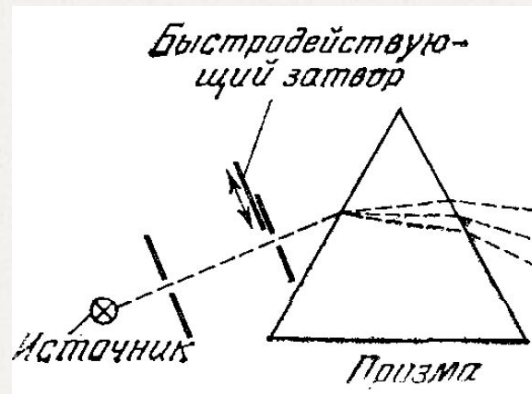


Спектроскопия лазерных кристаллов

Повторение первой лекции

Э. Вихман
КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

2. а) Рассмотрим идеализированный опыт. Почти совершенно монохроматический свет с длиной волны 6000 \AA проходит через очень быстрый затвор, который периодически открывается и закрывается так, что он открыт 10^{-10} с и закрыт 10^{-2} с в течение периода. Прошедший через затвор свет больше не монохроматичен: мы обнаружим определенный разброс длин волн. Оцените неопределенность в длине волны (в ангстремах).



Квант света

Сколько квантов света потребуется для того, чтобы вскипятить 18 г воды инфракрасным излучением 10 мкм ?

1) Сколько калорий необходимо для нагрева 18 г воды от 0 до 100 °С?

$$\begin{aligned} \text{Теплота} &= (\text{Масса}) \cdot (\text{Теплоемкость}) \cdot (\text{Изменение температуры}) = \\ &= 18 \text{ г} \cdot 1,0 \text{ кал}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{С}) \cdot 100 \text{ } ^\circ\text{С} = 1800 \text{ кал.} \end{aligned}$$

2) Сколько эргов соответствуют 1800 калориям?

$$\begin{aligned} 1800 \text{ кал} \cdot 4,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/кал} &= 7,6 \cdot 10^{10} \text{ эрг} \\ (4,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/кал} &\text{— коэффициент перевода).} \end{aligned}$$

3) Сколько квантов инфракрасного света с длиной волны 10 микрон (частота $3 \cdot 10^{13}$ цикл/с) необходимо, чтобы получить $7,6 \cdot 10^{10}$ эрг?

$$\begin{aligned} \text{Количество квантов} &= \frac{\text{Необходимое количество тепла (в эргах)}}{\text{Количество эргов в 1 кванте}} = \\ &= \frac{7,6 \cdot 10^{10} \text{ эрг}}{h\nu} = \frac{7,6 \cdot 10^{10} \text{ эрг}}{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} \cdot 3,0 \cdot 10^{13} \text{ цикл/с}} = 3,8 \cdot 10^{23} \text{ квантов.} \end{aligned}$$

$$\text{Количество молей квантов} = \frac{3,8 \cdot 10^{23}}{6,0 \cdot 10^{23}} = 0,63.$$

Строение вещества

George C. PIMENTEL
University of California,
Berkeley

Richard D. SPRATLEY
University of
British Columbia

CHEMICAL BONDING
CLARIFIED THROUGH
QUANTUM MECHANICS

HOLDEN — DAY, INC.
SAN FRANCISCO · CAMBRIDGE · LONDON
AMSTERDAM 1970

Г. Пиментел , Р. Спратли

Как квантовая механика объясняет
химическую связь

STRUCTURAL
INORGANIC CHEMISTRY

by
A. F. WELLS

OXFORD
AT THE CLARENDON PRESS

1945

А.Ф. Уэллс

Строение неорганических веществ

Строение вещества

Дж. Дальтон (1802 г.) высказал идею о том, что материя состоит из дискретных атомов.

- Конечные частицы (атомы) всякого вещества имеют одинаковые размеры и вес;
- Атомы не могут подвергаться дальнейшему разделению, не могут создаваться или уничтожаться.

М. Планк (1901 г.) ввел квантовую гипотезу.

- Атом должен находиться в одном из конечных дискретных энергетических состояний, в любом из которых он обладает целым числом квантов энергии;
- Квант энергии – $h\nu$;
- Если атом переходит из одного состояния в другое, то разность энергии $(n_1 - n_2)h\nu$ испускается в виде излучения.

Атомная модель Бора

- Центральное ядро атома несет положительный заряд, равный атомному номеру Z ;
- Для сохранения электронейтральности число орбитальных электронов в атоме также равно Z ;
- Единственный электрон в атоме водорода вращается вокруг ядра по круговой орбите радиуса r (расчеты только для водорода);
- Положение электрона ограничено определенным числом дискретных орбит;
- Радиусы орбит определяются из равенства силы притяжения и центробежной силы, а также из квантового ограничения, в соответствии с которым момент количества движения электрона mvr , умноженный на 2π , приравнивается к nh ;

$$mv^2/r = e^2/r^2 \quad 2\pi mvr = nh \quad r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}, \text{ откуда } r = 0,5\text{\AA}$$

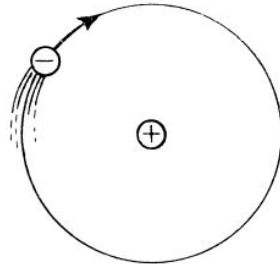
- Свет испускается не во время движения электрона по орбите, а только при переходах его с одной орбиты на другую.

$$\text{Энергия электрона} \quad -\frac{2\pi m e^4}{n^2 h^2}$$

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

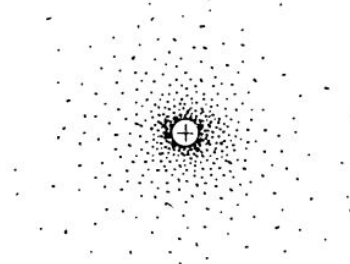
$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Атомная модель Бора



*Подобно движению Земли
вокруг Солнца?*

(а)



*Как распределение
пробойн на мишени?*

(б)

Рис. 1.18. Планетарное (а) и квантовомеханическое (б) изображение атома водорода.



Квантово-механическая модель атома

Уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi,$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad V = -\frac{e^2}{r}$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-(i/\hbar)Et} \psi(\mathbf{r}).$$

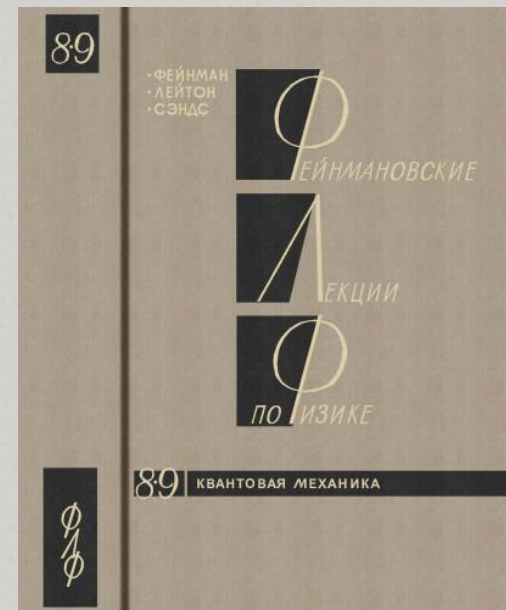
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi$$

В полярной системе координат:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} = \\ = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi. \end{aligned}$$



$$\psi(r, \theta, \varphi)$$



Квантово-механическая модель атома

Волновая функция:

$$\Psi_{n, l, m} = Y_{l, m}(\theta, \varphi) F_{n, l}(\rho)$$

n – главное квантовое число;

l – орбитальное квантовое число;

m_l – магнитное квантовое число.

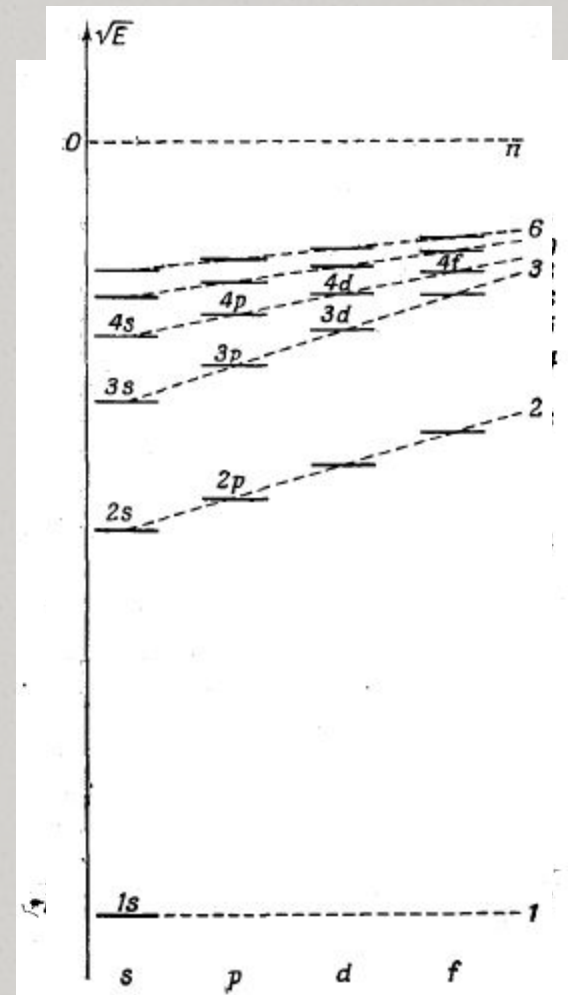
Энергия атома водорода:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

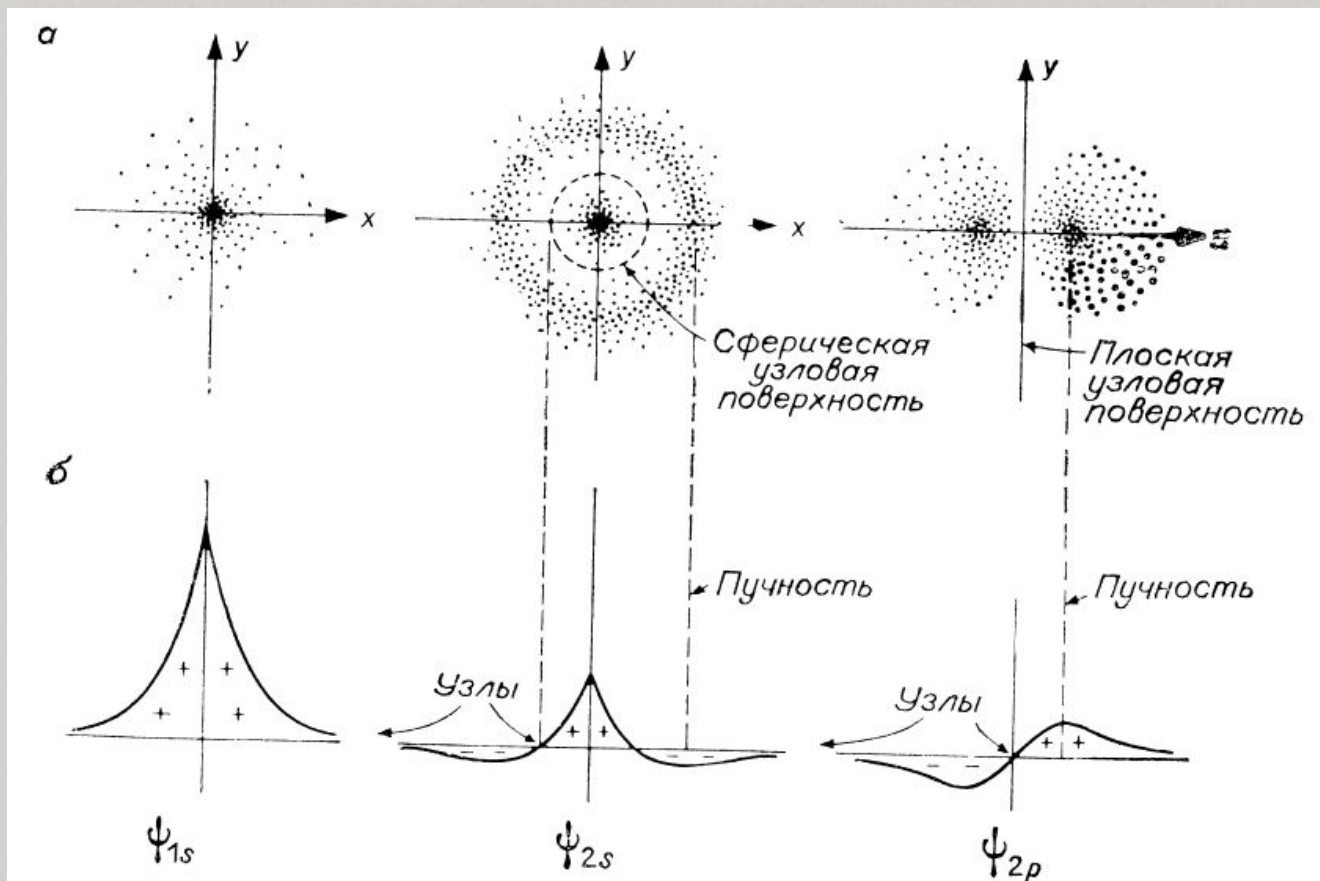
$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

Среднее расстояние электрона от ядра:

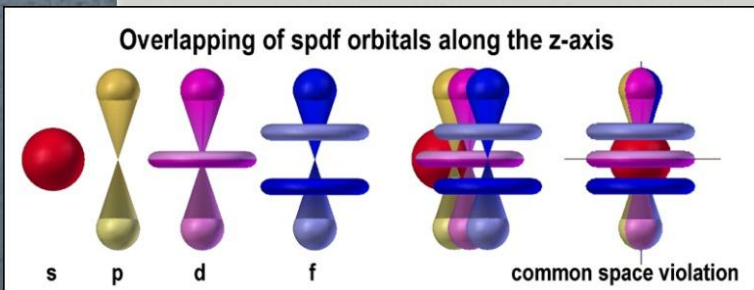
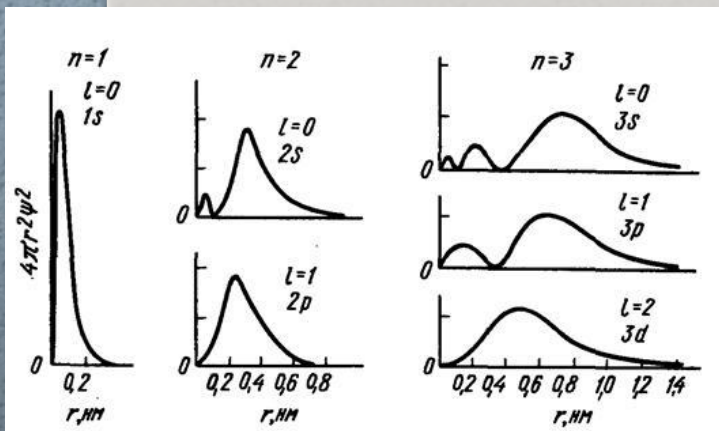
$$\bar{r} = a \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right],$$



