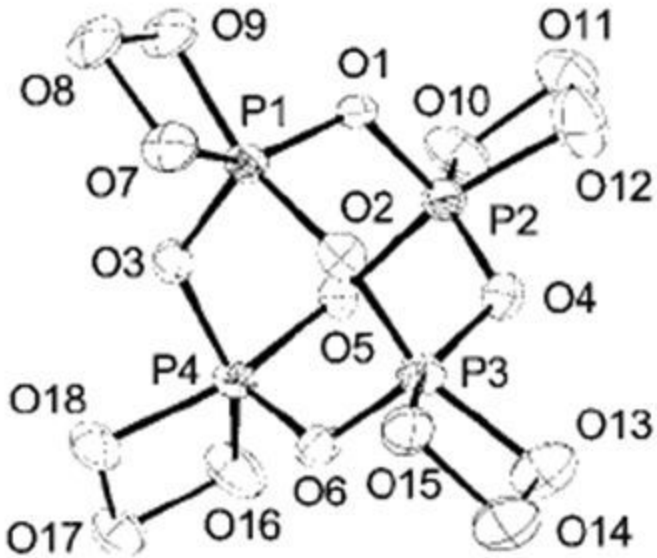


Молекулы индиго, сорбированные в пустотах волокнистой глины - *палигорскита*

$$(Mg,Al)_4Si_8(O,OH,H_2O)_{24}$$

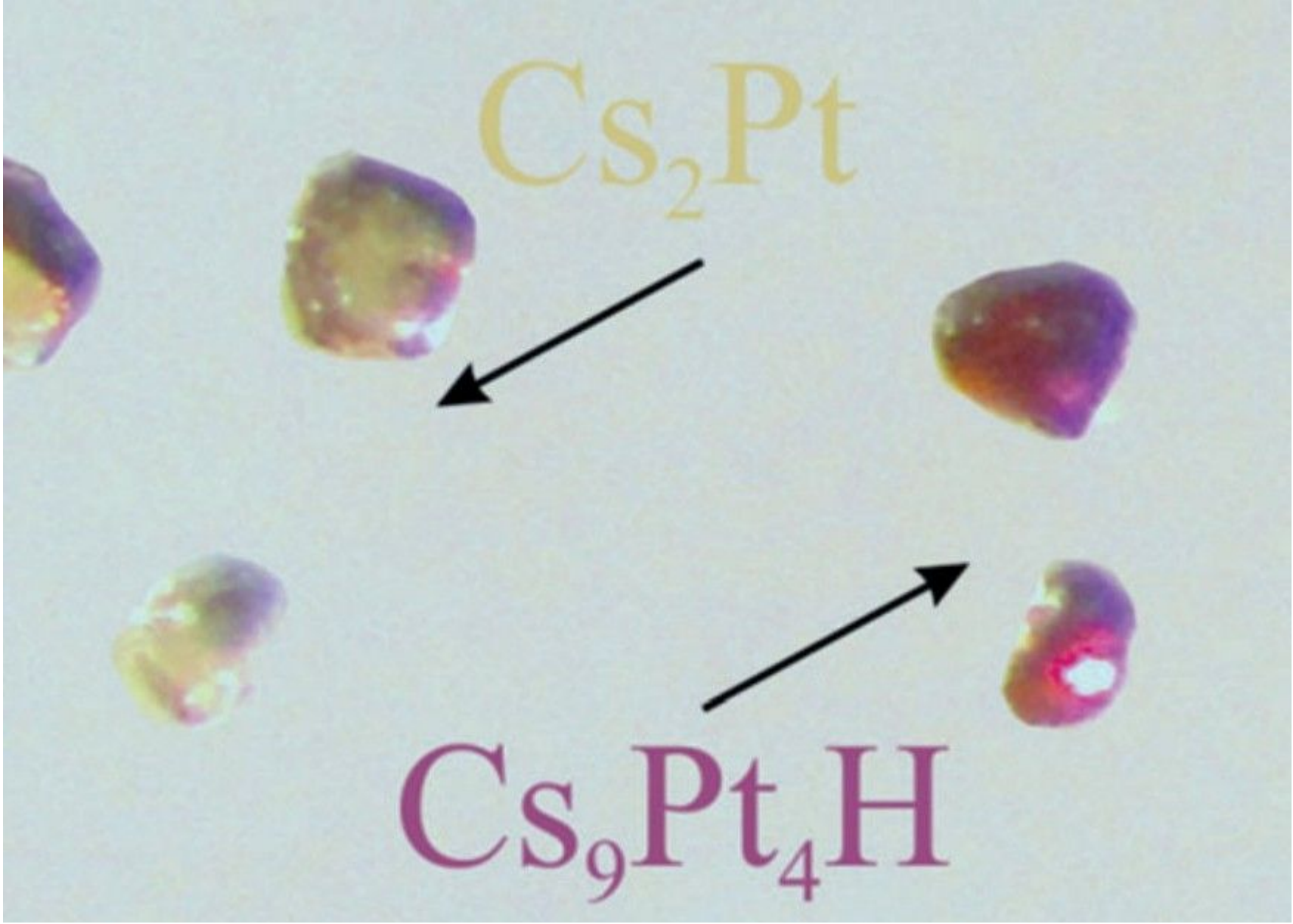
M. Meisel et al.
Angew. Chem. 2003, 115, 2588

$$P_4O_6 + O_3 \xrightarrow[-78\ °C]{[1+3]\text{-Cycloadd.}} P_4O_{18}$$



Бесцветный!

O_3^{2-}


Cs_2Pt
Cs_9Pt_4H