

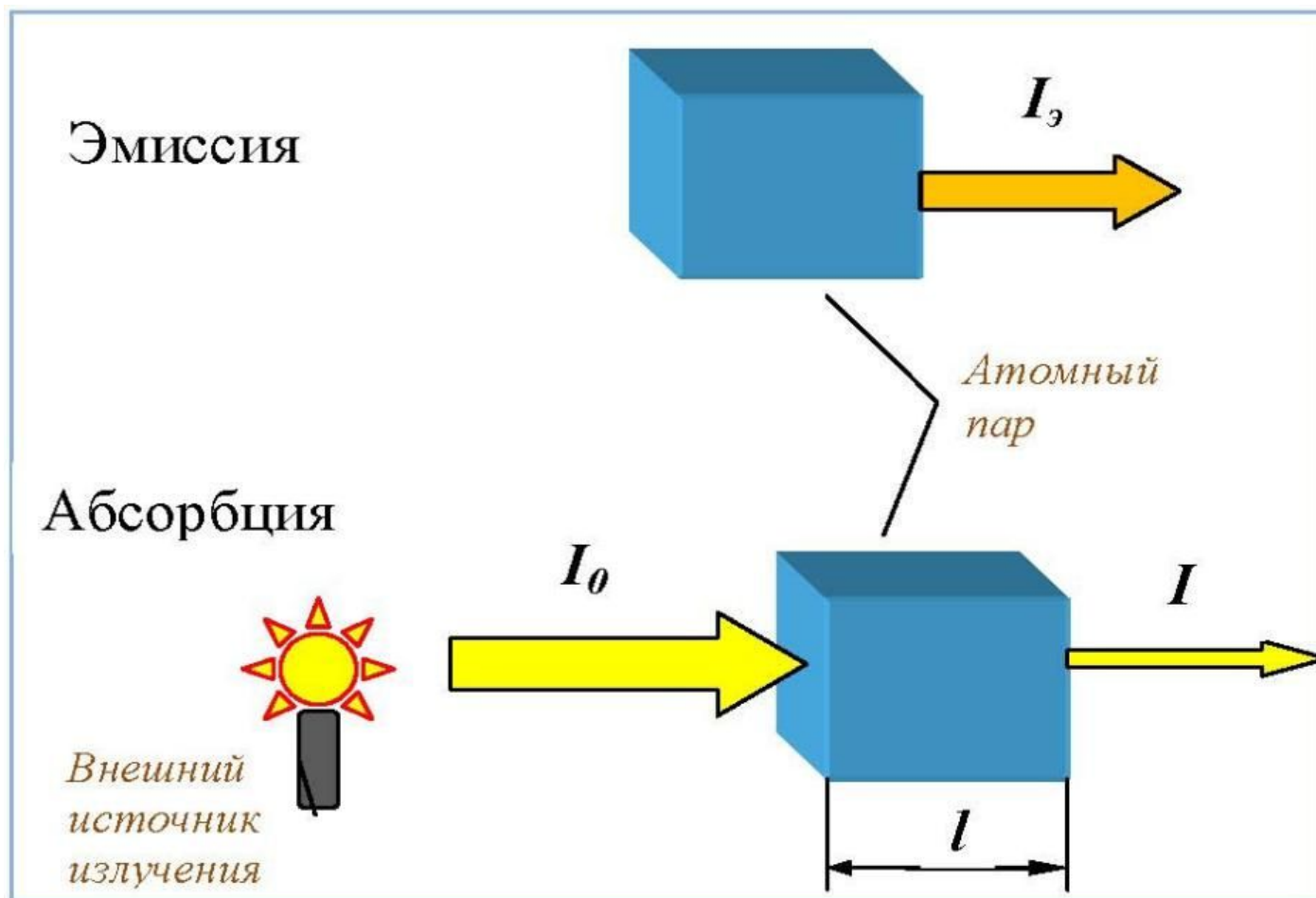
## Атомные спектры

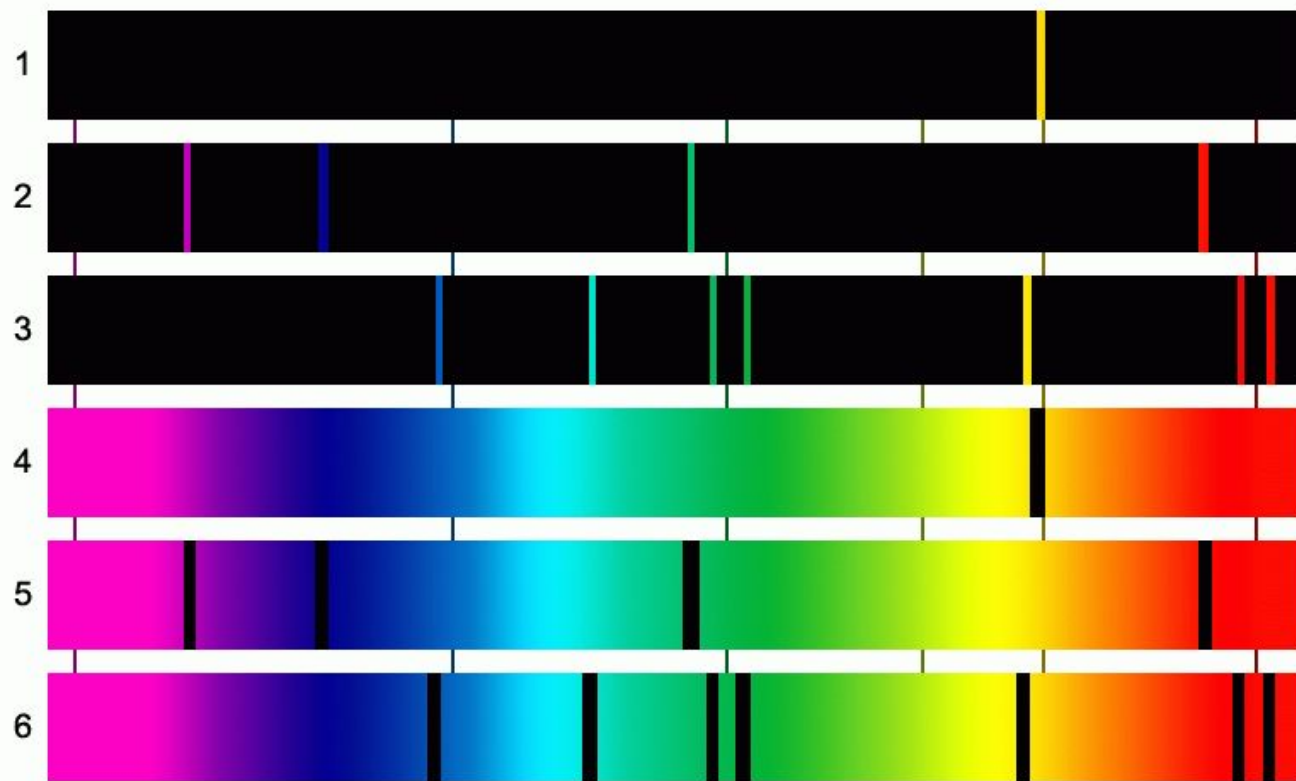
Спектр – это понятие введено И.Ньютоном в XVII в. Обозначает *совокупность* всех значений какой либо физической величины.