Квантово-механическая модель атома



Квантово-механическая модель атома

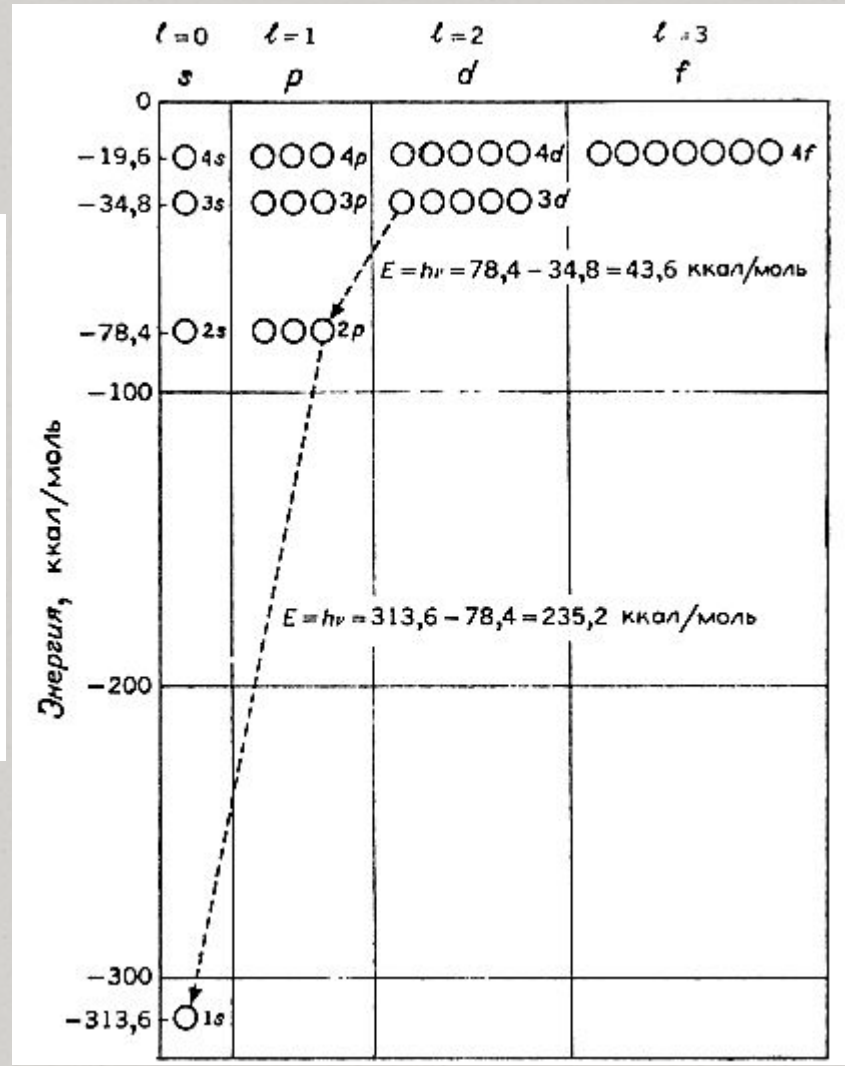
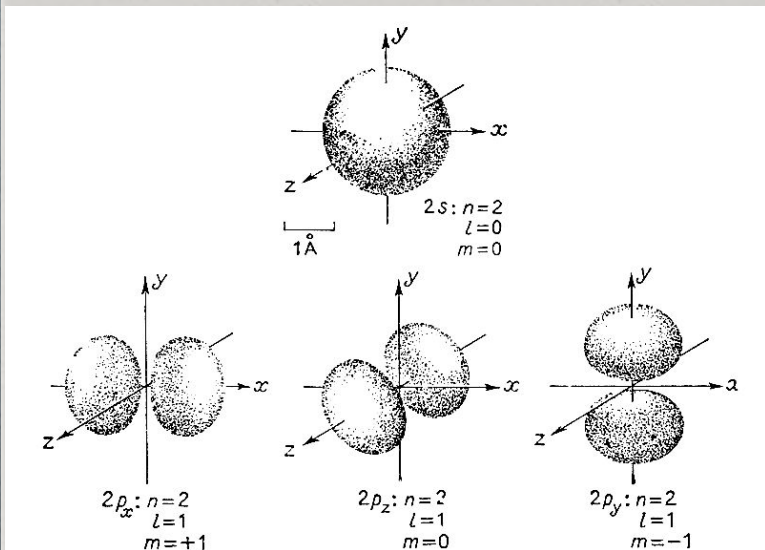


Joel M Williams ©2013
JWW
11=11

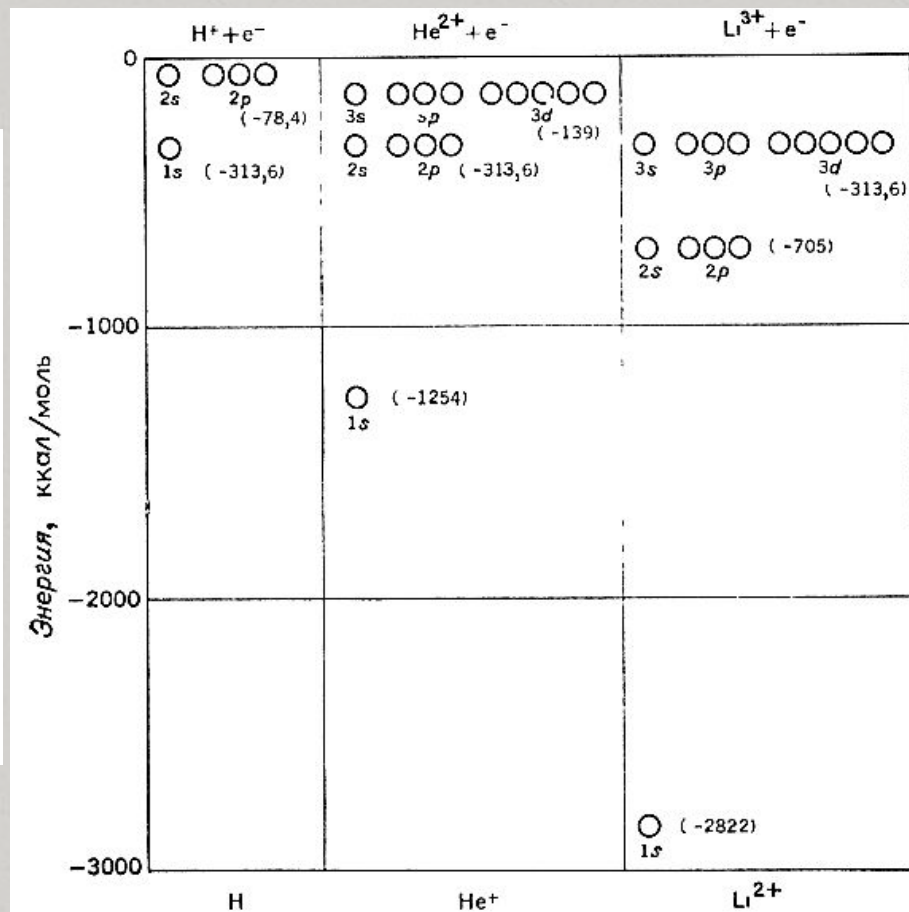
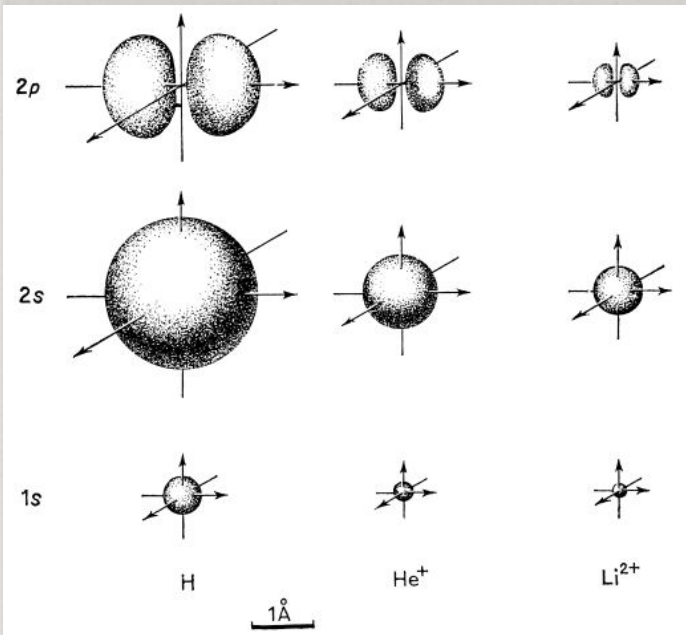
THE spdf ORBITALS (An artistic rendition)

TYPE	SET	INDIVIDUAL ORBITALS						COLLECTIVE	
f	Cubic								
	General								
d	Common								
	"Tri-torus"								
p									
s									

Атом водорода

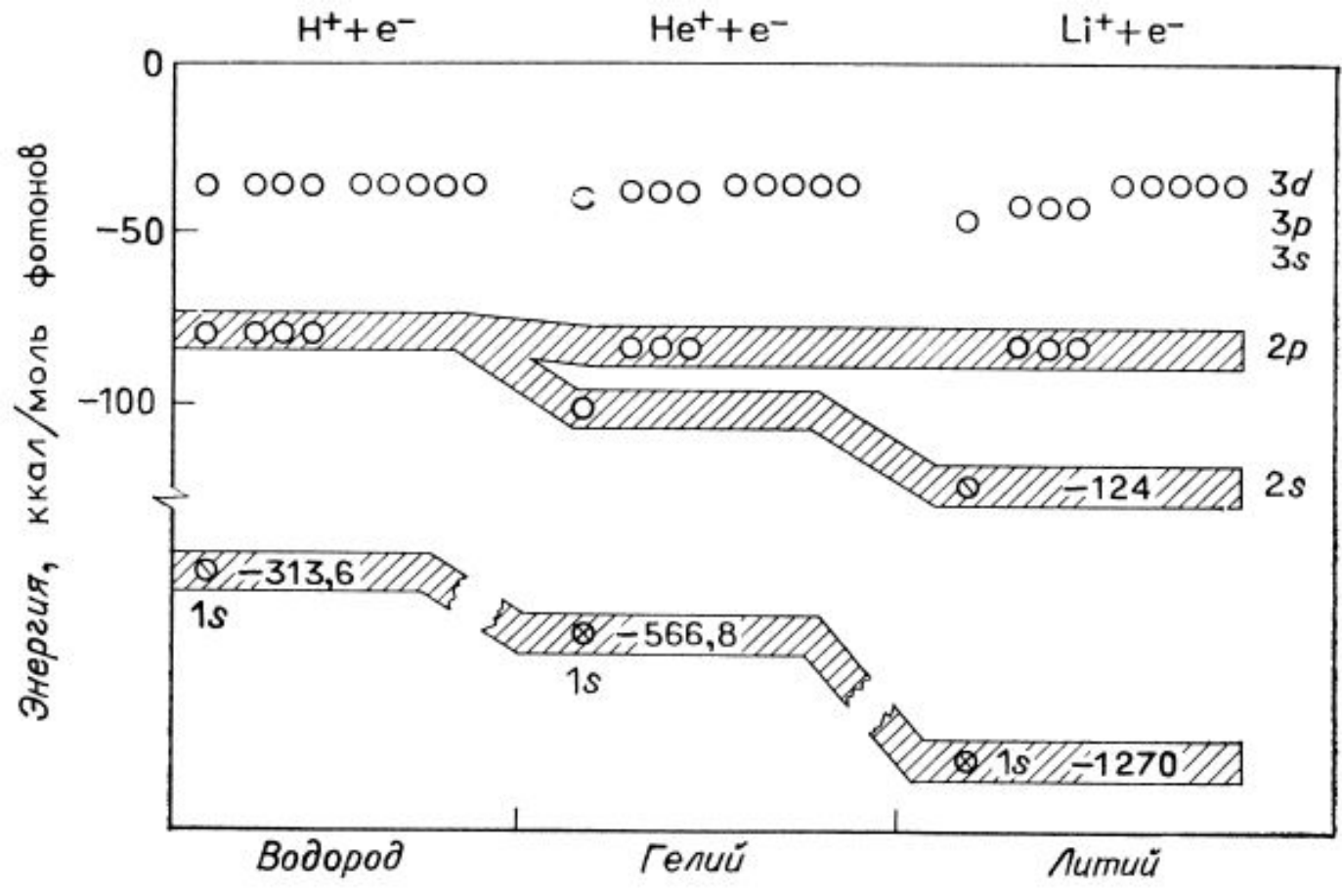


Другие одноэлектронные атомы



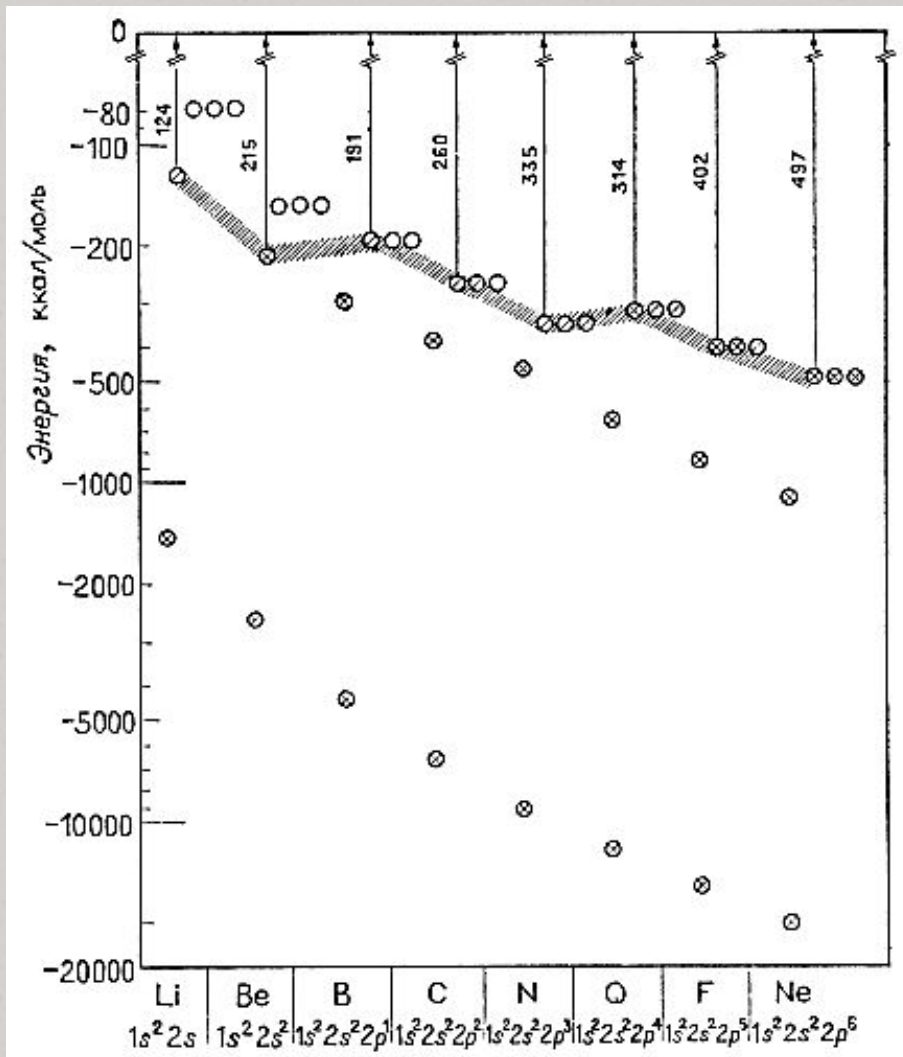
При увеличении заряда ядра электроны связываются в атоме сильнее и притягиваются ближе к ядру – атом становится более сжатым.

