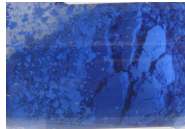


BLAU

Von den alten Ägyptern bis zum 'Oregon-Blue'



AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

25. Oktober 2023

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

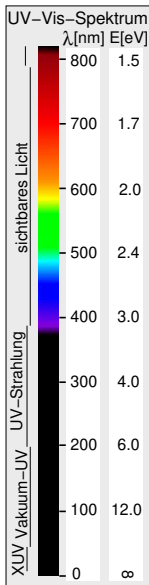
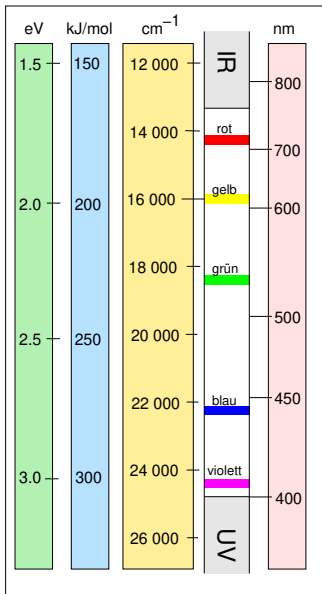
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

BLAU durch Emission (Energien)



- ▶ $\lambda = 450 \text{ nm}$
- ▶ $E = 2.7 \text{ eV} = 270 \text{ kJ/mol}$
- ▶ $\tilde{\nu} = 22\,000 \text{ cm}^{-1}$

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

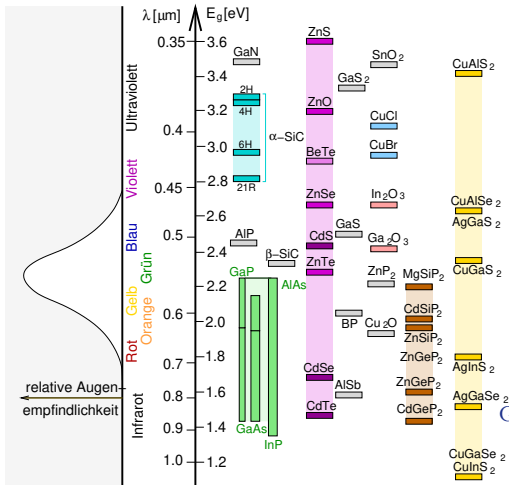
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

LED: Emission durch Stromfluss



Bandlücken von Halbleitermaterialien

- ▶ Population des Leitungsbands eines Halbleiters durch angelegte Spannung

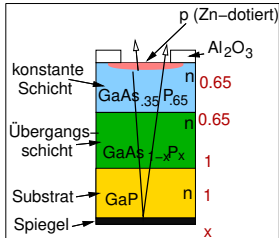
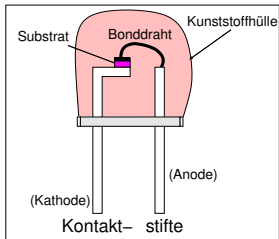
- ▶ Auswahlregel: $\Delta k=0$ (sog. direkte Bandlücke)

- ▶ Materialien mit passender Bandlücke für **BLAU**

SiC: erste kommerzielle blaue LED, geringe Effizienz

ZnSe: nie bis zur kommerziellen Reife entwickelt

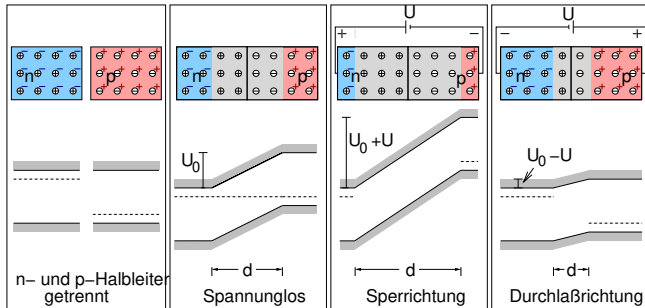
Ga_xIn_{1-x}N: UV – violett – blau – grün (je nach In-Gehalt: InN: 0.7 eV; GaN: 3.5 eV)



Aufbau einer roten LED

▶ Light Emitting Diods

▶ pn-Halbleiterdiode, in Durchlassrichtung verschaltet



pn-Übergang (Dioden)