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*



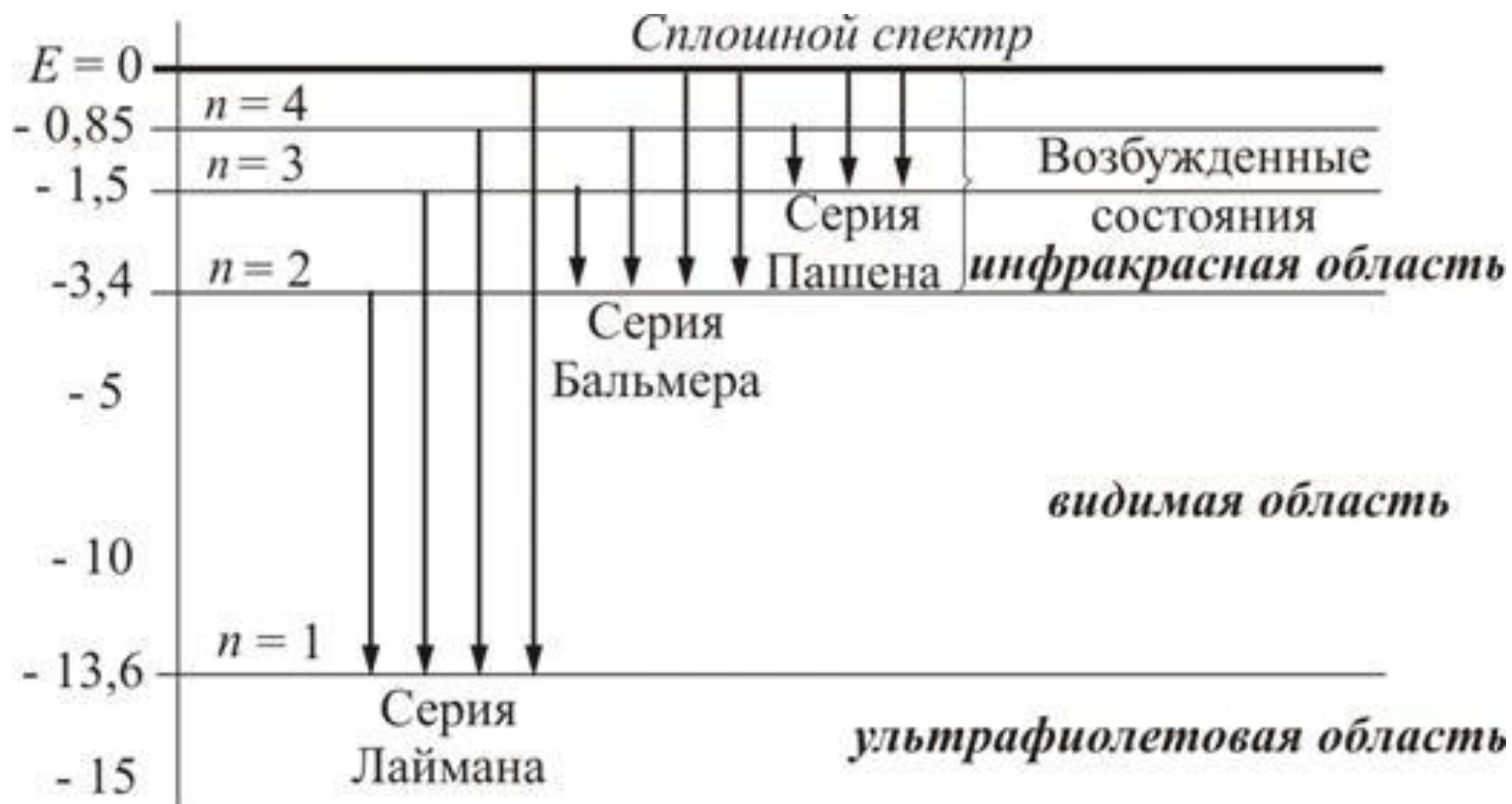


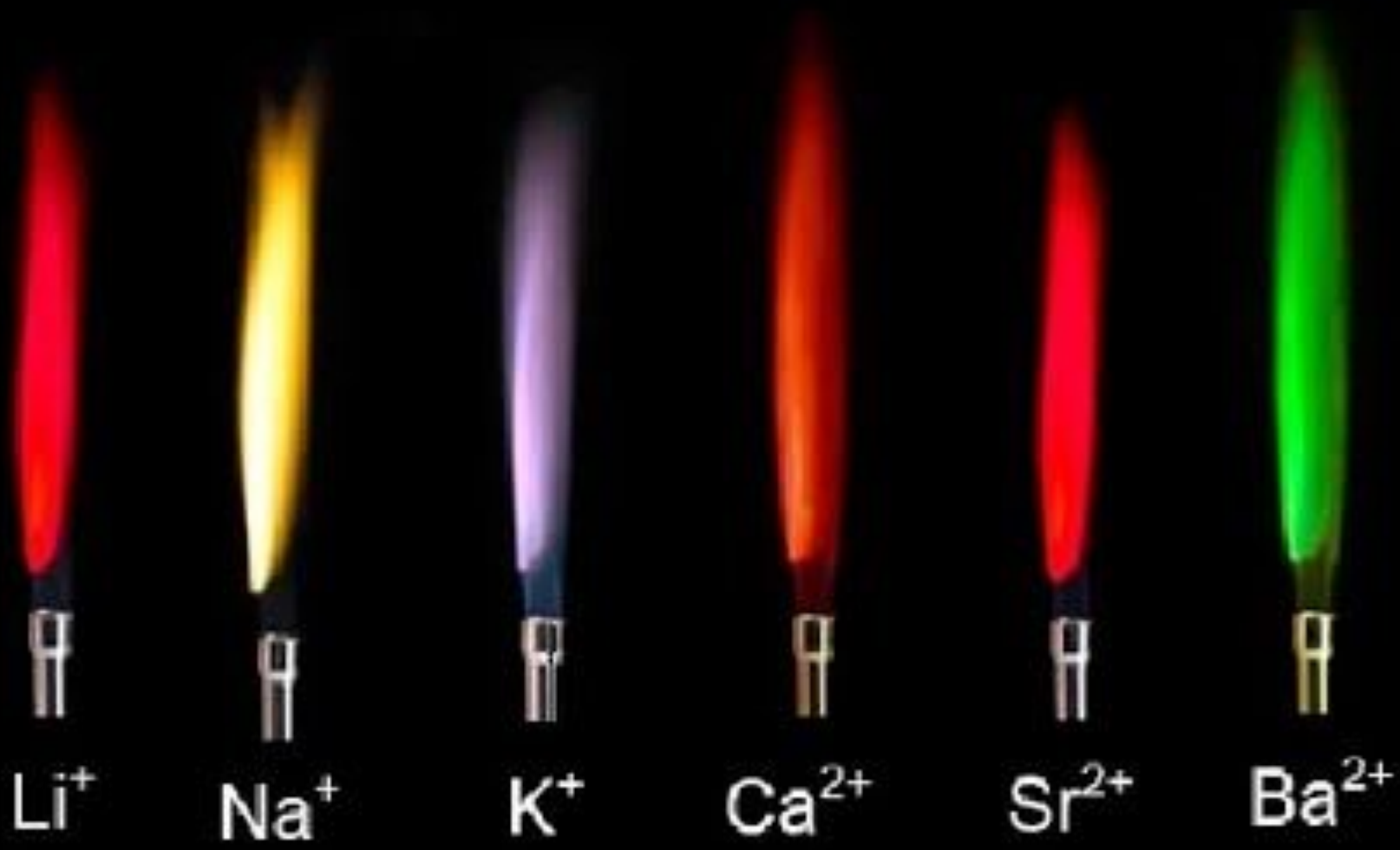
Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.

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

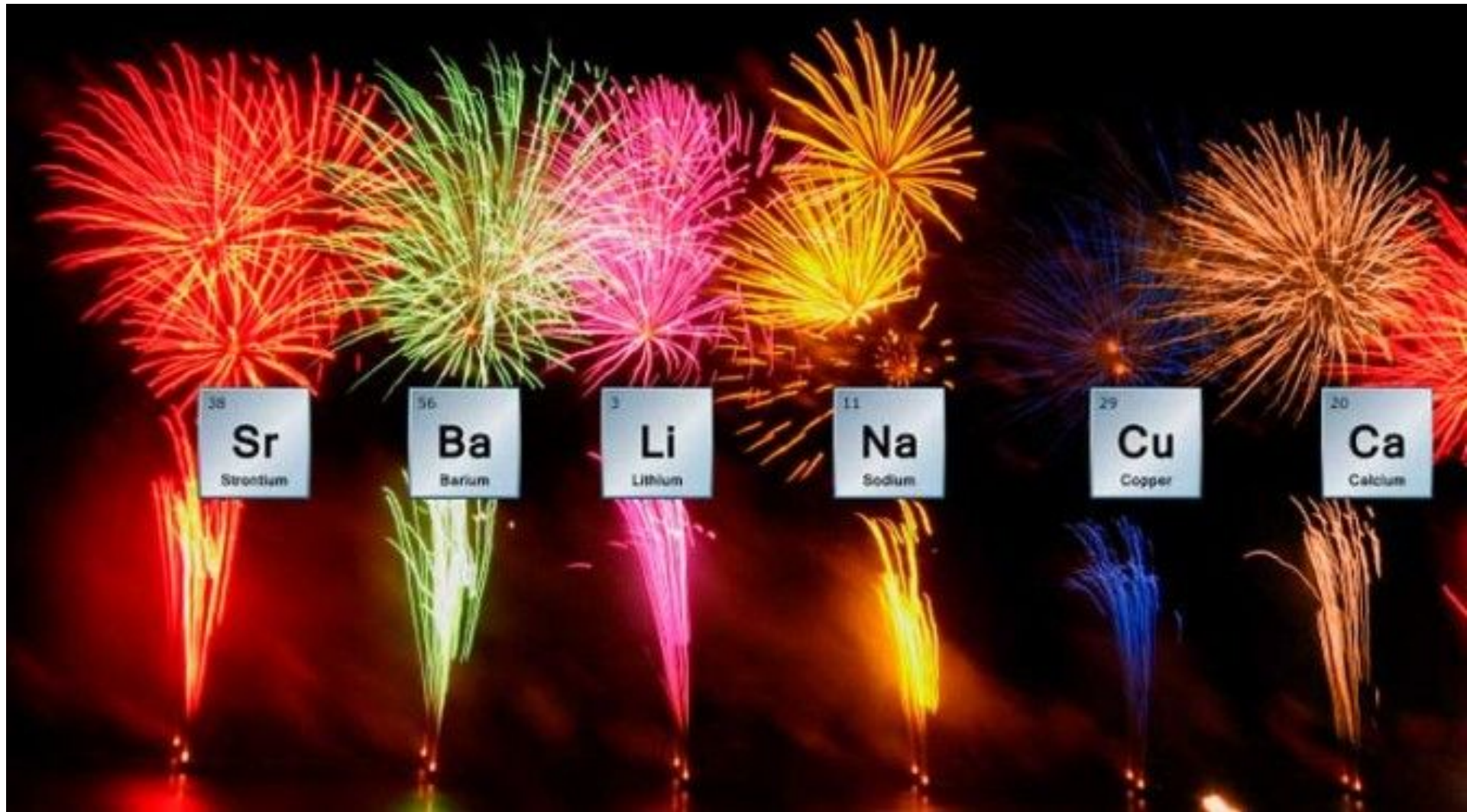


# СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА









38  
**Sr**  
Strontium

56  
**Ba**  
Barium

3  
**Li**  
Lithium

11  
**Na**  
Sodium

29  
**Cu**  
Copper

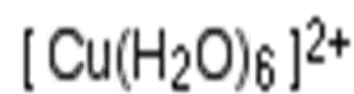
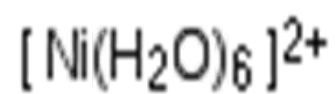
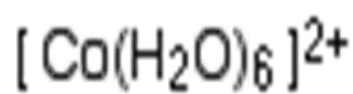
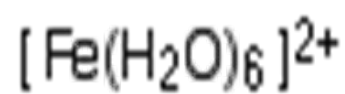
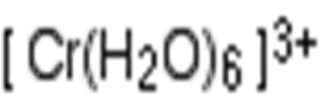
20  
**Ca**  
Calcium

# 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).

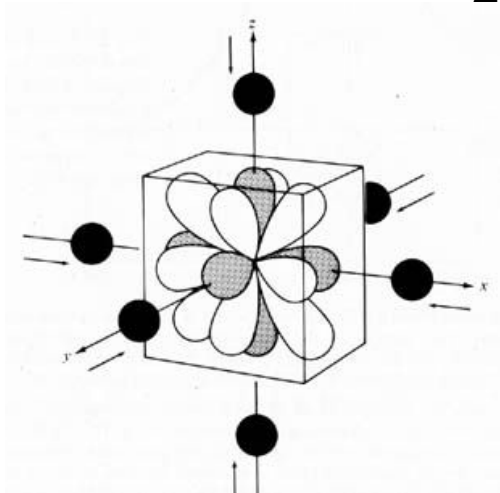
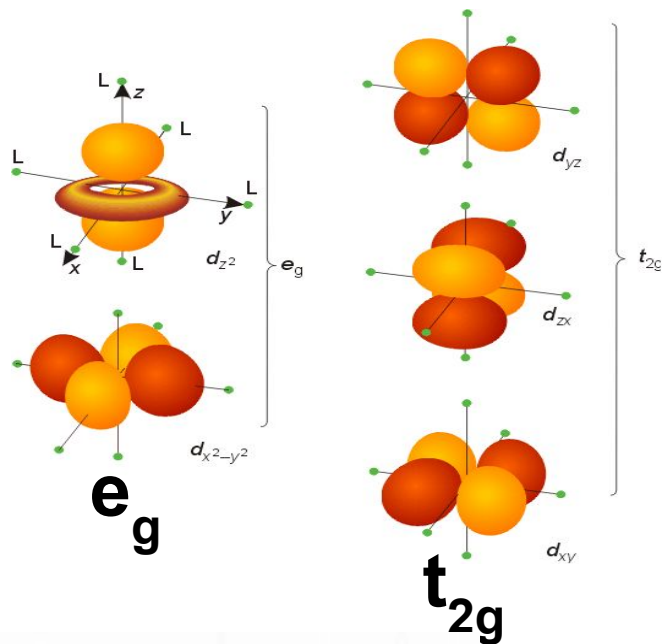


Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света





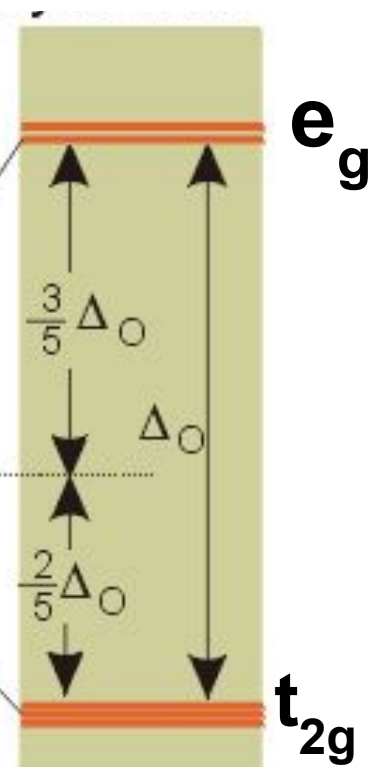
# Октаэдрические комплексы



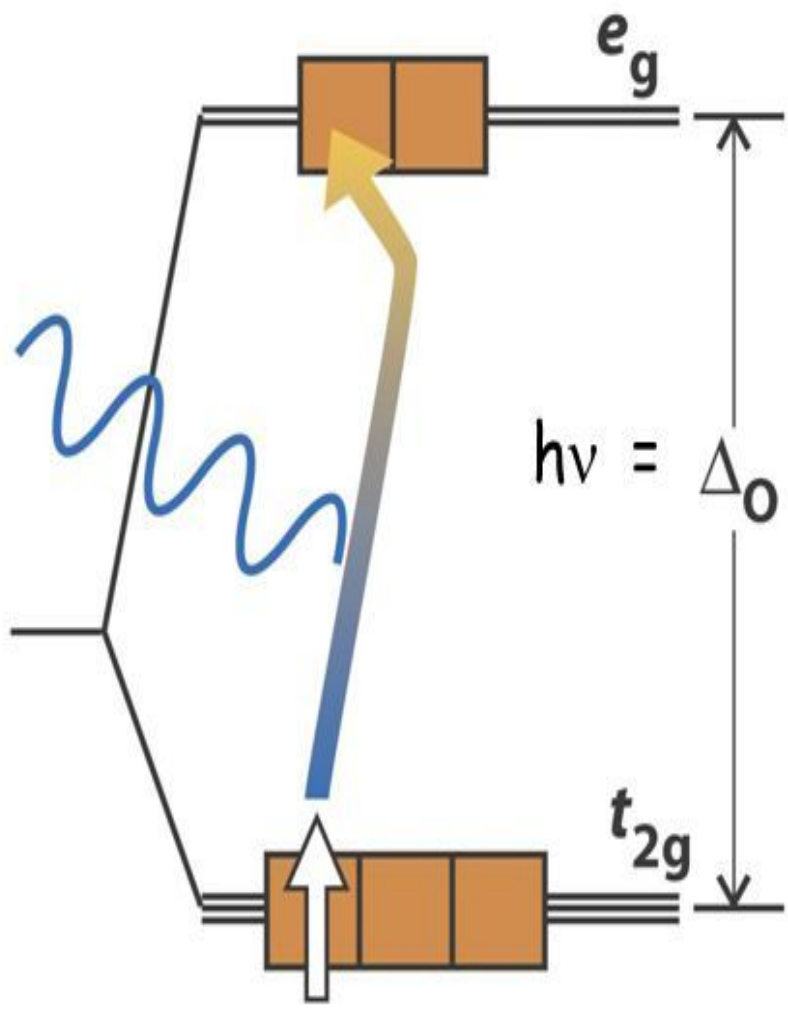
Сферическое окружение



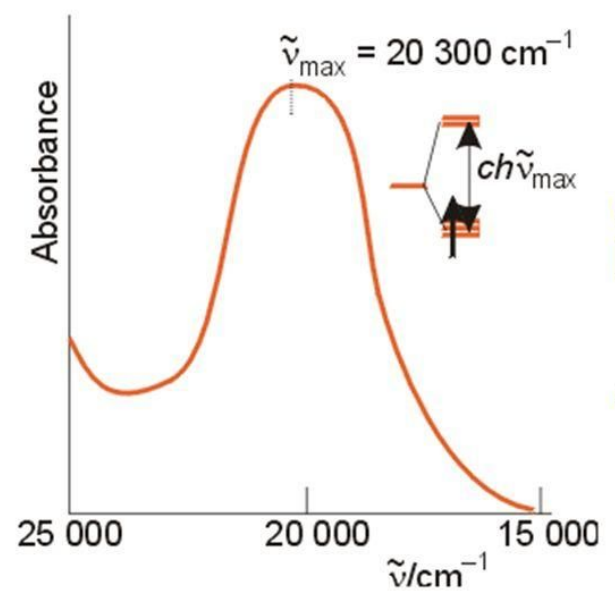
Октаэдрическое окружение



$\Delta_o$  – параметр расщепления полем лиганда



## Электронные спектры поглощения (окраска)

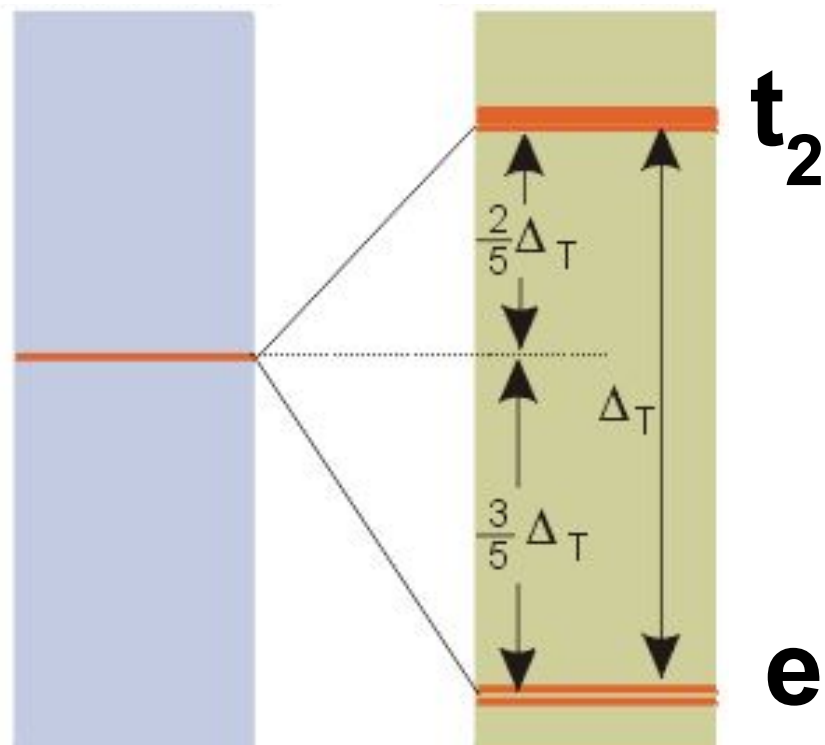
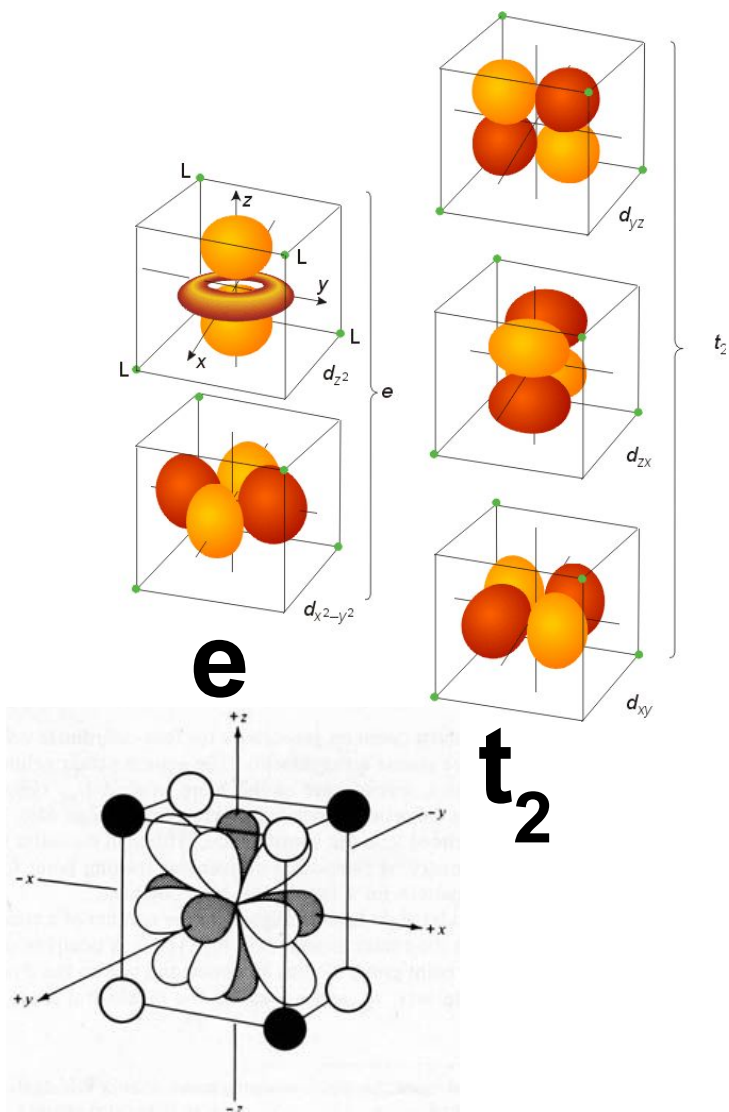


**d<sup>1</sup> комплекс**  
**[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>**

**$e_g \leftarrow t_{2g}$**



# 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  $\text{CoCl}_2$  – синего цвета.**

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

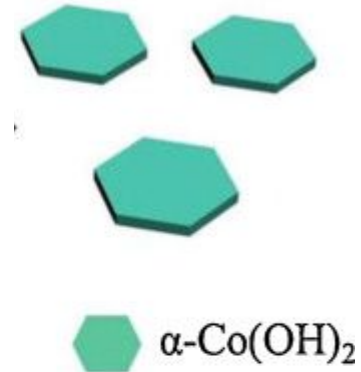
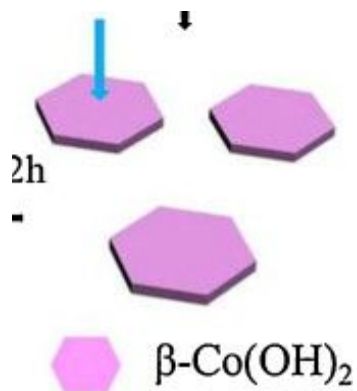
**Аналитической качественной реакцией на ионы  $\text{Co}^{2+}$  :**



ярко-синего цвета

тетратиоцианокобальтат (II) аммония





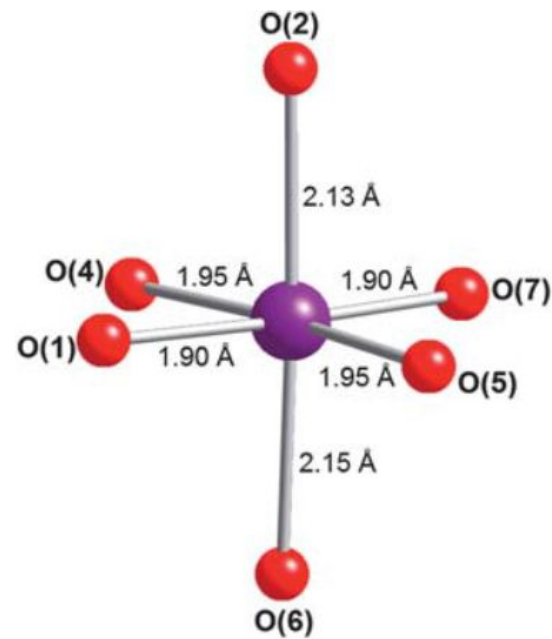
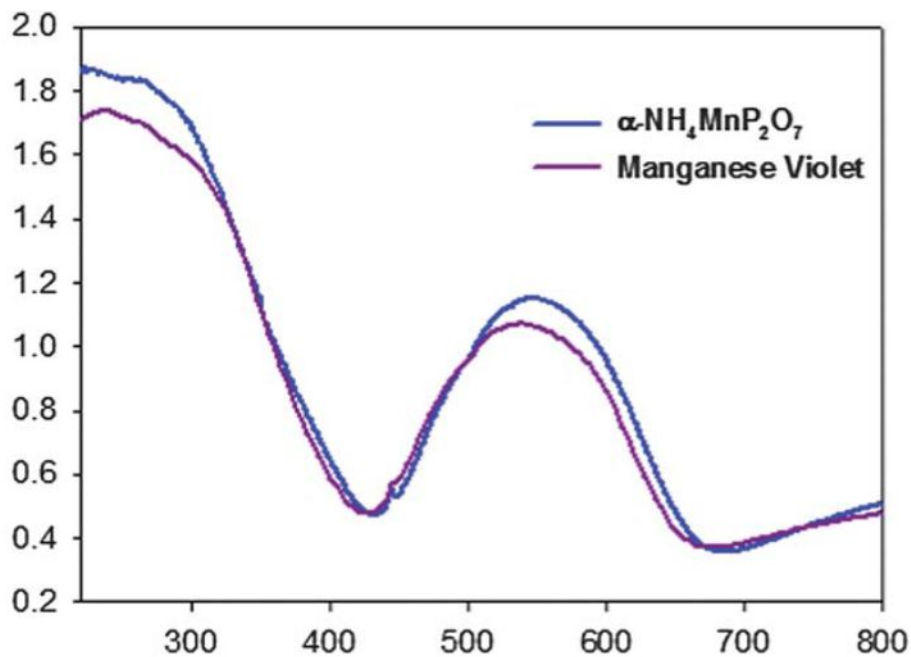
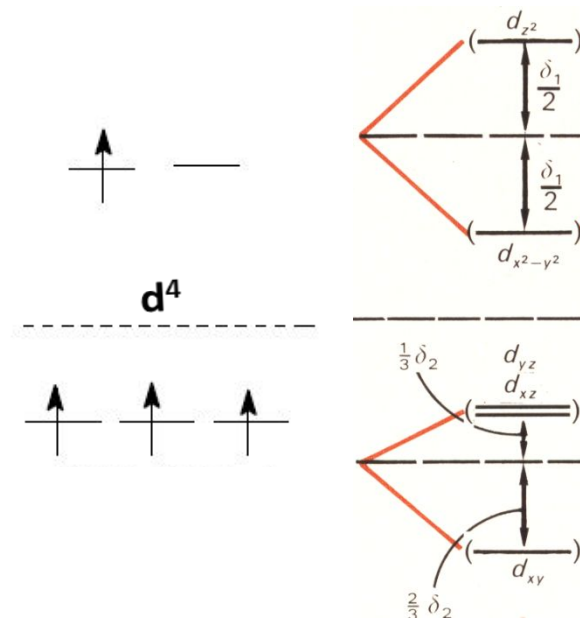
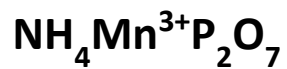
Все ионы  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрических позициях