Многоэлектронные атомы

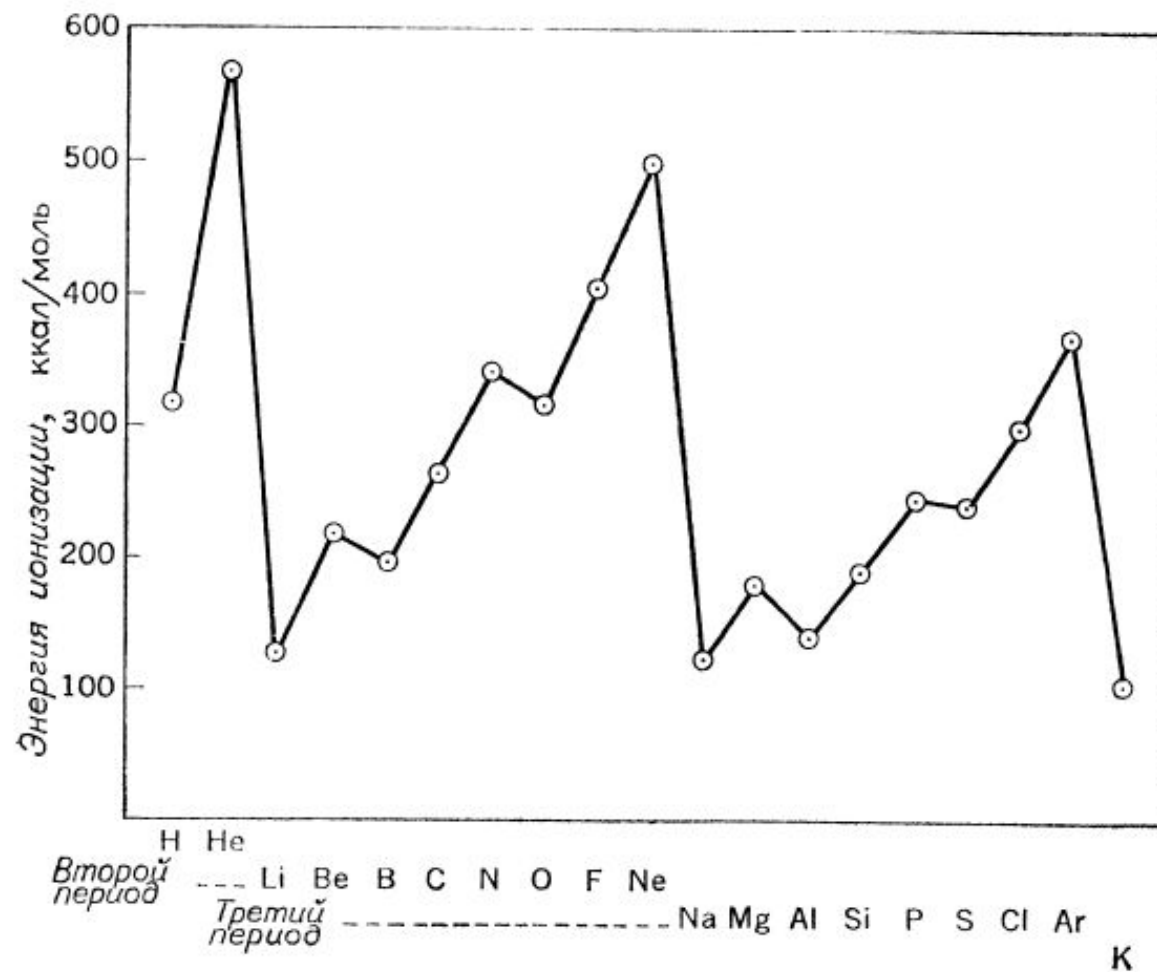


Межэлектронное отталкивание расщепляет уровни энергии с одинаковым квантовым числом.

Многоэлектронные атомы



Многоэлектронные атомы



Третий и четвертый периоды

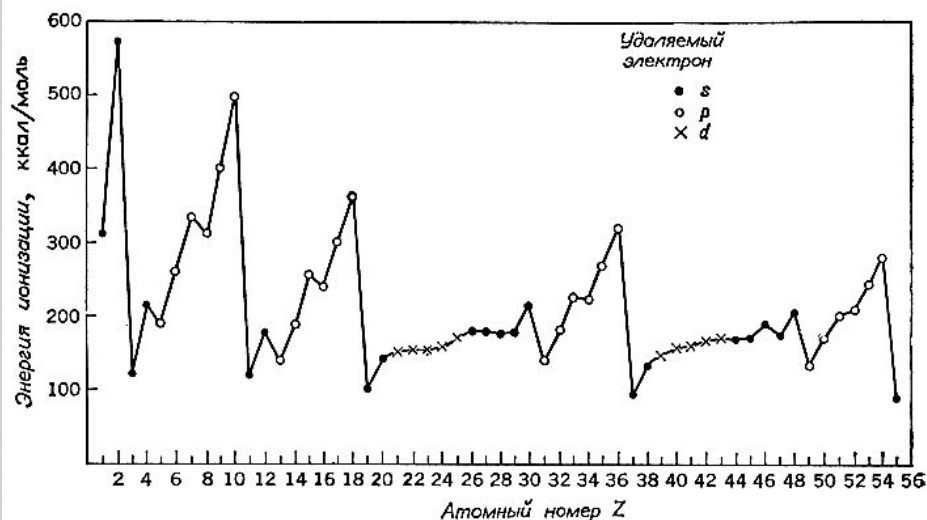
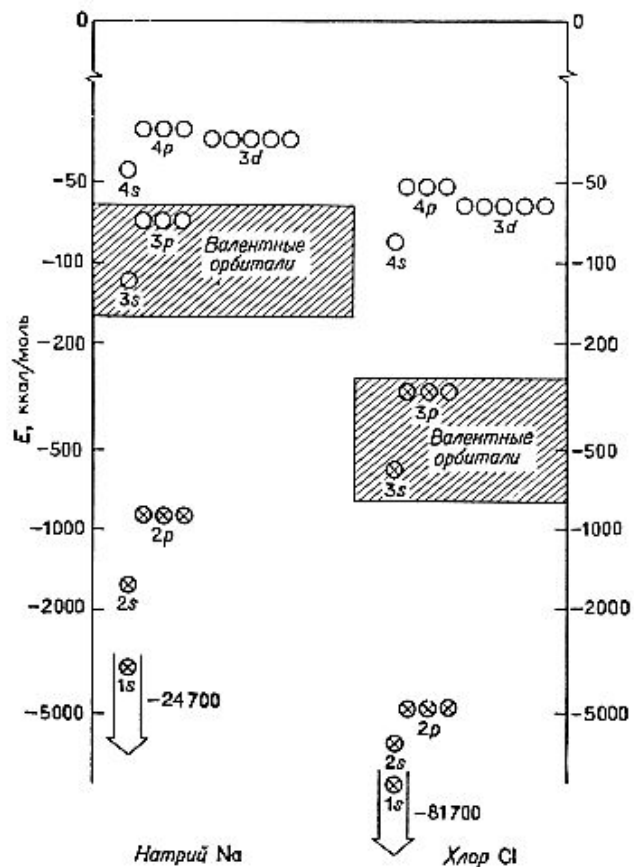


Рис. 2.14. Величины первых энергий ионизации.

Энергия уровней от заряда ядра Z

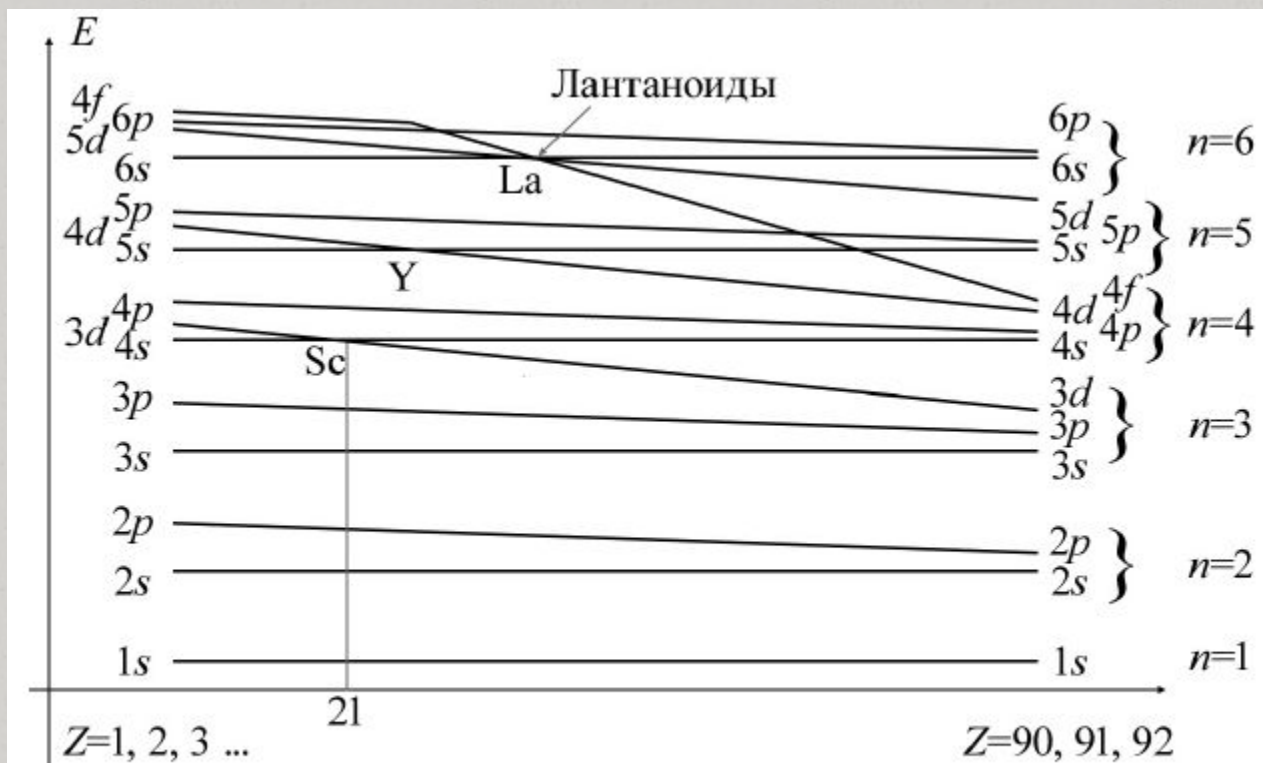
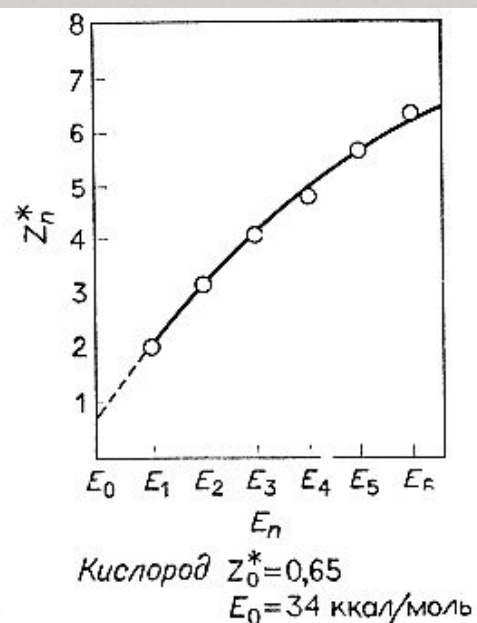
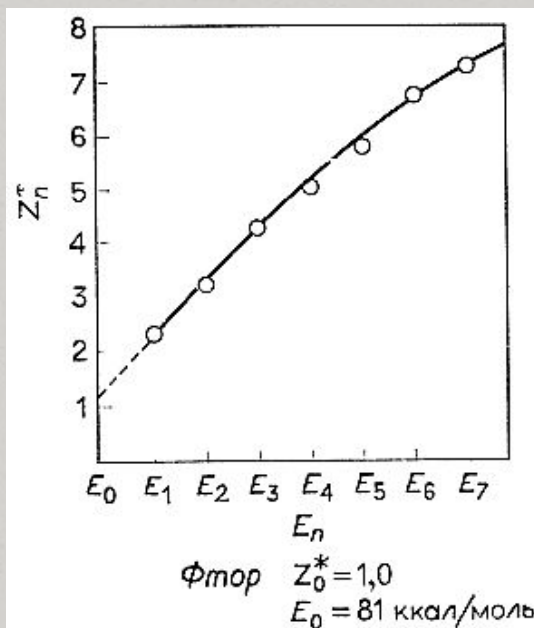


Рис. 1.3. Приближенные энергетические уровни и подуровни в зависимости от заряда ядра атома

Сродство к электрону

Энергия ионизации:



Энергия сродства к электрону:



Сродство к электрону $E = +81 \text{ ккал/моль}$

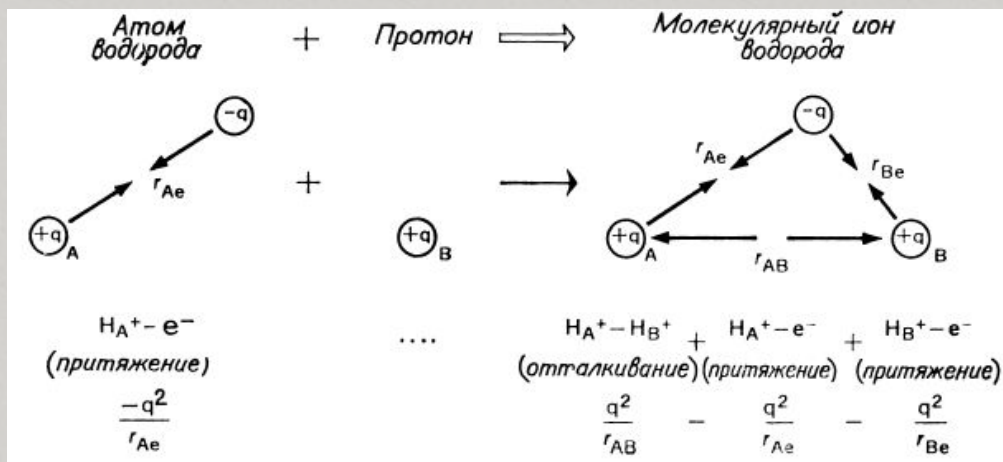
Химическая связь

Описание химически связанных атомов:

- Метод валентных связей
- **Метод молекулярных орбиталей** (Так же как и в атомах, движение электронов в молекуле удобно описывать с помощью орбиталей. Однако электрон, если он движется в поле двух ядер одновременно, находится на орбитали, которая имеет молекулярный характер, т. е. на молекулярной орбитали)

Химические связи могут образовываться только в том случае, когда при сближении атомов потенциальная энергия электронов и ядер понижается.

