

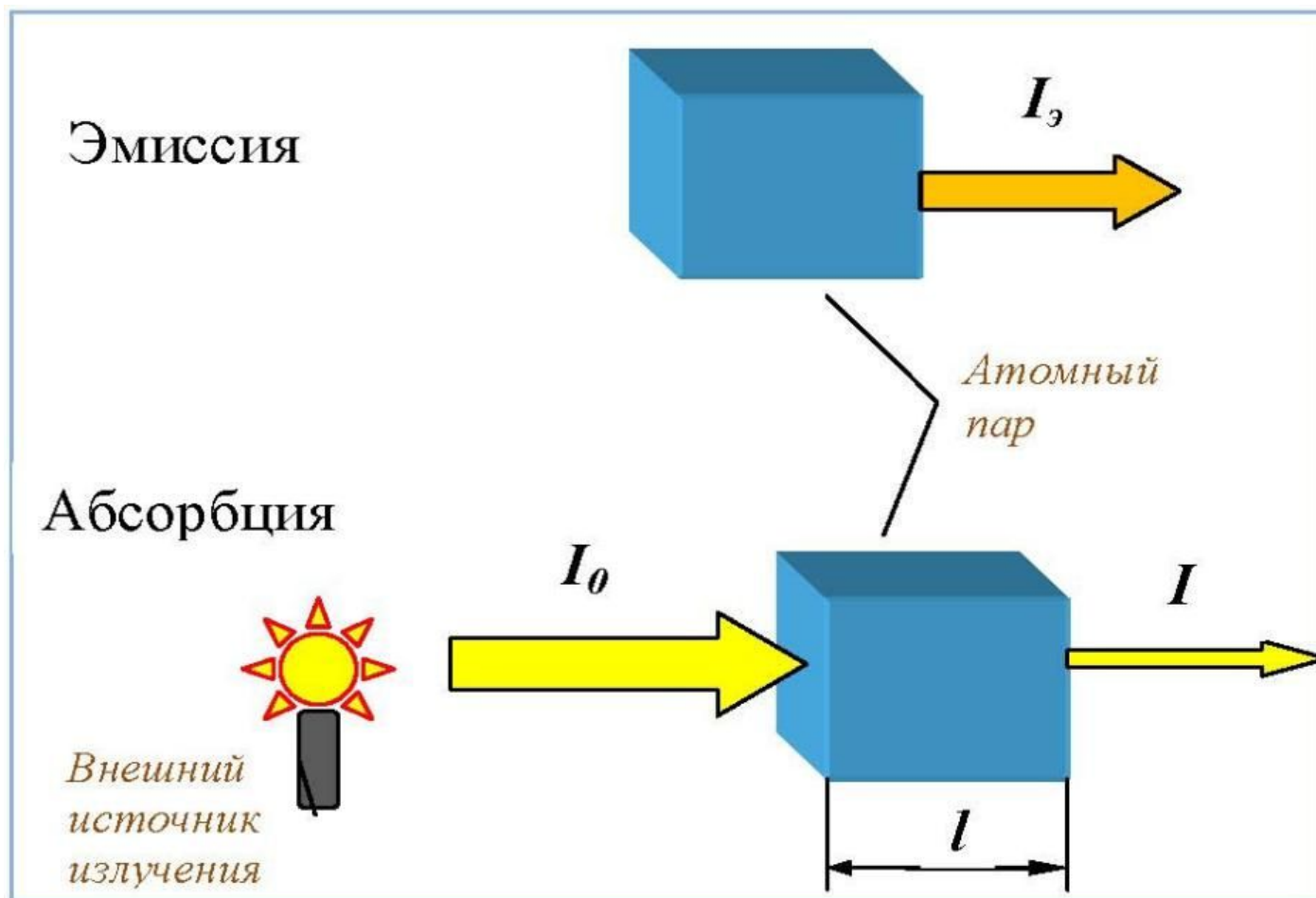
Атомные спектры

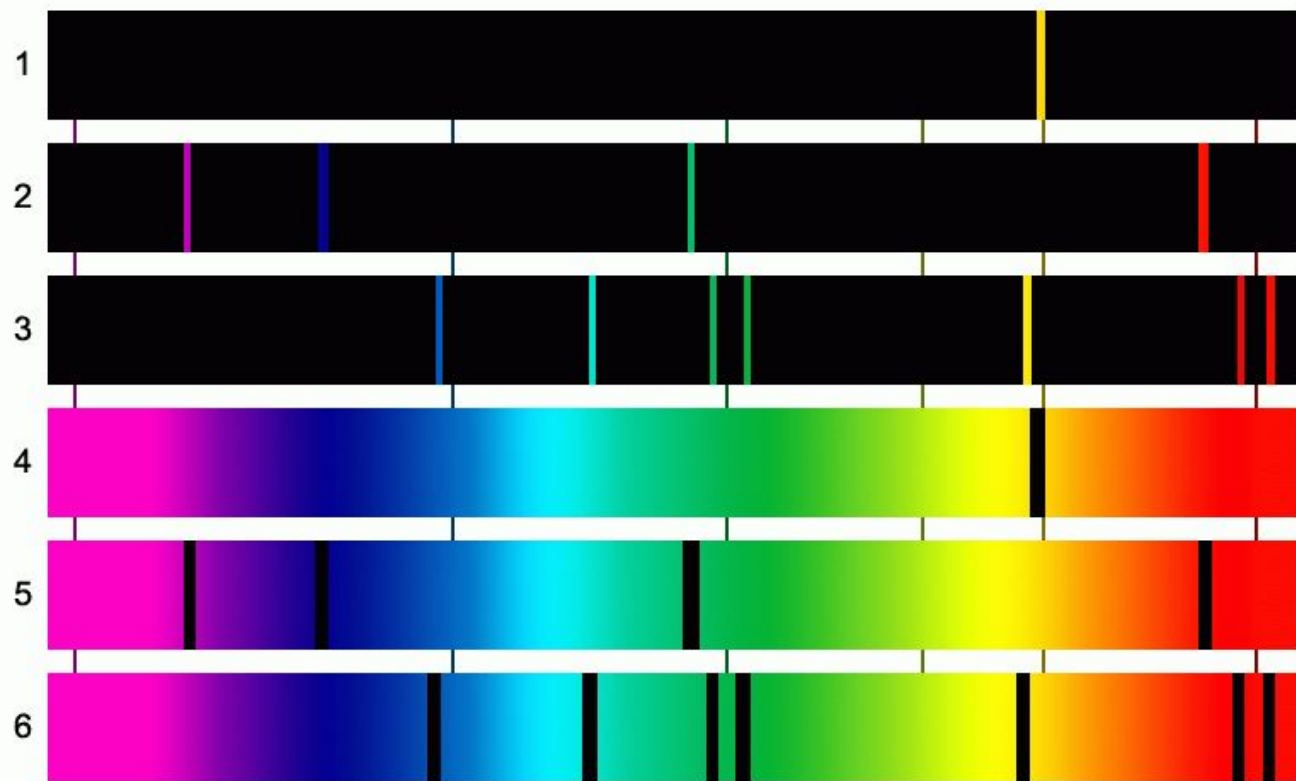
Спектр – это понятие введено И.Ньютоном в XVII в. Обозначает *совокупность* всех значений какой либо физической величины.