Часть ионов кобальта в тетраэдрических позициях

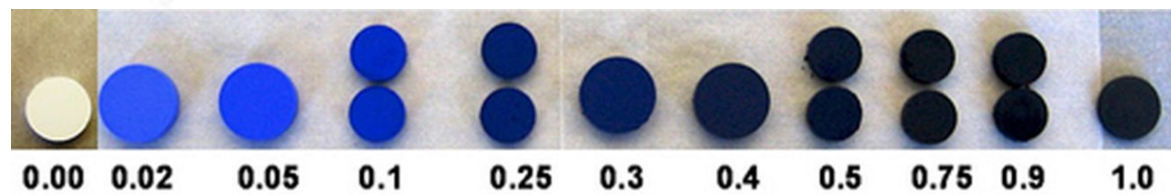
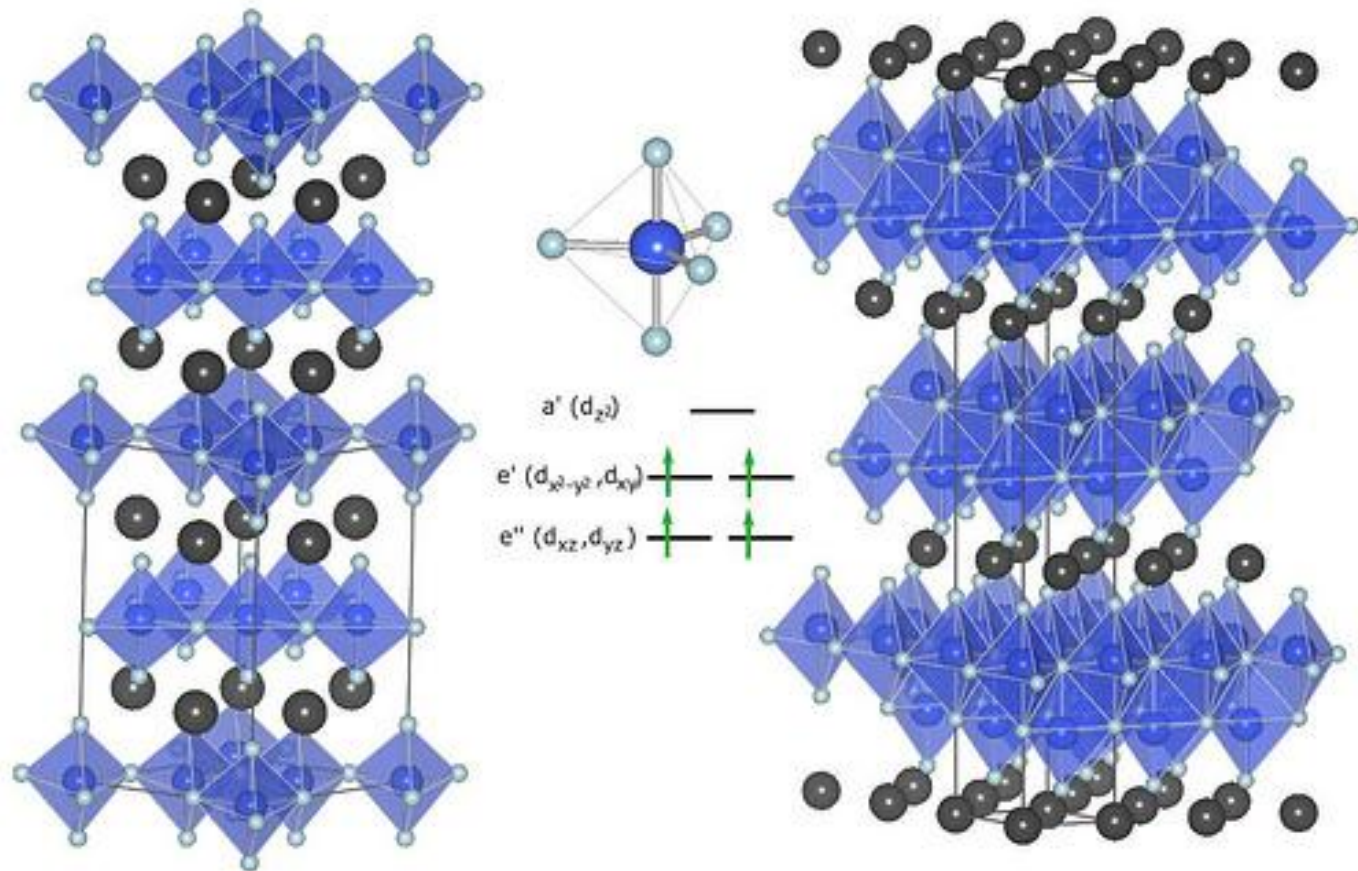


Марганцевая голубая  
 $\text{BaMnO}_4\text{-BaSO}_4$

# МАРГАНЕЦ ФИОЛЕТОВЫЙ



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



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

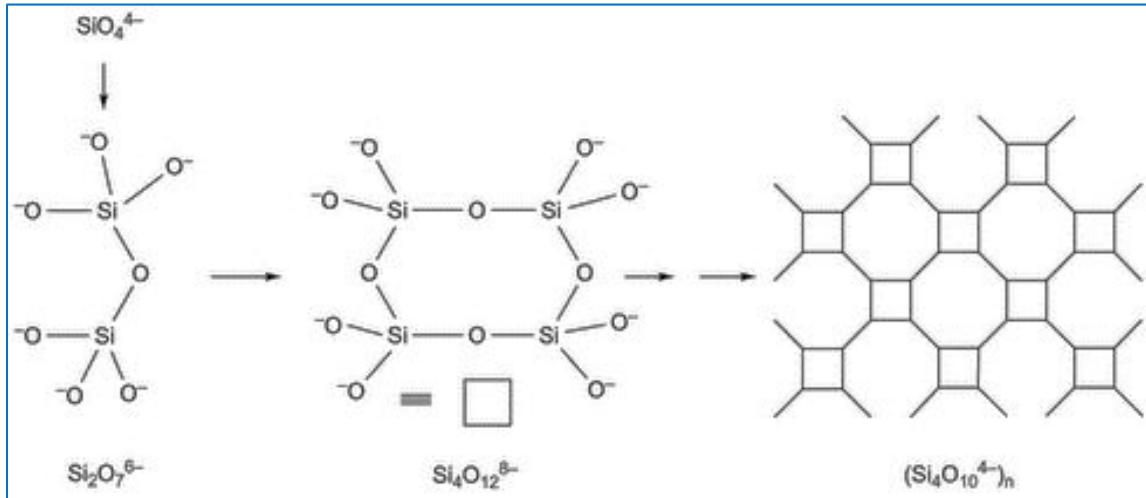
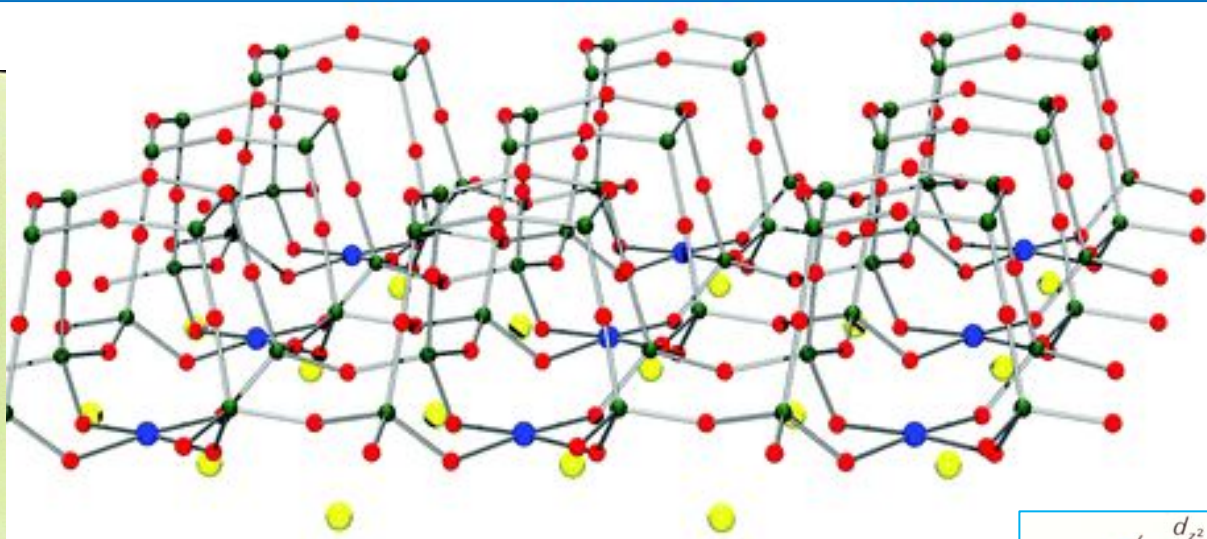
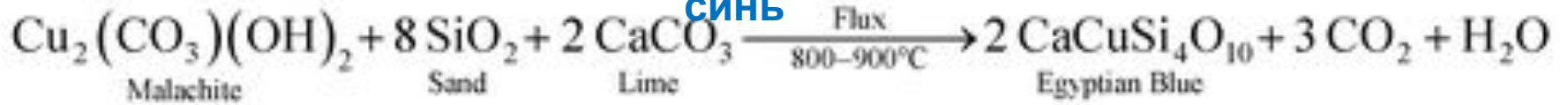


$\text{LuGa}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{MgO}_4$

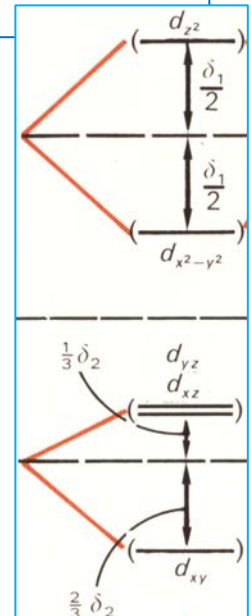


# Египетская

## СИНЬ

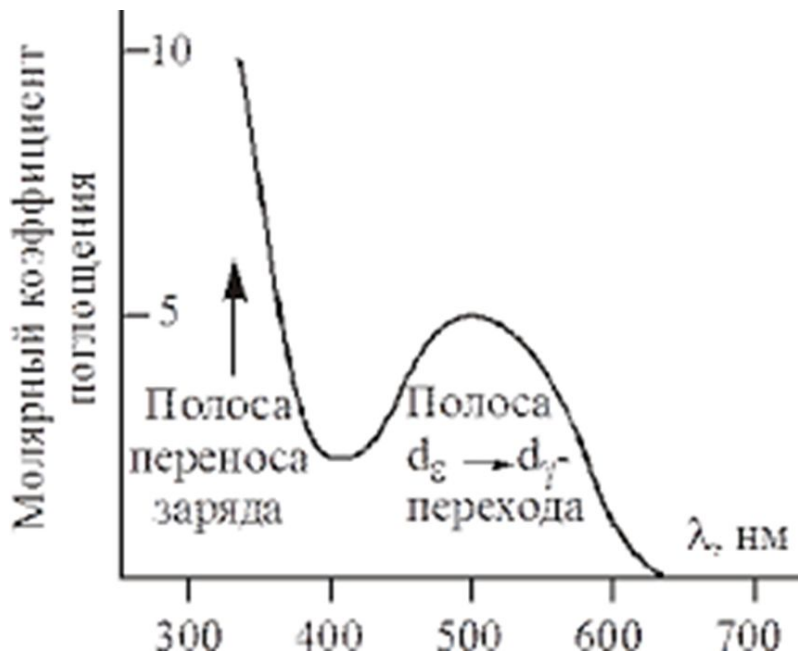


**Cu<sup>2+</sup>**  
**d<sup>9</sup>**



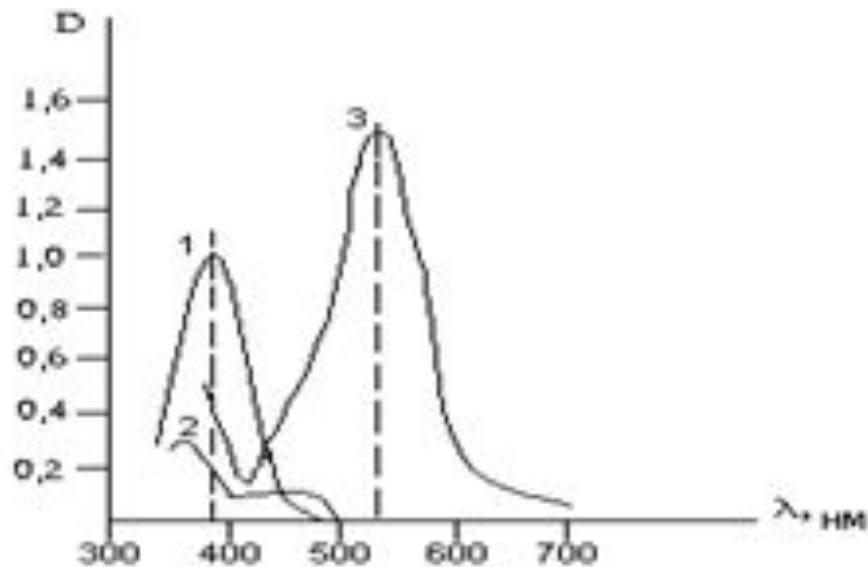






**«нормальные  
комплексы»**

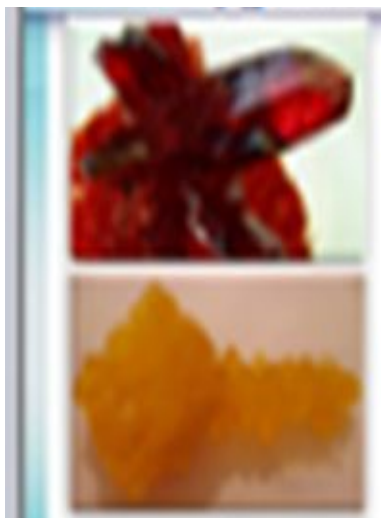
**$d^1 - d^9$**



**комплексы переходных  
металлов  
в высших степенях  
окисления**

**$d^0$**

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

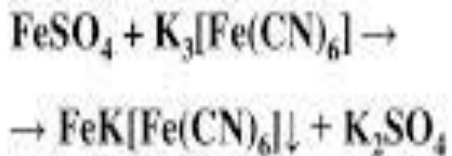


$K_3[Fe(CN)_6]$  феррицианид калия, красная кровяная соль

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

2. Реакция (а) на  $Fe^{2+}$  (ГФУ):