$$\Delta \bar{E} = + \frac{1}{2} \Delta \bar{V} = - \Delta \bar{T}.$$



Изменение

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 =$$

$$= -129 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta \bar{T} = \bar{T}_2 - \bar{T}_1 =$$

$$= +64,5 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_2 - \bar{E}_1 =$$

$$= -64,5 \text{ ккал/моль}$$

Химическая связь

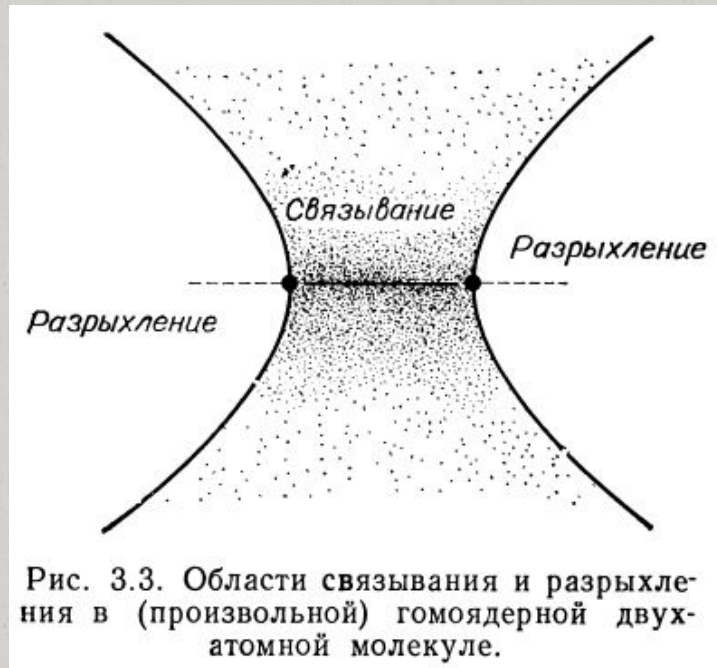
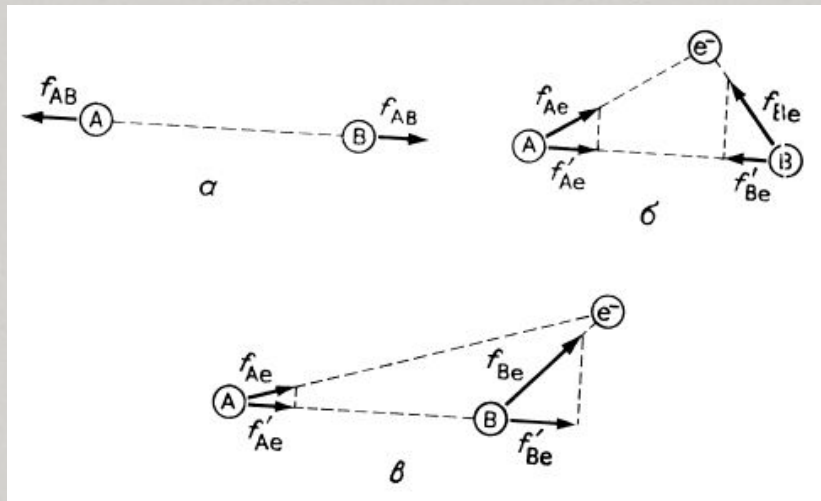


Рис. 3.3. Области связывания и разрыхления в (произвольной) гомоядерной двухатомной молекуле.

Связи образуются в том случае, когда электроны оказываются одновременно вблизи двух или нескольких ядер.

Корреляционная диаграмма для H_2^+

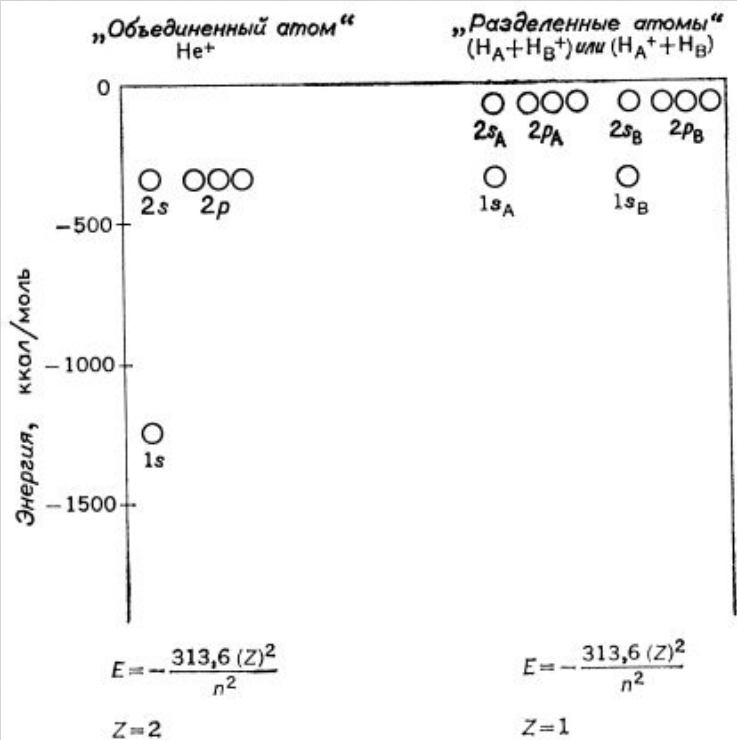


Рис. 3.4. Построение корреляционной диаграммы для H_2^+ .

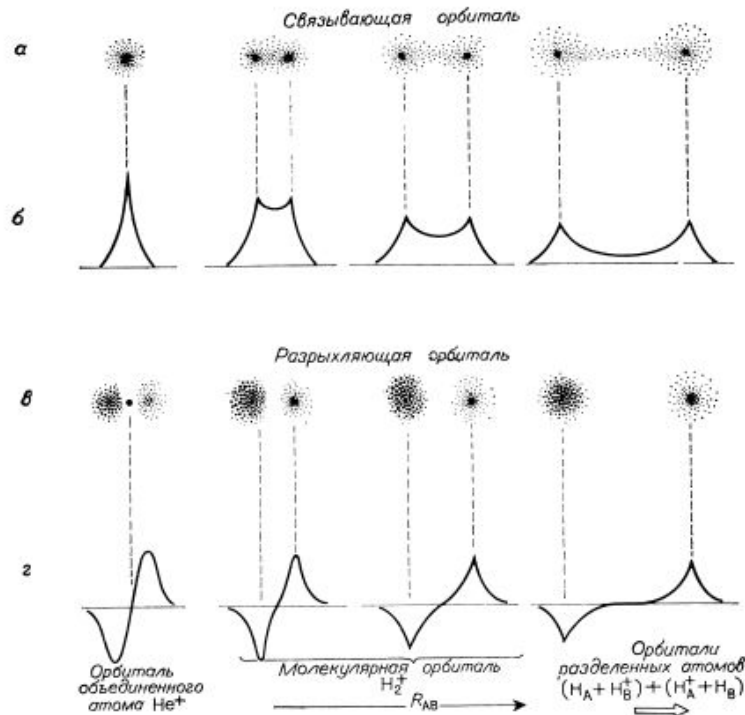


Рис. 3.5. Эволюция орбиталей при разделении He^+ на два протона и электрон. а и б — распределение вероятности; в и г — значения и фазы функции. (На диаграмме распределения вероятности изменение фазы показано светлыми и темными областями соответственно.)

Корреляционная диаграмма для H_2^+

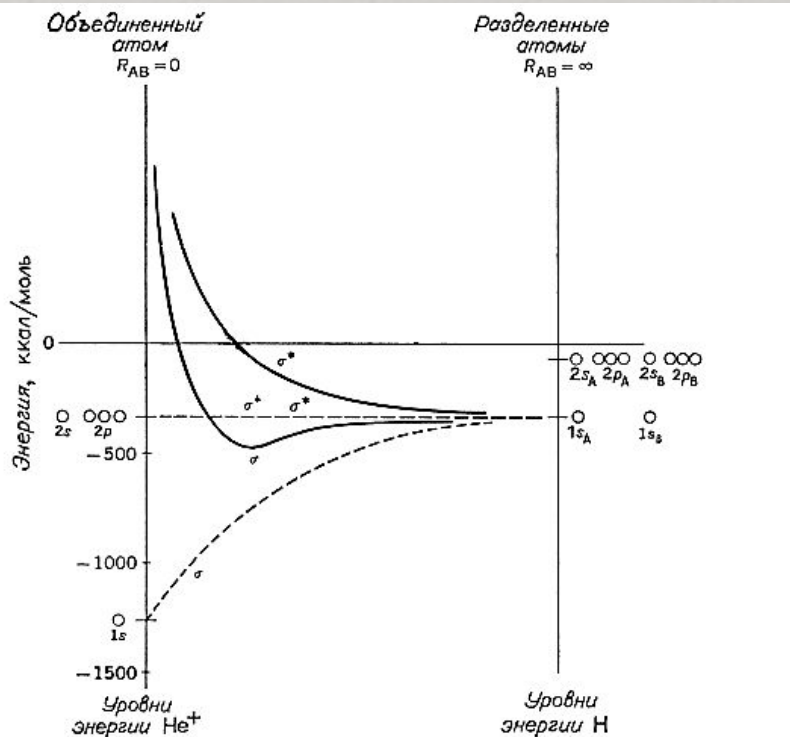


Рис. 3.6. Корреляционная диаграмма для H_2^+ без учета (---) и с учетом (—) межъядерного отталкивания.

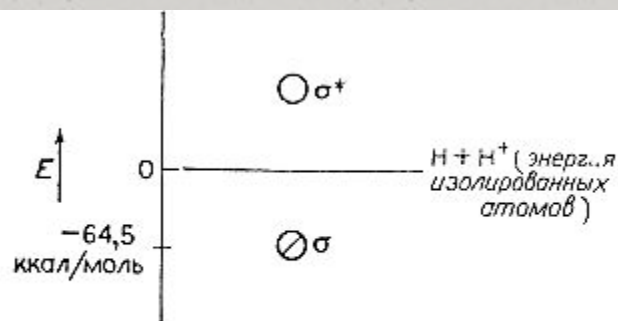


Рис. 3.7. Самые низколежащие орбитали в H_2^+ .

H_2^+ - устойчивая молекула. Энергия связи = 64,5 ккал/моль. Длина связи 1,06 А.

H_2 - устойчивая молекула. Энергия связи = 108 ккал/моль.

Связывающие электроны и порядок СВЯЗИ

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
Разрыхляющие орбитали, σ^*	○	○	⊗	⊗
Связывающие орбитали, σ	⊗	⊗	⊗	⊗
Число связывающих электронов, $N_{св}$	1	2	2	2
Число разрыхляющих электронов, N_p	0	0	1	2
Порядок связи, $\frac{1}{2} (N_{св} - N_p)$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0
Экспериментальное значение энергии связи, ккал/моль	64,5	108	72	0,02

Рис. 3.8. Электронные заселенности низших МО для некоторых простых молекул.

Многоэлектронные гомоатомные молекулы

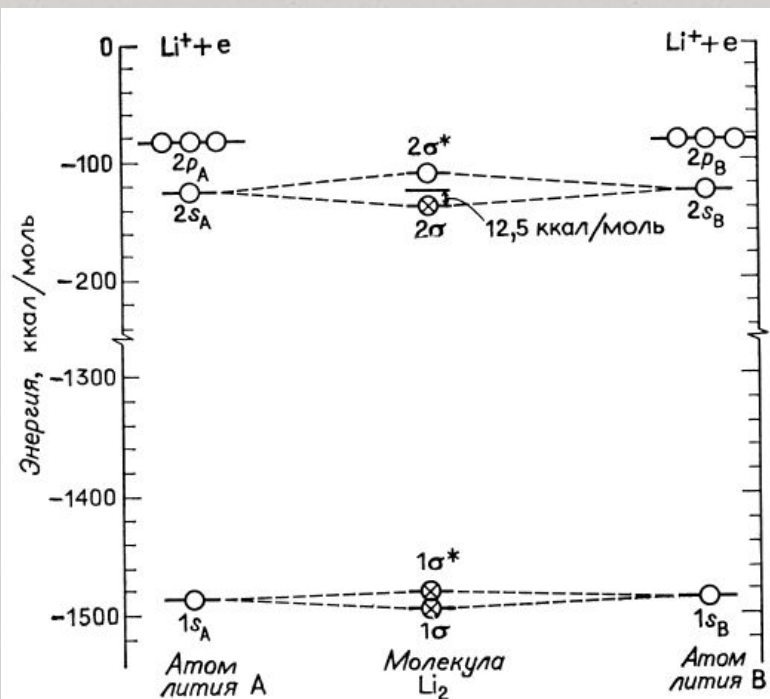


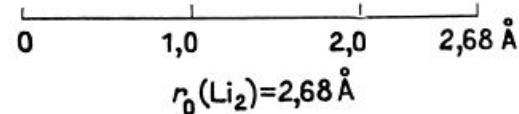
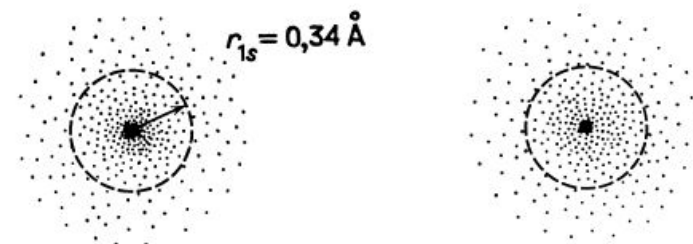
Рис. 3.11. Молекулярные орбитали в молекуле Li_2 .

Энергия связи, D_0

25 ккал/моль

Длина связи, r_0

2,68 Å



Орбитали, расположенные ниже валентных орбиталей не влияют на связь.

Общее правило: по мере увеличения заряда атома химическая связь становится менее прочной.

Многоэлектронные гетероатомные молекулы

Свойства гидрида лития LiH

Энергия связи, D_0	58 ккал
Длина связи, r_0	1,61 Å

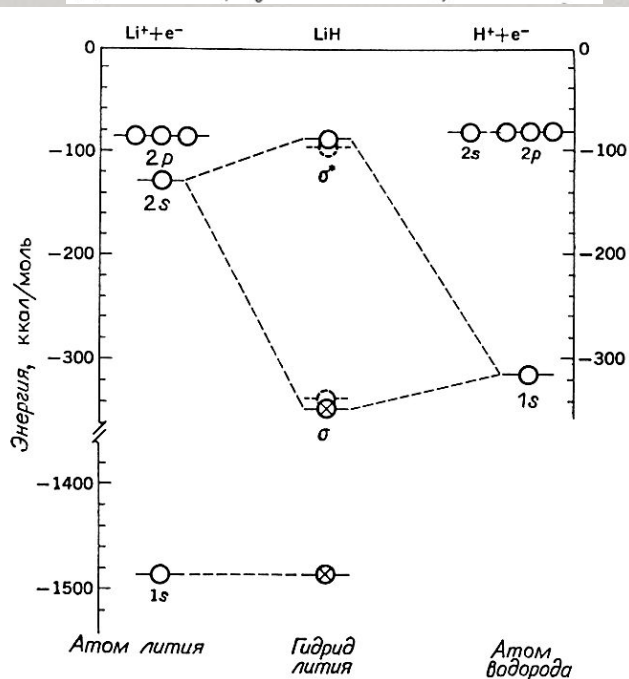
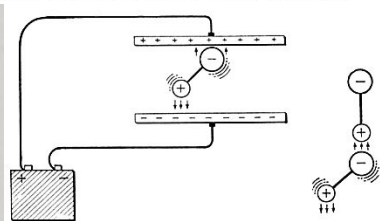
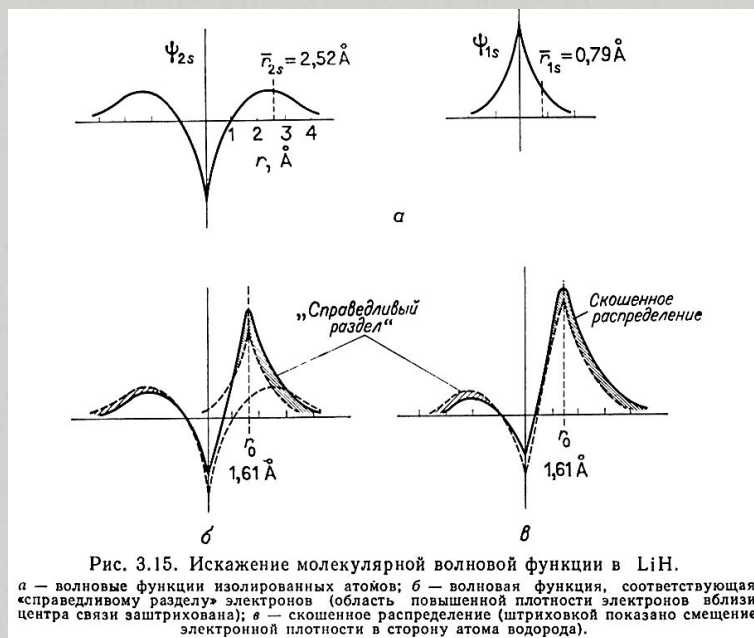


Рис. 3.14. Молекулярные орбитали в гидриде лития LiH.



