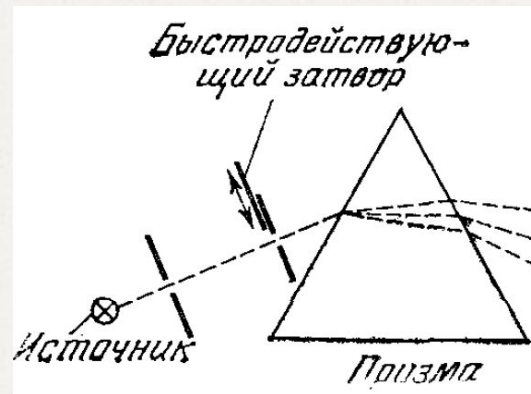


# Спектроскопия лазерных кристаллов

# Повторение первой лекции

Э. Вихман  
КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

2. а) Рассмотрим идеализированный опыт. Почти совершенно монохроматический свет с длиной волны  $6000 \text{ \AA}$  проходит через очень быстрый затвор, который периодически открывается и закрывается так, что он открыт  $10^{-10} \text{ с}$  и закрыт  $10^{-2} \text{ с}$  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  $2\pi$ , приравнивается к  $nh$ ;

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

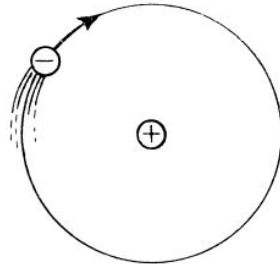
- Свет испускается не во время движения электрона по орбите, а только при переходах его с одной орбиты на другую.

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

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

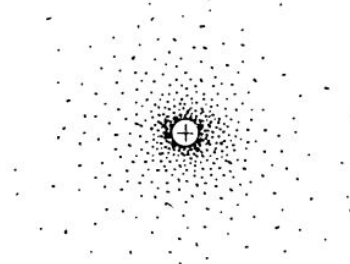
$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

# 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.

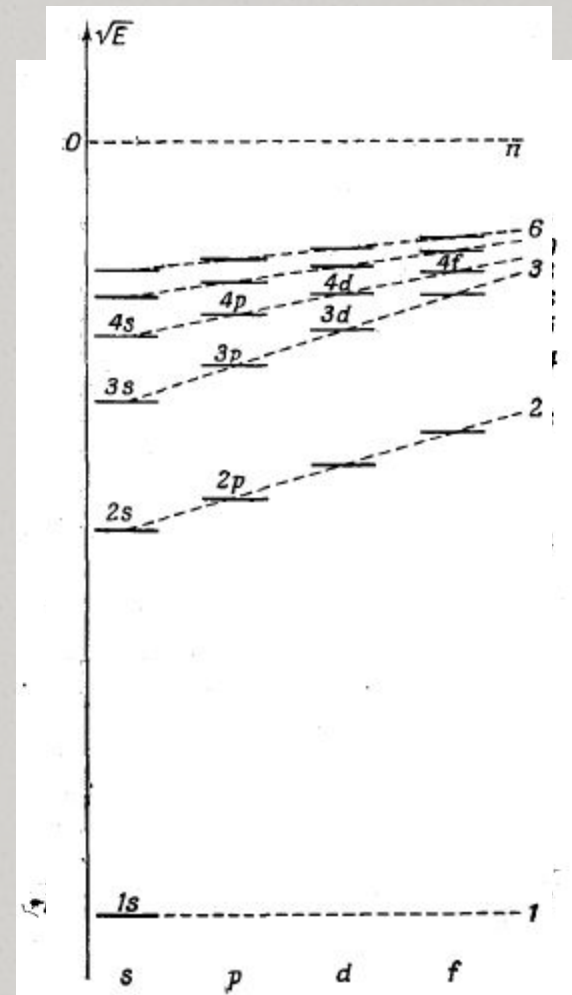
Энергия атома водорода:

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

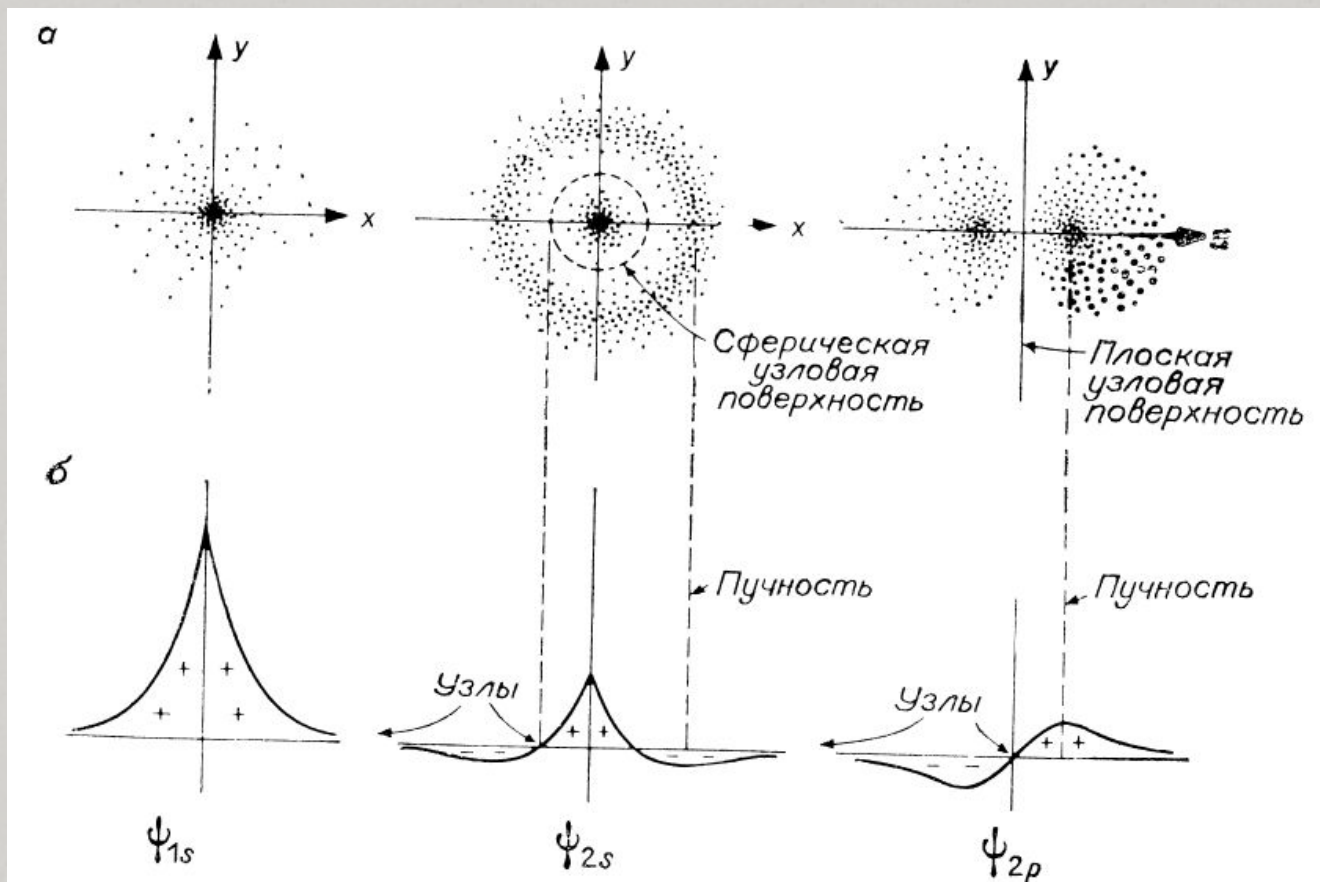
$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

Среднее расстояние электрона от ядра:

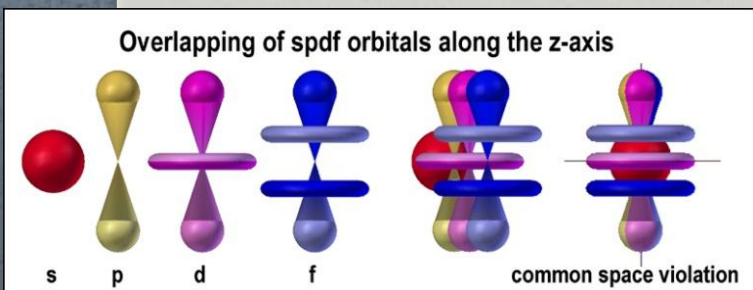
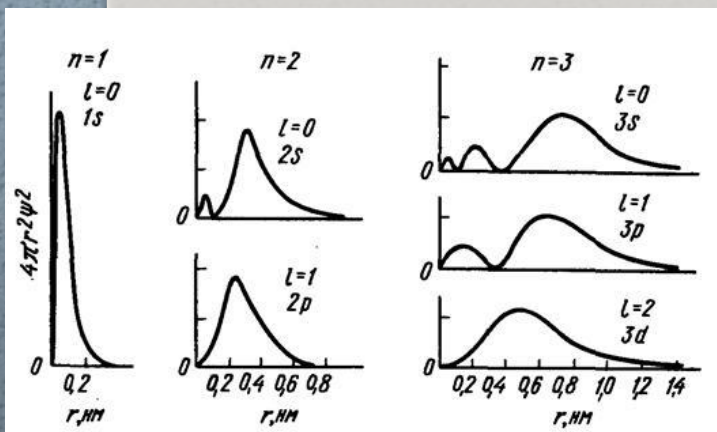
$$\bar{r} = a \frac{n^2}{Z} \left[ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right],$$



# Квантово-механическая модель атома



# Квантово-механическая модель атома

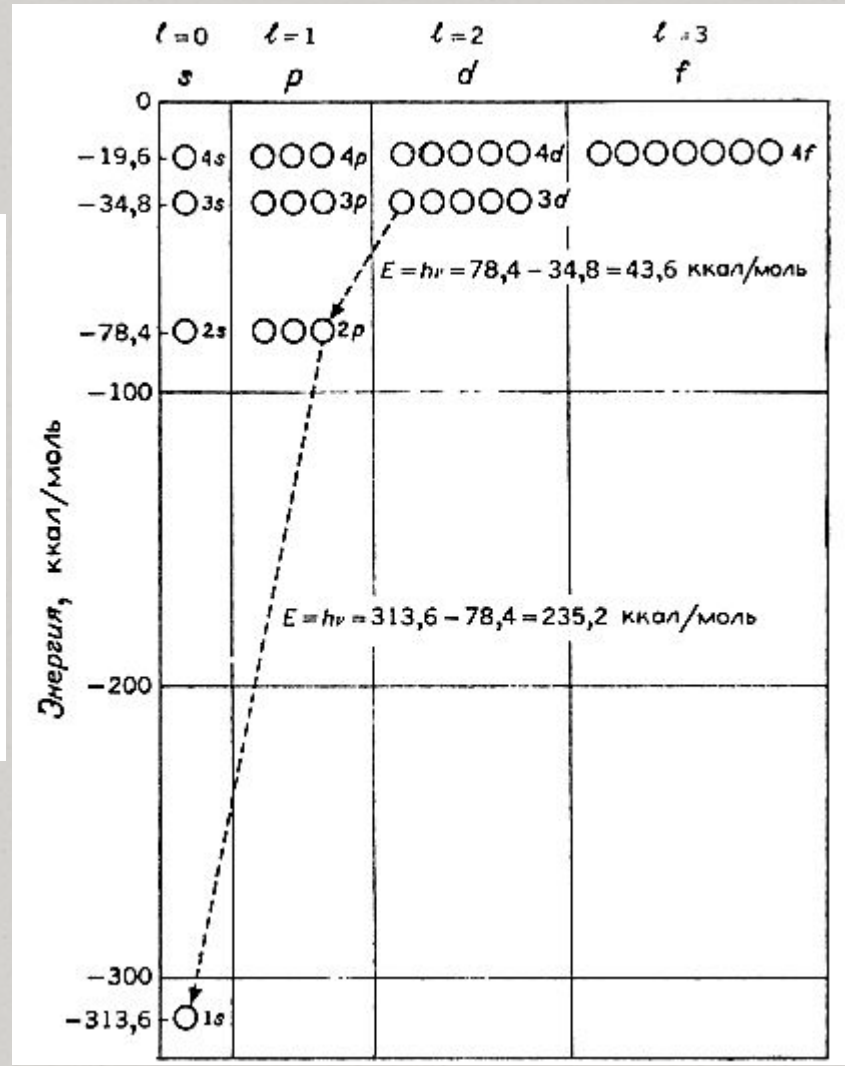
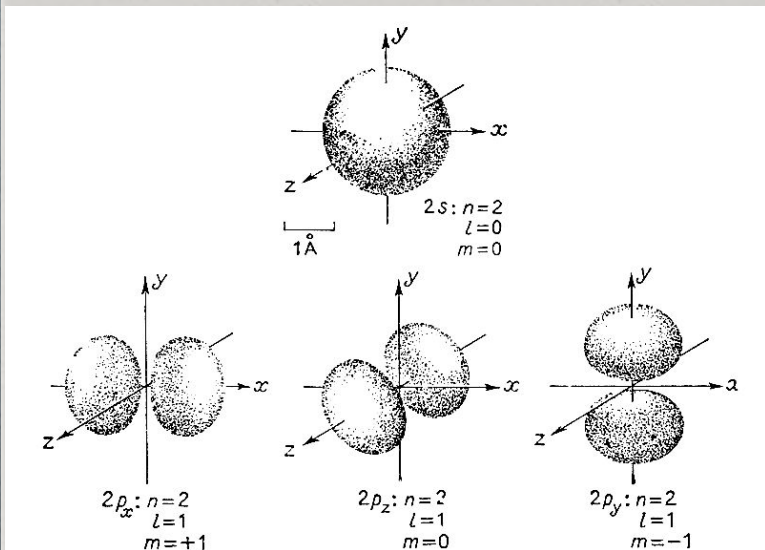