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*



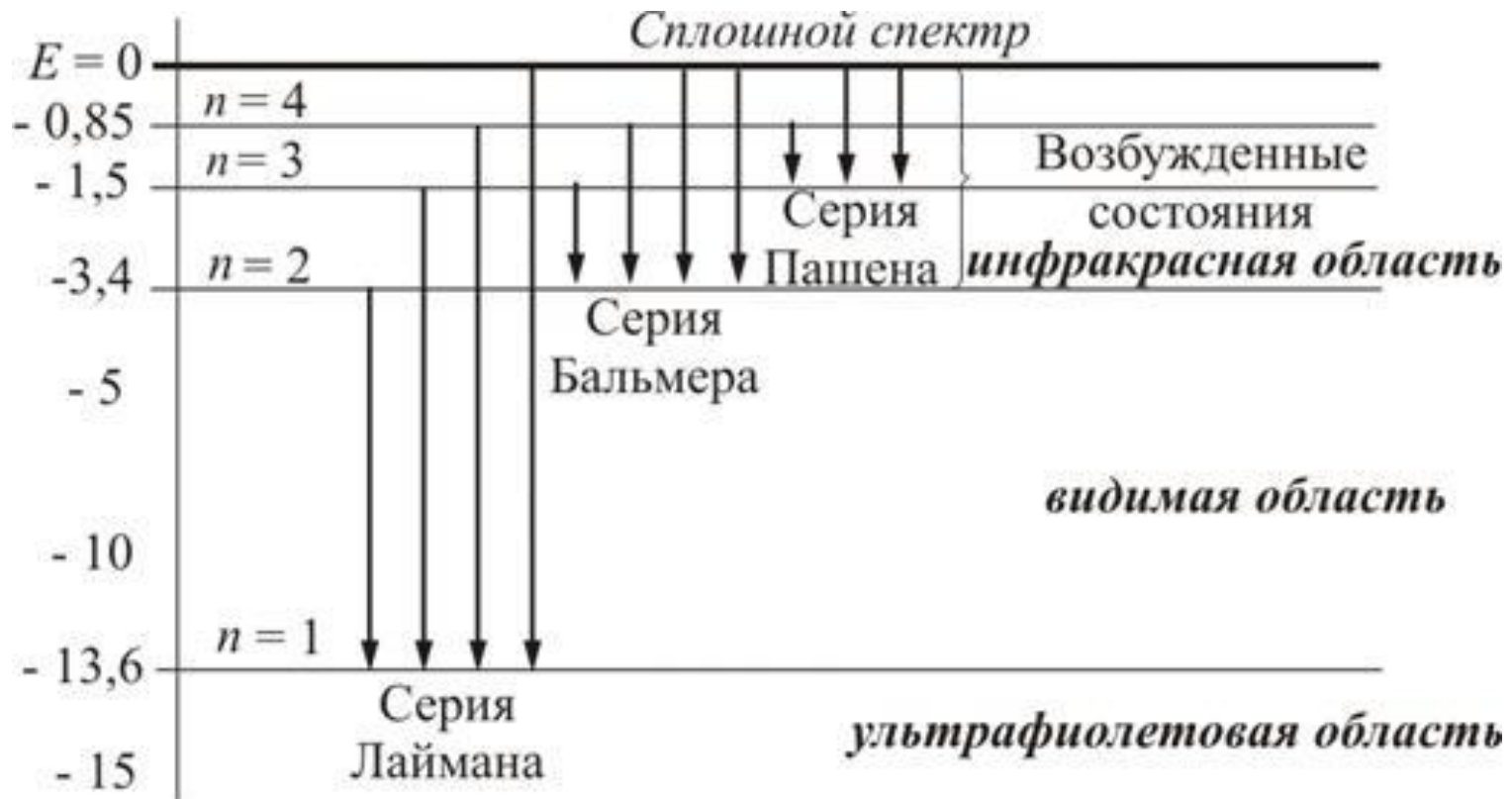


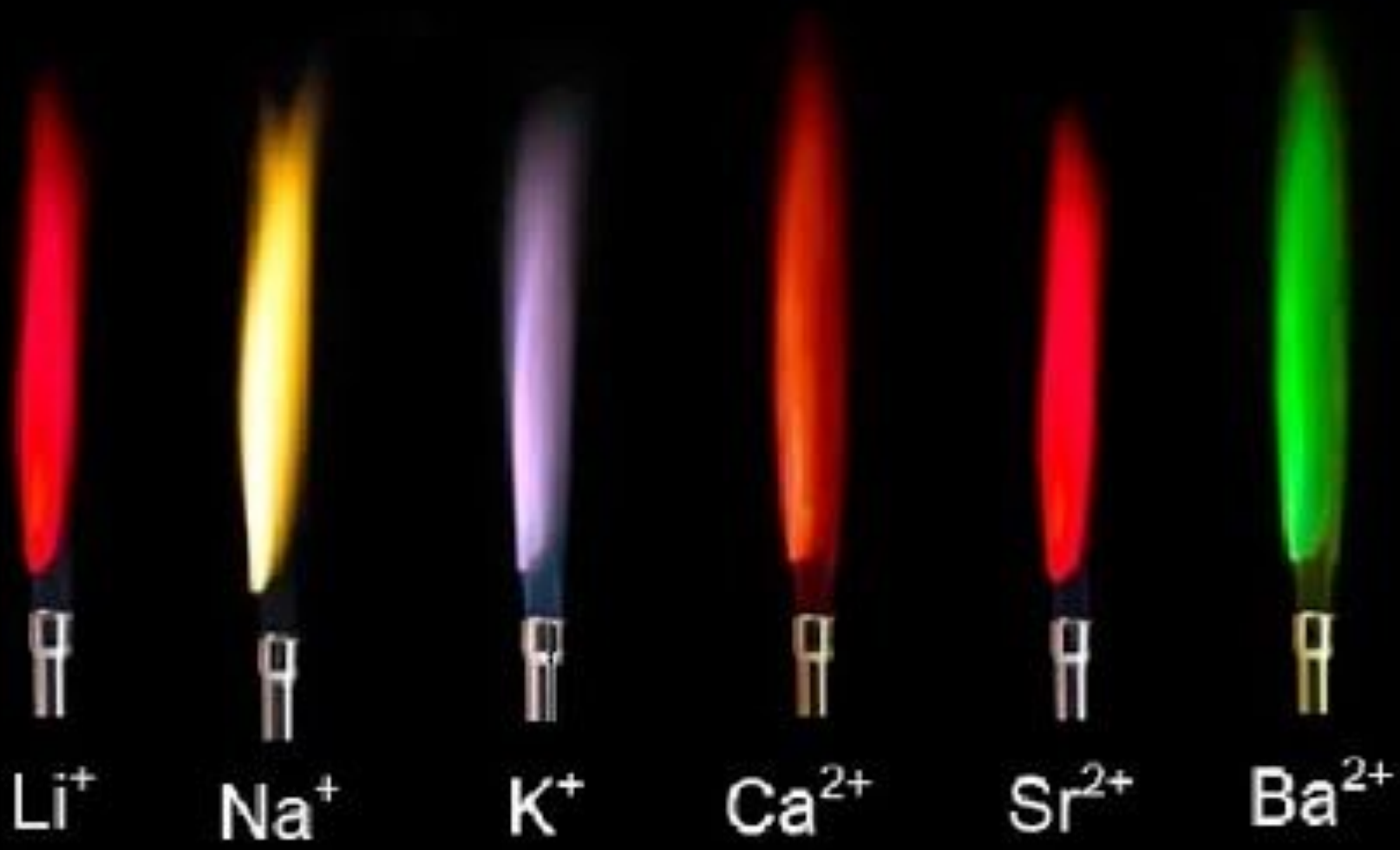
Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.

Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.



СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА





Li⁺

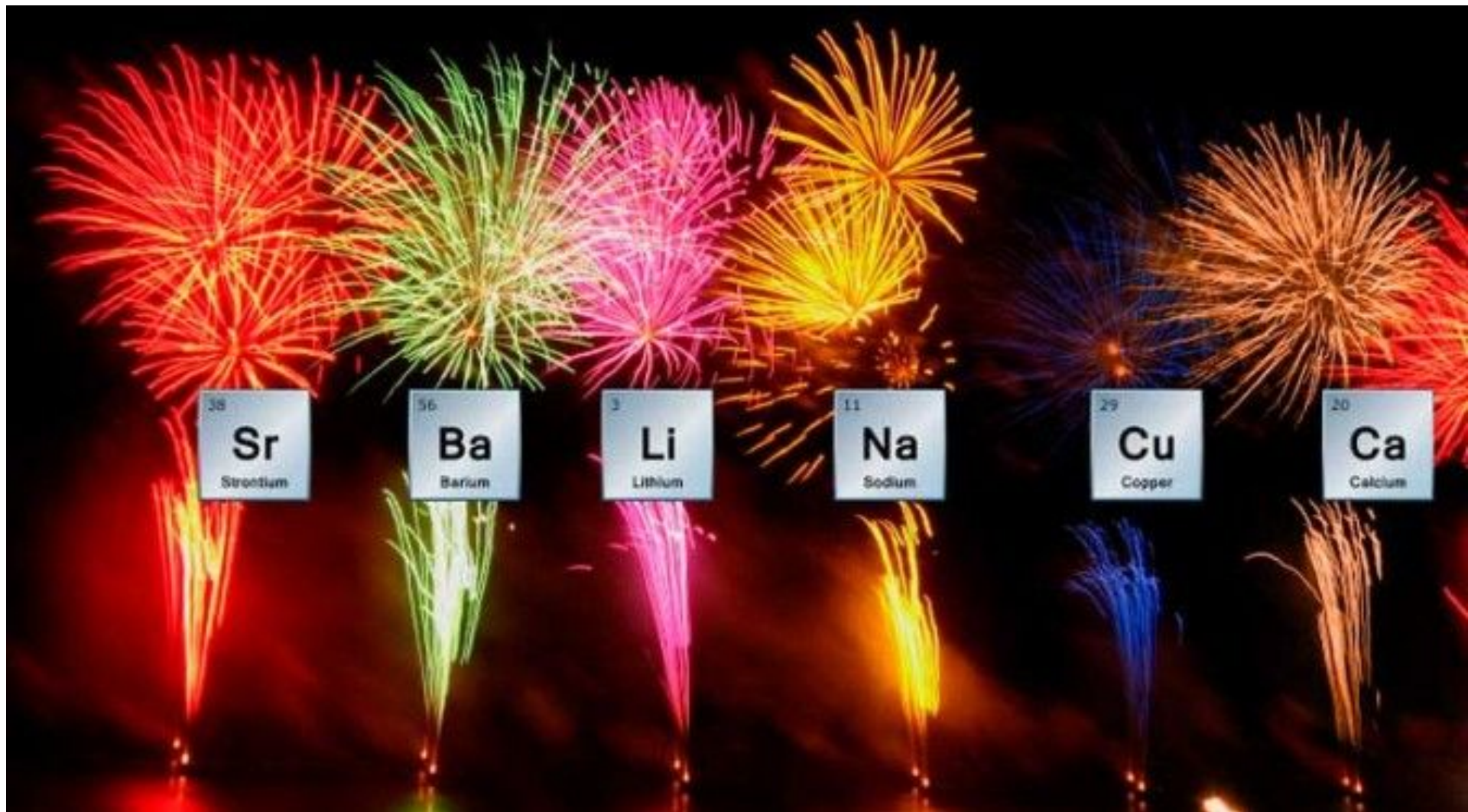
Na⁺

K⁺

Ca²⁺

Sr²⁺

Ba²⁺



38
Sr
Strontium

56
Ba
Barium

3
Li
Lithium

11
Na
Sodium

29
Cu
Copper

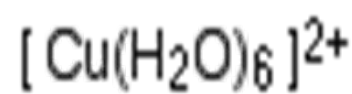
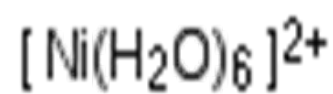
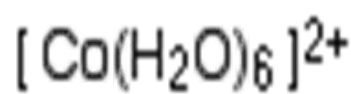
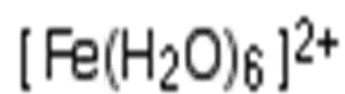
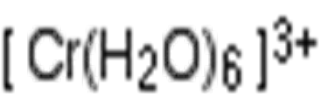
20
Ca
Calcium

Цветность комплексных соединений

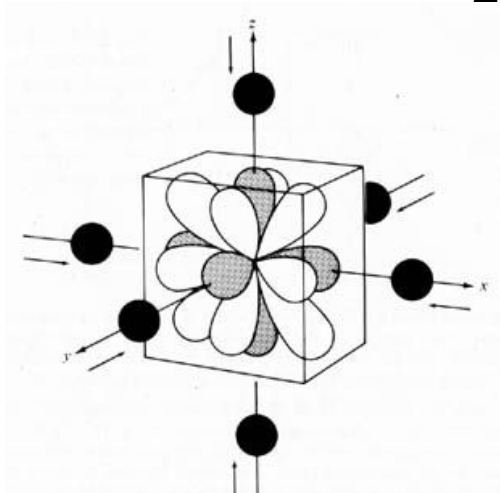
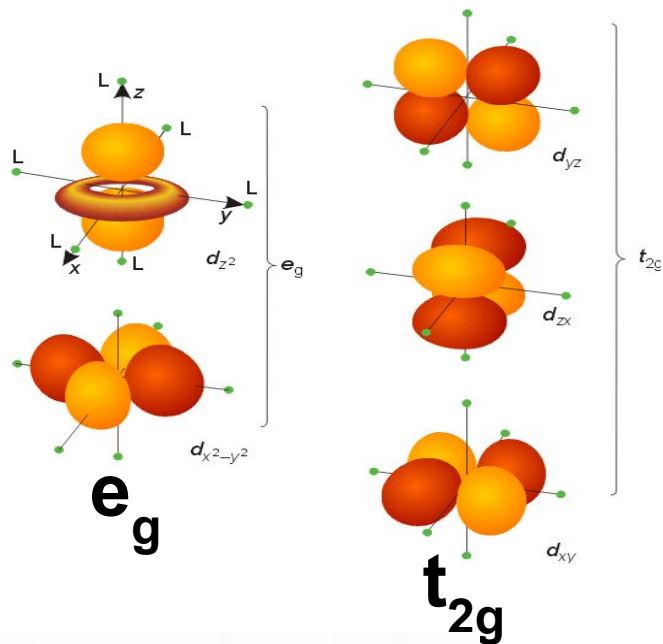
- При облучении образца в-ва светом видимой части спектра может наблюдаться:
- отсутствие поглощения света (образец бесцветен)
- полное поглощение света (образец черный)
- поглощение света определенной длины волны (образец имеет цвет, дополнительный к поглощенному).



Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света



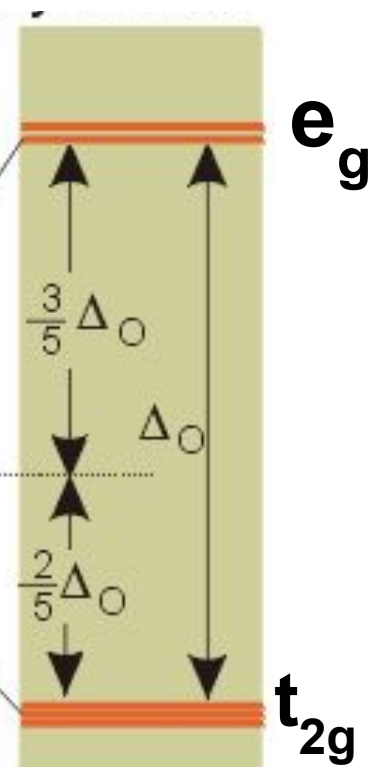
Октаэдрические комплексы



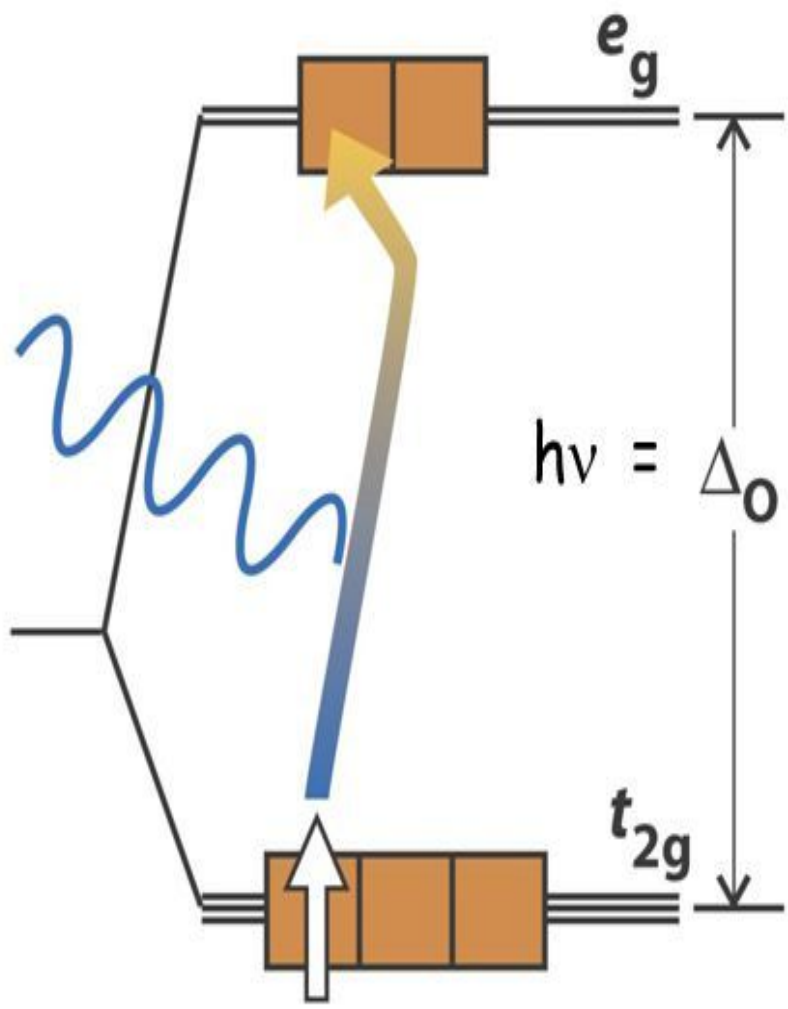
Сферическое окружение



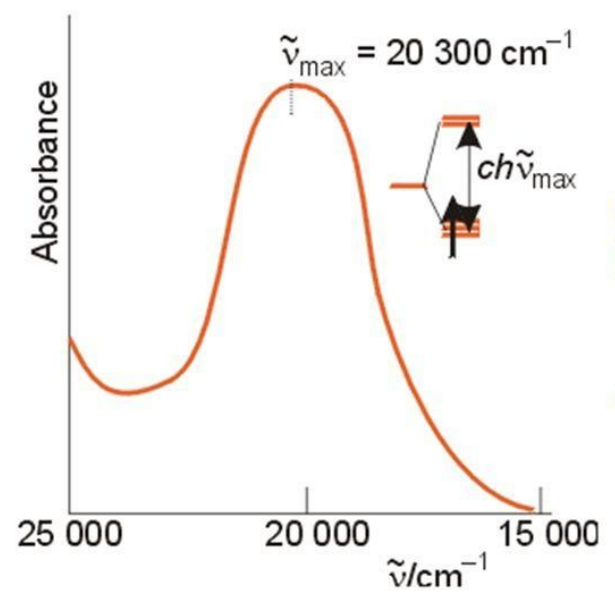
Октаэдрическое окружение



Δ_o – параметр расщепления полем лиганда



Электронные спектры поглощения (окраска)

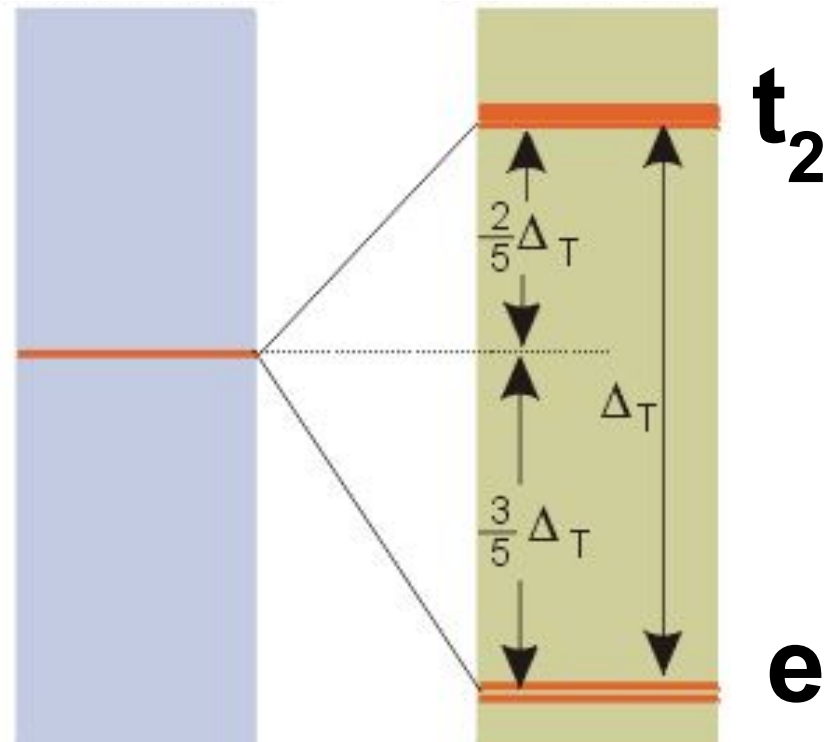
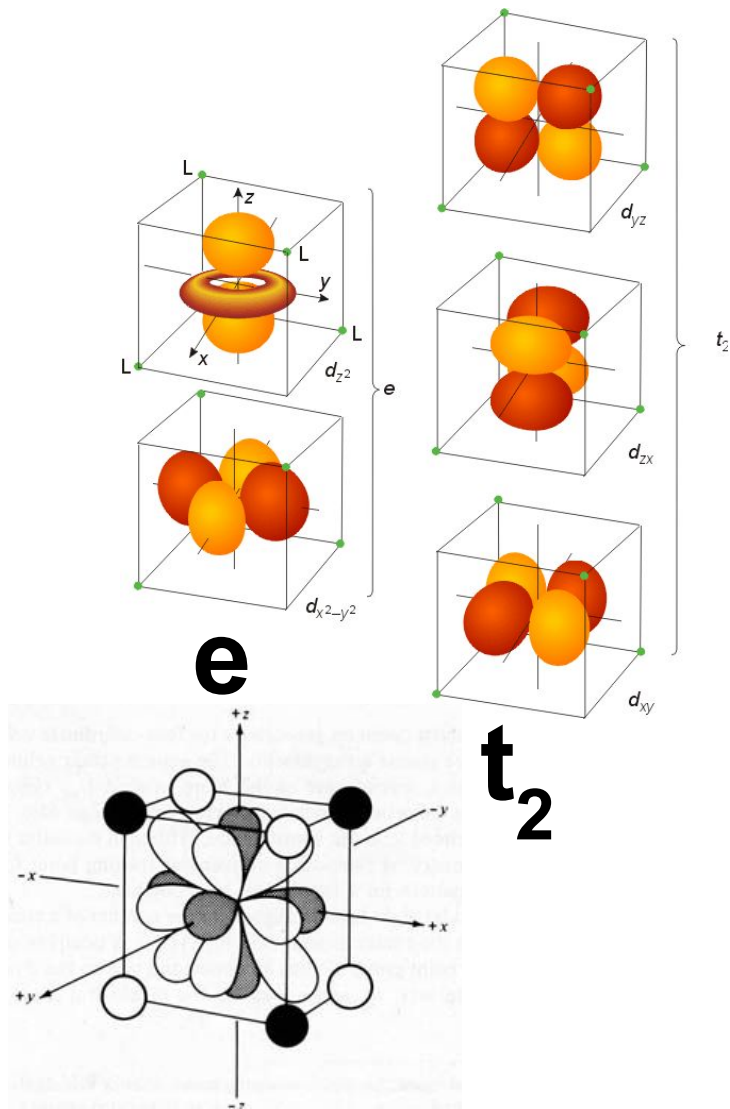


**d¹ комплекс
[Ti(H₂O)₆]³⁺**

$e_g \leftarrow t_{2g}$



Тетраэдрические комплексы



$$\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_o$$

Аквакомплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ розового цвета.

Эта же окраска характерна для кристаллогидратов $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, но безводная соль CoCl_2 – синего цвета.

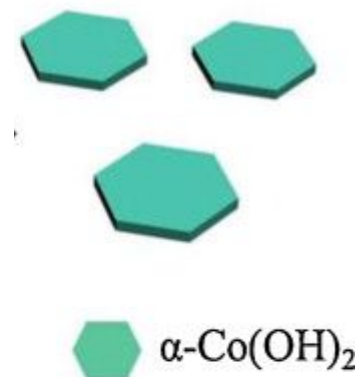
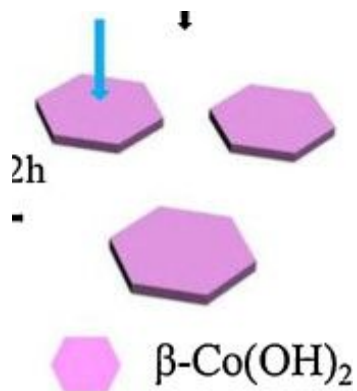
Анионные комплексы Co^{2+} обычно имеют тетраэдрическую структуру $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, которые имеют синюю и фиолетовую окраску.

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



ярко-синего цвета

тетратиоцианокобальтат (II) аммония



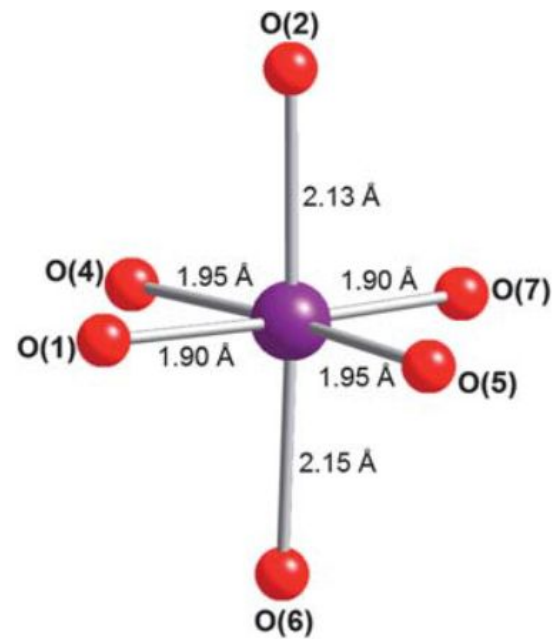
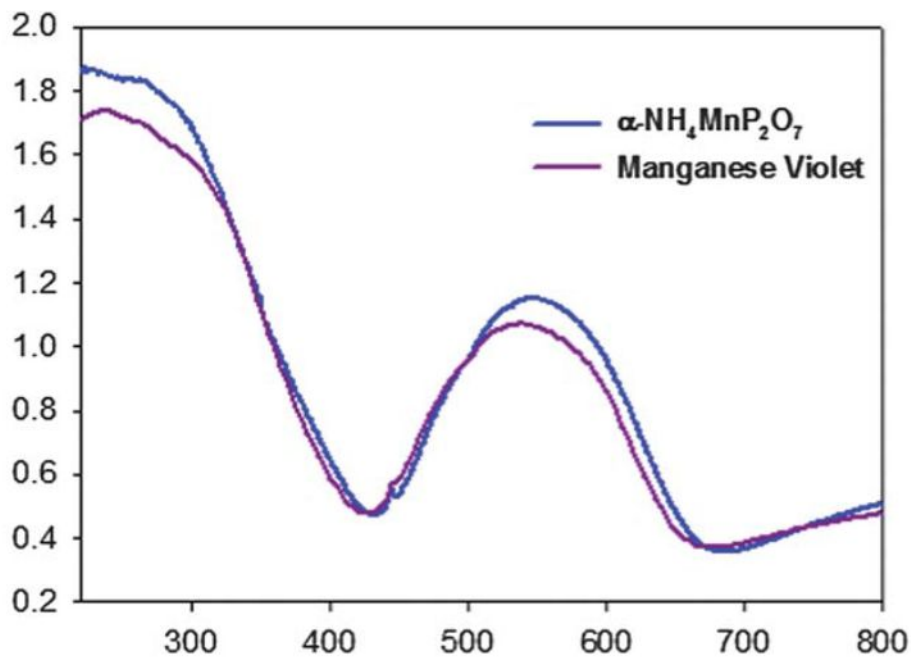
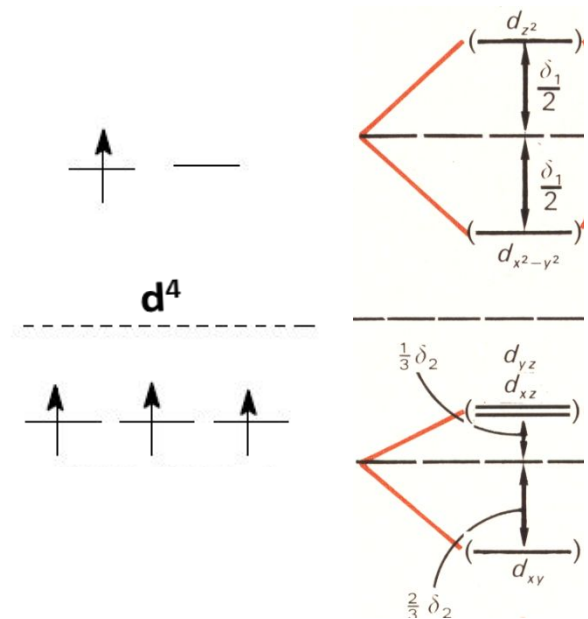
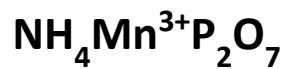
Все ионы Co^{2+} в октаэдрических
позициях