Если связи соответствует дипольный момент, говорят, что эта связь имеет частично ионный характер связи.

Приближение МО для 1s-орбитали

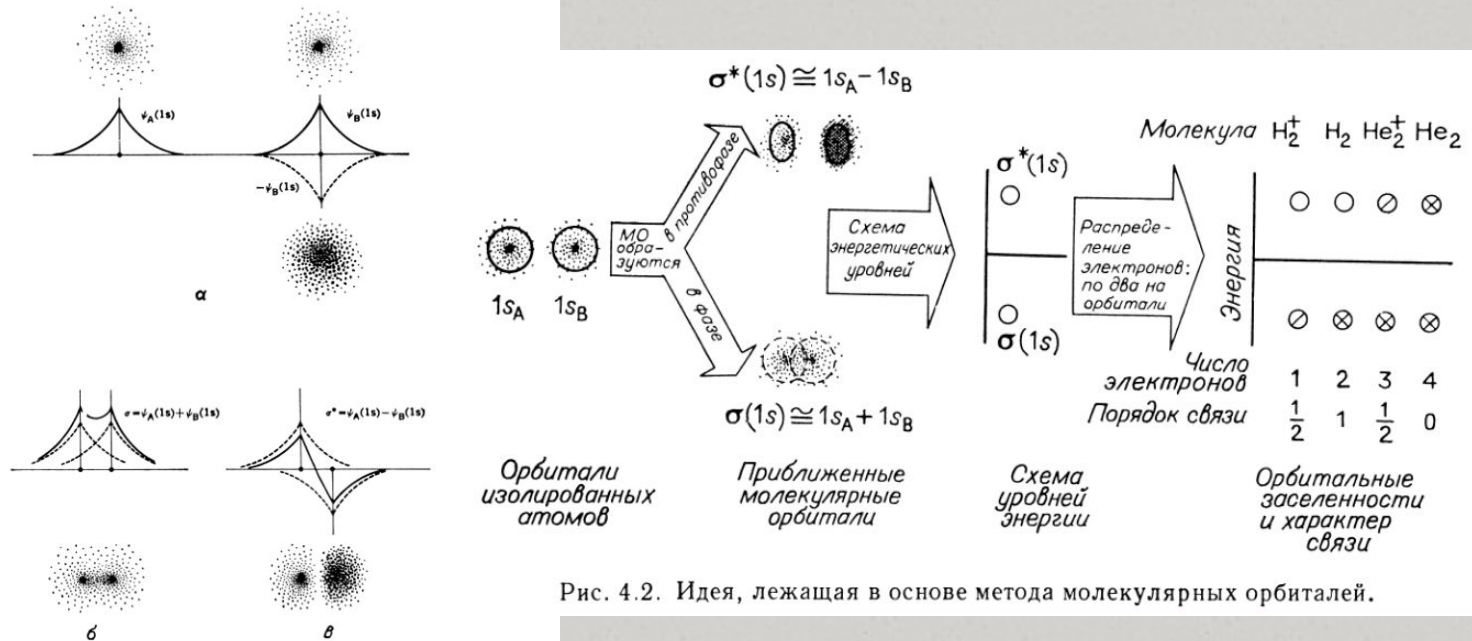


Рис. 4.1. Приближенные молекулярные орбитали в H_2 (соотношения фаз волновых функций показаны затемненными областями на диаграммах распределения вероятности).
а — орбитали изолированных атомов; **б** — связывающая комбинация из МО в фазе; **в** — разрыхляющая комбинация из МО в противофазе.

Рис. 4.2. Идея, лежащая в основе метода молекулярных орбиталей.

Приближение МО для 2p-орбитали

2p-орбитали могут быть направлены либо вдоль оси молекулы (2p_x-орбитали), либо перпендикулярно этой оси (2p_y- и 2p_z-орбитали).

а) Аксиальные 2p_x-МО

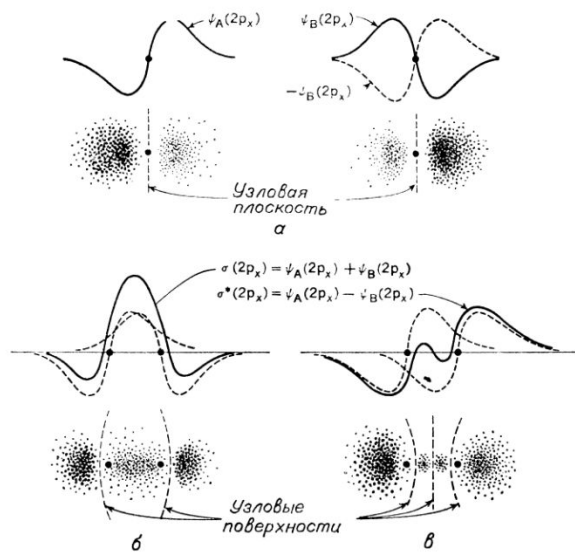


Рис. 4.3. Образование σ -молекулярных орбиталей из аксиальных p -орбиталей (соотношение фаз волновых функций показано штриховкой).

α — изолированные атомы Н в состоянии 2p_x; β — связывающая комбинация из МО в фазе; γ — разрыхляющая комбинация из МО в противофазе.

б) Перпендикулярные 2p_y- и 2p_z-МО

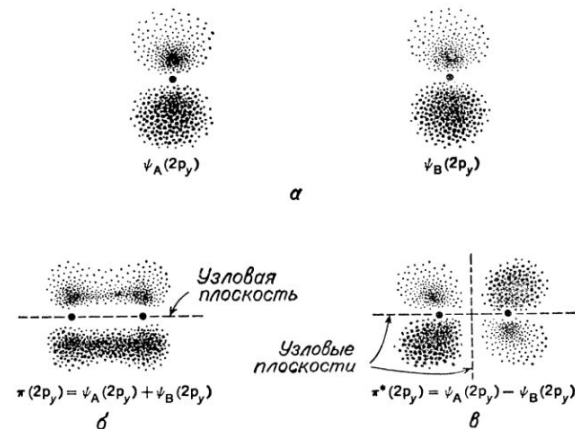
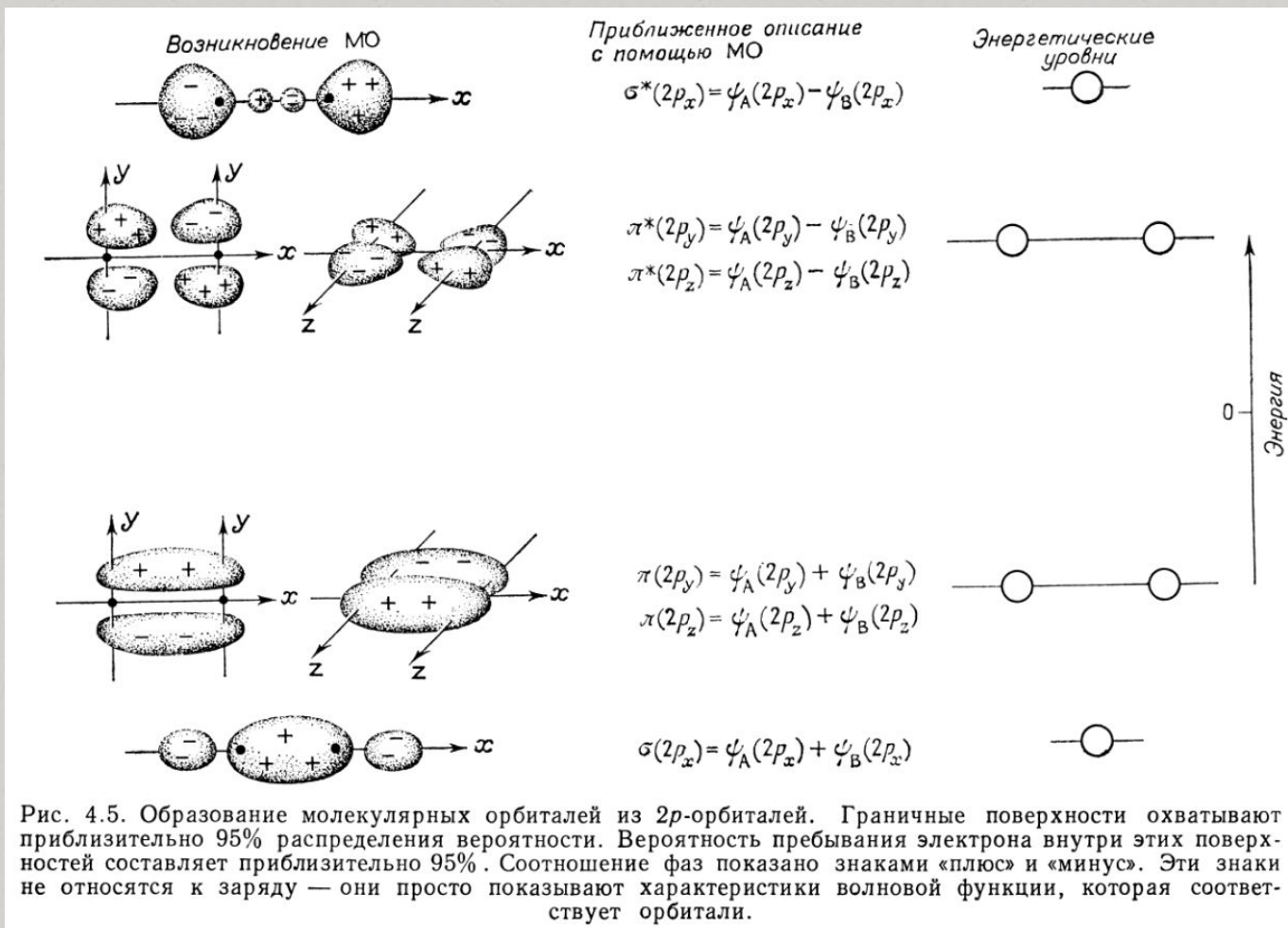


Рис. 4.4. Образование молекулярных π -орбиталей из перпендикулярных оси молекулы p -орбиталей (соотношение фаз волновых функций показано штриховкой).

α — изолированные атомы Н в состоянии 2p_y; β — связывающая комбинация из МО в фазе; γ — разрыхляющая комбинация из МО в противофазе.

Приближение МО для 2p-орбитали



МО молекулы кислорода

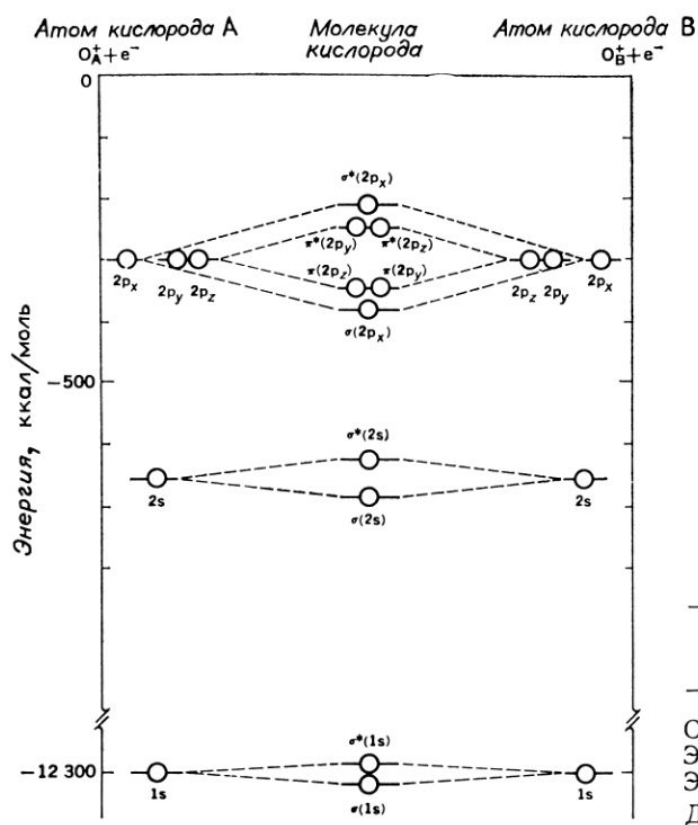


Рис. 4.7. Молекулярные орбитали для O_2 .

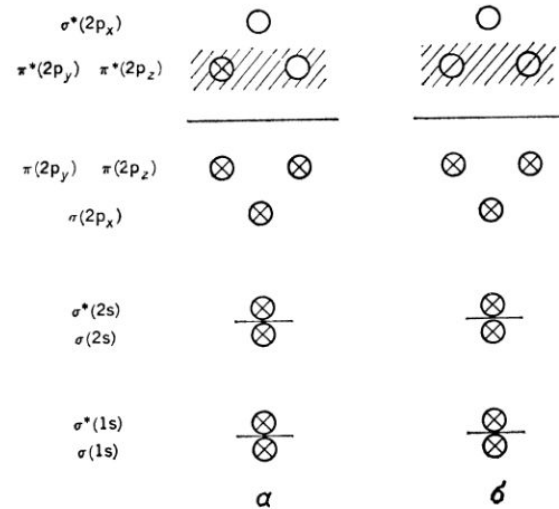


Рис. 4.8. Возможные орбитальные заселенности в O_2 .