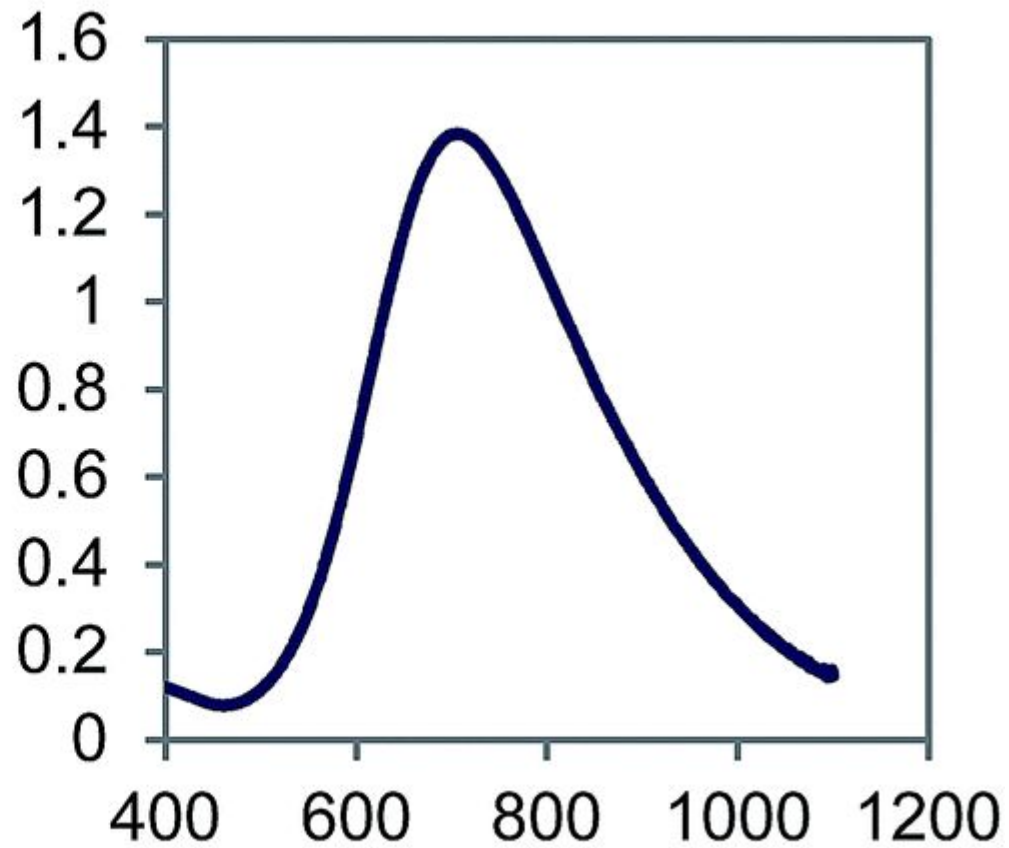
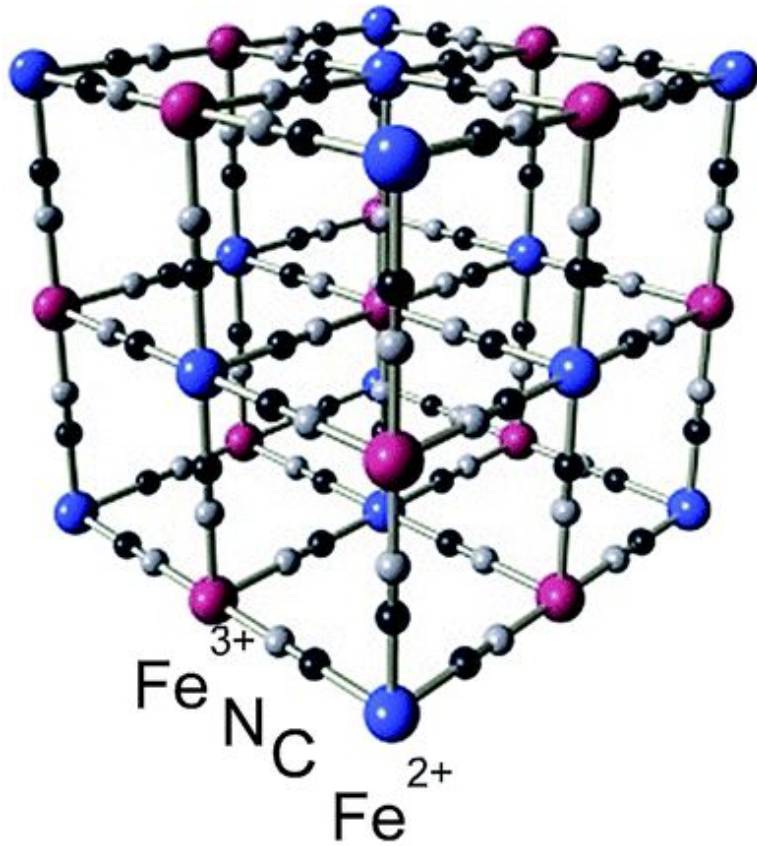
с раствором калия феррицианида образуется синий осадок, который не растворяется при добавлении кислоты хлористоводородной:



прусская синяя –  
растворимая берлинская  
лазурь

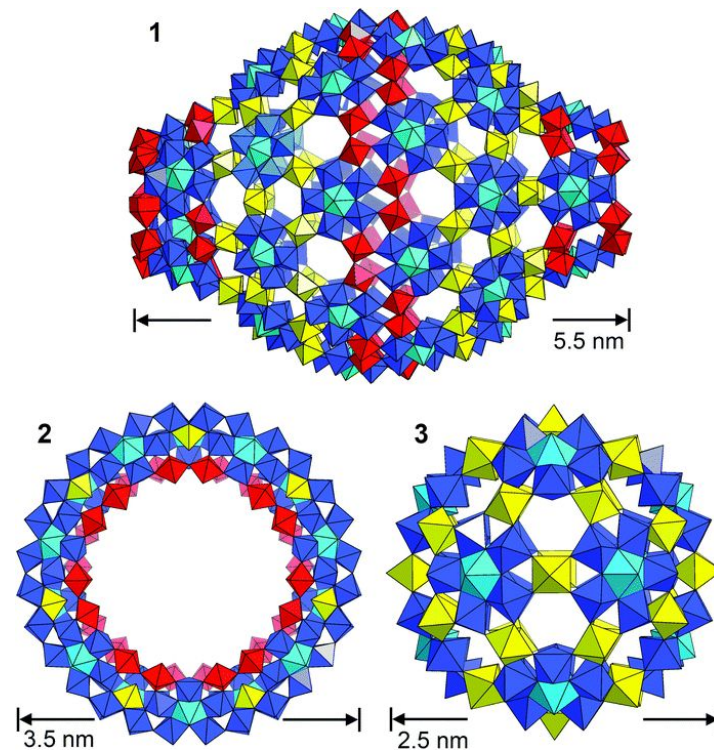


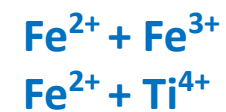
## МЕЖВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ





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





**Рубин**



**Сапфир**



# БЕРИЛЛ



Аквамарин



Изумруд



Морганит



Гелиодор



Гешенит



Биксбит

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

$\text{Cr}^{3+}$

$\text{Mn}^{3+}$

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

$\text{Mn}^{3+}$

# ИОНЫ ЛАНТАНОИДОВ

+2						<b>Sm<sup>2+</sup></b>	Eu <sup>2+</sup>						<b>Tm<sup>2+</sup></b>	<b>Yb<sup>2+</sup></b>	
+3	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
+4		Ce <sup>4+</sup>	Pr <sup>4+</sup>	Nd <sup>4+</sup>					Tb <sup>4+</sup>	Dy <sup>4+</sup>					



1

поглощение энергии  
органическими лигандами



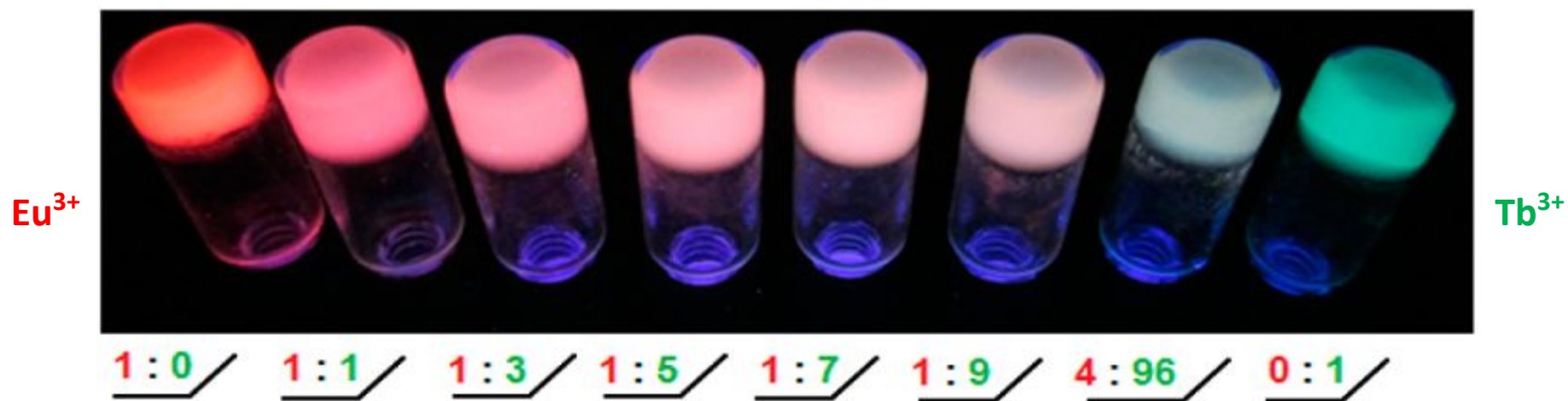
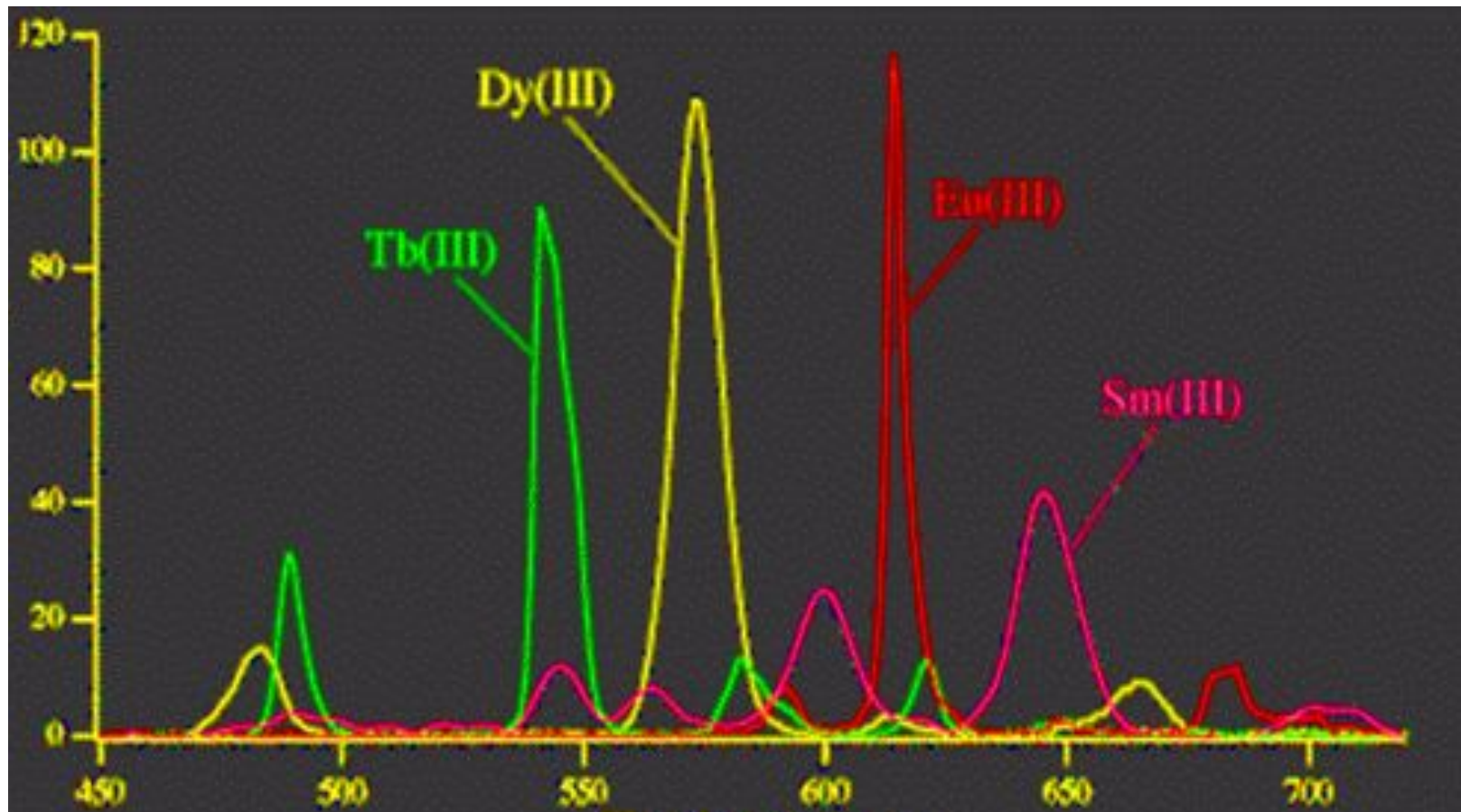
2