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

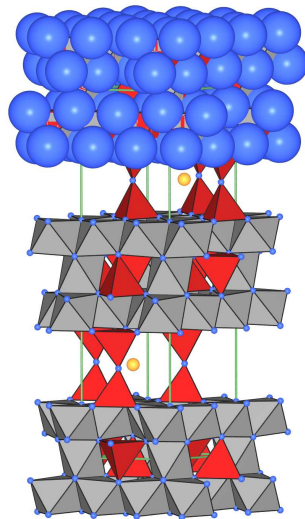
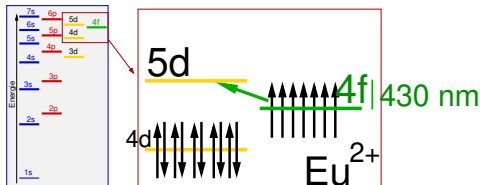
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Verwendung z.B.
 - ▶ Leuchtstoffröhren (Anregung durch UV-Strahlung)
 - ▶ weiße LEDs (LuCoLED) (Anregung durch UV-HL-Diode)
- ▶ **BLAU**: 'BAM' = Eu^{2+} -dotiertes Ba-Mg-Aluminat $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$
- ▶ Struktur des Wirtsgitters: β -Alumina \Rightarrow
- ▶ Emissionsspektrum von Eu^{2+}
 ($f \mapsto d$ -Bande): $4f^7 \mapsto 4f^6 5d^1 \downarrow$



Struktur von β -Alumina



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

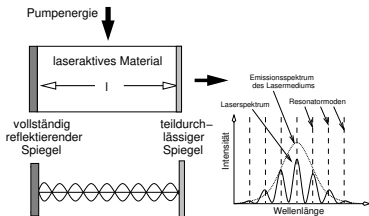
Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

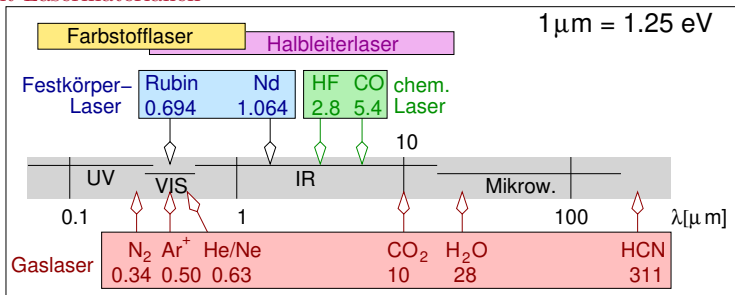
Laser: Prinzip

LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

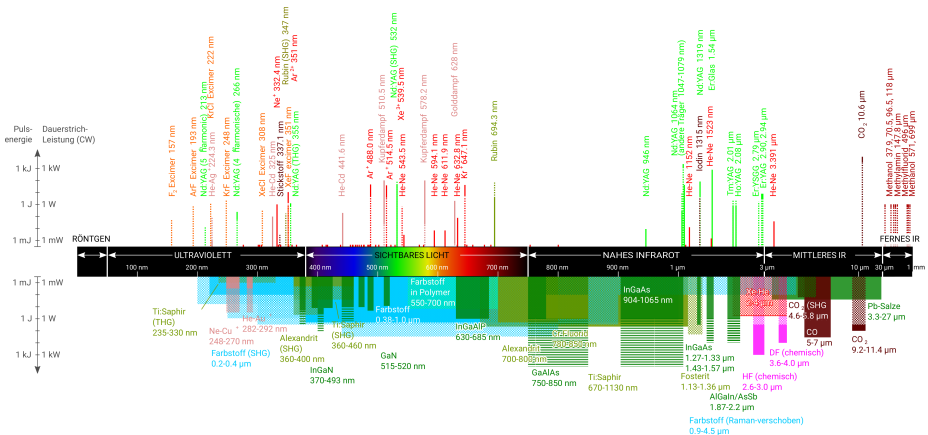
- ▶ monochromatische und kohärente Strahlung
- ▶ CW oder gepulst
- ▶ Leistungen von 1 mW (Laserpointer) bis 3 kW (CO₂-Laser für Materialbearbeitung)