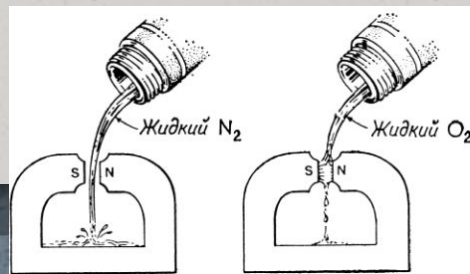
Два самых низких энергетических состояния молекулы кислорода

Заселенность высоколежащих орбиталей	$\sigma(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2 \times \pi^*(2p_y) \pi^*(2p_z)$	$\sigma(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2 \times \pi^*(2p_y)^2$
Состояние	Триplet	Синглет
Энергия, ккал/моль	(0)	+22,5
Энергия связи, ккал/моль	118	96
Длина связи, Å	1,21	1,22
Силловая постоянная, мдин/Å	11,4	10,7
Кажущийся порядок связи	2	2
Магнитные свойства	Магнитна	Немагнитна

МО молекулы кислорода

	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
$\sigma^*(2p_x)$ $\pi^*(2p_y)\pi^*(2p_z)$						
$\sigma(2p_x)$ $\pi(2p_y)\pi(2p_z)$						
$\sigma^*(2s)$						
$\sigma(2s)$						
$\sigma^*(1s)$						
$\sigma(1s)$						
Теория: порядок связи	1	2	3	2	1	0
Эксперимент:	(ординар- ная)	(двойная)	(тройная)	(двойная)	(ординар- ная)	(связь отсутствует)
энергия связи, ккал/моль	69	150	225	118	36	—
длина связи, Å	1,59	1,24	1,10	1,21	1,44	—
силовая постоянная, мдин / Å	3,5	9,3	22,4	11,4	4,5	—
магнитные свойства	есть	нет	нет	есть	нет	—

Рис.4.11. Орбитальные заселенности и свойства связи в гомоядерных двух-атомных молекулах элементов второго периода.



Типы химических связей

- Ковалентная связь
- Ионная связь
- Металлическая связь
- Водородная связь
- Ван-дер-ваальсову связь

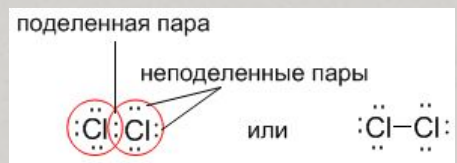
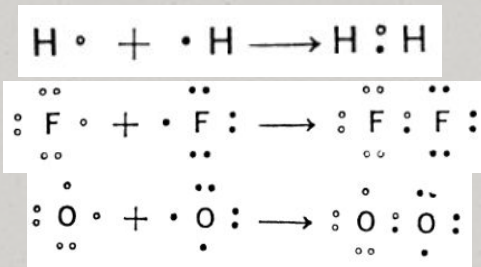
Ковалентная связь

- Наиболее общий тип химической связи, возникающей за счет обобществления электронов. Классический пример ковалентной связи наблюдается у гомоядерных молекул.
- Это – прочная химическая связь. Энергия двухцентровой связи лежит в пределах от 200 до 2 000 кДж моль⁻¹. Ковалентная связь может объединять атомы не только в молекулы, но и в кристаллы.
- При объединении атомов с разной электроотрицательностью электронная плотность между ними распределяется несимметрично, и связь становится полярной.
- Важнейшие свойства ковалентной связи – направленность и насыщенность.

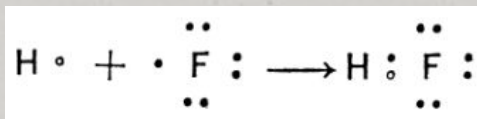
Типы химических связей

Ковалентная связь

Гомоядерные молекулы (неполярные связи)



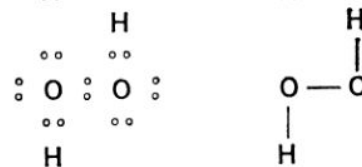
Гетероядерные молекулы (полярные связи)



Вода H_2O



*Перекись
водорода* H_2O_2



Типы химических связей

Ионная связь

- прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью электроотрицательностей в результате смещения электронной плотности к наиболее электроотрицательному атому
- Между образовавшимися $A \cdot + \cdot B \rightarrow A^+[:B]^-$ есть электростатическое притяжение, которое называется **ионной связью**.
- Важнейшее отличие ионной связи от ковалентной заключается в ненаправленности и ненасыщаемости.
- Характеристикой соединений ионного типа служит хорошая растворимость в полярных растворителях (вода, кислоты и т. д.). При этом диполи растворителя притягиваются к заряженным концам молекулы и в результате «растаскивают» молекулу вещества на части, окружают их, не давая соединиться вновь. В итоге получают ионы, окружённые диполями растворителя.

По физическому смыслу электроотрицательность атома - это величина, пропорциональная энергии притяжения валентного электрона, находящегося на расстоянии r от ядра.

Типы химических связей

Металлическая связь

- Отличительная черта металлов – число валентных электронов меньше числа валентных орбиталей.
- Высокая электропроводность металлов обусловлена сильной делокализацией электронной плотности. Разрешенные по энергии делокализованные состояния находятся настолько близко, что даже небольшое возбуждение приводит к миграции электронов.
- Этим объясняется высокая тепло- и электропроводность металлов.

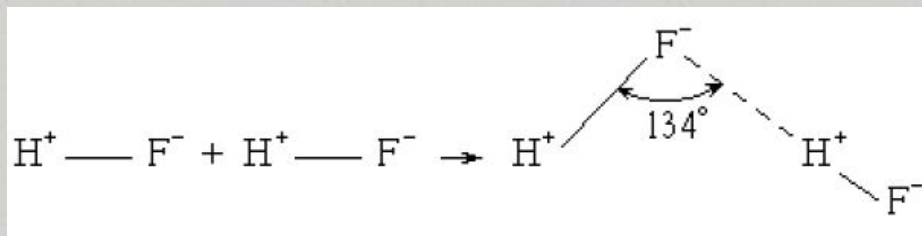
Ван-дер-ваальсова связь

- Вид межмолекулярного взаимодействия.
- Она относится к связи невалентного типа, возникающей без передачи атомами электронов. Основу межмолекулярных взаимодействий составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой.
- Межмолекулярное взаимодействие не приводит к разрыву или образованию новых химических связей валентного типа. Оно обуславливает превращение газообразного вещества в жидкое и далее в твёрдое состояния.
- Энергия ван-дер-ваальсовой связи мала и чаще всего лежит в пределах $2-10 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Типы химических связей

Водородная связь (Н-связь)

- Если водород образует молекулы с атомами, обладающими большой электроотрицательностью и малым радиусом (F, O, N), то между такими молекулами возникают дополнительные химические связи невалентного типа, называемые водородными.
- В значительной мере они обусловлены электростатическим притяжением, но определённый вклад вносит и донорно-акцепторное взаимодействие, что определяет пространственную направленность водородных связей.
- Н-связь на порядок слабее ковалентной и поэтому легко разрушается.
- Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной.
- Она играет большую роль в химии органических соединений, полимеров и белков, в молекулах ДНК и РНК.



Химическая связь в твердых веществах

Газообразное состояние

Химическая связь в молекуле отражает свойства вещества только тогда, когда это вещество находится в газообразном состоянии, то есть когда взаимодействия между молекулами очень слабы.

Жидкости

В жидкостях возможно образование ассоциатов за счет ван-дер-ваальсовых и водородных связей.

Твердые вещества

Свойства твердых веществ определяются природой частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, их расположением и типом связей, которые действуют между этими частицами.

Классификация кристаллов по типу химической связи

Тип кристалла	Структурные частицы	Силы между частицами	Свойства	Примеры
Атомный	Атомы	Ван-дер-ваальсово (дисперсионное) взаимодей.	Мягкость, низкая температура плавления, плохие тепло-, и электропроводность	Благородные газы – Ar, Kr, ...
Молекулярный	Полярные или не-полярные молекулы	Ван-дер-ваальсовы и водородные связи	Умеренная мягкость, температура плавления от низкой до умеренно высокой, плохие тепло- и электропроводность	H ₂ , N ₂ , Метан, сахар, CO ₂

Классификация кристаллов по типу химической связи

Ионный	Положительно и отрицательно заряженные ионы	Ионная связь	Твердость и хрупкость, высокая температура плавления, плохие тепло- и электропроводность	Типичные соли (NaCl, Ca(NO ₃) ₂)
Ковалентный	Атомы	Ковалентная связь	Высокая твердость, очень высокая температура плавления, плохие тепло- и электропроводность	Алмаз, BN, кварц SiO ₂ , карбиды, силициды
Металлический	Катионы металлов в узлах крист. решётки	Металлическая и ковалентная связи	Степень твердости - различна, температура пл. от низкой до очень высокой, высокие тепло- и электропроводность, ковкость, блеск, пластичность	Все металлы (Fe, Al, Pb, Cu, W)

Классификация кристаллов по типу химической связи

											Неметаллы					12															
											Ковалентные кристаллы		Молекулярные кристаллы			He															
1 H												2 He																			
3 Li	4 Be												5 B ₁₂	6 C	7 N ₂	8 O ₂	9 F ₂	10 Ne													
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P ₄	16 S ₈	17 Cl ₂	18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I ₂	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po?	85 At?	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89																													
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Металлы

Рис. 8.1. Расположение элементарных кристаллов в периодической таблице.

Молекулярные кристаллы

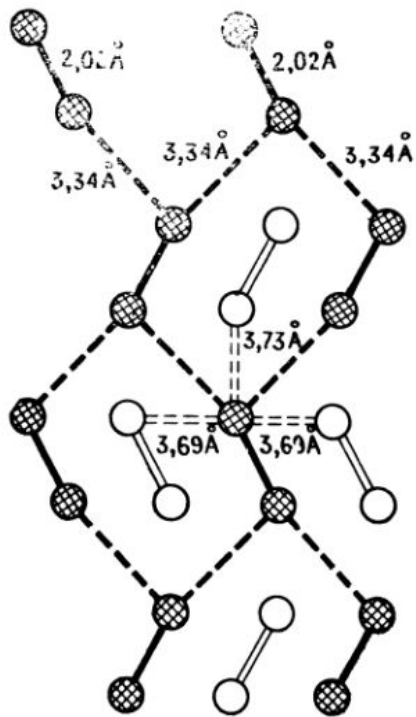
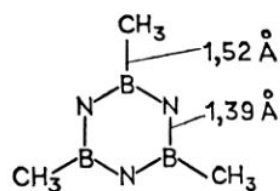
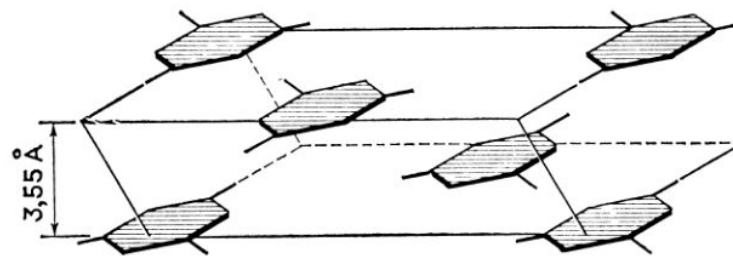


Рис. 8.8. Кристаллический хлор: молекулярный кристалл.



а



б

Рис. 8.10. Кристаллическая и молекулярная структура В-триметилборазола. Значения длин связей В — N очень близки к соответствующим величинам для бензола, соединения, изоэлектронного боразолу. Расстояние между слоями в кристалле несколько больше, чем в модификации нитрида бора типа графита (см. рис. 8.15), вероятно, благодаря присутствию метильных групп.

Кристаллы с водородными связями

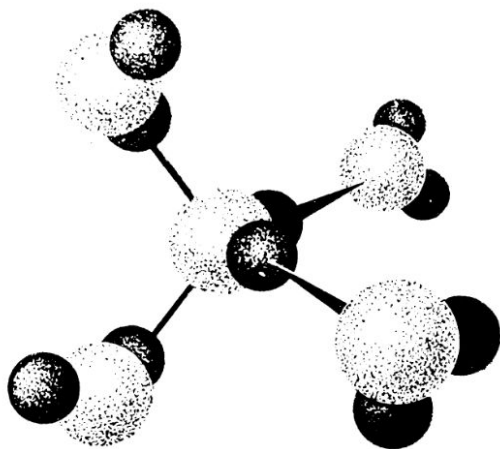


Рис. 8.18. Координация одной молекулы воды в кристалле льда.

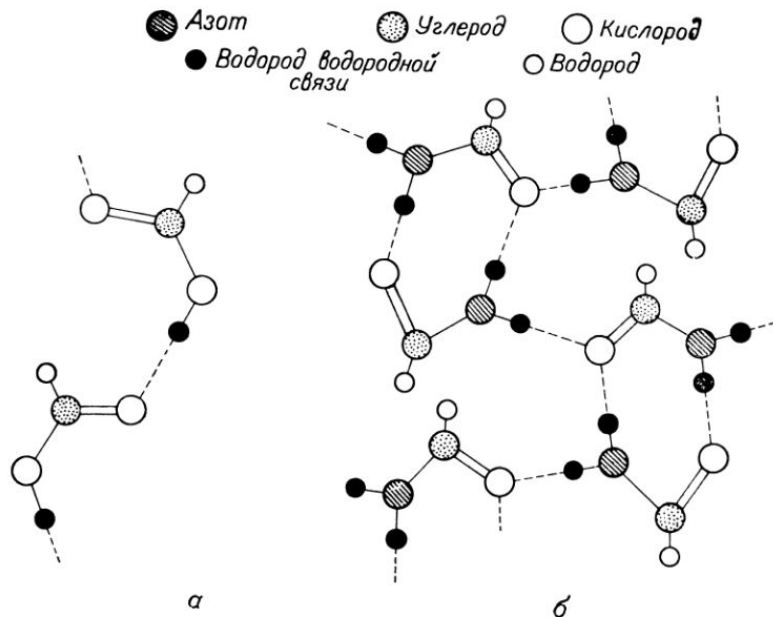
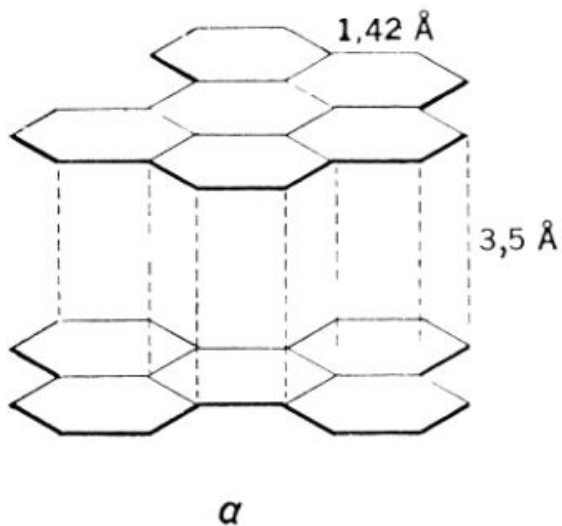


Рис. 8.20. Кристаллические структуры муравьиной кислоты HCOOH (а) и формамида $\text{HCO}(\text{NH}_2)$ (б). Пунктирными линиями обозначены водородные связи.

Ковалентные кристаллы

Графит



Алмаз

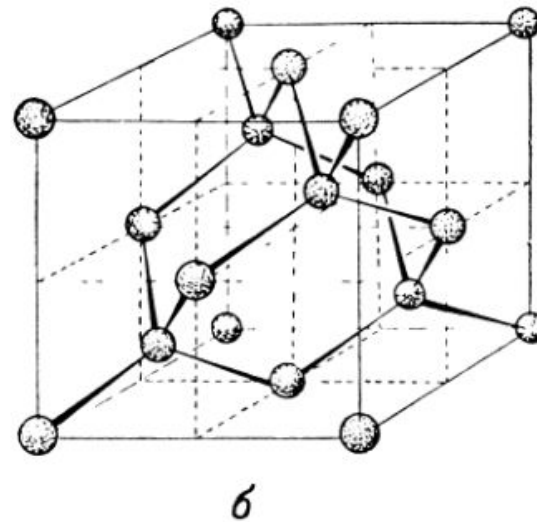


Рис. 8.14. Кристаллические модификации углерода.
a — графит (изображены два соседних слоя); *b* — алмаз.