Часть ионов кобальта в тетраэдрических
позициях

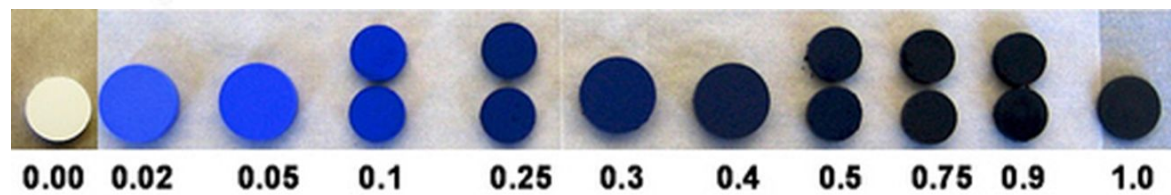
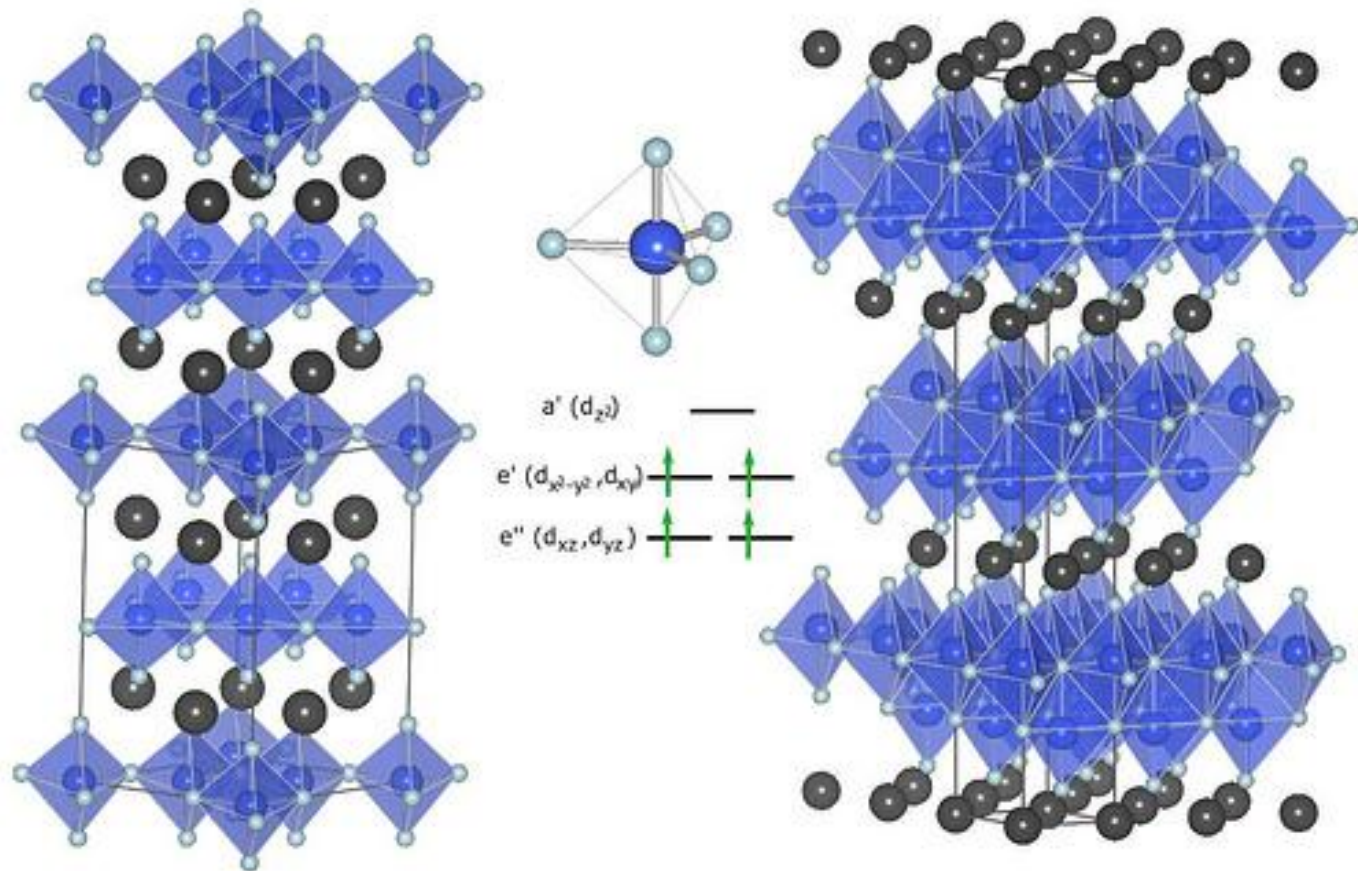


Марганцевая голубая
 $\text{BaMnO}_4\text{-BaSO}_4$

МАРГАНЕЦ ФИОЛЕТОВЫЙ



$\alpha\text{-NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$



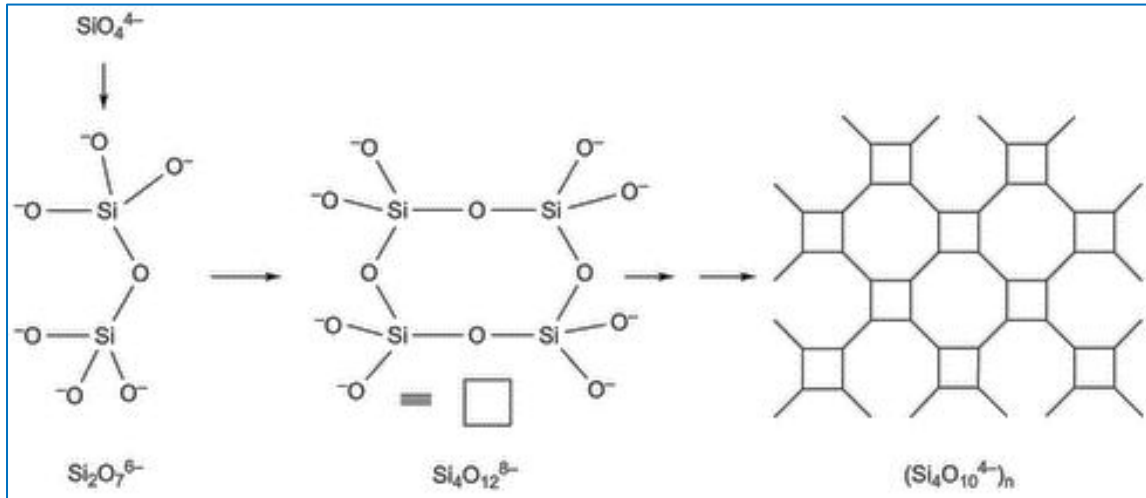
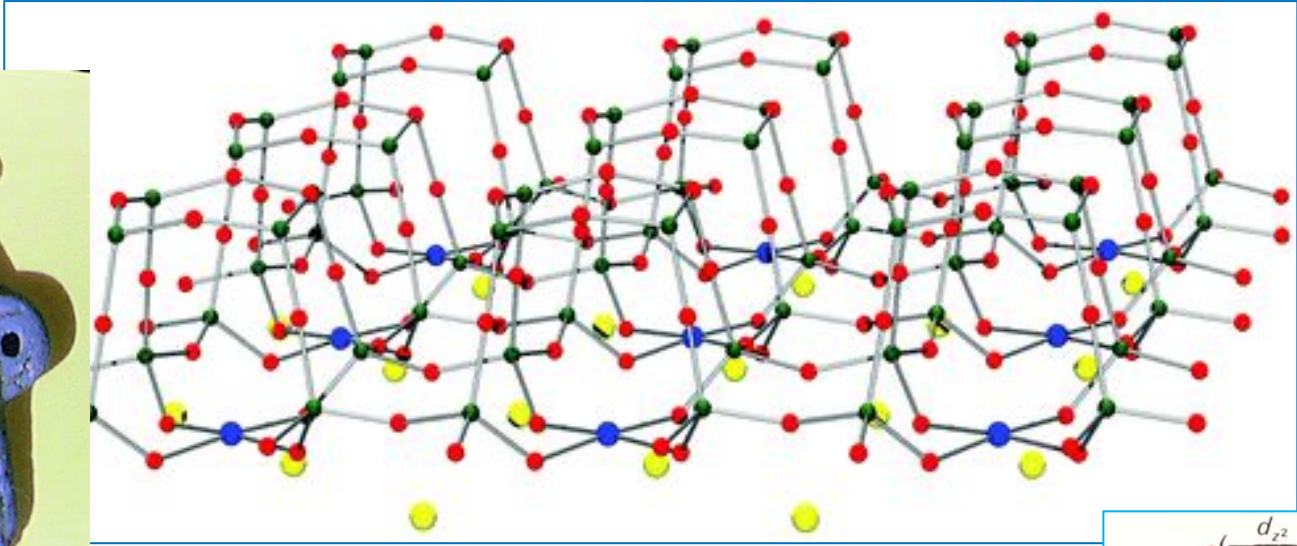
$\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$



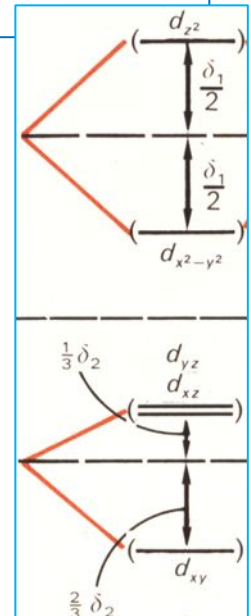
$\text{LuGa}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{MgO}_4$