Joel M Williams ©2013  
JWW  
11=11

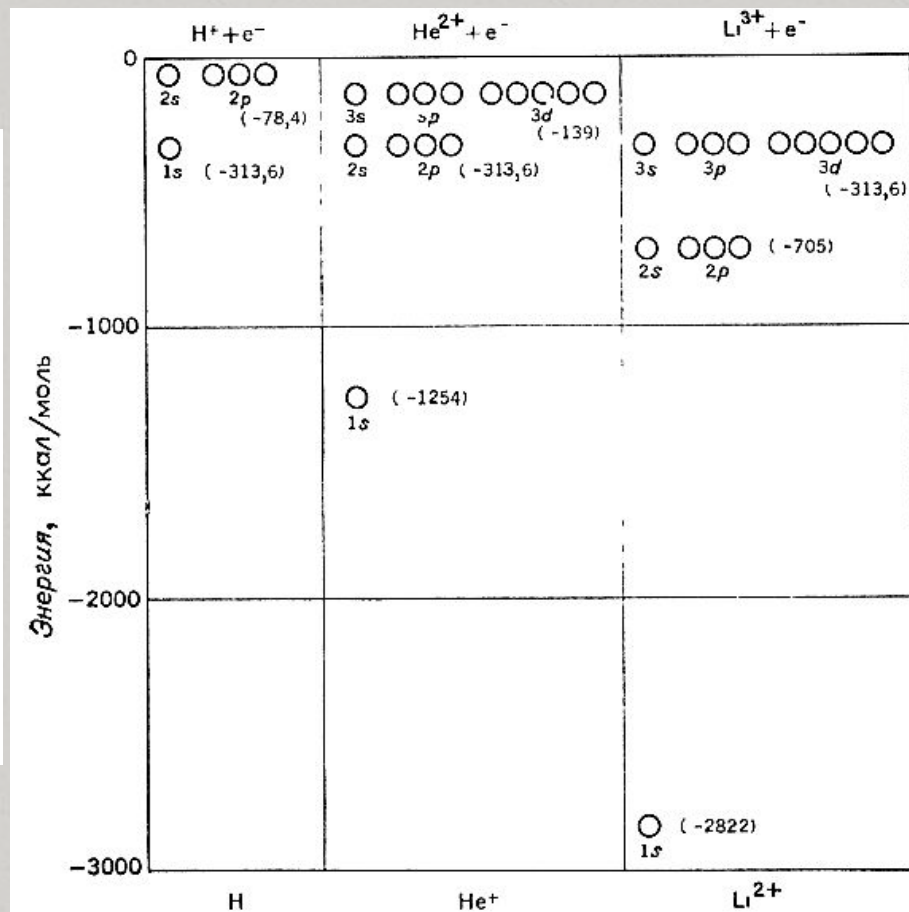
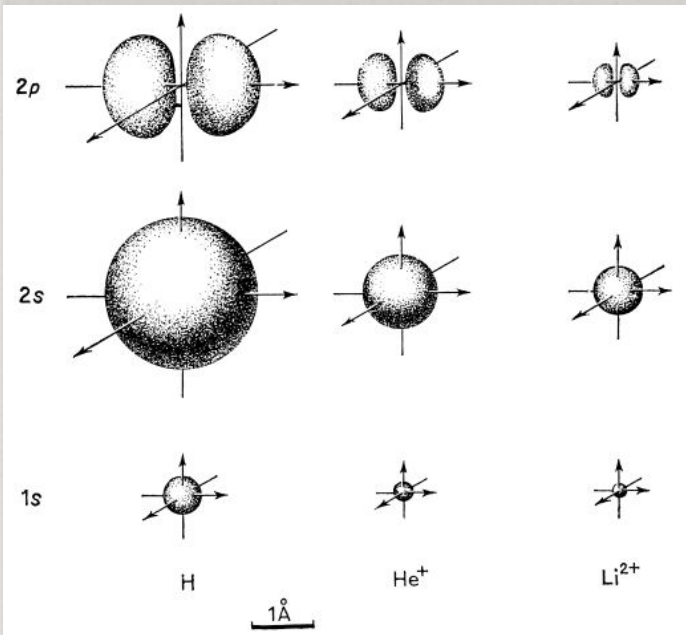
### THE spdf ORBITALS (An artistic rendition)

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

# Атом водорода

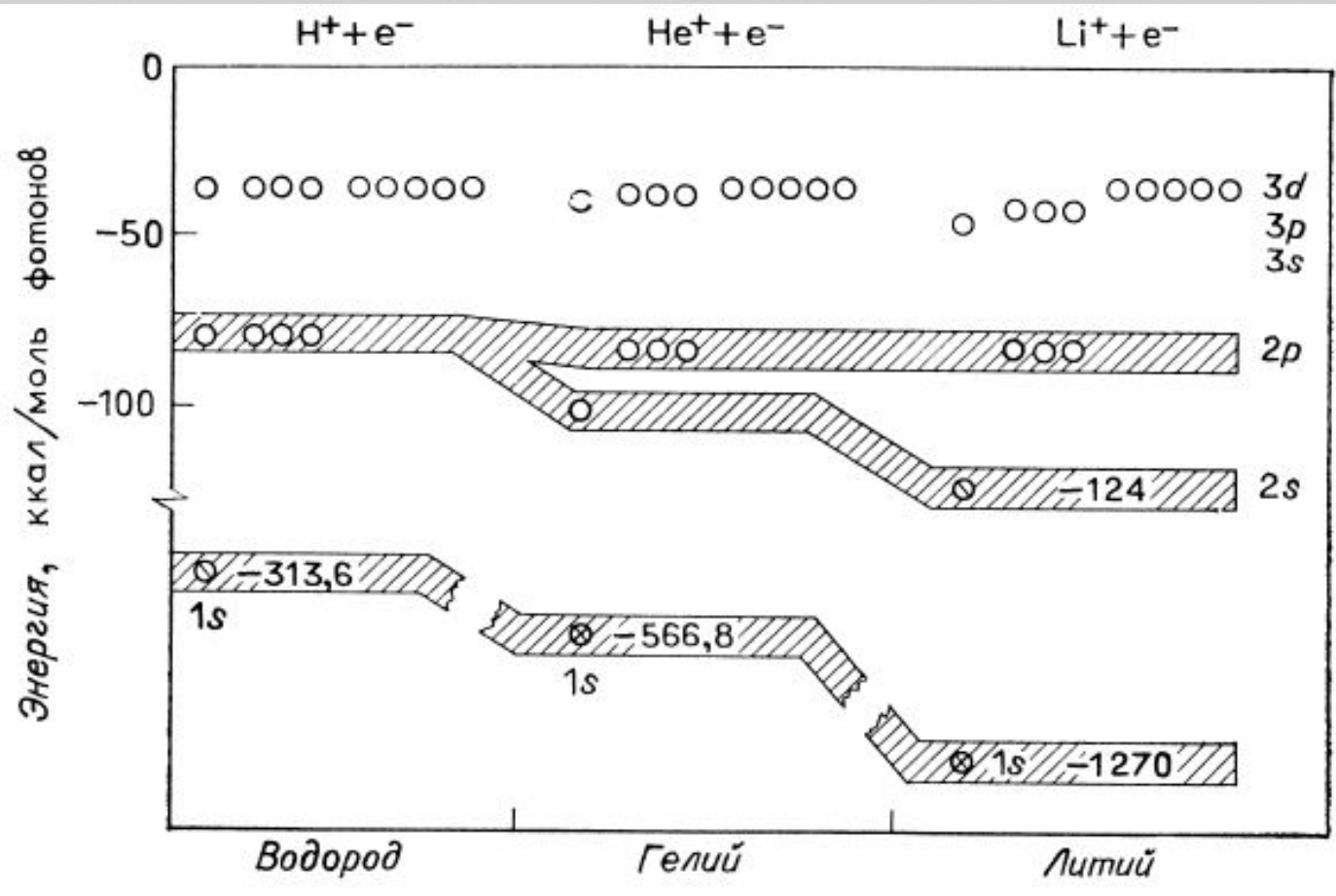


# Другие одноэлектронные атомы



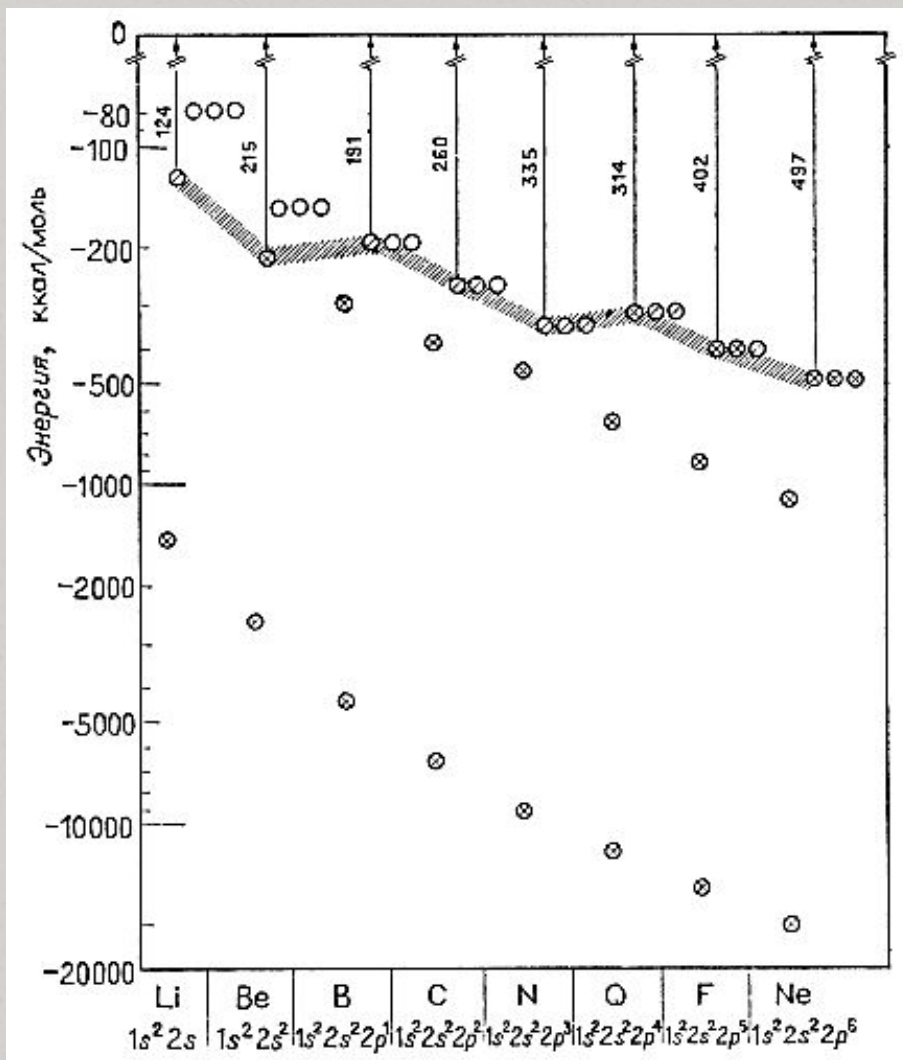
При увеличении заряда ядра электроны связываются в атоме сильнее и притягиваются ближе к ядру – атом становится более сжатым.