перенос энергии на  
ион лантанида



3

испускание света





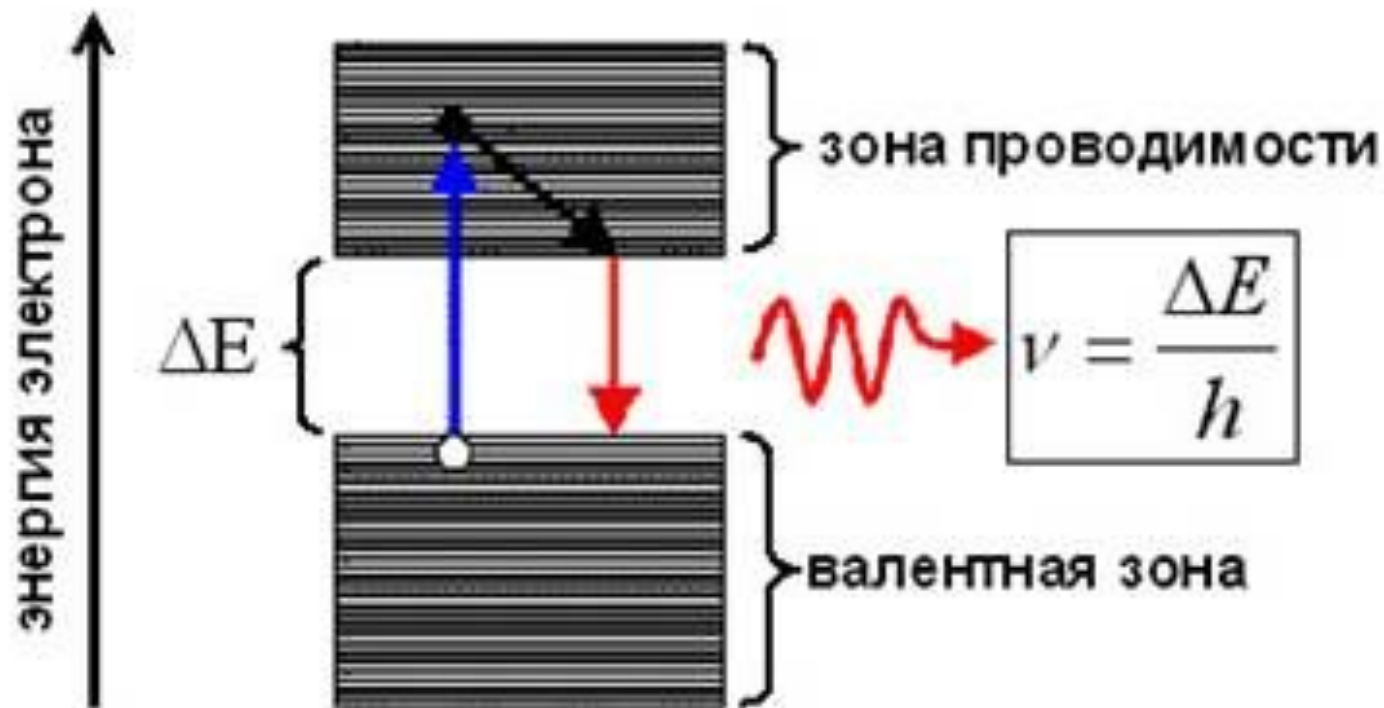
Ориентировочные (приблизительные) цвета актинидных ионов в водном растворе [24]

[Степе](#)  
[нь](#)  
[окисл](#)  
[ения](#)

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

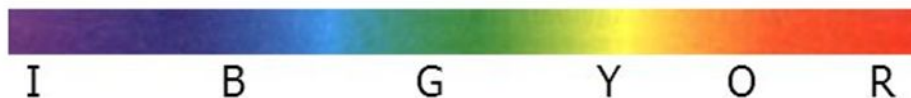


# ОКРАСКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ



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

$3.1\text{eV}$

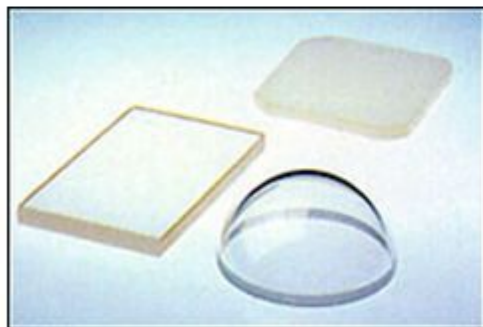




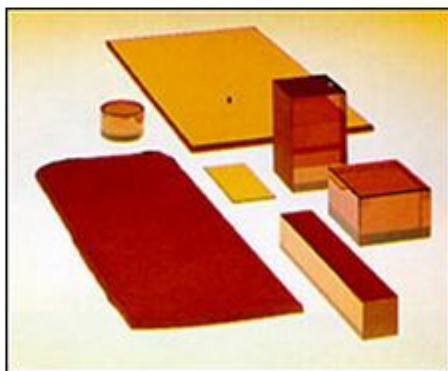
CdS ( $E_g=2.42$  eV)



CdTe ( $E_g=1.50$  eV)



ZnS ( $E_g=3.6$  eV)



ZnSe ( $E_g=2.58$  eV)

### CdSe НАНОЧАСТИЦЫ

2.3nm

5.5nm

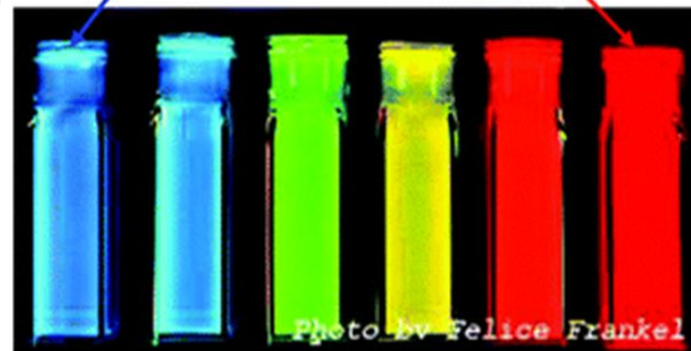
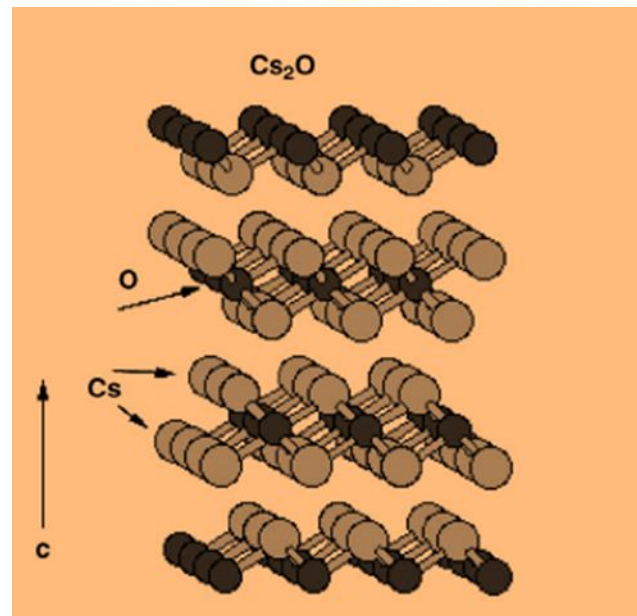


Photo by Felice Frankel

$Cs_2O$  – 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

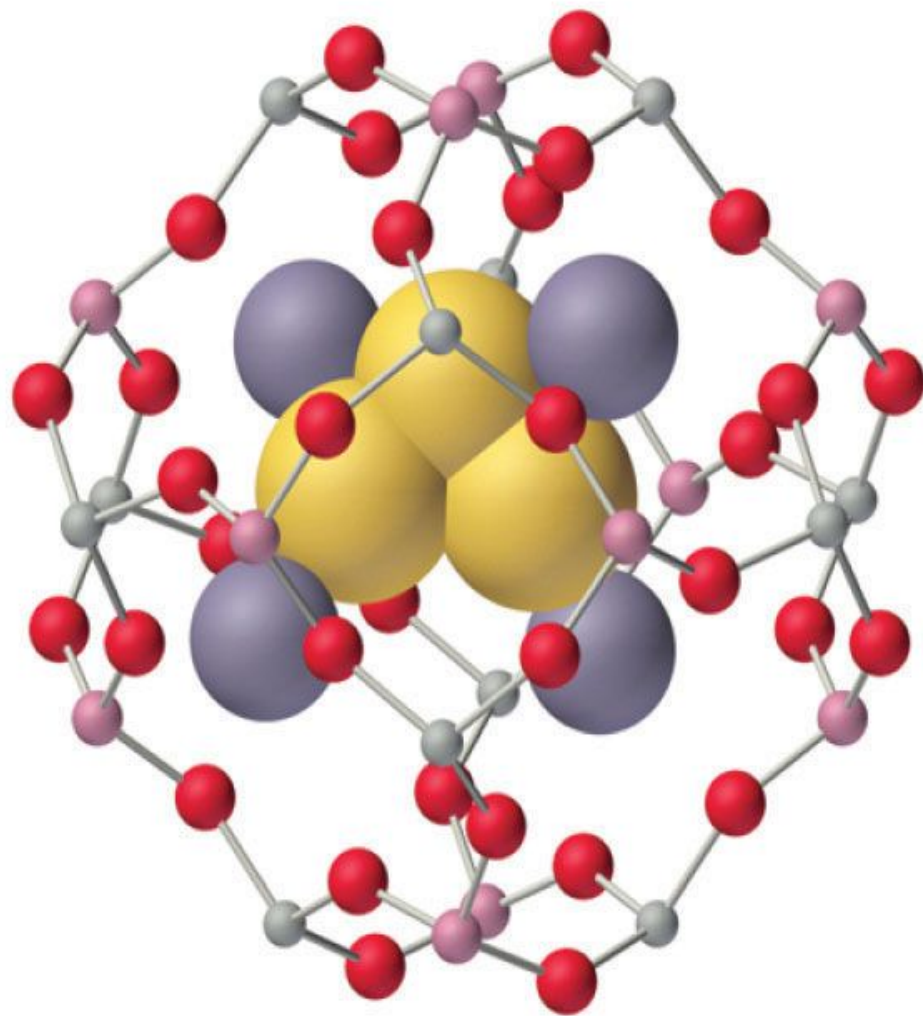
GaAs	850-940nm	Infra-Red
GaAsP	630-660nm	Red
GaAsP	605-620nm	Amber
GaAsP:N	585-595nm	Yellow
AlGaP	550-570nm	Green
SiC	430-505nm	Blue
GaN	450nm	White



# УЛЬТРАМАРИН

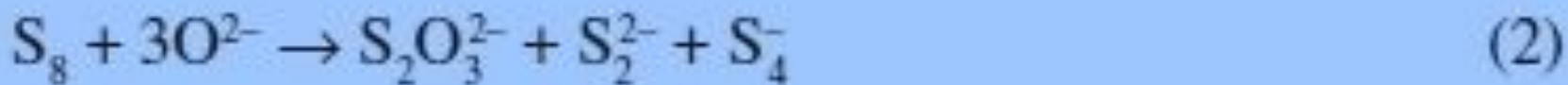
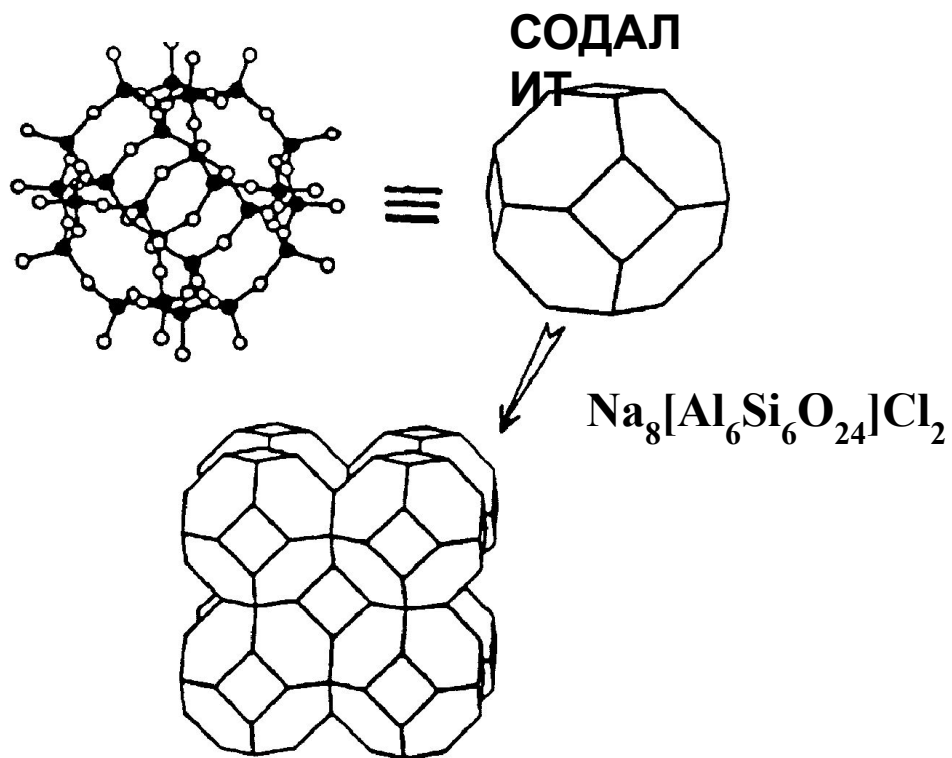