Египетская

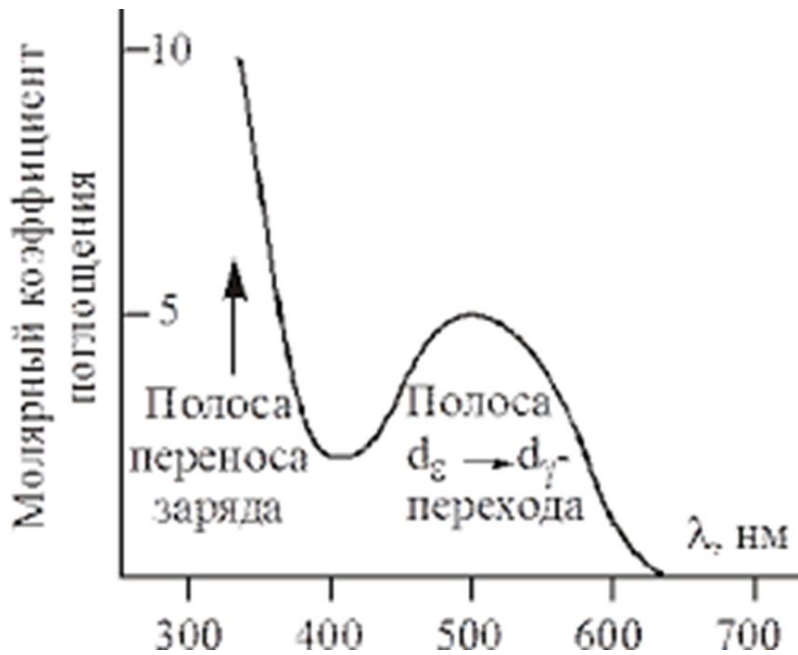
СИНЬ



Cu²⁺
d⁹

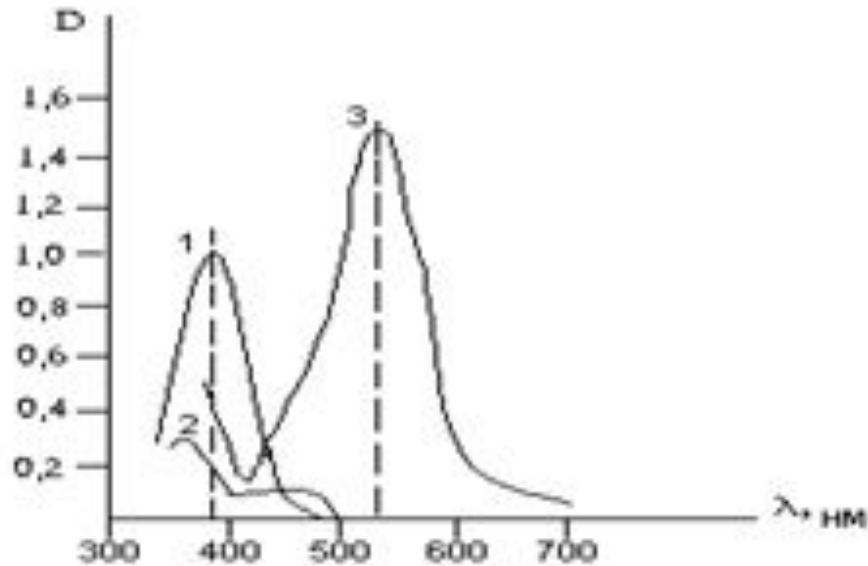






**«нормальные
комплексы»**

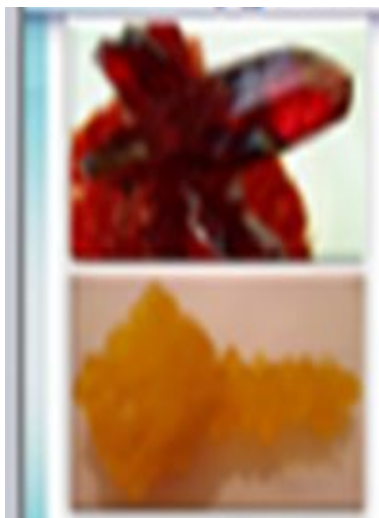
$d^1 - d^9$



**комплексы переходных
металлов
в высших степенях
окисления**

d^0

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

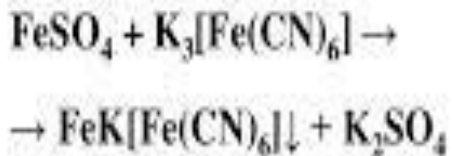


$K_3[Fe(CN)_6]$ феррицианид калия, красная кровяная соль

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

2. Реакция (а) на Fe^{2+} (ГФУ):

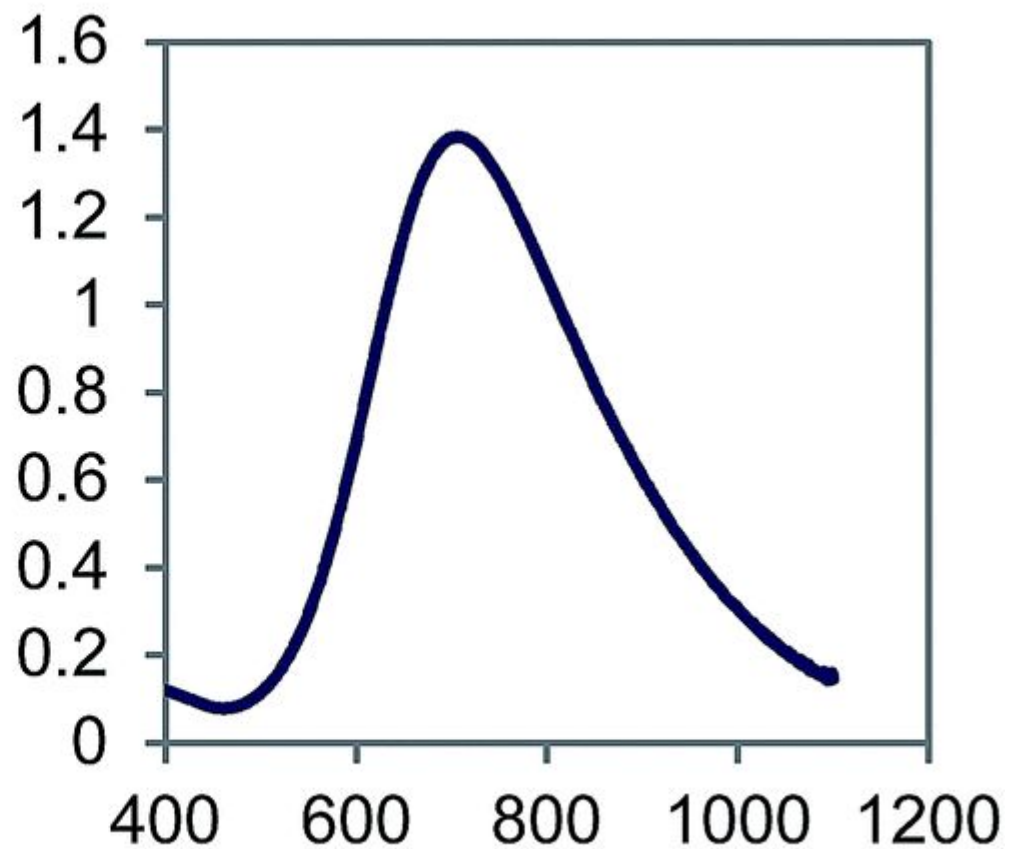
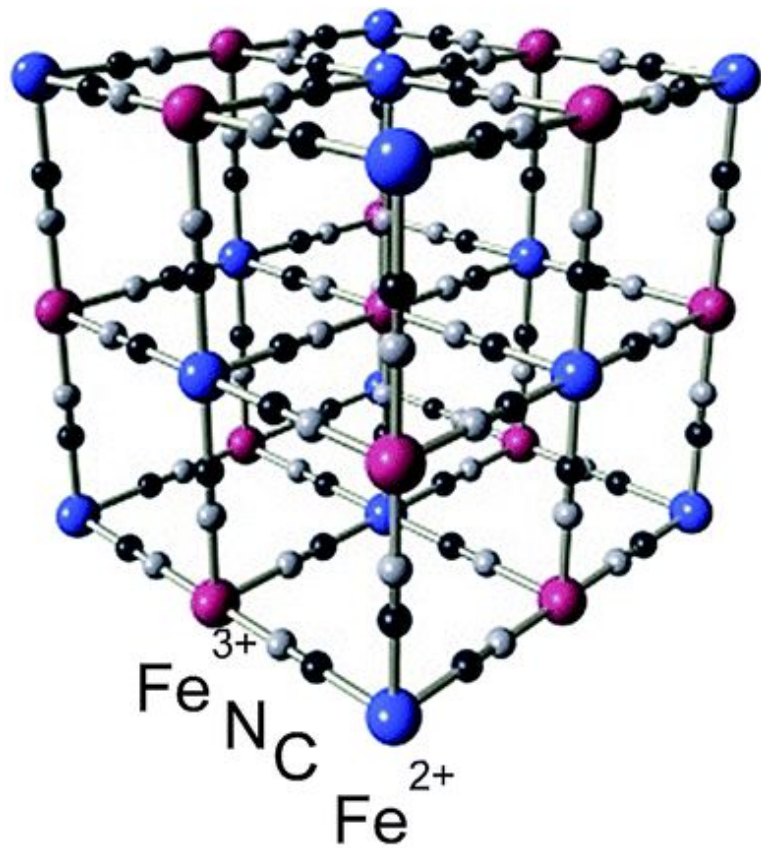
с раствором калия феррицианида образуется синий осадок, который не растворяется при добавлении кислоты хлористоводородной:



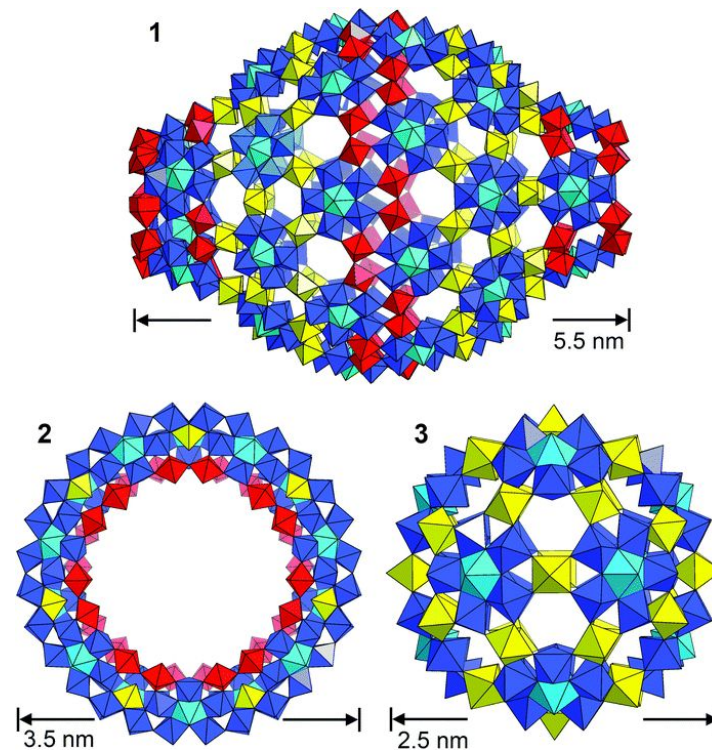
прусская синяя –
растворимая берлинская
лазурь

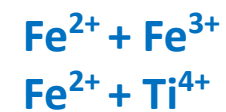


МЕЖВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ



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





Рубин



Сапфир

БЕРИЛЛ



Аквамарин



Изумруд



Морганит



Гелиодор



Гешенит



Биксбит

Fe^{2+}
 $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$

Cr^{3+}

Mn^{3+}

Fe^{3+}

Mn^{3+}

ИОНЫ ЛАНТАНОИДОВ

+2						Sm²⁺	Eu ²⁺						Tm²⁺	Yb²⁺	
+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