# Многоэлектронные атомы

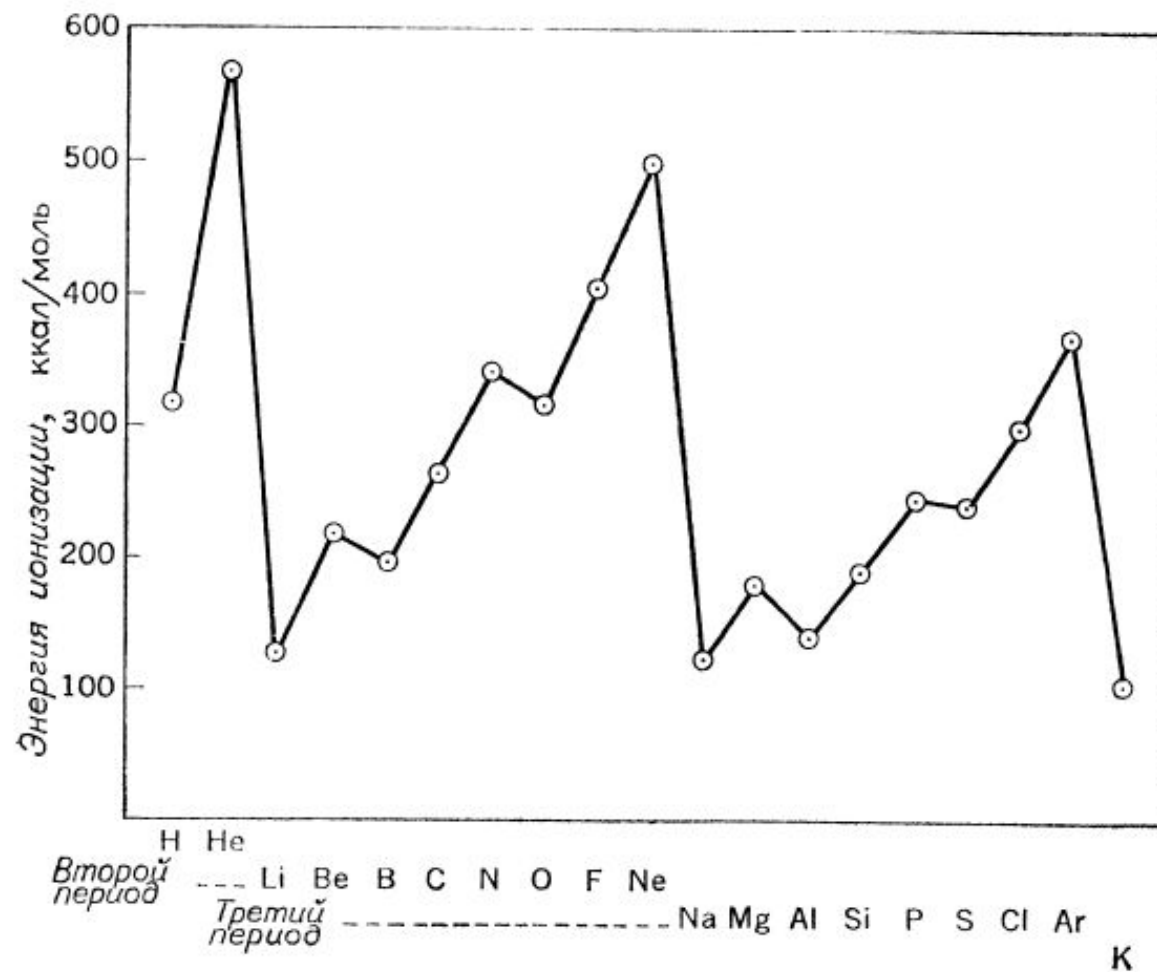


Межэлектронное отталкивание расщепляет уровни энергии с одинаковым квантовым числом.

# Многоэлектронные атомы



# Многоэлектронные атомы





# Третий и четвертый периоды

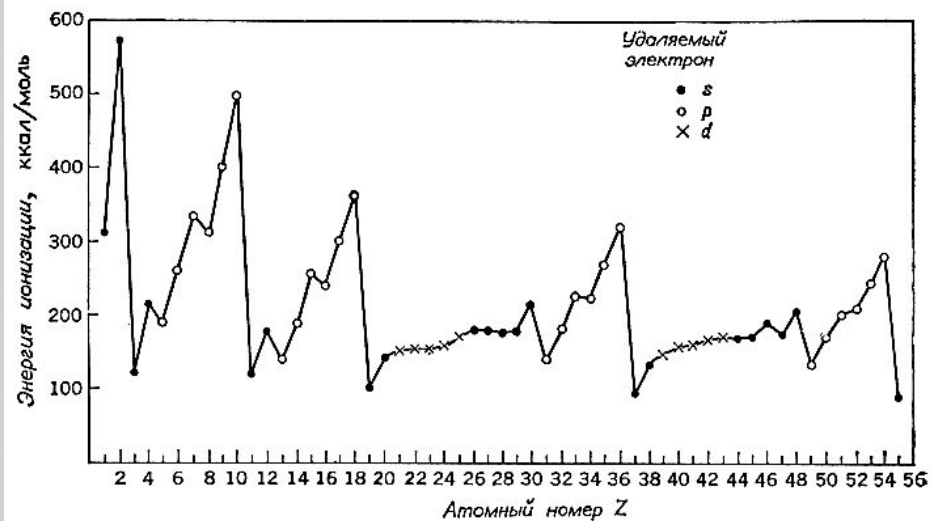
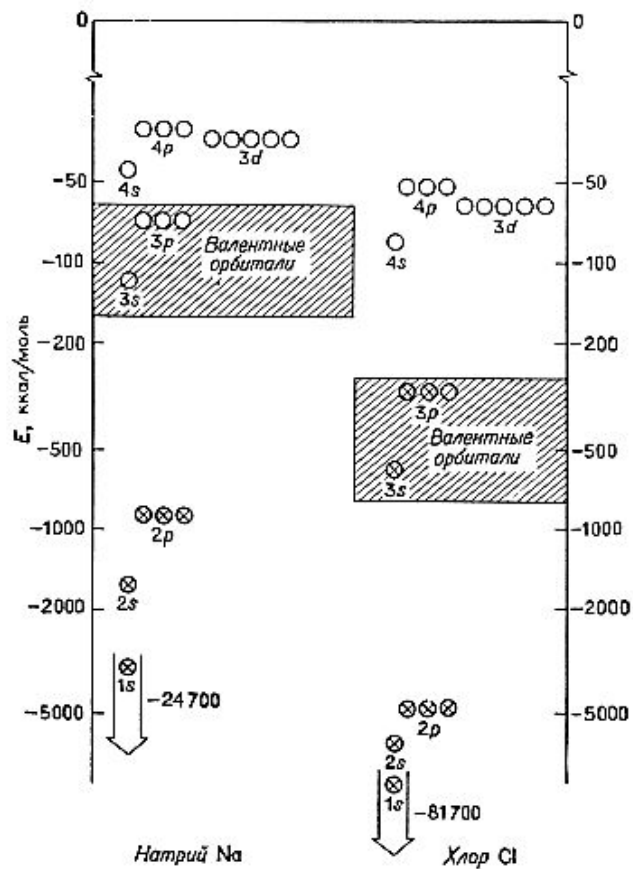


Рис. 2.14. Величины первых энергий ионизации.

# Энергия уровней от заряда ядра $Z$

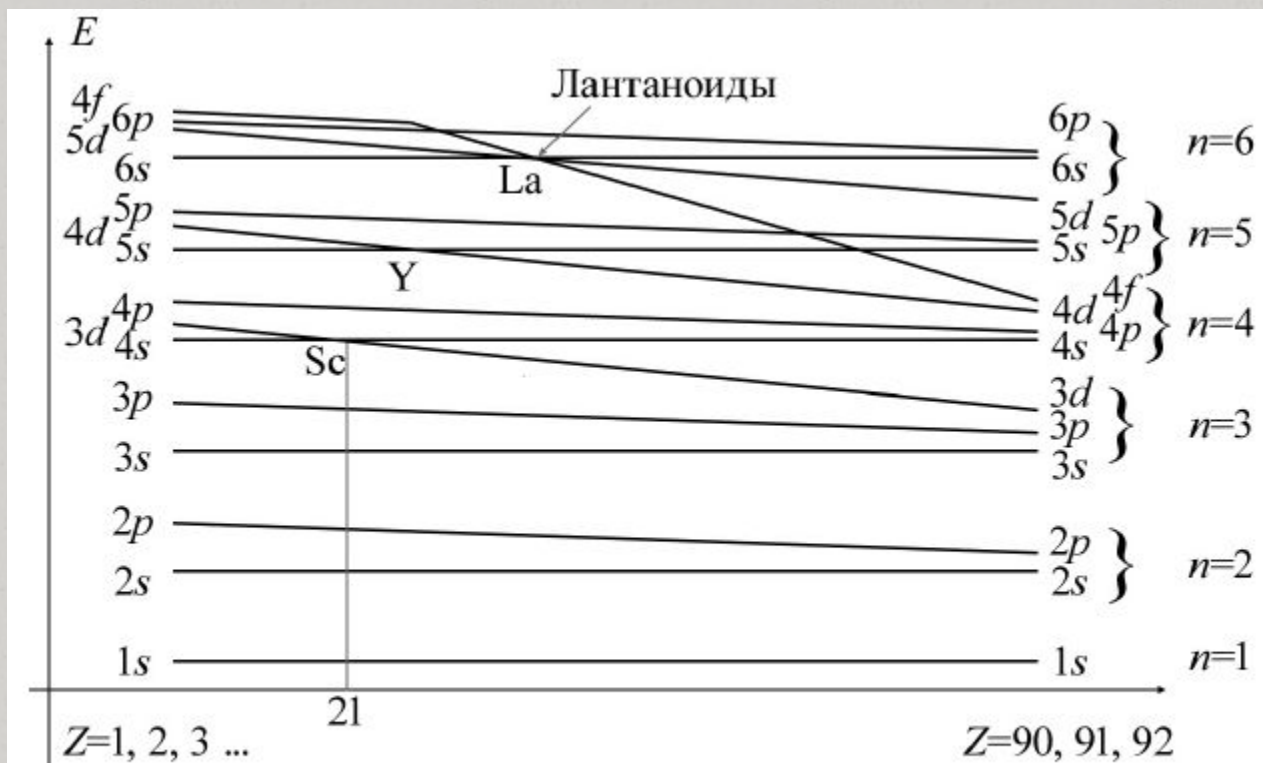
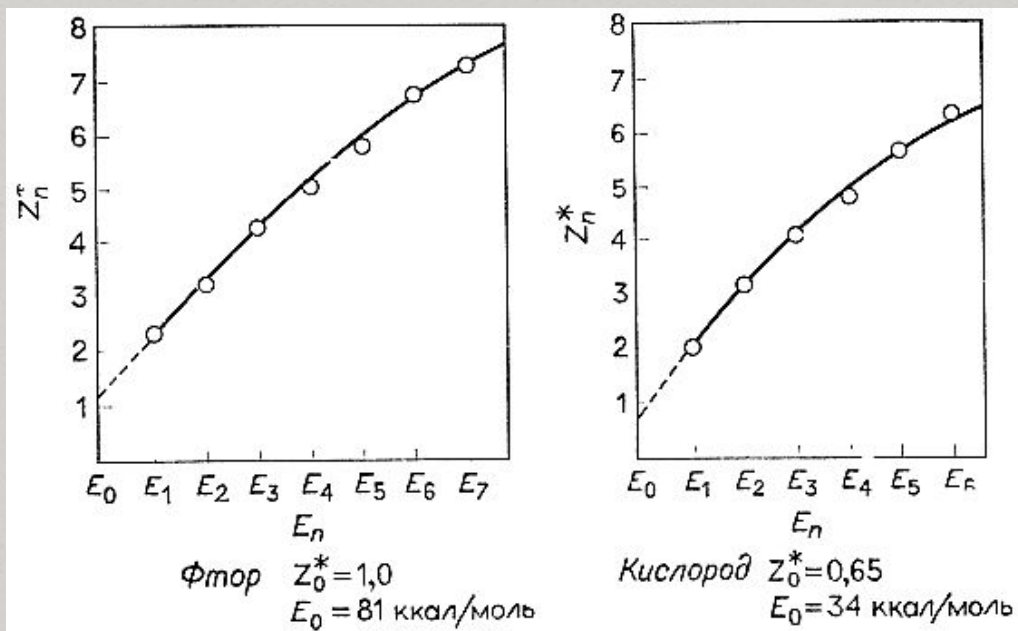


Рис. 1.3. Приближенные энергетические уровни и подуровни в зависимости от заряда ядра атома

# Сродство к электрону

Энергия ионизации:



Энергия сродства к электрону:



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

# Химическая связь

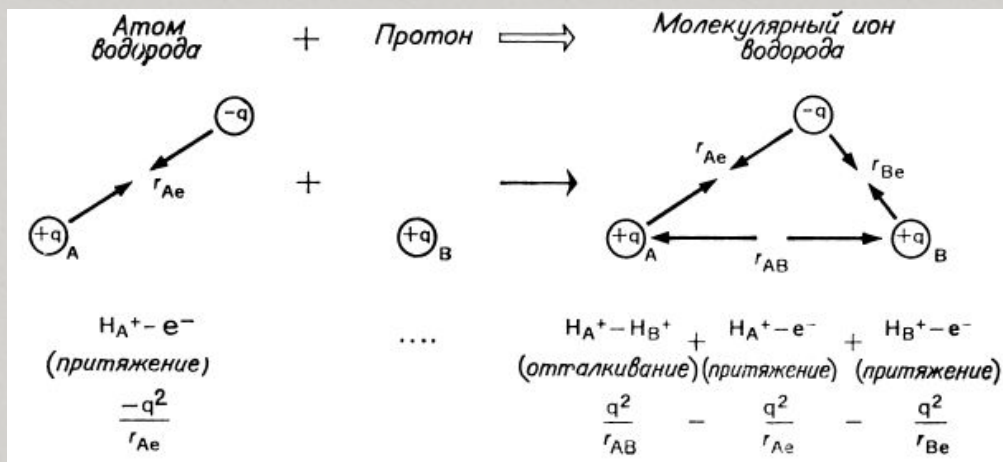
Описание химически связанных атомов:

- 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

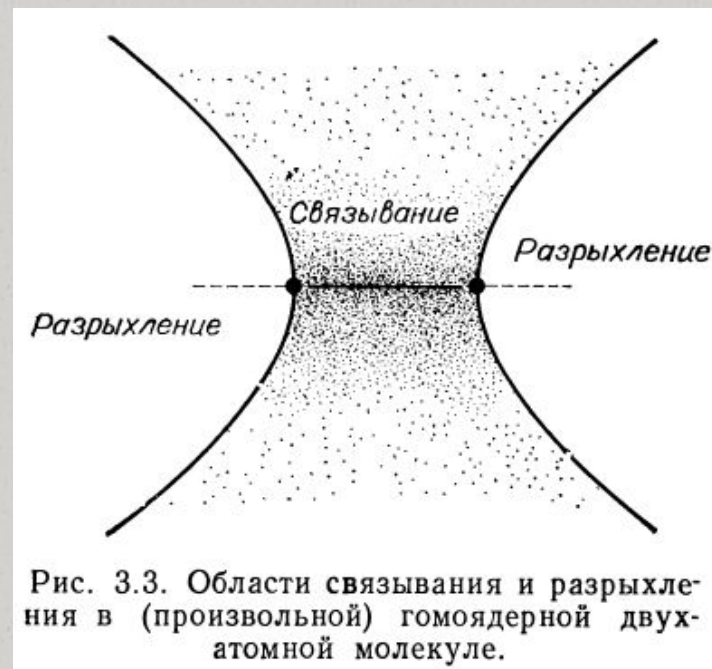
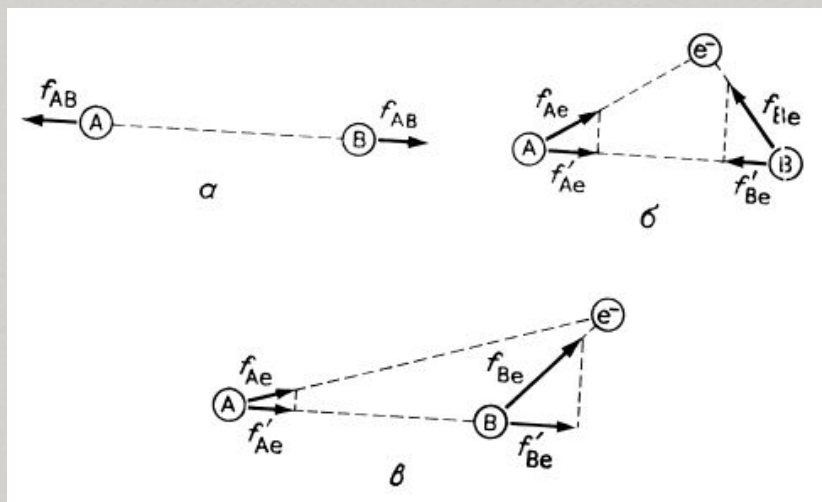


Рис. 3.3. Области связывания и разрыхления в (произвольной) гомоядерной двухатомной молекуле.

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

# Корреляционная диаграмма для $\text{H}_2^+$

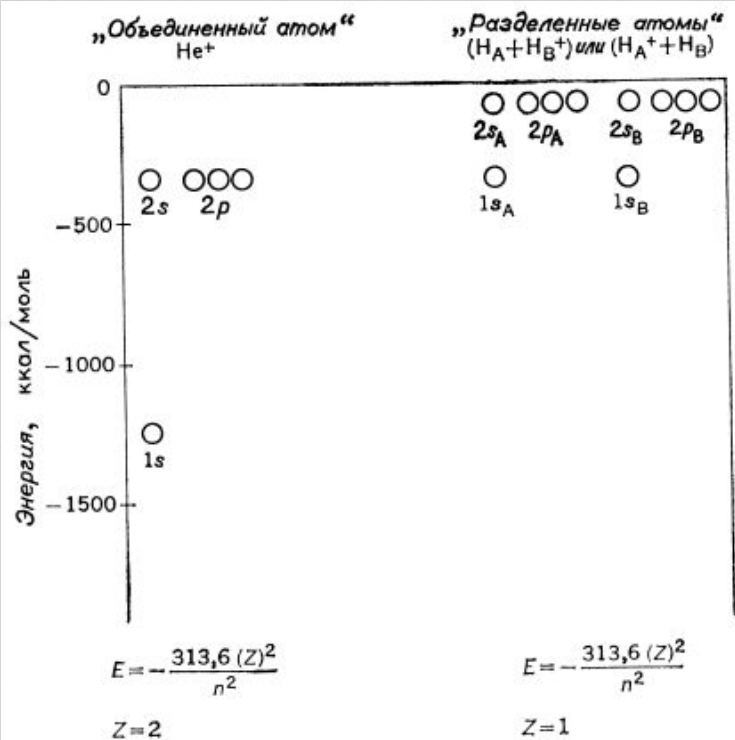


Рис. 3.4. Построение корреляционной диаграммы для  $\text{H}_2^+$ .

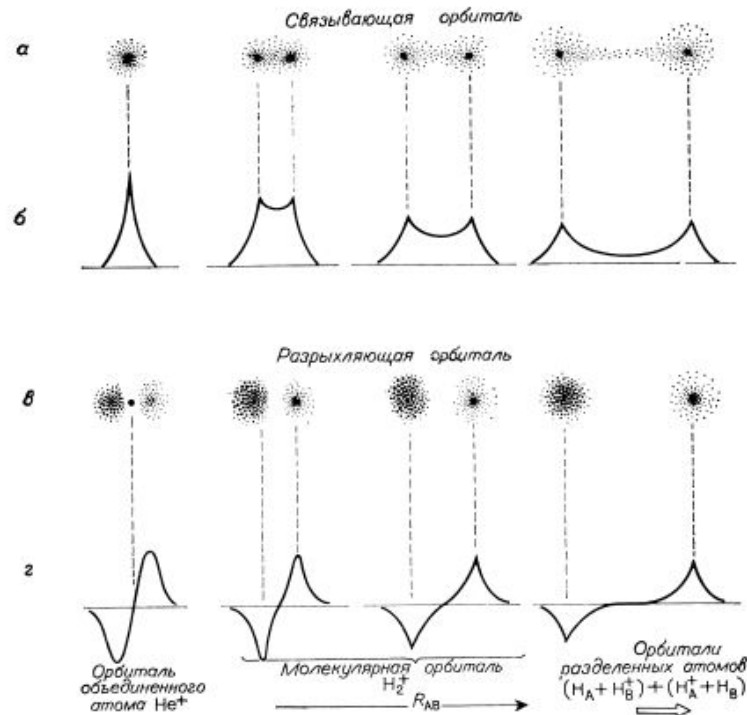


Рис. 3.5. Эволюция орбиталей при разделении  $\text{He}^+$  на два протона и электрон. а и б — распределение вероятности; в и г — значения и фазы функции. (На диаграмме распределения вероятности изменение фазы показано светлыми и темными областями соответственно.)

# Корреляционная диаграмма для $\text{H}_2^+$

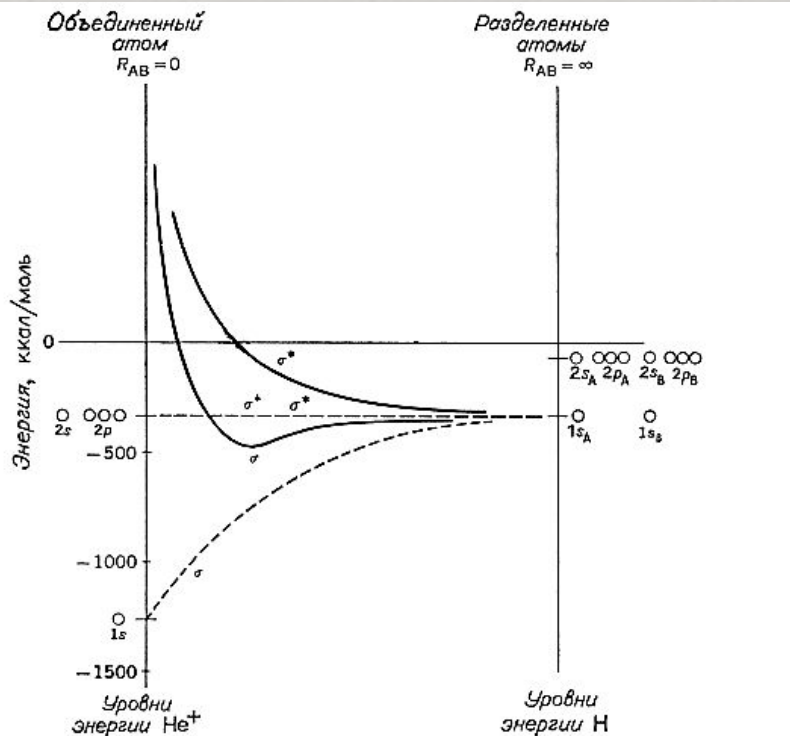


Рис. 3.6. Корреляционная диаграмма для  $\text{H}_2^+$  без учета (---) и с учетом (—) межъядерного отталкивания.

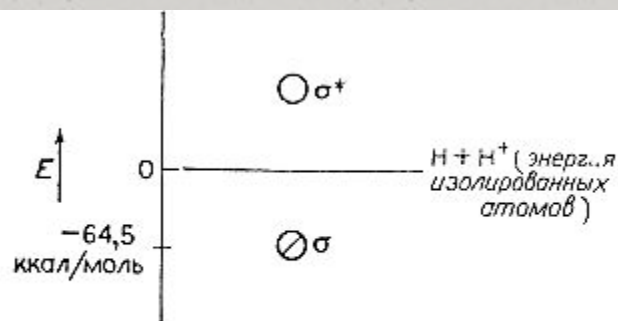


Рис. 3.7. Самые низколежащие орбитали в  $\text{H}_2^+$ .

$\text{H}_2^+$  - устойчивая молекула. Энергия связи = 64,5 ккал/моль. Длина связи 1,06 А.

$\text{H}_2$  - устойчивая молекула. Энергия связи = 108 ккал/моль.

# Связывающие электроны и порядок СВЯЗИ

	$H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$He_2$
Разрыхляющие орбитали, $\sigma^*$	○	○	⊗	⊗
Связывающие орбитали, $\sigma$	⊗	⊗	⊗	⊗
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

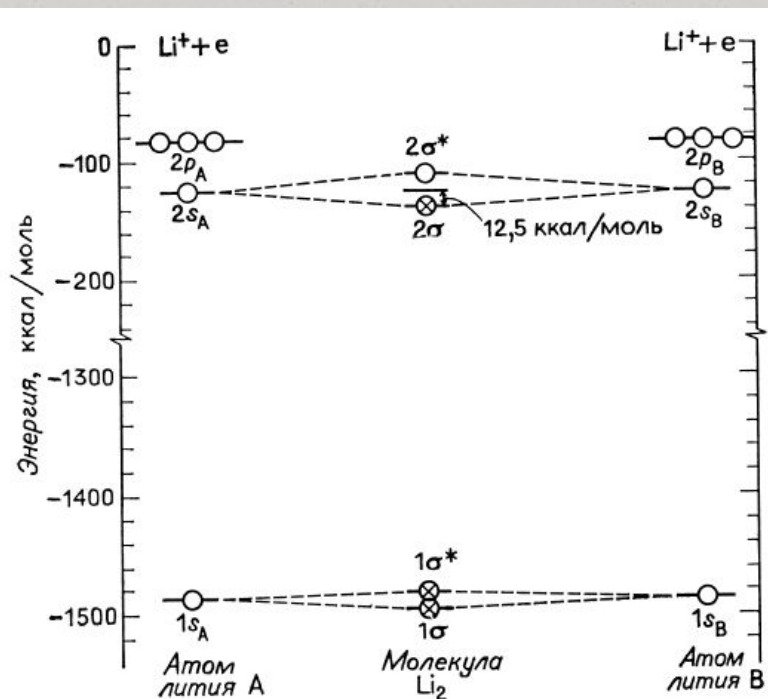


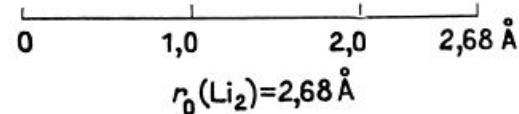
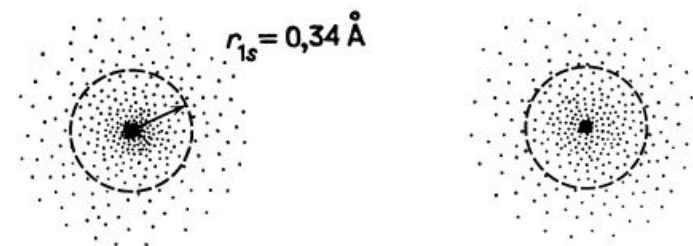
Рис. 3.11. Молекулярные орбитали в молекуле  $\text{Li}_2$ .