**(a) Lapis lazuli**



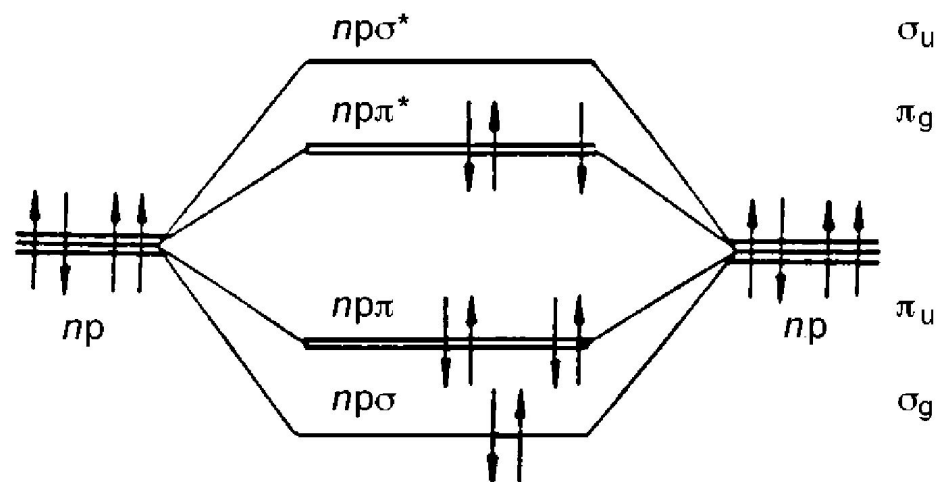
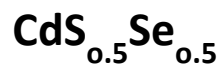
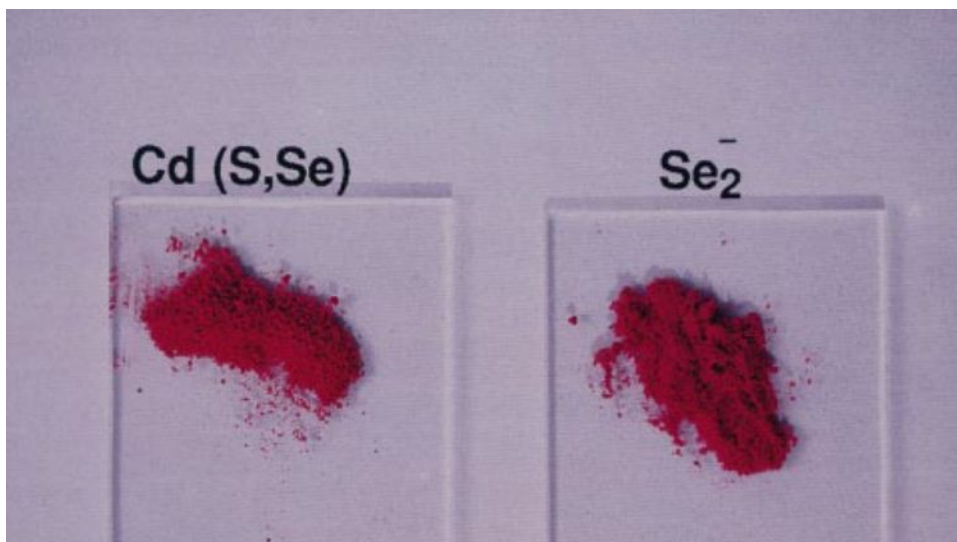
**(b)  $\text{Na}_7[\text{AlSiO}_4]_6(\text{S}_3)$**







Селеновый ультрамарин – кирпично-красный, содержит анион-радикал  $\text{Se}_2^-$  в клетке

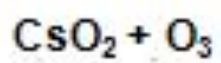


Теллуровый ультрамарин

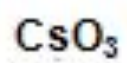
$\text{Te}_2$  – зеленый

$\text{Te}_2^-$  - синий

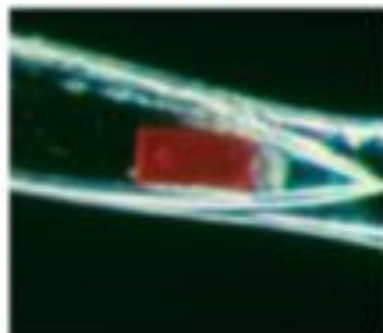
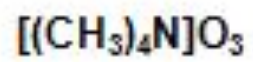




a



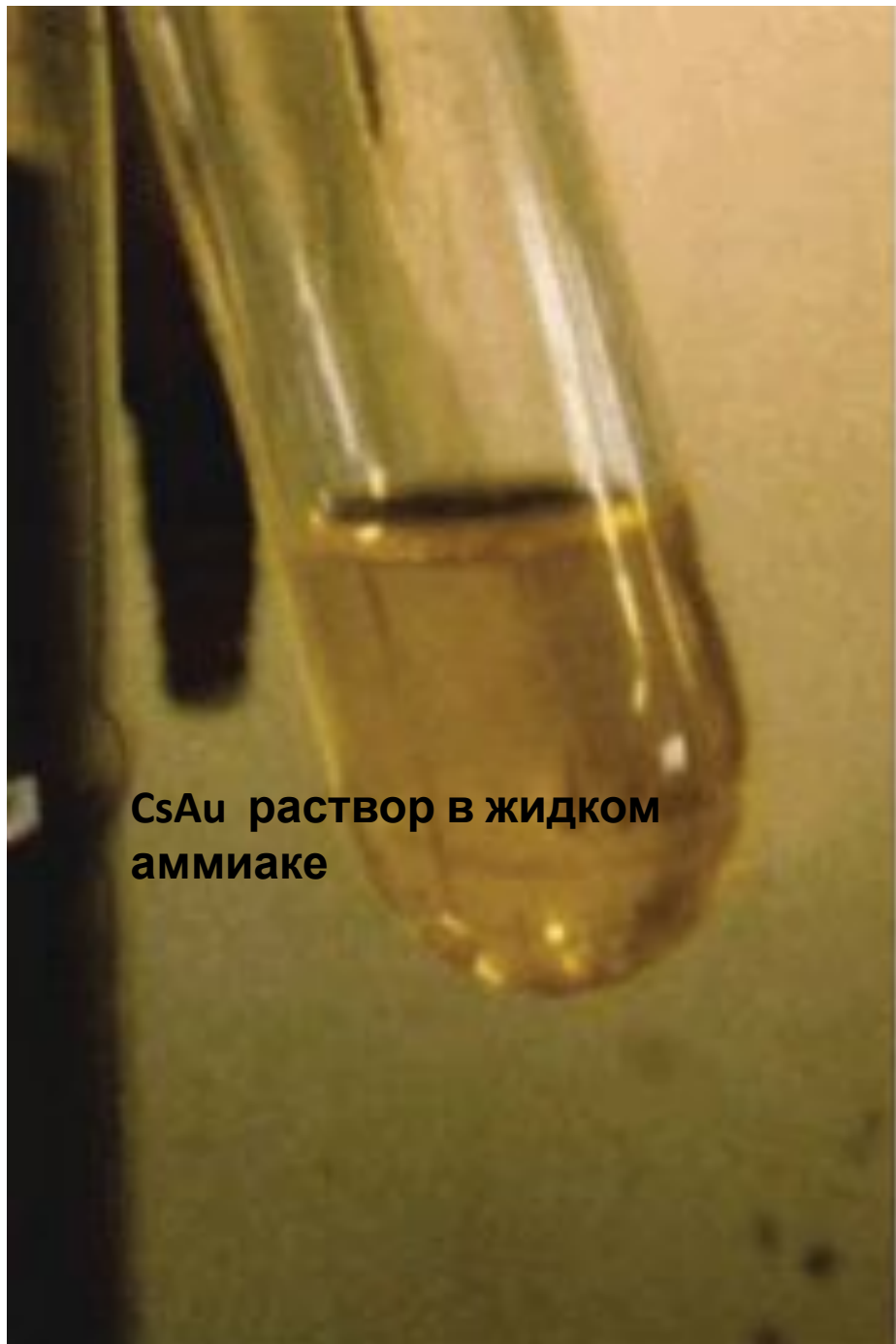
b



c

**Figure 2** a) Intermediate state of the ozonization of  $\text{CsO}_2$  (red: oxide, yellow: superoxide), b) solution of  $\text{CsO}_3$  in liquid  $\text{NH}_3$ , c) single crystal of  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{O}_3$ .