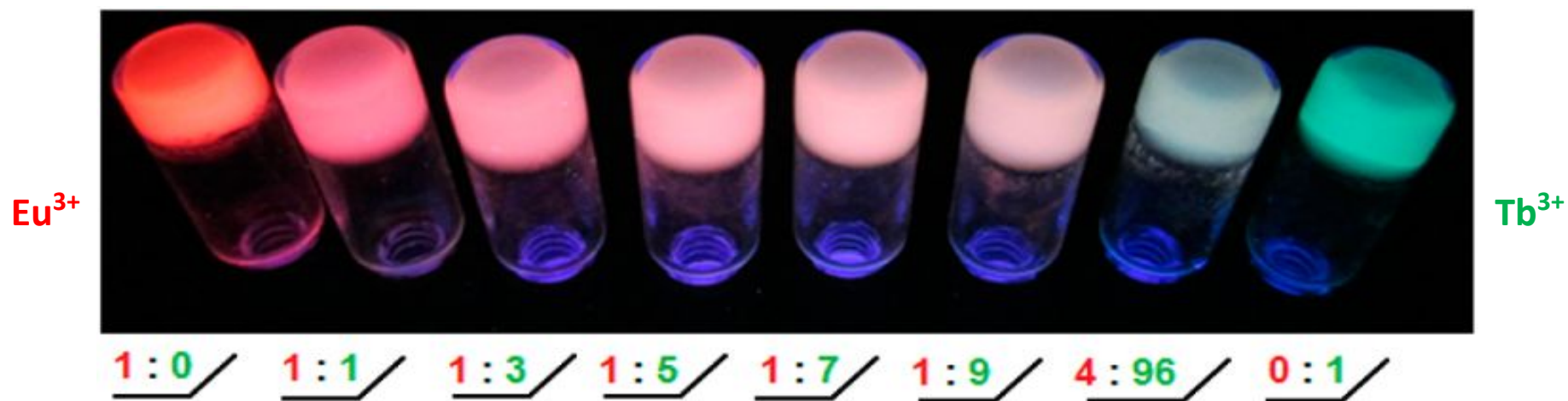
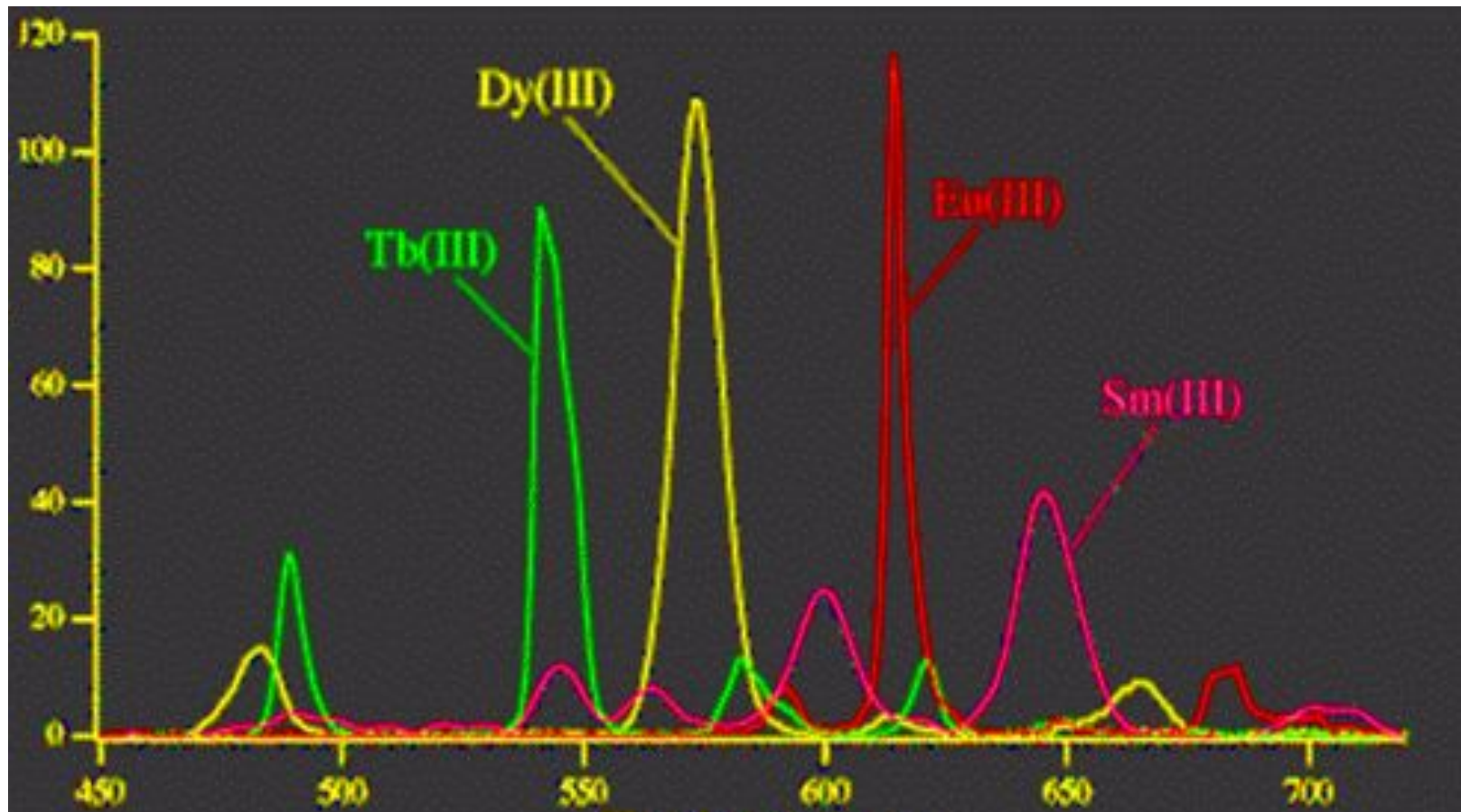
2

перенос энергии на
ион лантанида



3

испускание света

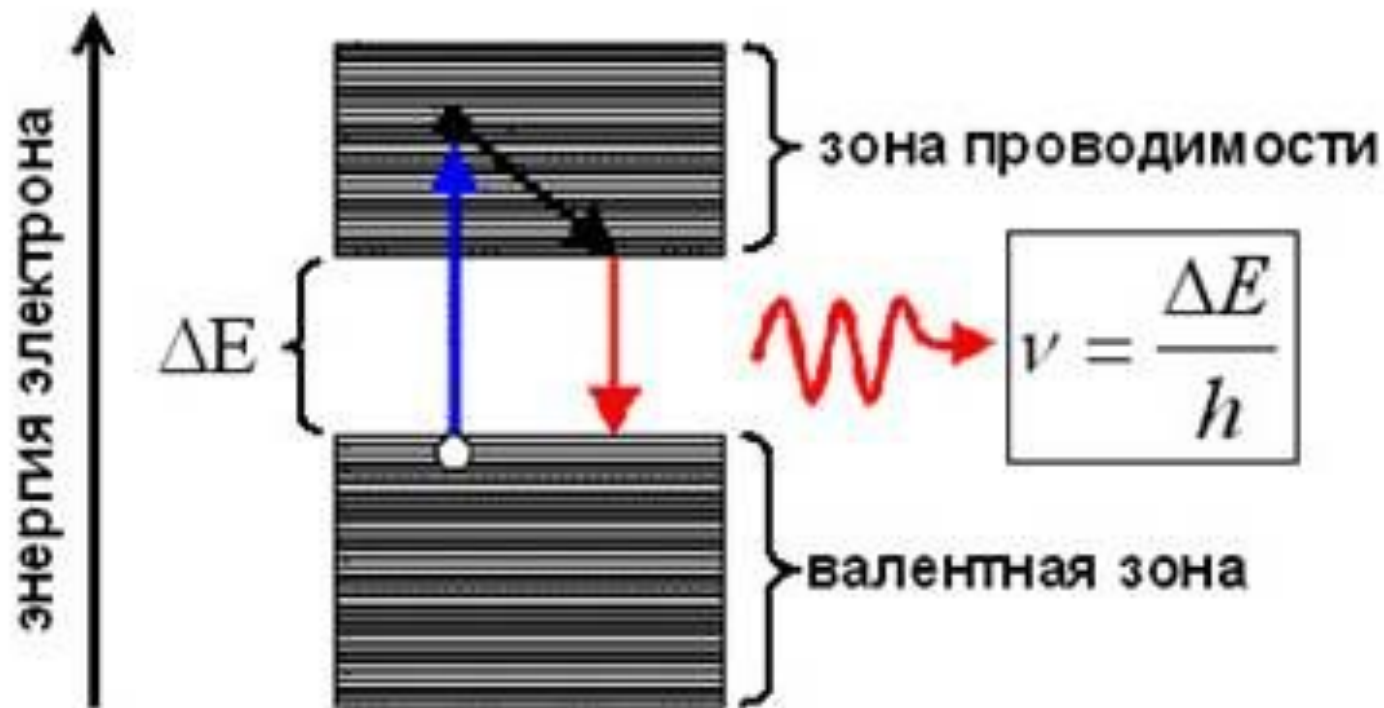


Ориентировочные (приблизительные) цвета актинидных ионов в водном растворе [24]

Степе
нь
окисл
ения

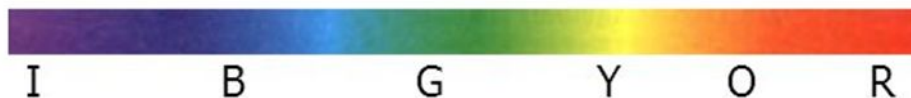
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
+3	Ac ³⁺	Th ³⁺	Pa ³⁺	U ³⁺	Np ³⁺	Pu ³⁺	Am ³⁺	Cm ³⁺	Bk ³⁺	Cf ³⁺	Es ³⁺
+4		Th ⁴⁺	Pa ⁴⁺	U ⁴⁺	Np ⁴⁺	Pu ⁴⁺	Am ⁴⁺	Cm ⁴⁺	Bk ⁴⁺	Cf ⁴⁺	
+5			PaO ₂ ⁺	UO ₂ ⁺	NpO ₂ ⁺	PuO ₂ ⁺	AmO ₂ ⁺				
+6				UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ²⁺	PuO ₂ ²⁺	AmO ₂ ²⁺				
+7					NpO ₂ ³⁺	PuO ₂ ³⁺	[AmO ₆] ⁵⁻				

ОКРАСКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ



$E_{\text{vis}} = 1.8\text{eV}$

3.1eV

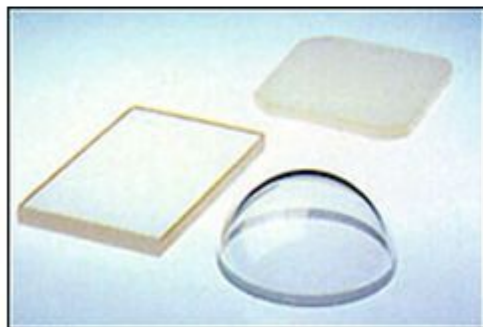




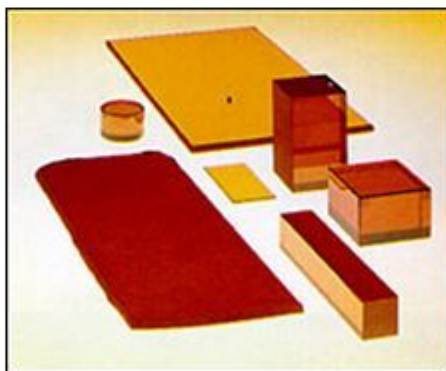
CdS ($E_g=2.42$ eV)



CdTe ($E_g=1.50$ eV)



ZnS ($E_g=3.6$ eV)



ZnSe ($E_g=2.58$ eV)

CdSe НАНОЧАСТИЦЫ

2.3nm

5.5nm

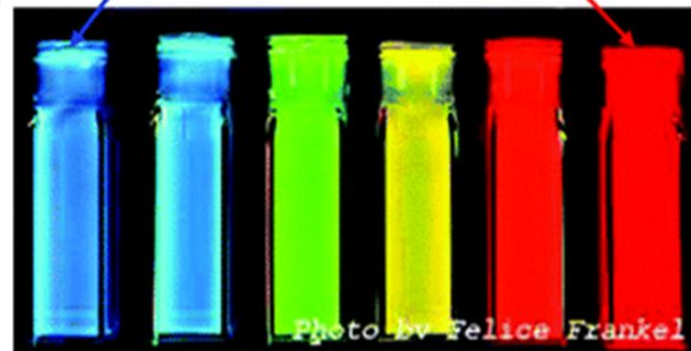
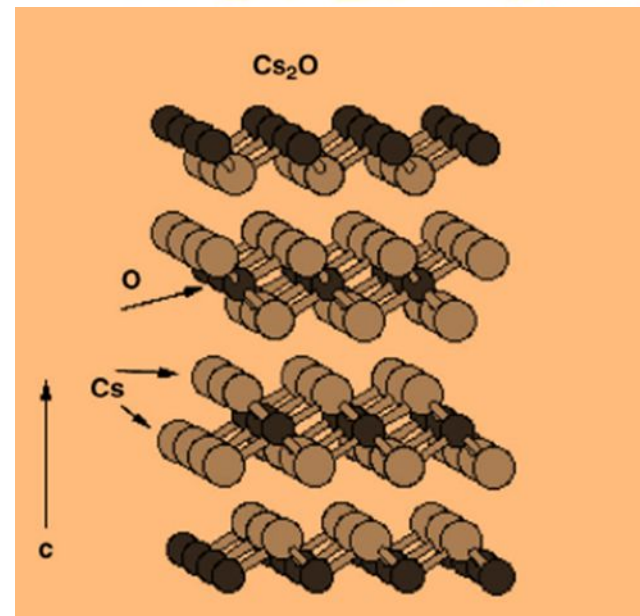


Photo by Felice Frankel

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.