Алмаз можно представить в виде гигантской молекулы C_n
Графит является вандерваальсовским кристаллом в одном измерении и ковалентным кристаллом в двух других.

Ионные кристаллы

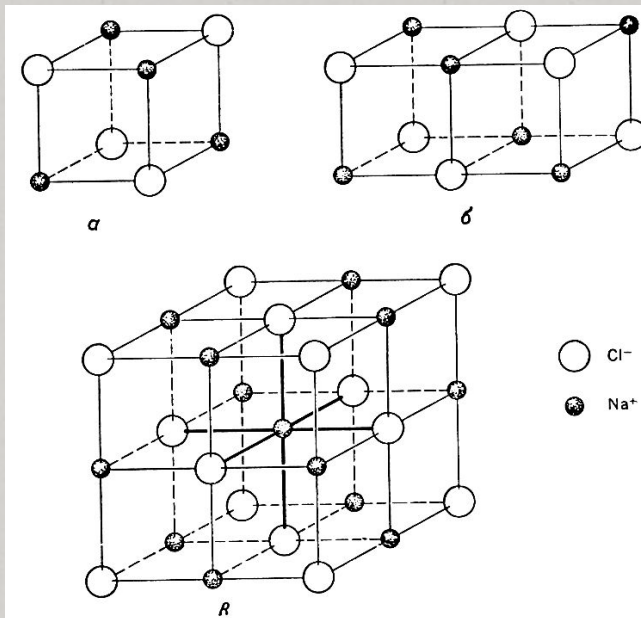


Рис. 8.39. Построение кристаллической решетки типа NaCl. a — тетрамер $(\text{NaCl})_4$; b — гексамер $(\text{NaCl})_6$; r — бесконечный кристалл.

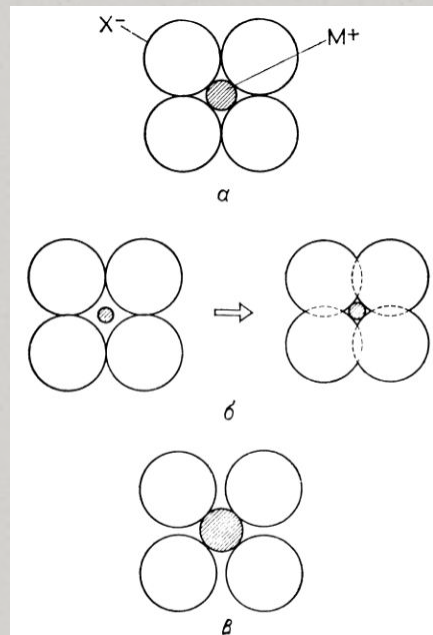
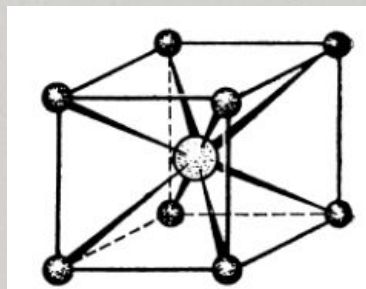
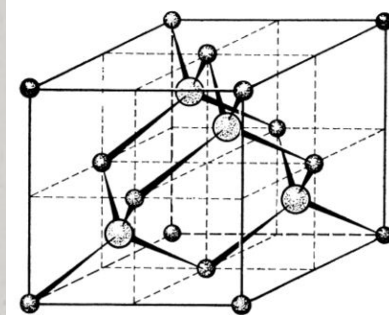
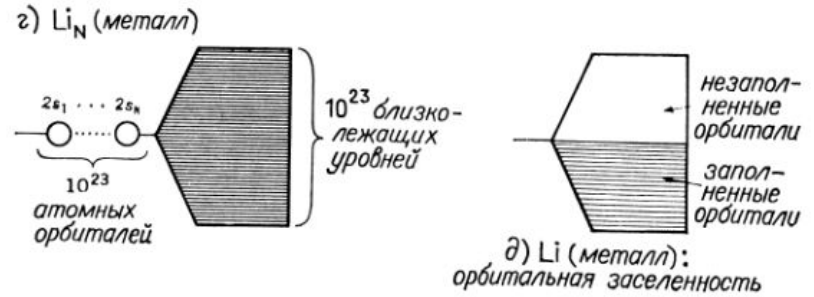
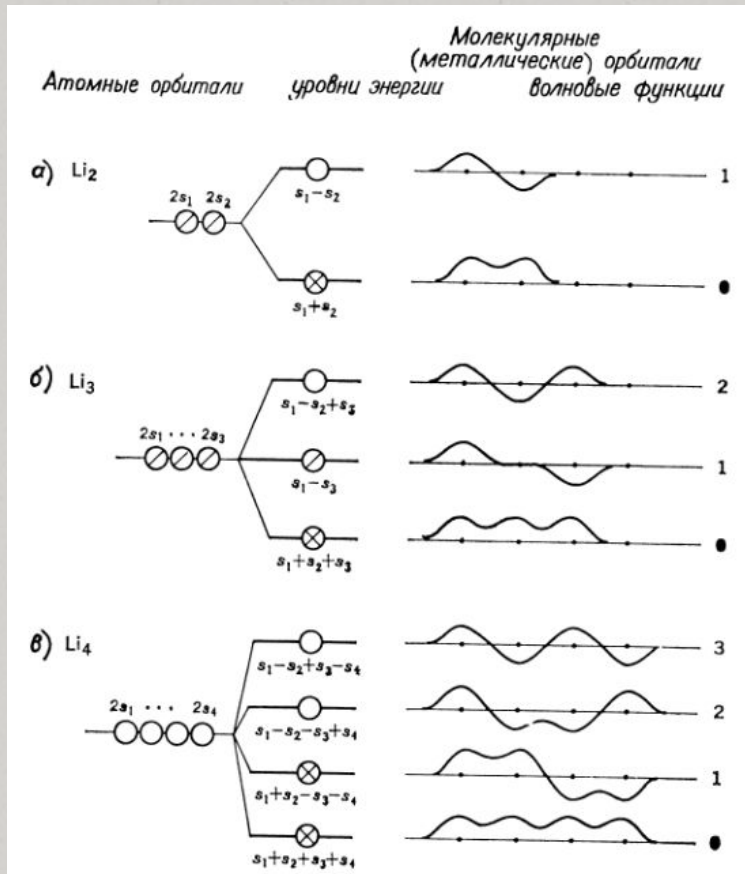


Рис. 8.40. Влияние относительного размера иона в решетке NaCl.

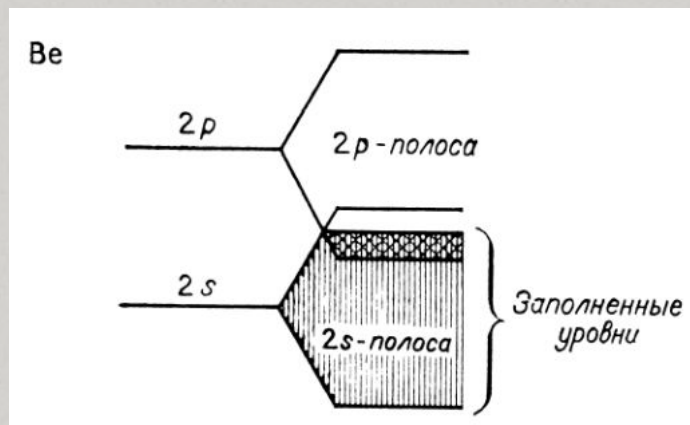
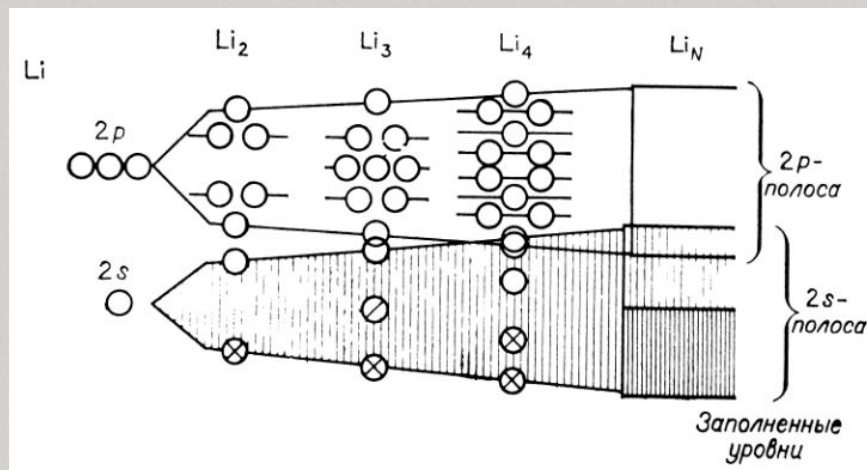


Металлы



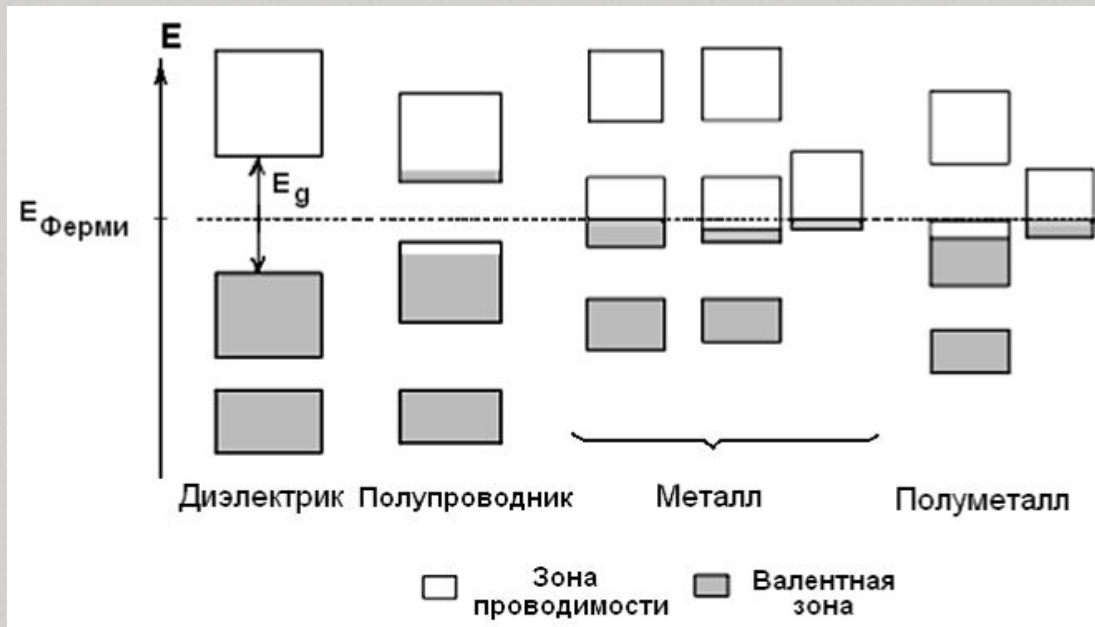
- Каждая МО охватывает всю цепь атомов лития, а в трех измерениях – весь кристалл. Это приводит к подвижности электронов в макроскопическом масштабе.
- В зоне нет щели между заполненными и незаполненными МО. Это означает, что очень небольшие возмущения уровней энергии могут привести к изменению в заполнении МО, которые вызовут изменения физических свойств.

Металлы



Формирование зон

Образование зонного энергетического спектра в кристалле является квантово-механическим эффектом и вытекает из соотношения неопределенностей. В кристалле валентные электроны атомов, связанные слабее с ядрами, чем внутренние электроны, могут переходить от атома к атому сквозь потенциальные барьеры, разделяющие атомы, т. е. перемещаться без изменений полной энергии



Металл, диэлектрик, полупроводник

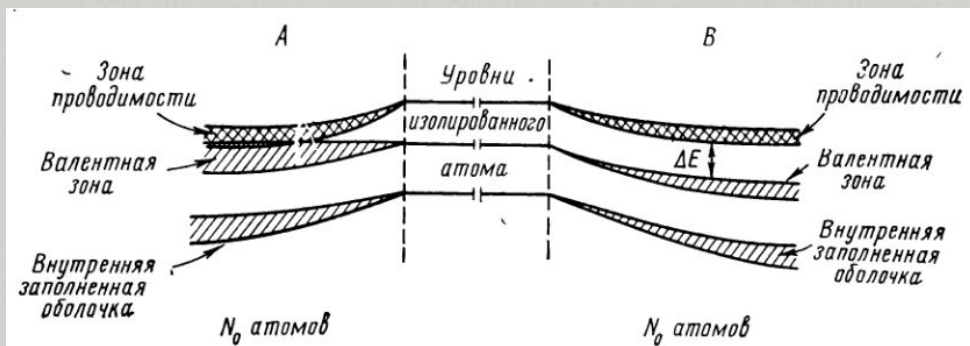


Рис. IV.12. Образование металла (A), полупроводника и диэлектрика (B) при сближении изолированных атомов в зависимости от условий перекрытия зон

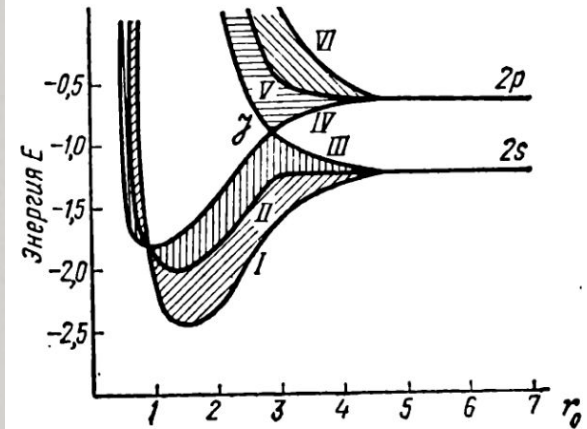


Рис. IV.14. Квантостатическая картина образования графита и алмаза при сближении атомов углерода в зависимости от характера перекрытия энергетических зон на разных межъядерных расстояниях (по Кимболу)

Активированный кристалл

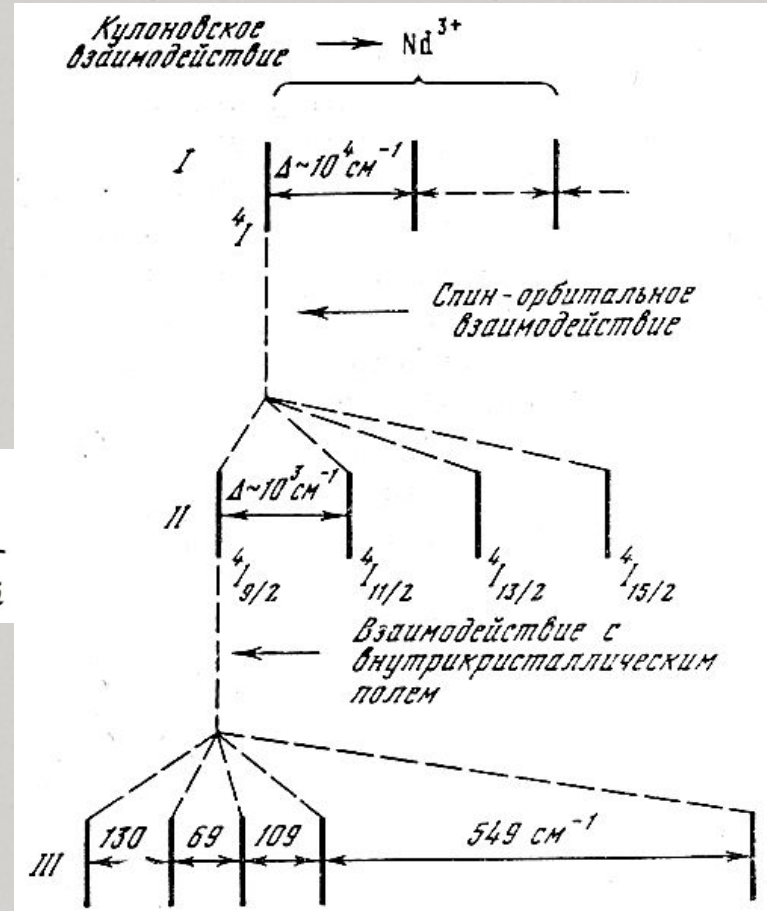
$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = H_0 + V_{\text{кр}}$$

$$H = V_{ee} + V_{so} + V_{\text{кр}}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + e^2 \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ji}}$$

$$V_{so} = \lambda LS$$



Внутрикристаллические поля

Различные внутрикристаллические поля:

- 1) слабое ($V_{ee} \gg V_{so} \gg V_{кр}$)
- 2) среднее ($V_{ee} \gg V_{кр} \gg V_{so}$)
- 3) сильное ($V_{кр} \gg V_{ee} \gg V_{so}$)

Случай слабого поля реализуется для ионов группы редких земель и актинидов, внутренние оптически активные 4- и 5f-оболочки которых экранированы от непосредственного действия окружающих ионов в кристалле пятью или шестью s-, p- и d-внешними электронными оболочками. Поэтому общий характер их спектров поглощения и люминесценции от кристалла к кристаллу изменяется незначительно, а штарковские уровни группируются около положения, удовлетворительно совпадающих с положением уровней свободных ионов.