Übersicht Lasermaterialien

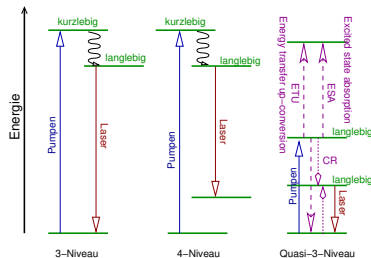


Laser-Materialien: Übersicht*



* Quelle: Wikimedia Commons

- ▶ Laser-Übergänge: diverse, i.A. Spin-erlaubte $4f \mapsto 4f$ -Übergänge
- ▶ Besetzungsumkehr oberes \leftrightarrow unteres Laser-Niveau
- ▶ Lasertypen, nach Zahl der Niveaus:
 - ▶ 3-Niveau-Laser: z.B. Rubin-Laser $Al_2O_3:Cr^{3+}$
 - ▶ 4-Niveau-Laser: z.B. Nd:YAG (s.u.)
 - ▶ Quasi-3-Niveau-Laser
- ▶ Ln : $\Delta E_{4f \mapsto 4f}$ klein \mapsto IR-Laser
 - ▶ verbreitet in der Medizin, Zahnmedizin
 - ▶ Augen-schonend
 - ▶ Transparenz des Materials (Glas) limitiert Anwendung
 - ▶ $\lambda > 1550$ nm \mapsto unsichtbar für Nachtsichtgeräte (Militär)



Laser-Typen

- ▶ Linienbreiten δE
 - ▶ in einkristallinen Materialien: 1-10 nm
 - ▶ in Gläsern: 50-200 nm
- ▶ mit Abstand wichtigstes Laser-Ion: Nd^{3+} (f^3 , ${}^4I_{9/2}$) \downarrow

Nd-Festkörperlaser

- ▶ optisch gepumpt mit HL-Dioden (z.B. λ : 808, 900 nm) (DPSSLs: Dioden-gepumpte FK-Laser)
- ▶ häufigstes Wirtsmaterial: YAG (Granat)
- ▶ oberes Laser-Niveau: $^4F_{3/2}$ (metastabil, 230 μ s)
- ▶ Laser-Übergänge (inkl. VIS durch SHG**)

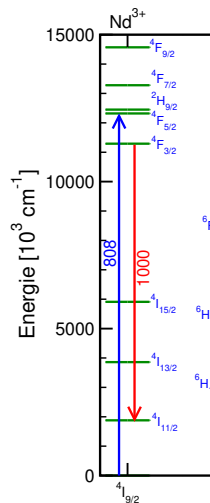
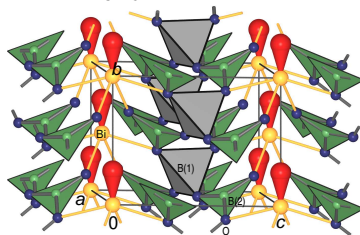
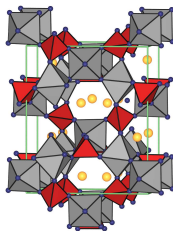
1064 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \mapsto 532$ nm (grün, z.B. Laserpointer)

946 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \mapsto 473$ nm (BLAU)

- ▶ NLO*-Materialien für SHG**:

KTP: $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ (RG $Pna2_1$)

BIBO: BiB_3O_6 (RG $C2$)

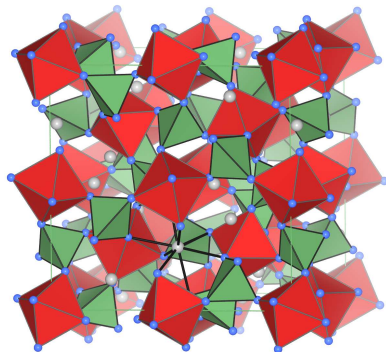
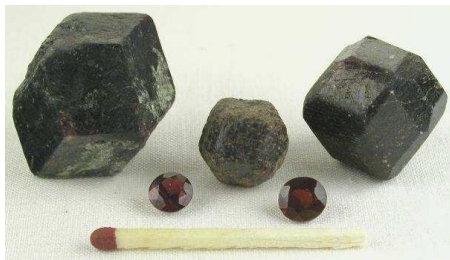


* nicht-linear optisch; ** 'second harmonic generation'

Wirtsgitter: Granat-Struktur (z.B. YAG, $Y_3Al_5O_{12}$)

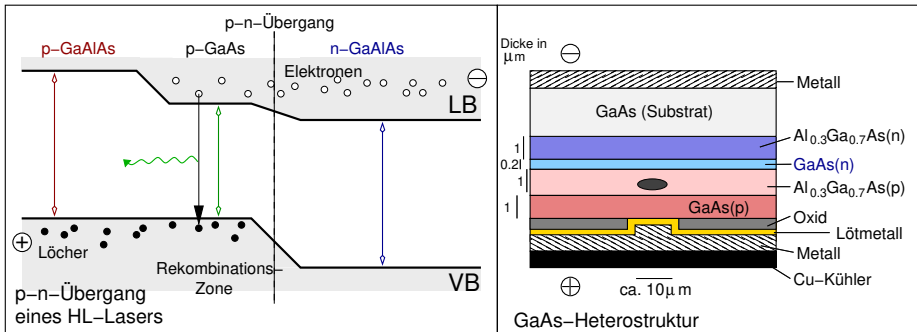
- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
 - ▶ KKP: $[BO_{6/2}]$ -Oktaeder und $[CO_{4/2}]$ -Tetraeder
 - ▶ im Verhältnis 2:3
 - ▶ fast linear über O-Liganden verknüpft
→ guter Superaustausch
 - ▶ Y/Ln: Wyckoff-Lage 24 c, PG 2.22 → azentrisch, Paritätsverbot!
 - ▶ Kristallklasse $m\bar{3}m$ (Indikatrix = Kugel
→ optisch isotrop)