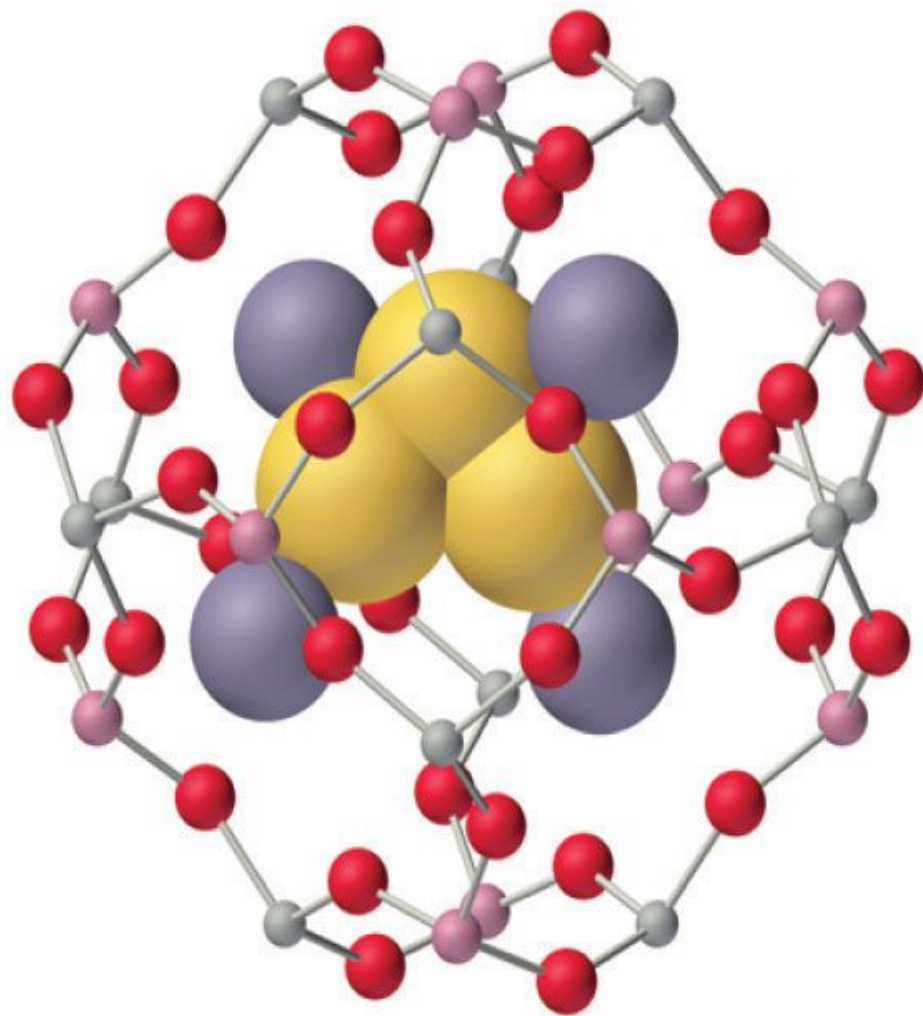
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВЕТОДИОДЫ

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
GaN	450nm	White

УЛЬТРАМАРИН

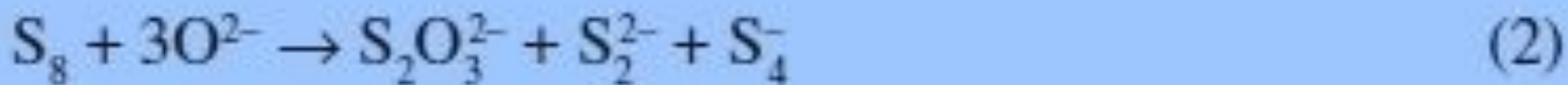
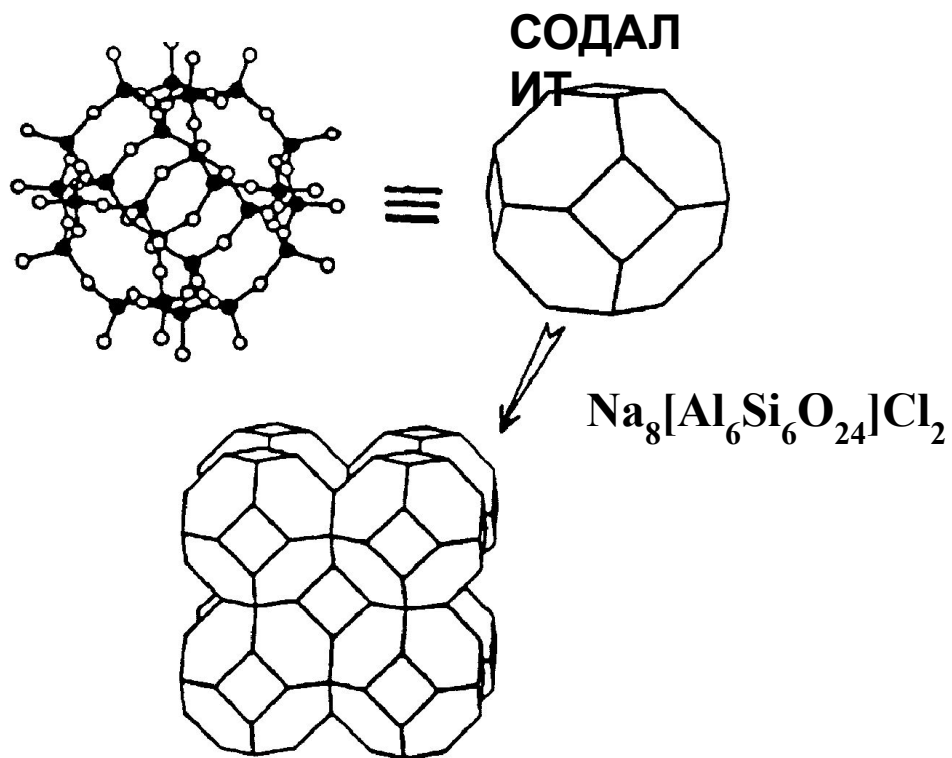


(a) Lapis lazuli

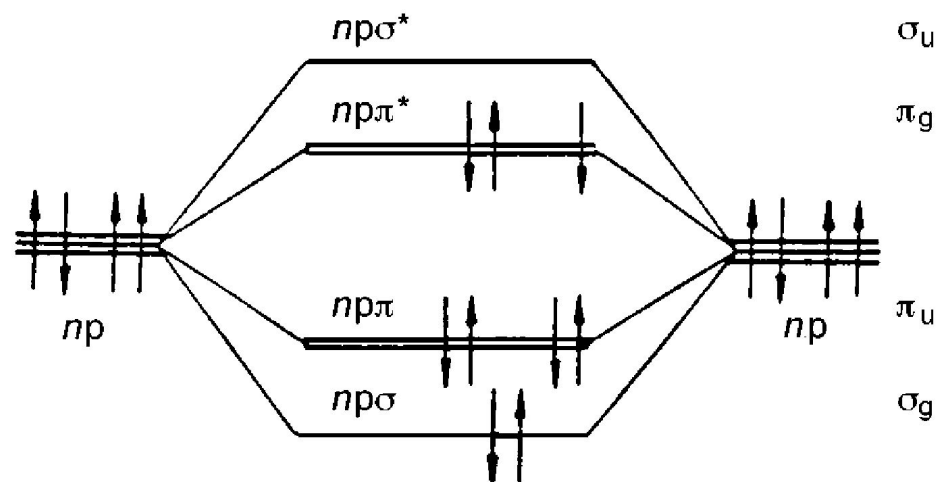
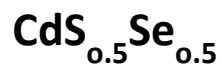
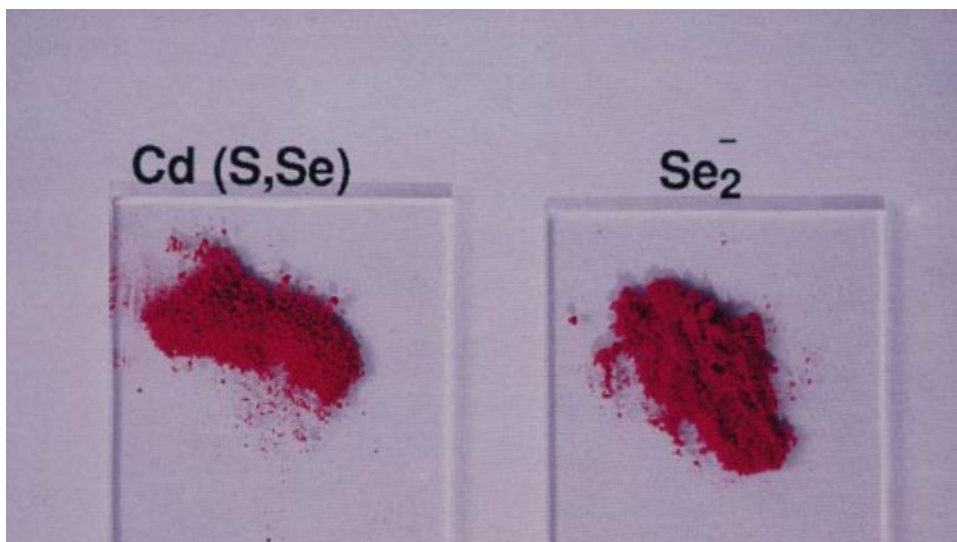


(b) $\text{Na}_7[\text{AlSiO}_4]_6(\text{S}_3)$





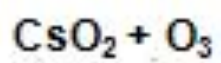
Селеновый ультрамарин – кирпично-красный, содержит анион-радикал Se_2^- в клетке



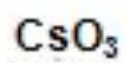
Теллуровый ультрамарин

Te_2 – зеленый

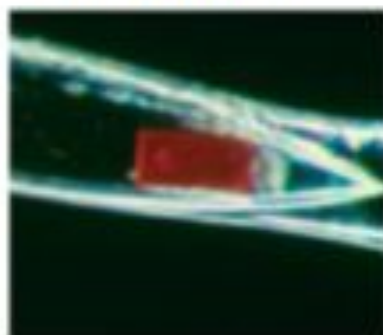
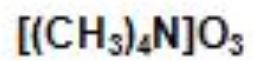
Te_2^- - синий



a



b




c

Figure 2 a) Intermediate state of the ozonization of CsO_2 (red: oxide, yellow: superoxide), b) solution of CsO_3 in liquid NH_3 , c) single crystal of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_3$.