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

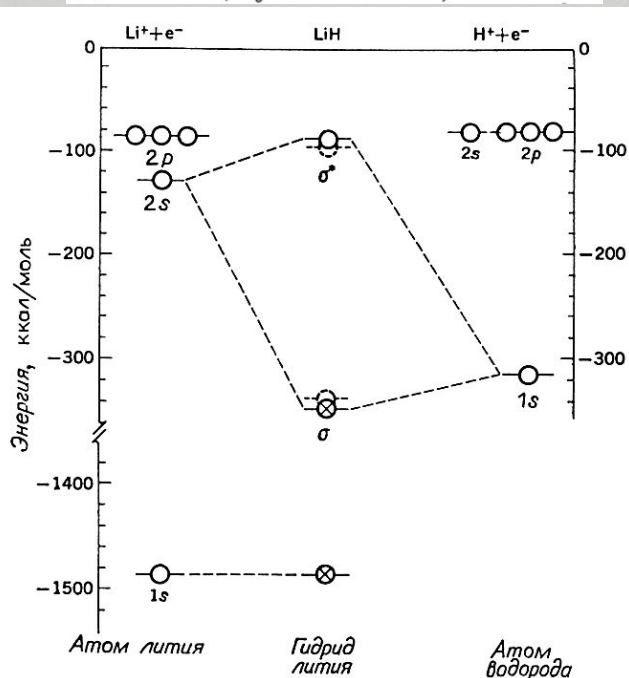


Рис. 3.14. Молекулярные орбитали в гидриде лития LiH.

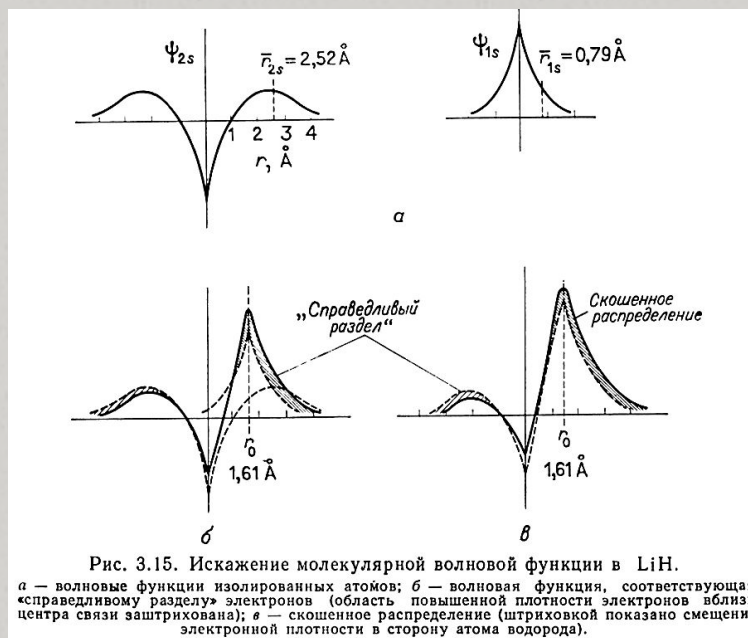
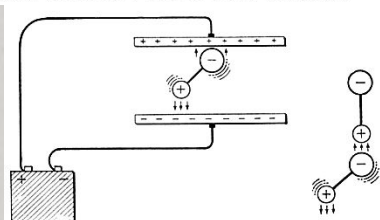


Рис. 3.15. Искажение молекулярной волновой функции в LiH.  $\alpha$  — волновые функции изолированных атомов;  $\beta$  — волновая функция, соответствующая «справедливому разделу» электронов (область повышенной плотности электронов вблизи центра связи заштрихована);  $\psi$  — скошенное распределение (штриховкой показано смещение электронной плотности в сторону атома водорода).



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

# Приближение МО для 1s-орбитали

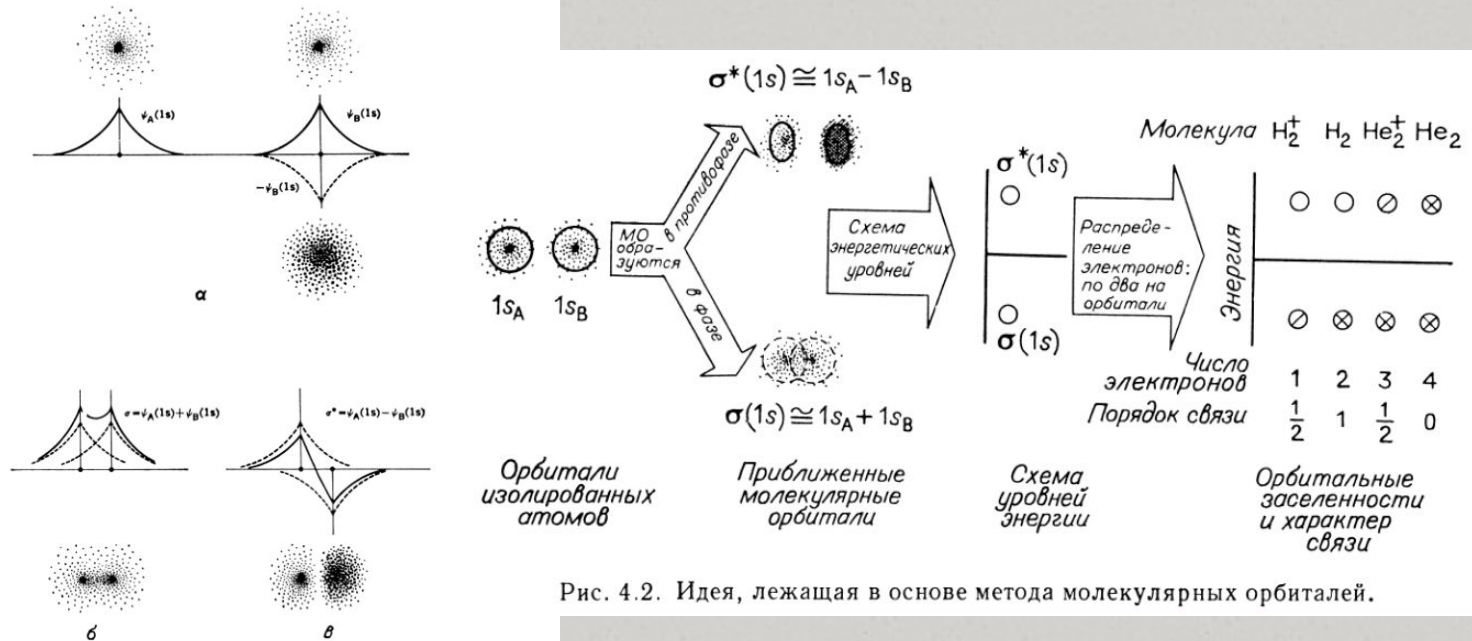


Рис. 4.1. Приближенные молекулярные орбитали в  $H_2$  (соотношения фаз волновых функций показаны затемненными областями на диаграммах распределения вероятности).  
**а** — орбитали изолированных атомов; **б** — связывающая комбинация из МО в фазе; **в** — разрыхляющая комбинация из МО в противофазе.

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<sub>x</sub>-орбитали), либо перпендикулярно этой оси (2p<sub>y</sub>- и 2p<sub>z</sub>-орбитали).

## а) Аксиальные 2p<sub>x</sub>-МО

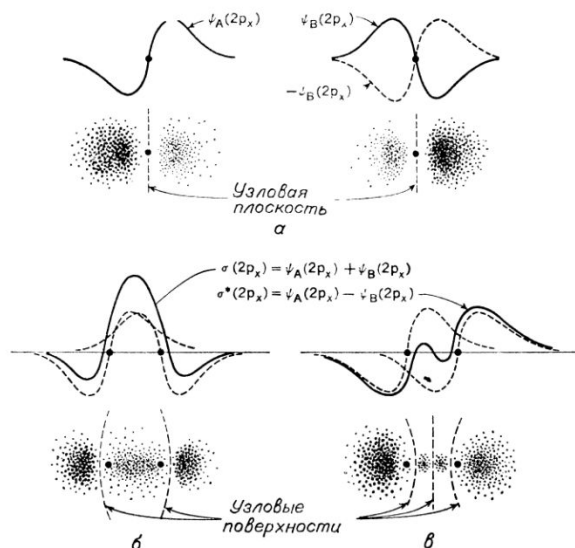


Рис. 4.3. Образование  $\sigma$ -молекулярных орбиталей из аксиальных  $p$ -орбиталей (соотношение фаз волновых функций показано штриховкой).

а — изолированные атомы Н в состоянии  $2p_x$ ; б — связывающая комбинация из МО в фазе; в — разрыхляющая комбинация из МО в противофазе.

## б) Перпендикулярные 2p<sub>y</sub>- и 2p<sub>z</sub>-МО

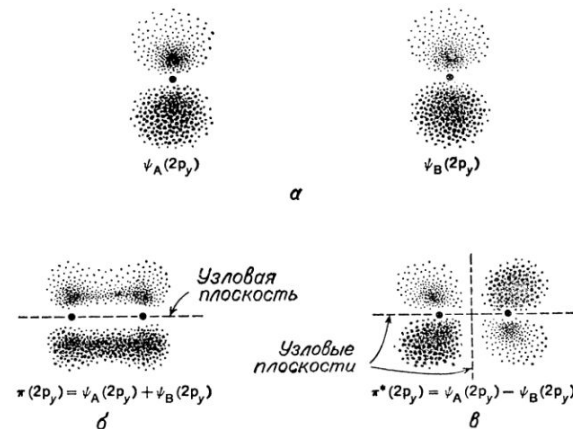
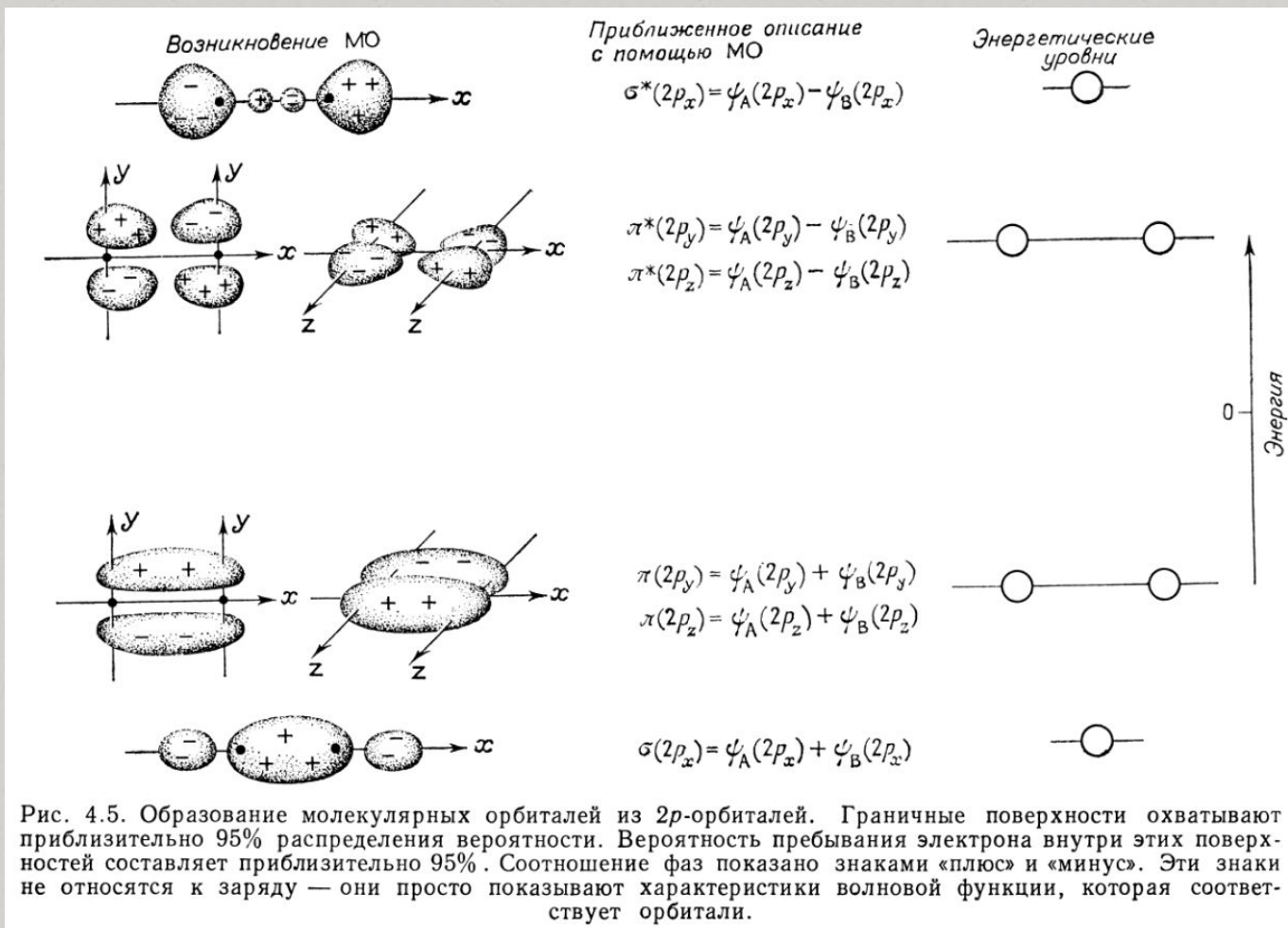


Рис. 4.4. Образование молекулярных  $\pi$ -орбиталей из перпендикулярных оси молекулы  $p$ -орбиталей (соотношение фаз волновых функций показано штриховкой).