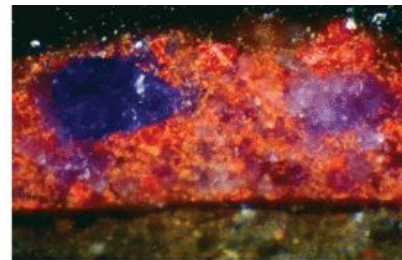
Египетская синь



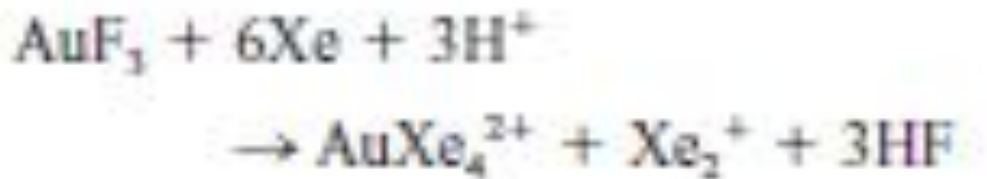
Китайская синь



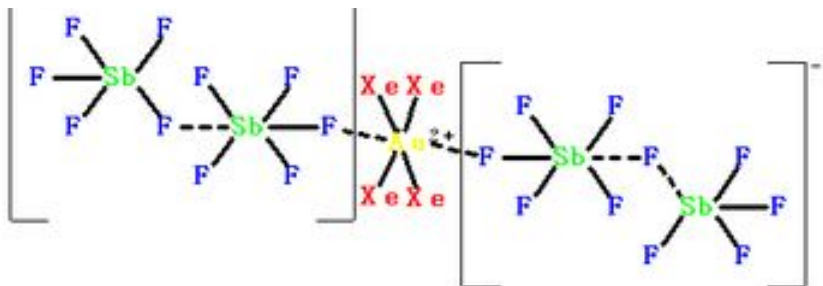
Китайский пурпур



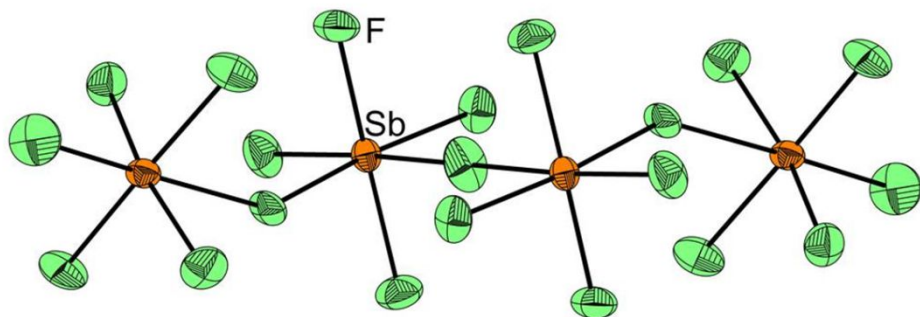




**B**  
**HSbF<sub>6</sub>**

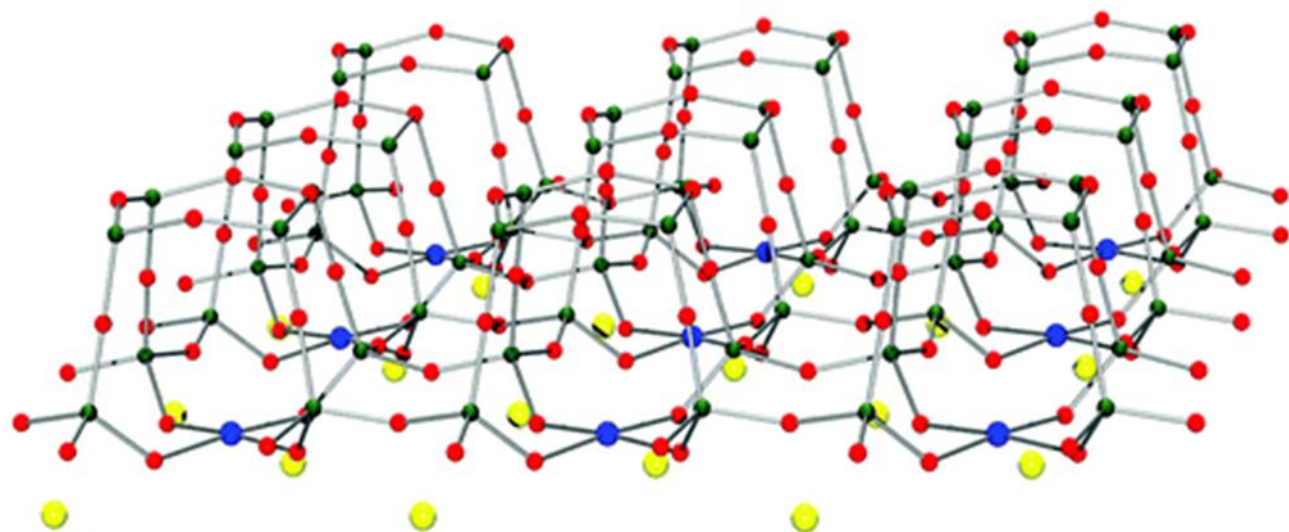
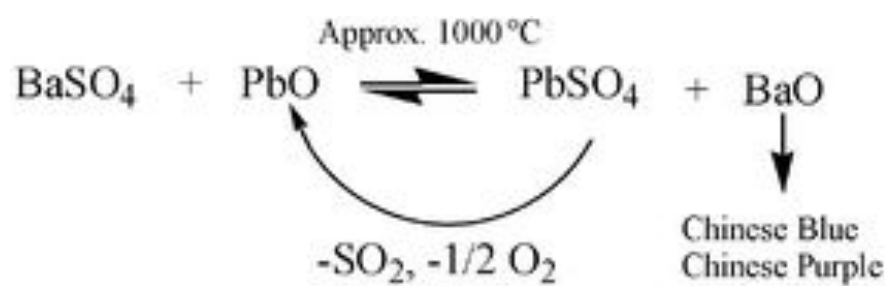
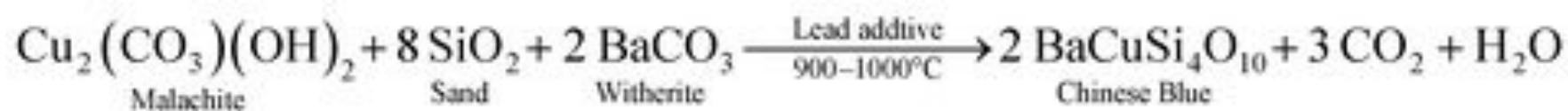


**красны  
й**

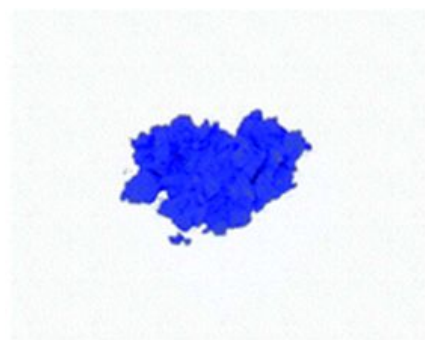
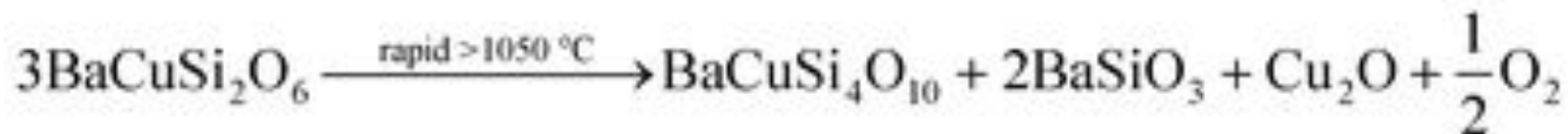
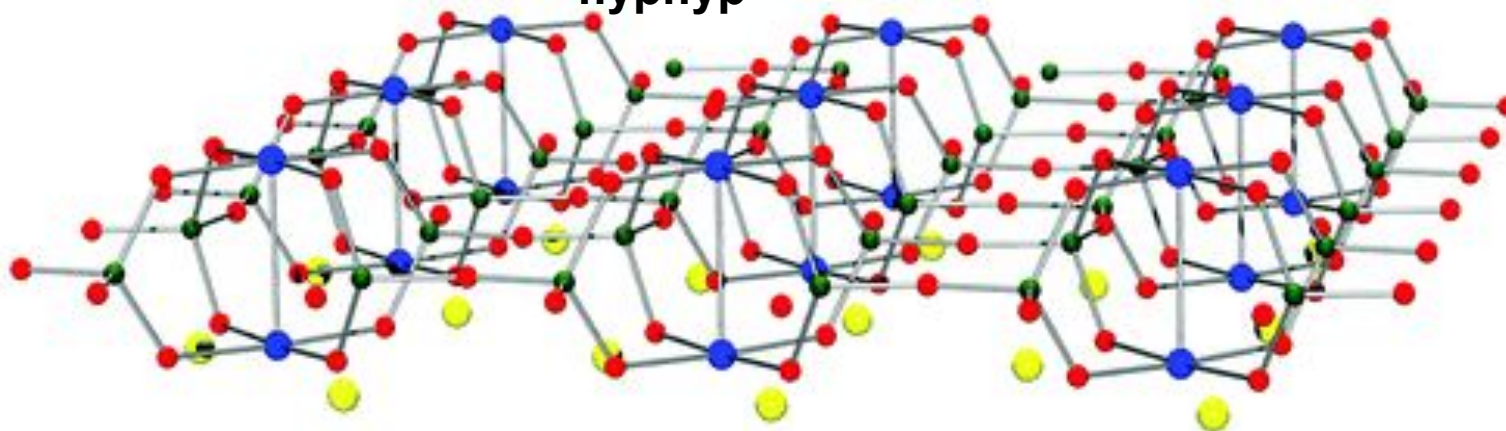


**зелены**

**5**



# Ханьский пурпур



(a)

HP

+



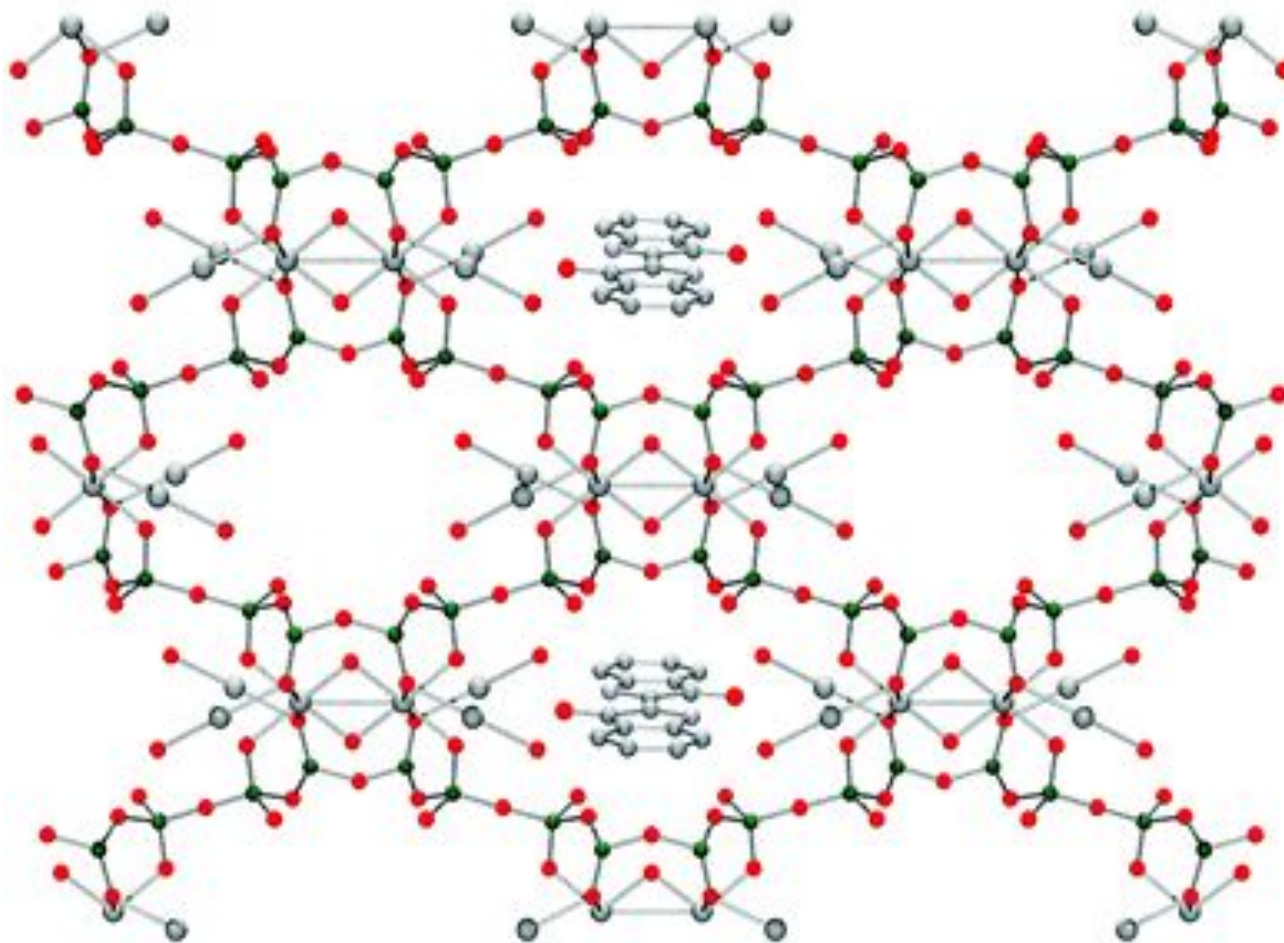
(g)

Cu<sub>2</sub>O

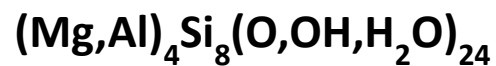
=



## Синий краситель индейцев- мая

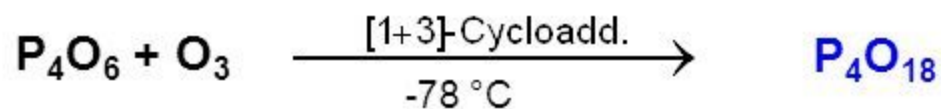


Молекулы индиго, сорбированные в пустотах волокнистой глины -  
*палигорскита*

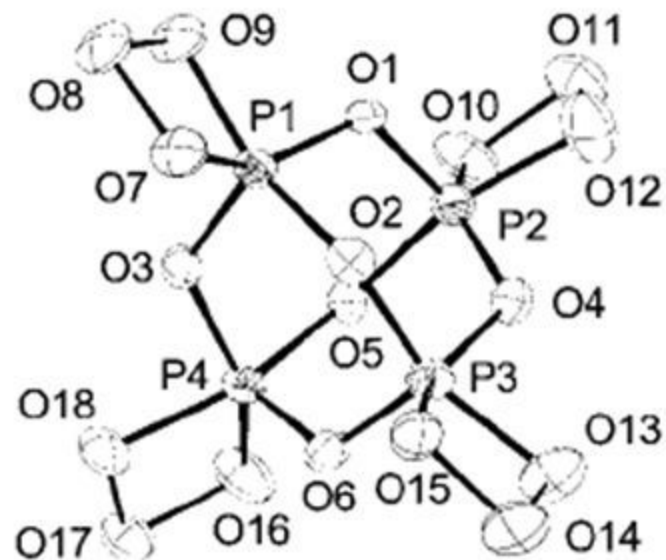




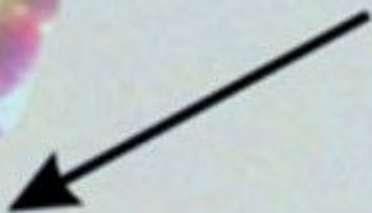
M. Meisel et al.  
Angew. Chem. 2003, 115, 2588



Бесцветны  
й!



$\text{Cs}_2\text{Pt}$



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