CsAu раствор в жидком аммиаке



Кристаллы
 Cs_2Pt

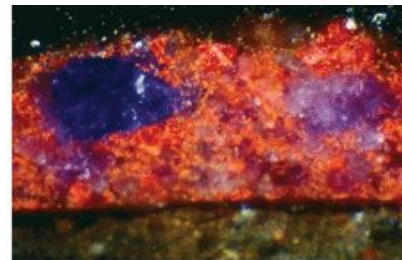
Египетская синь

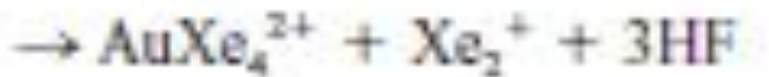


**Китайская
синь**

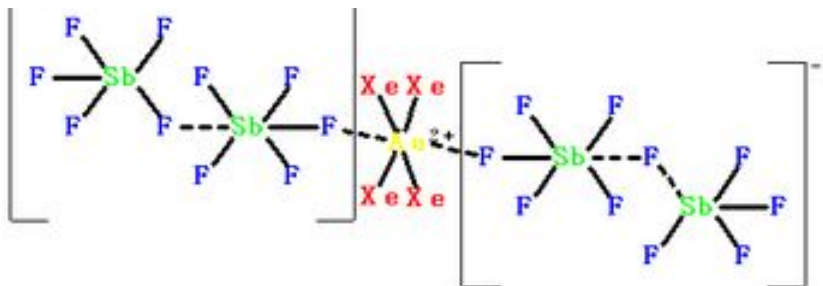


**Китайский
пурпур**

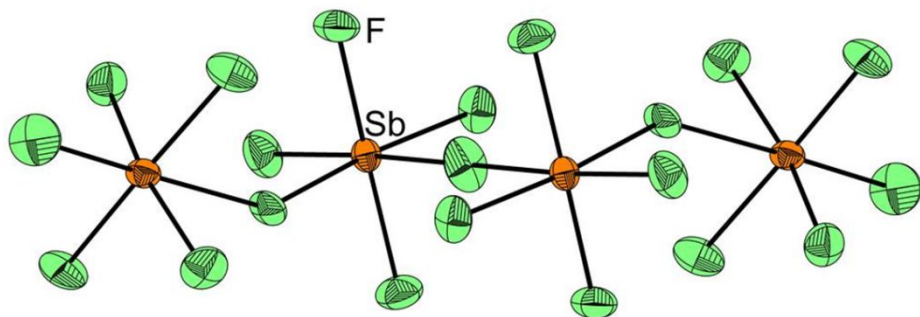




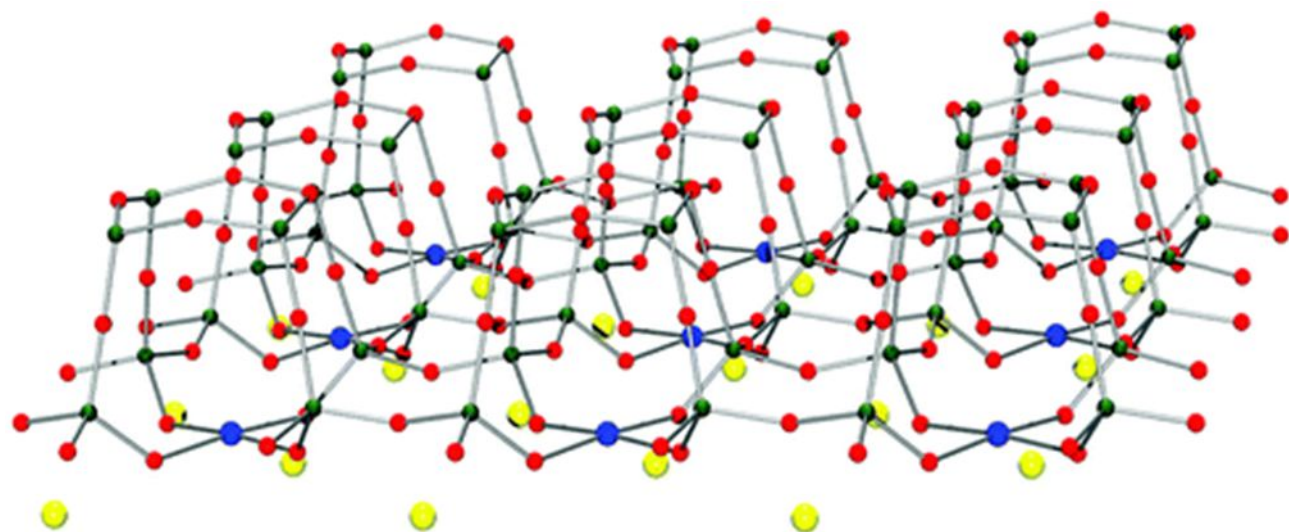
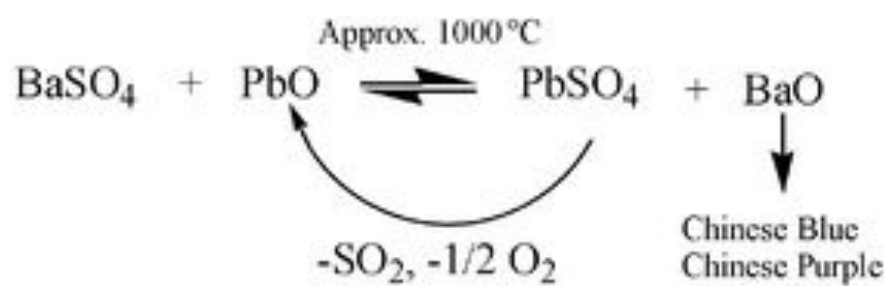
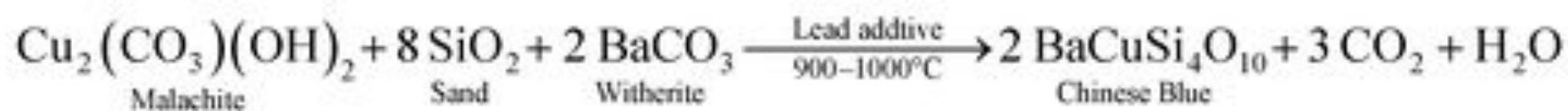
B
HSbF₆



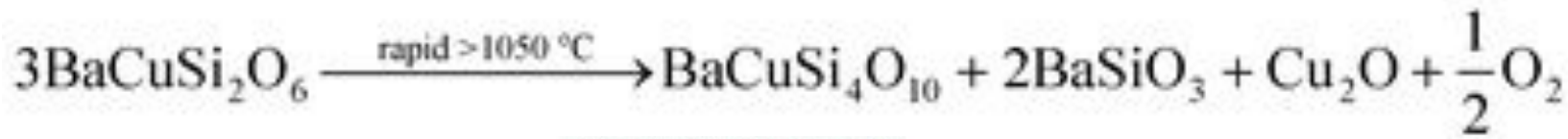
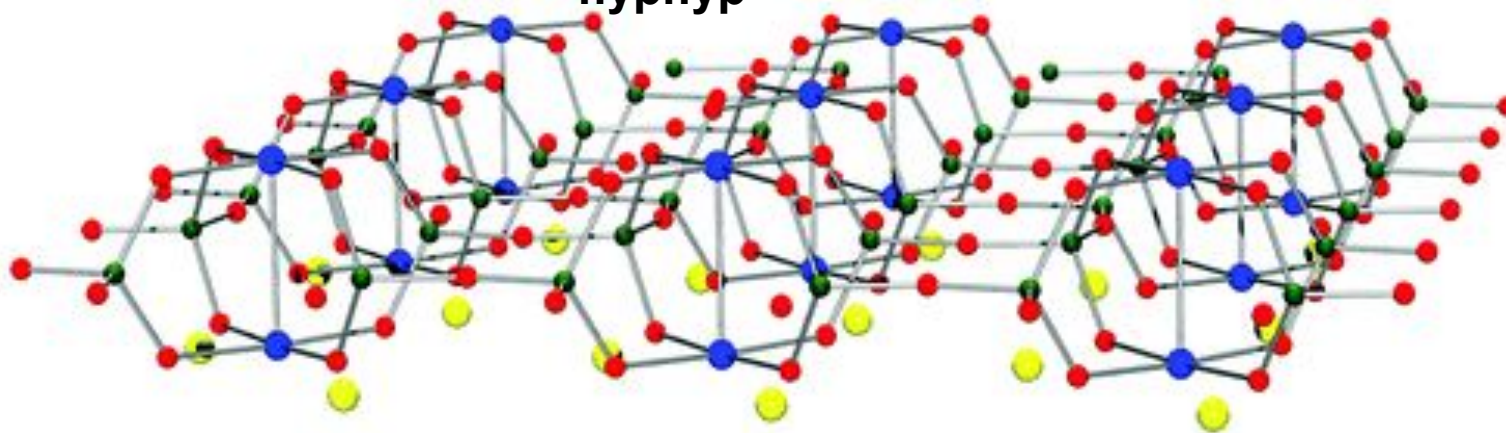
**красны
 й**



зелены

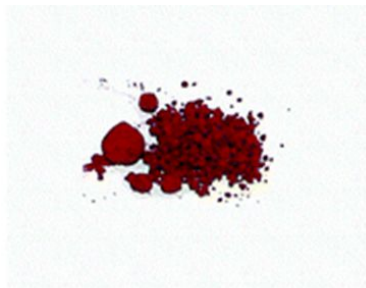


Ханьский пурпур



(a) HP

+

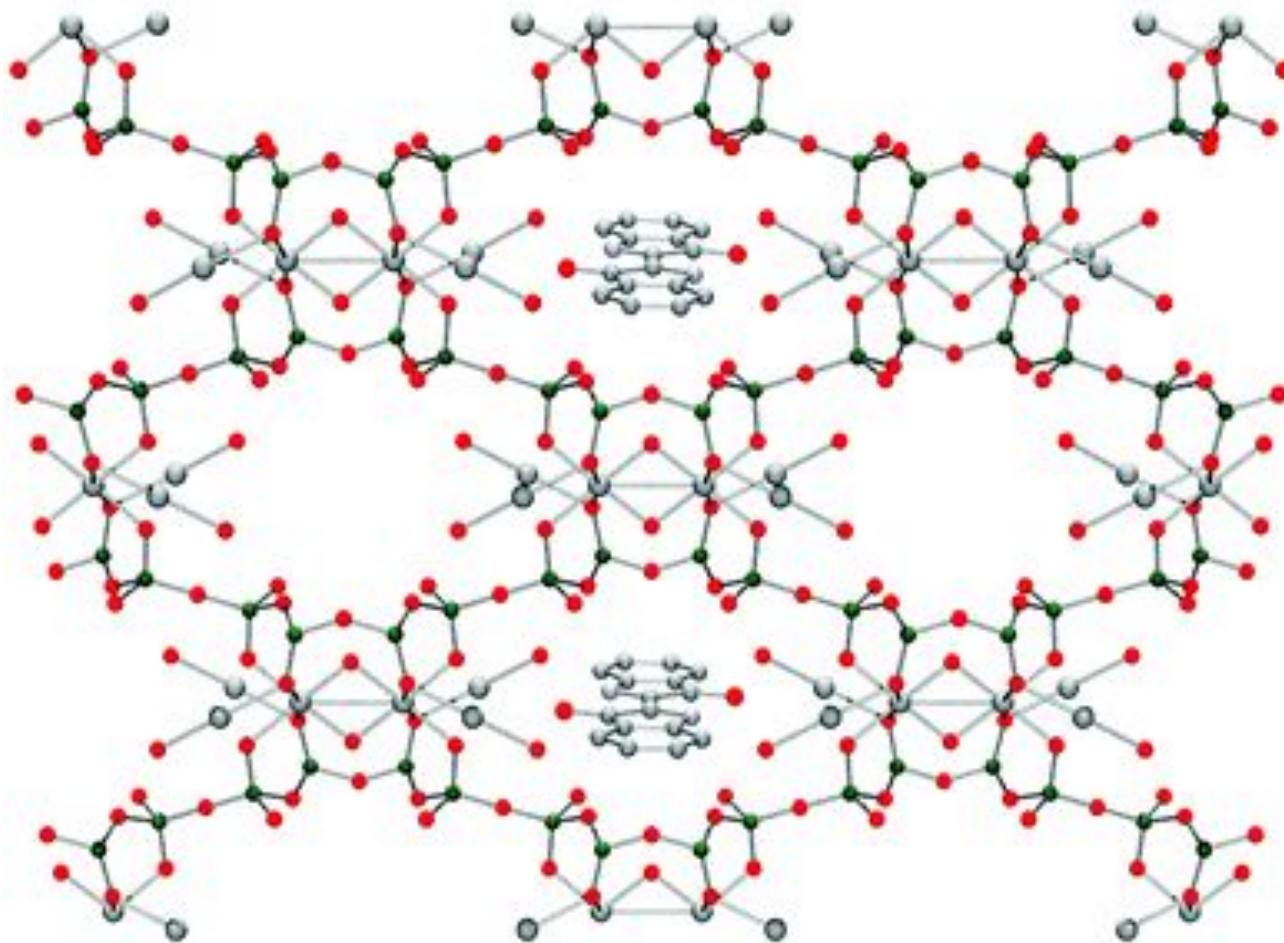


(g) Cu₂O

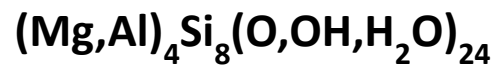
=



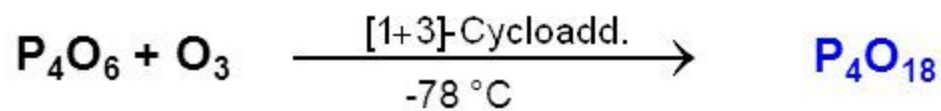
Синий краситель индейцев- мая



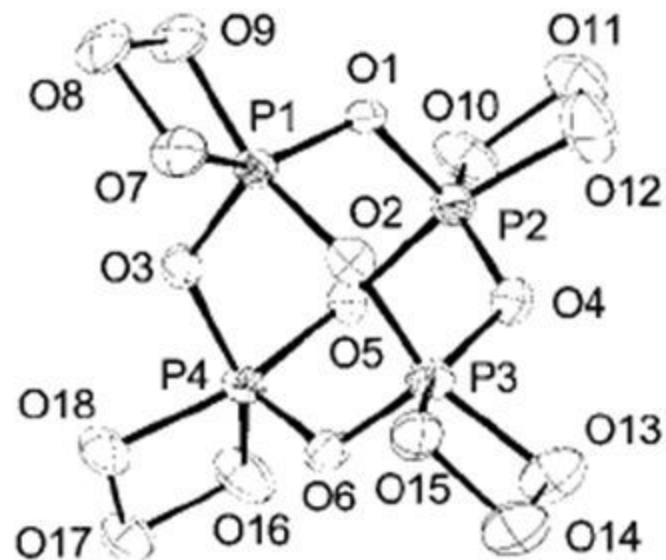
Молекулы индиго, сорбированные в пустотах волокнистой глины -
палигорскита



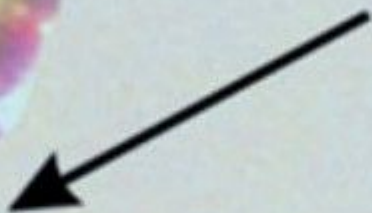
M. Meisel et al.
Angew. Chem. 2003, 115, 2588



Бесцветны
й!



Cs_2Pt



$\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$