а — изолированные атомы Н в состоянии  $2p_y$ ; б — связывающая комбинация из МО в фазе; в — разрыхляющая комбинация из МО в противофазе.

# Приближение МО для 2p-орбитали



# МО молекулы кислорода

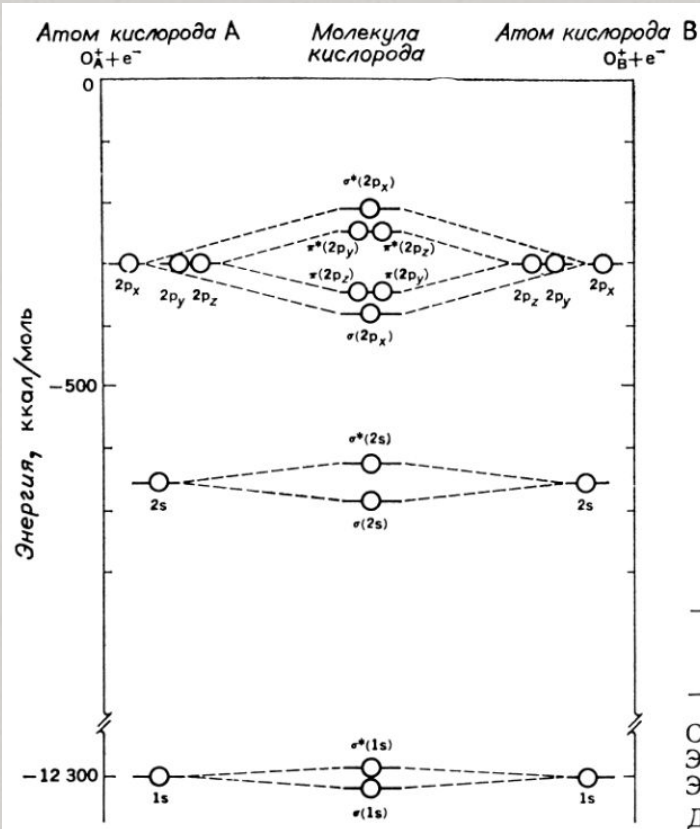


Рис. 4.7. Молекулярные орбитали для O<sub>2</sub>.

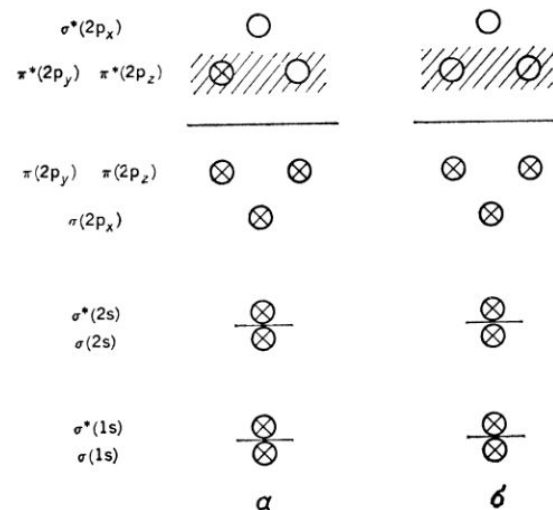


Рис. 4.8. Возможные орбитальные заселенности в O<sub>2</sub>.

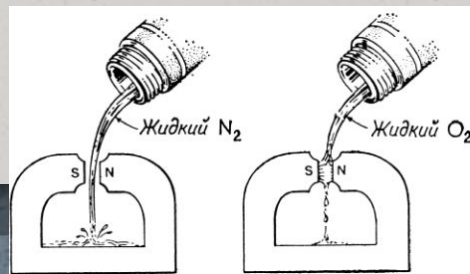
Два самых низких энергетических состояния молекулы кислорода

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
Силовая постоянная, мдин/Å	11,4	10,7
Кажущийся порядок связи	2	2
Магнитные свойства	Магнитна	Немагнитна

# МО молекулы кислорода

	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma^*(2p_x)$ $\pi^*(2p_y)\pi^*(2p_z)$						
$\sigma(2p_x)$ $\pi(2p_y)\pi(2p_z)$						
$\sigma^*(2s)$						
$\sigma(2s)$						
$\sigma^*(1s)$						
$\sigma(1s)$						
Теория: порядок связи	1	2	3	2	1	0
	(ординар- ная)	(двойная)	(тройная)	(двойная)	(ординар- ная)	(связь отсутствует)
Эксперимент:						
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

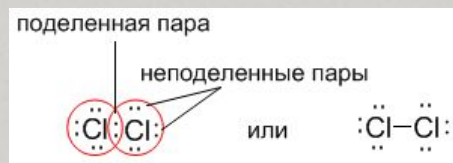
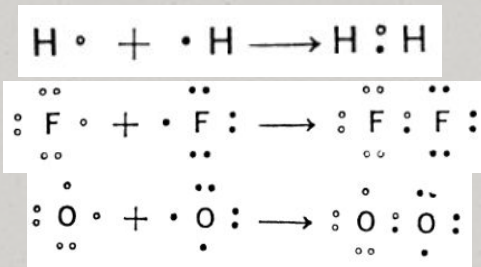
- Наиболее общий тип химической связи, возникающей за счет обобществления электронов. Классический пример ковалентной связи наблюдается у гомоядерных молекул.
- Это – прочная химическая связь. Энергия двухцентровой связи лежит в пределах от 200 до 2 000 кДж моль<sup>-1</sup>. Ковалентная связь может 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.



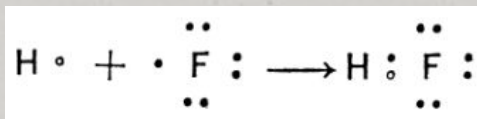
# Типы химических связей

## Ковалентная связь

Гомоядерные молекулы (неполярные связи)



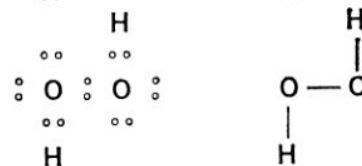
Гетероядерные молекулы (полярные связи)



*Вода*  $\text{H}_2\text{O}$



*Перекись  
водорода*  $\text{H}_2\text{O}_2$



# 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 получаются 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.

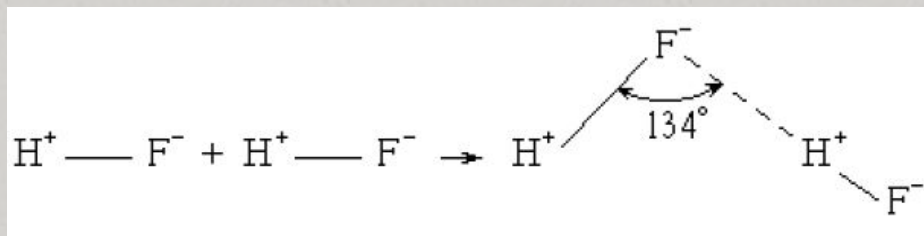
## Ван-дер-ваальсова связь

- 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  $2-10$  кДж моль<sup>-1</sup>.

# 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 <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Метан, сахар, CO <sub>2</sub>

# 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Ковалентный	Атомы	Ковалентная связь	Высокая твердость, очень высокая температура плавления, плохие тепло- и электропроводность	Алмаз, BN, кварц SiO <sub>2</sub> , 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 <sub>12</sub>	6 C	7 N <sub>2</sub>	8 O <sub>2</sub>	9 F <sub>2</sub>	10 Ne													
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P <sub>4</sub>	16 S <sub>8</sub>	17 Cl <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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

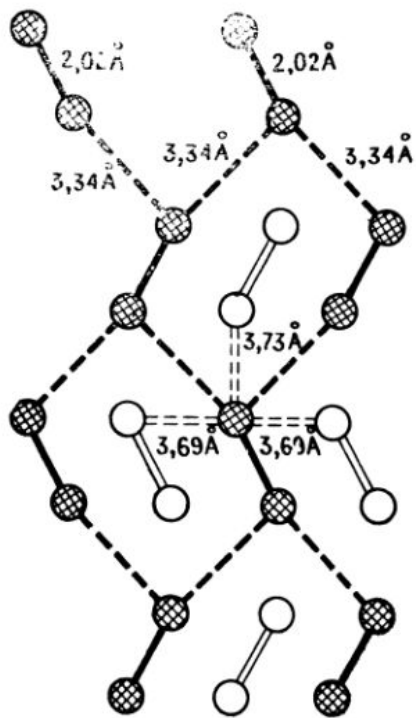
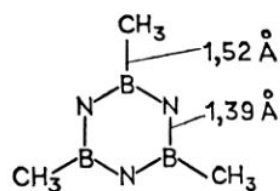
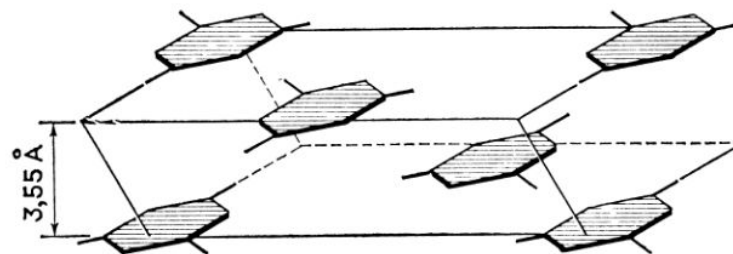


Рис. 8.8. Кристаллический хлор: молекулярный кристалл.



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

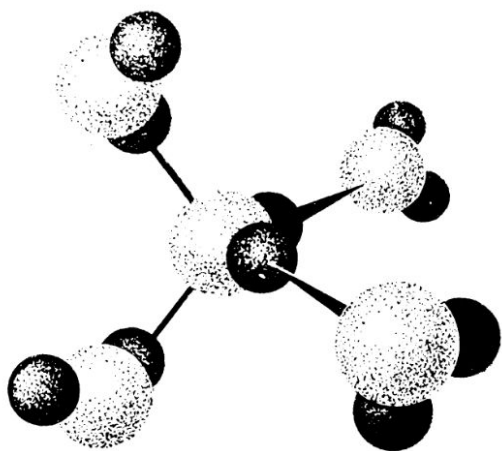


Рис. 8.18. Координация одной молекулы воды в кристалле льда.