Штарковское расщепление

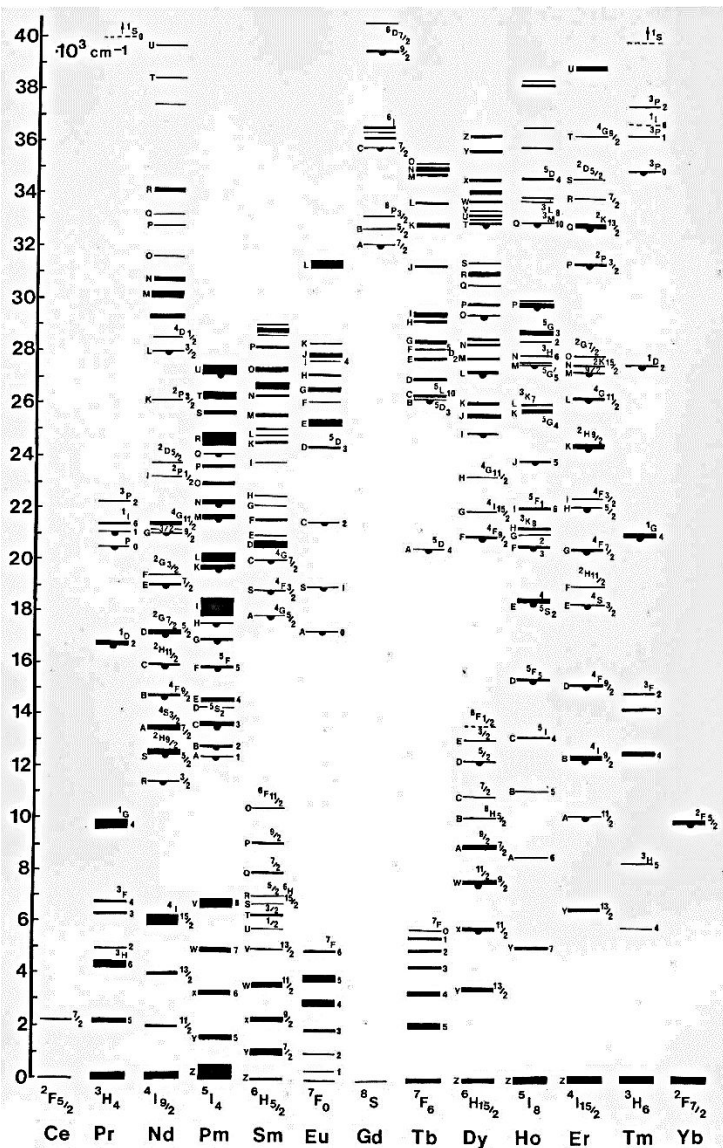


Таблица 4.1. Расщепление мультиплетов ионов TR^{3+} в поле кристалла заданной симметрии

Локальная симметрия	Обозначение по Шенфлису *	$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8
		$2J+1=1$	3	5	7	9	11	13	15	17
Кубическая	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Гексагональная	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Тригональная	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Тетрагональная	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Ромбическая	D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Моноклиная	C_{2h}, C_s, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Триклинная	C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
		$2J+1=2$	4	6	8	10	12	14	16	18
Кубическая	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Остальные более низкие типы

Внутрикристаллические поля

Различные внутрикристаллические поля:

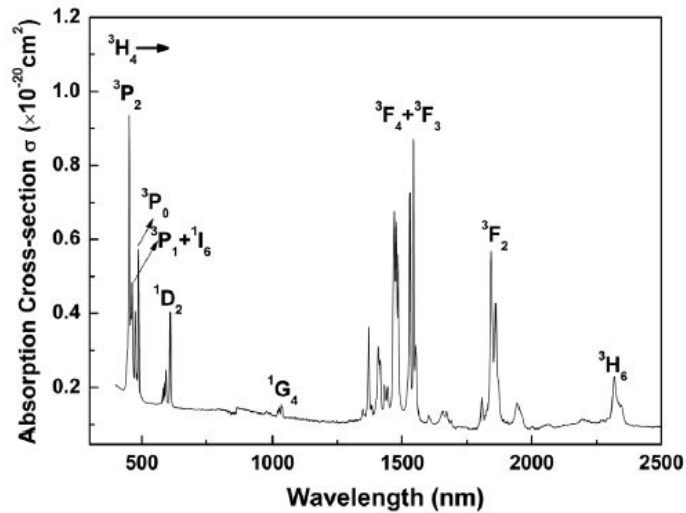
- 1) слабое ($V_{ee} \gg V_{so} \gg V_{кр}$)
- 2) среднее ($V_{ee} \gg V_{кр} \gg V_{so}$)
- 3) сильное ($V_{кр} \gg V_{ee} \gg V_{so}$)

В случае средних полей внутрикристаллическое поле обычно учитывается в первом приближении как возмущение уровней свободного иона без учета их тонкой структуры, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. В результате этого штарковское расщепление превышает внутримультиплетное расщепление, однако остается меньшим энергетического зазора между соседними мультиплетами. Такая ситуация характерна для ионов элементов группы железа (незаполненное 3d-оболочки) в некоторых кристаллах.

И в случае сильного внутри кристаллического поля, соответствующего ионам группы палладия и платины, штарковское расщепление превышает расстояние между различными мультиплетами.

Внутрикристаллические поля

Редкоземельные ионы



2 Room temperature absorption spectrum of Pr:YAG crystal

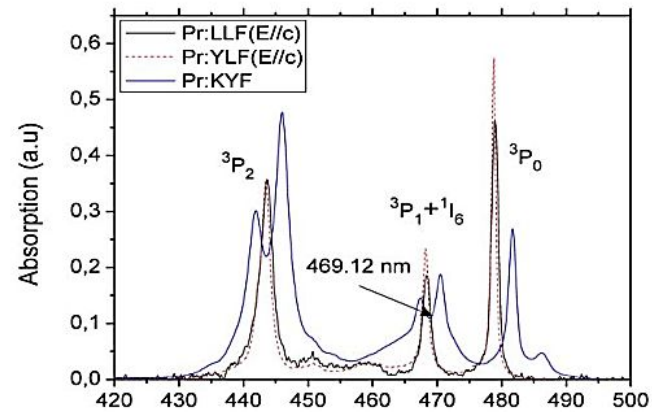


Fig. 1. Room temperature absorption spectra of Pr:LLF, Pr:YLF and Pr:KYF in the blue spectral range.

Взаимодействие ЭМИ с веществом

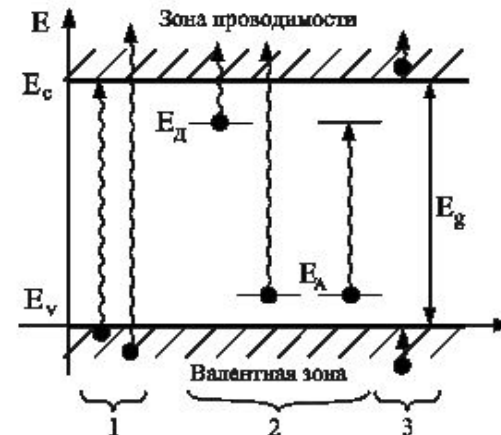
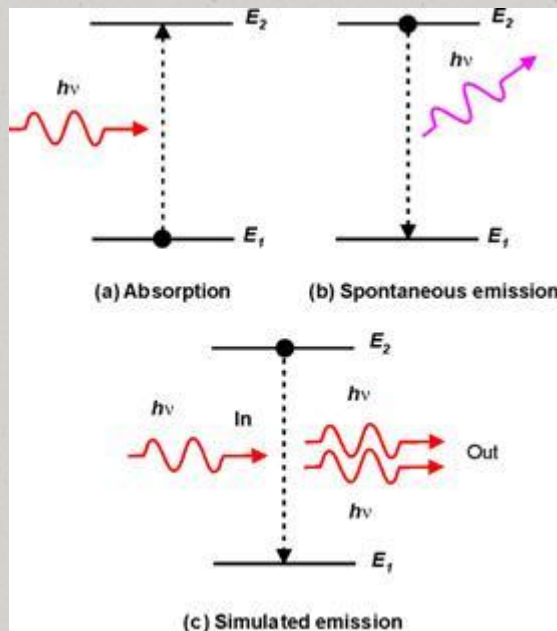


Рис. 4.2. Электронные переходы при оптическом поглощении в полупроводниках:
1 — фундаментальное поглощение; 2 — примесное поглощение; 3 — поглощение свободными носителями заряда

Методами спектроскопии исследуют уровни энергии и структуру атомов, молекул и образованных из них макроскопич. систем, изучают квантовые переходы между уровнями энергии, взаимодействия атомов и молекул, а также макроскопич. характеристики объектов - темп-ру, плотность, скорость макроскопич. движения и т. д.

Электронная конфигурация

Определение электронной конфигурации элемента:

- **Принцип заполнения.** Согласно принципу заполнения, электроны в основном состоянии атома заполняют орбитали в последовательности повышения орбитальных энергетических уровней. Низшие по энергии орбитали всегда заполняются первыми.
- **Принцип запрета Паули.** Согласно этому принципу, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа).
- **Правило Хунда.** Согласно этому правилу, заполнение орбиталей одной подоболочки начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заполнение орбиталей парами электронов с противоположными спинами.

Электронная конфигурация

Когда число электронов в атоме становится большим, эффекты экранирования и взаимопроникновения орбиталей могут приводить к сближению уровней энергии состояний с различными главными квантовыми числами.

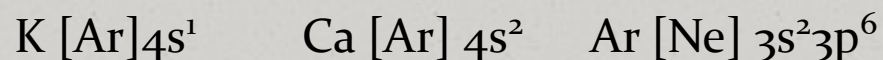


Таблица 4.3.

<i>d</i> -элементы (переходные металлы) 4-ого периода									
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
[Ar]3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²

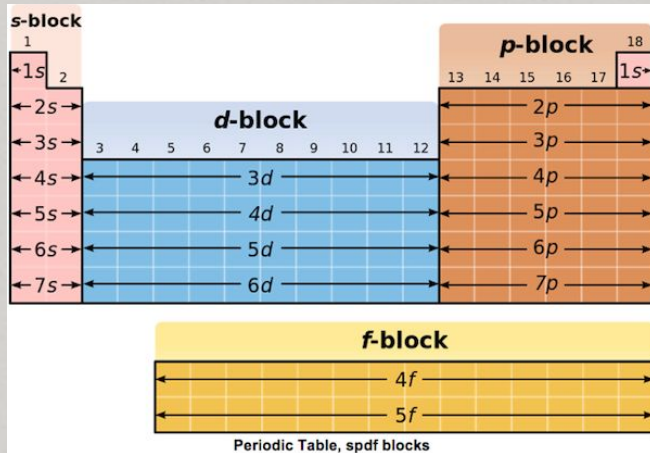
Таблица 4.5.

<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
58	59	60	61	62	63	64
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²

Таблица 4.5 (продолжение).

<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
65	66	67	68	69	70	71
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Электронная конфигурация



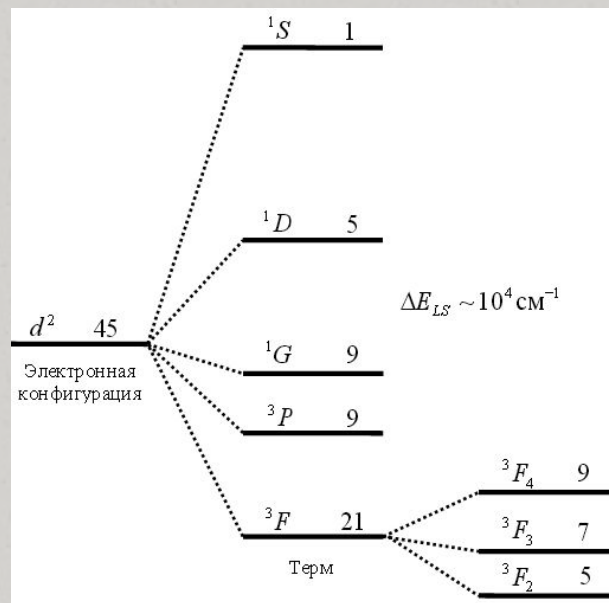
Полностью заполненные оболочки не влияют на характер атомных термов.

В случае неполного заполнения оболочек при заданной электронной конфигурации имеется целый набор термов, отличающихся значениями квантовых чисел L или S .

Конфигурация	Термы						
p, p^5	2P						
p^2, p^4	1S	1D					
p^3	2P	2D					
d, d^9	2D						
d^2, d^8	1S	1D	1G				
d^3, d^7	2P	$^2D \times 2$	2F	2G	2H		
d^4, d^6	$^1S \times 2$	$^1D \times 2$	1F	$^1G \times 2$	1I		
	$^3P \times 2$	3D	$^3F \times 2$	3G	3H		
	5D						
d^5	2S	2P	$^2D \times 3$	$^2F \times 2$	$^2G \times 2$	2H	2I
	4P	4D	4F	4G			
	6S						

Расщепление уровней

- Кулоновское взаимодействие между электронами и ядерным зарядом и электростатическое отталкивание электронов друг от друга.
- Магнитное взаимодействие между спинами электронов и их орбитальными моментами (спин-орбитальное взаимодействие).
- Спин-спиновое взаимодействие (единицы см^{-1}).



Примесной ион в кристалле