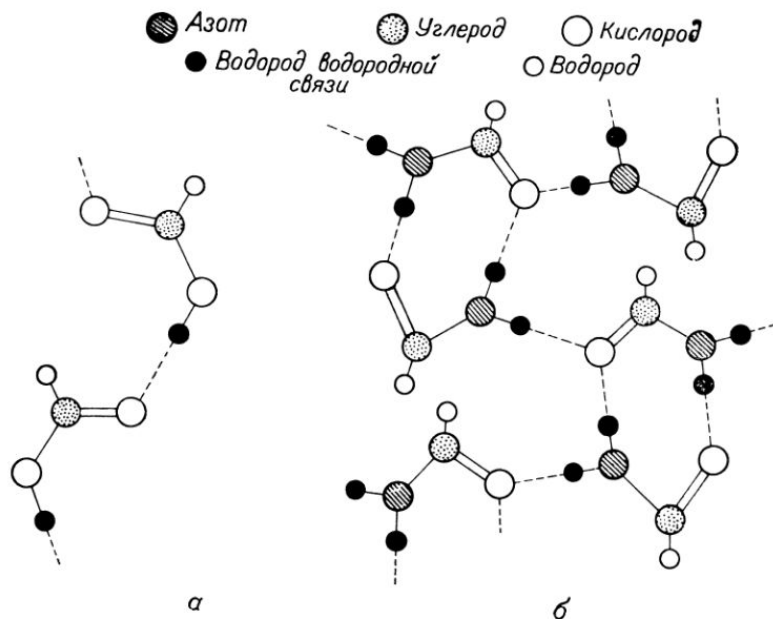
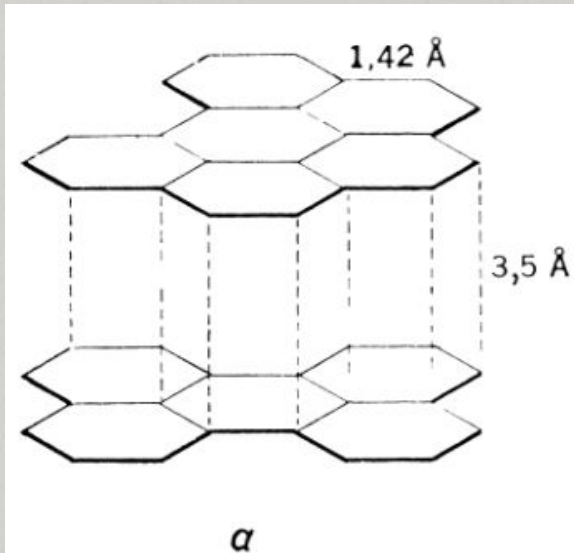


Рис. 8.20. Кристаллические структуры муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  (а) и формамида  $\text{HCO}(\text{NH}_2)$  (б). Пунктирными линиями обозначены водородные связи.

# Ковалентные кристаллы

Графит



Алмаз

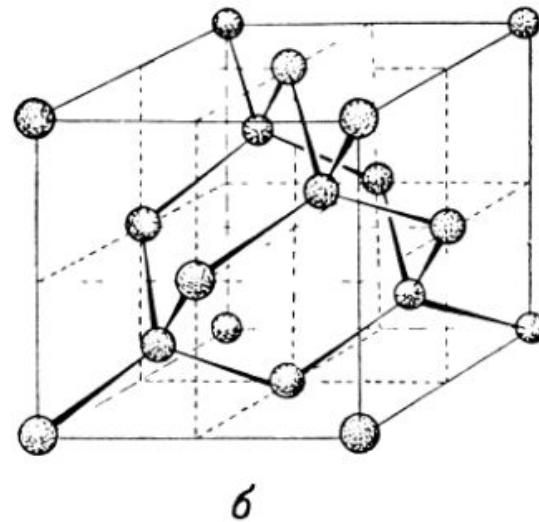


Рис. 8.14. Кристаллические модификации углерода.  
*a* — графит (изображены два соседних слоя); *b* — алмаз.

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

# Ионные кристаллы

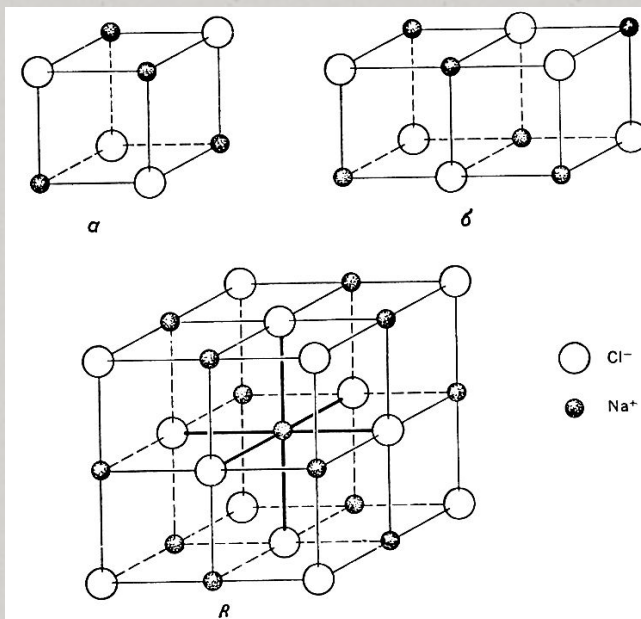


Рис. 8.39. Построение кристаллической решетки типа NaCl.  $a$  — тетрамер  $(\text{NaCl})_4$ ;  $b$  — гексамер  $(\text{NaCl})_6$ ;  $r$  — бесконечный кристалл.

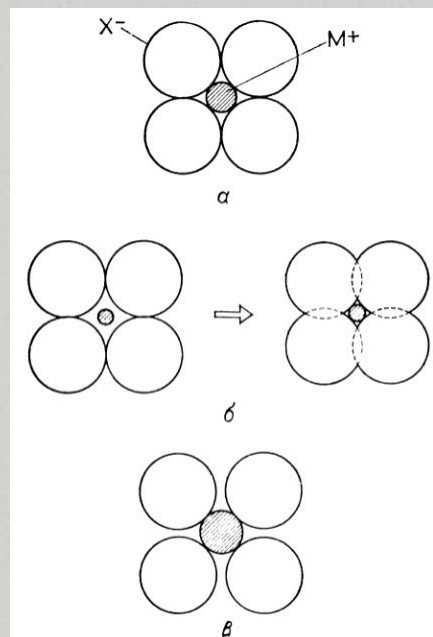
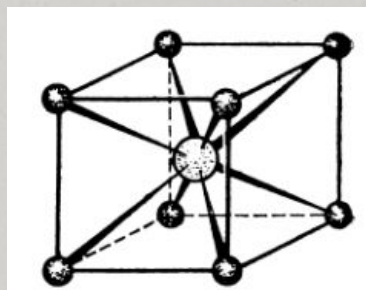
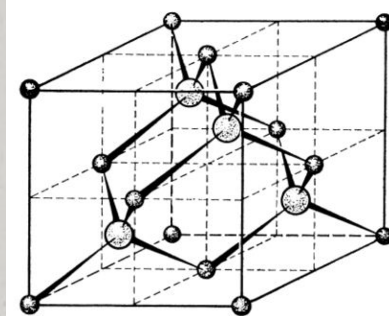
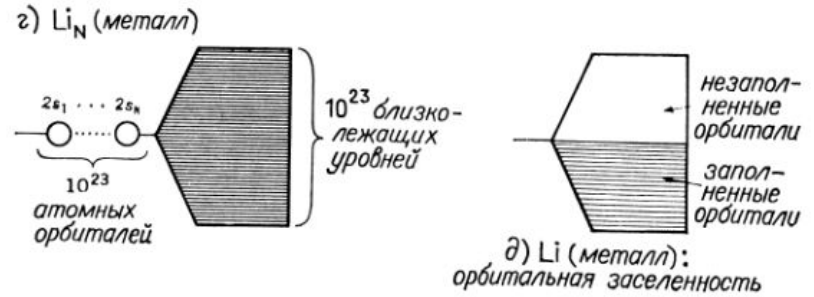
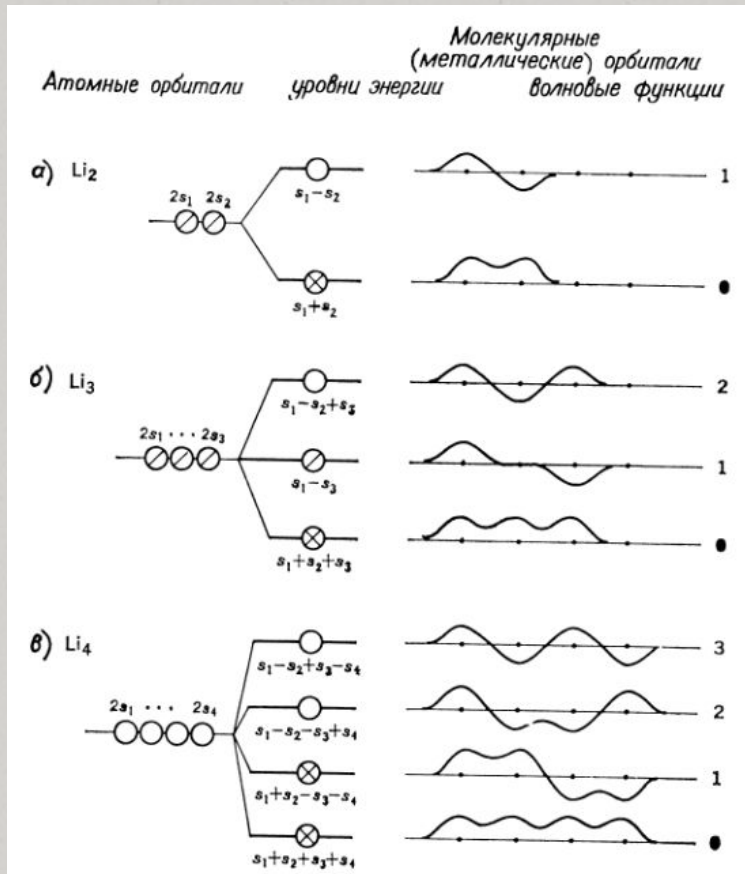


Рис. 8.40. Влияние относительного размера иона в решетке NaCl.

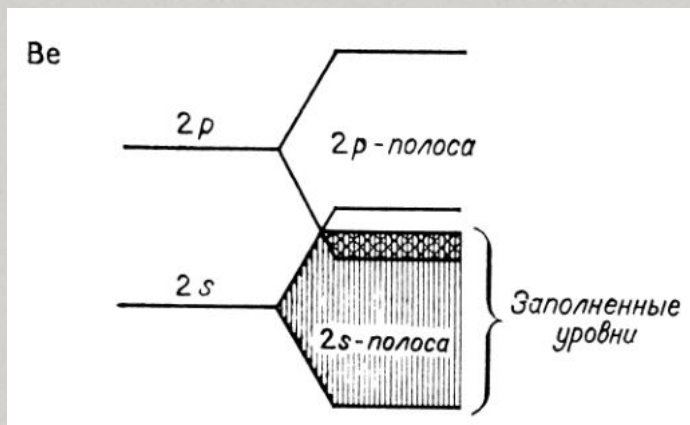
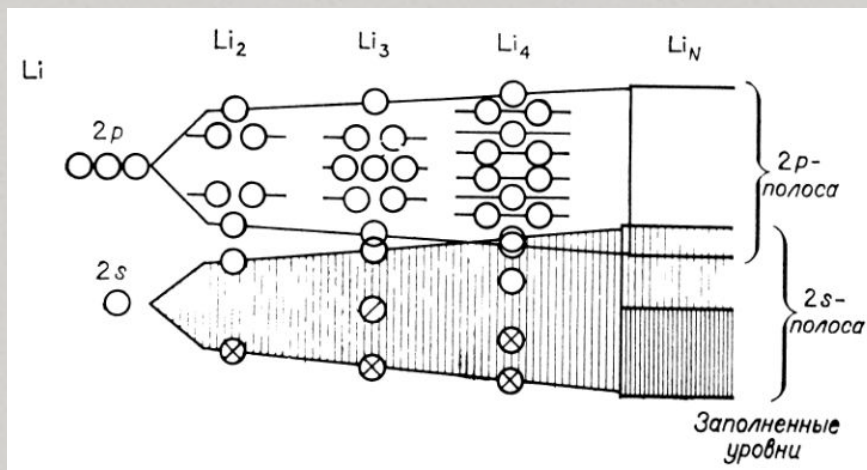


# Металлы



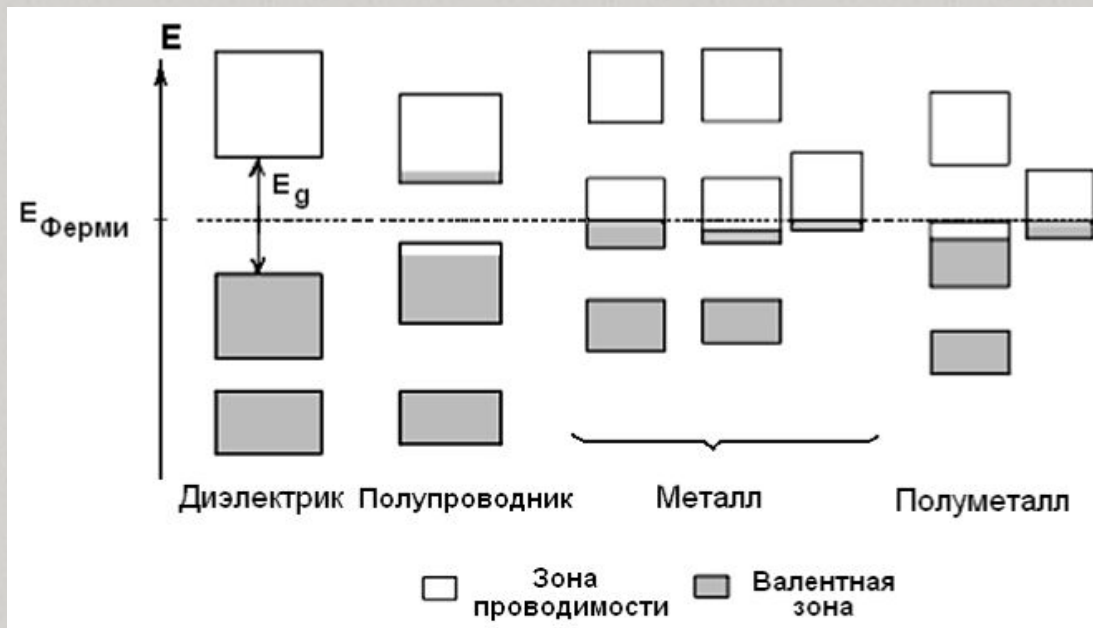
- Каждая МО охватывает всю цепь атомов лития, а в трех измерениях – весь кристалл. Это приводит к подвижности электронов в макроскопическом масштабе.
- В зоне нет щели между заполненными и незаполненными МО. Это означает, что очень небольшие возмущения уровней энергии могут привести к изменению в заполнении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

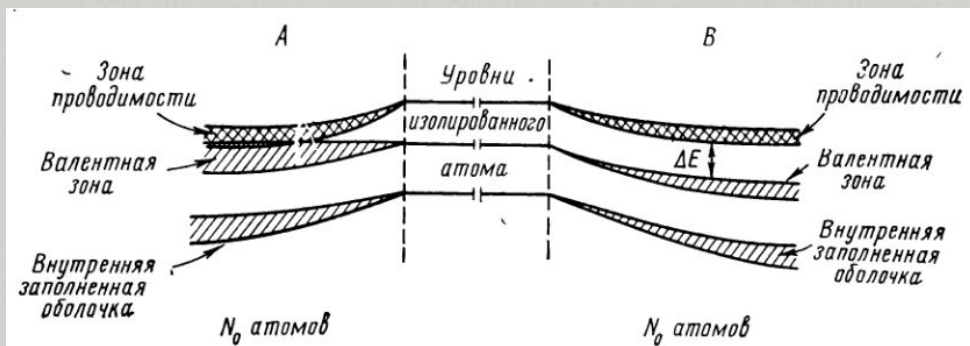


Рис. IV.12. Образование металла (A), полупроводника и диэлектрика (B) при сближении изолированных атомов в зависимости от условий перекрытия зон

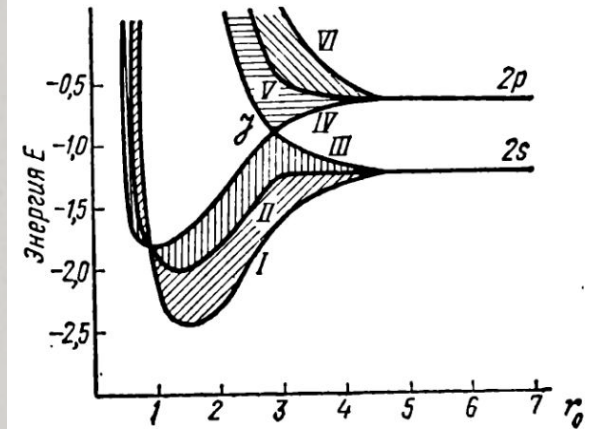


Рис. IV.14. Квантостатическая картина образования графита и алмаза при сближении атомов углерода в зависимости от характера перекрытия энергетических зон на разных межъядерных расстояниях (по Кимболу)



# Активированный кристалл

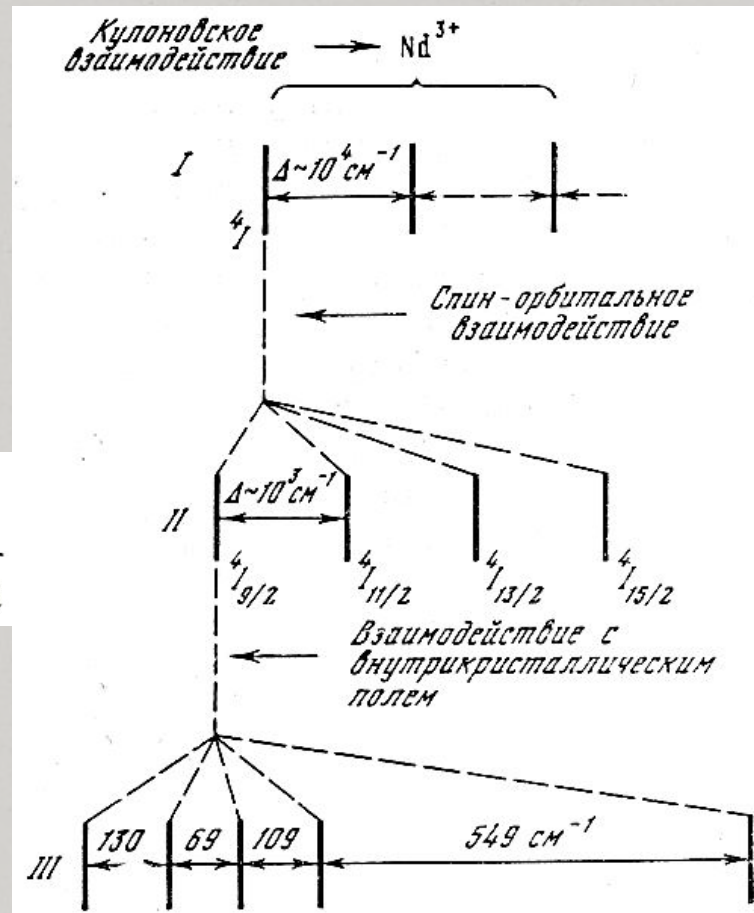
$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = H_0 + V_{\text{кр}}$$

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

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

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



# 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.



# Внутрикристаллические поля

Различные внутрикристаллические поля:

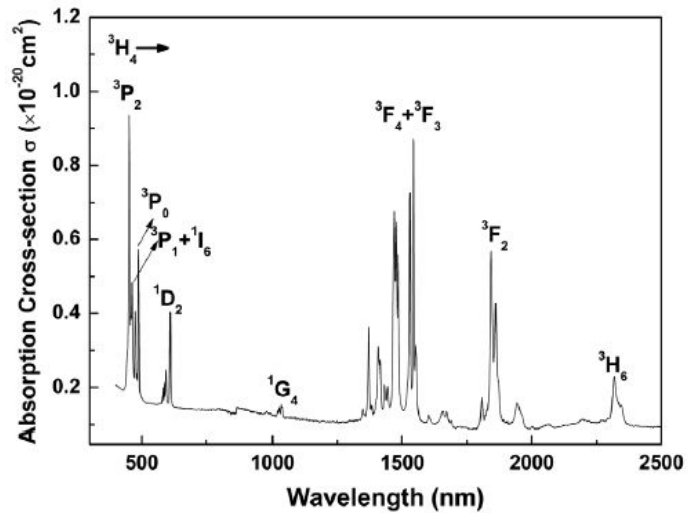
- 1) слабое ( $V_{ee} \gg V_{so} \gg V_{кр}$ )
- 2) среднее ( $V_{ee} \gg V_{кр} \gg V_{so}$ )
- 3) сильное ( $V_{кр} \gg V_{ee} \gg V_{so}$ )

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

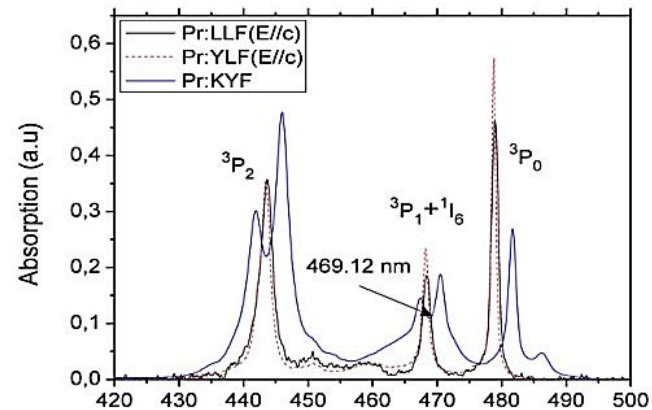


Fig. 1. Room temperature absorption spectra of Pr:LLF, Pr:YLF and Pr:KYF in the blue spectral range.

# Взаимодействие ЭМИ с веществом

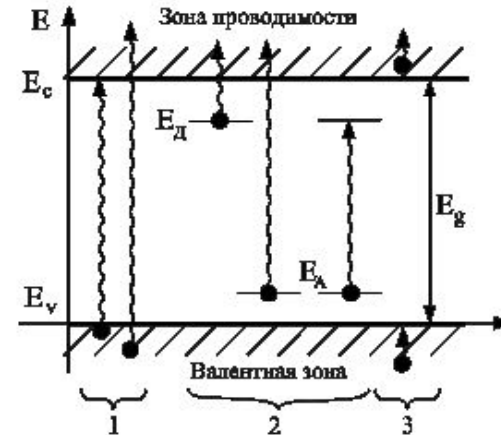
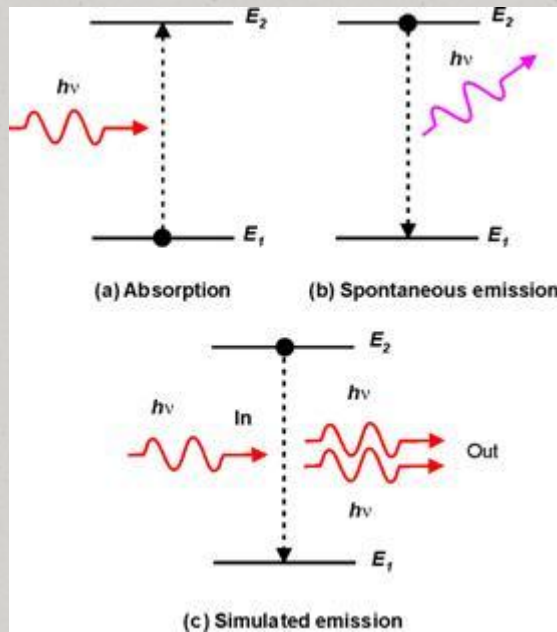


Рис. 4.2. Электронные переходы при оптическом поглощении в полупроводниках:  
1 — фундаментальное поглощение; 2 — примесное поглощение; 3 — поглощение свободными носителями заряда

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.

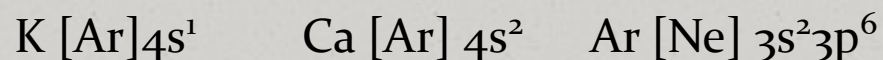


Таблица 4.3.

<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 <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

Таблица 4.5.

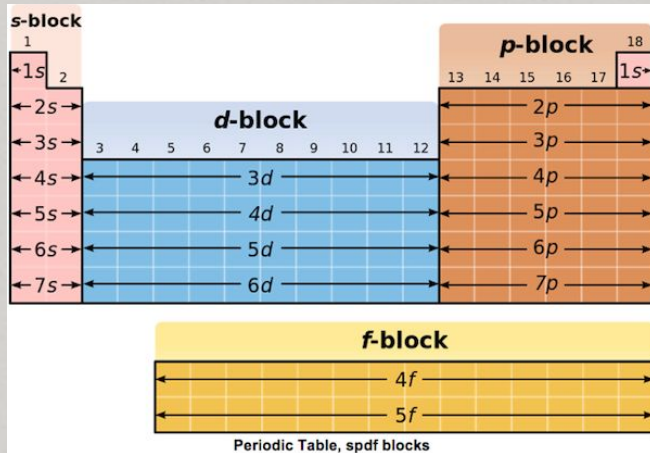
<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
58	59	60	61	62	63	64
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7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

Таблица 4.5 (продолжение).

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



# Электронная конфигурация



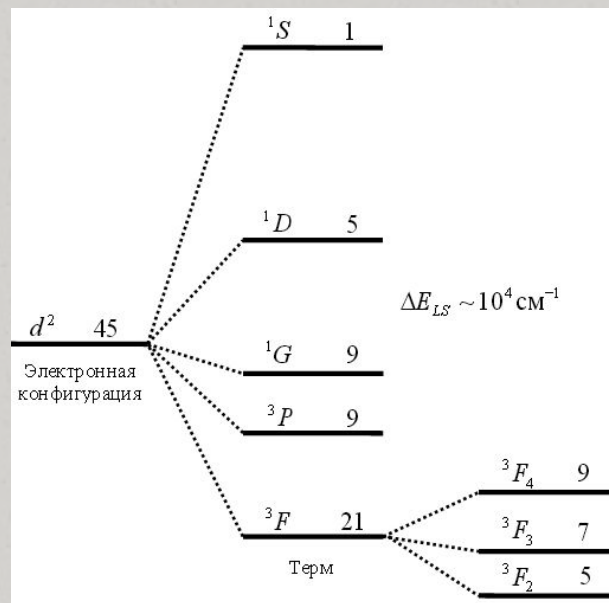
Полностью заполненные оболочки не влияют на характер атомных термов.

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  $\text{см}^{-1}$ ).



# Примесной ион в кристалле