	A_3	B_2	C_3	Magnetismus
Grossular	Ca ₃	Al ₂	Si ₃	-
Uvarovit	Ca ₃	Cr ₂	Si ₃	-
Andradit	Ca ₃	Fe ₂	Si ₃	-
YIG	Y ₃	Fe ₂	Fe ₃	ferrimagnetisch
YAG	Y ₃	Al ₂	Al ₃	-



Halbleiter(Dioden)-Laser

- ▶ stimulierte Emission von Photonen im pn-Übergang
- ▶ angeregt durch elektrischen Strom, vgl. LED
- ▶ blau: GaInN (s.o.)
- ▶ Laserleistungen (noch) begrenzt
- ▶ Aufbau:



Prinzip und Aufbau einer roten Laserdiode

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

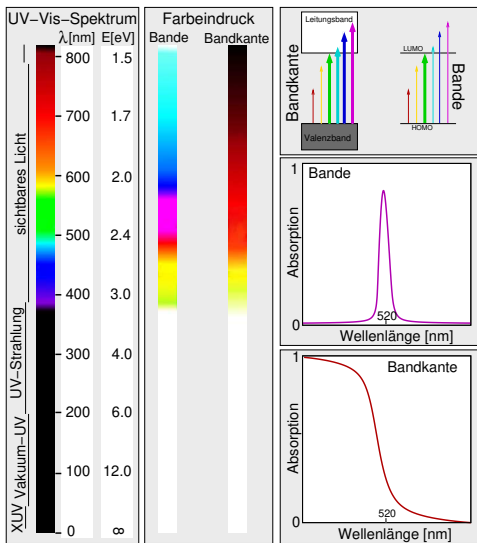
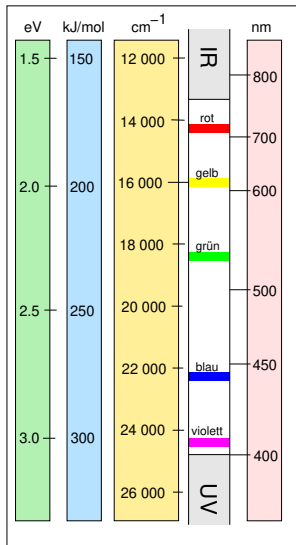
$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

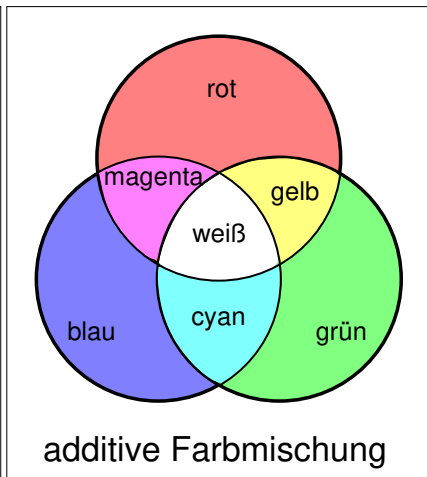
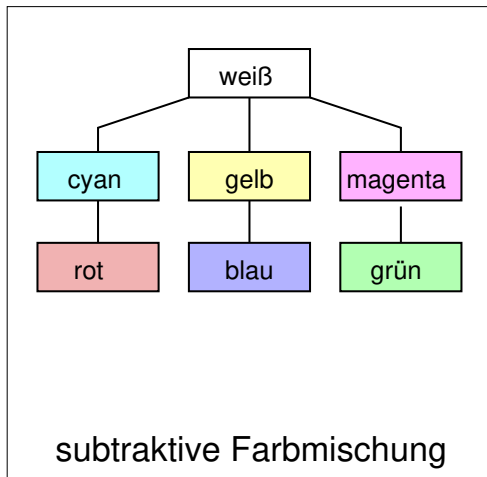
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

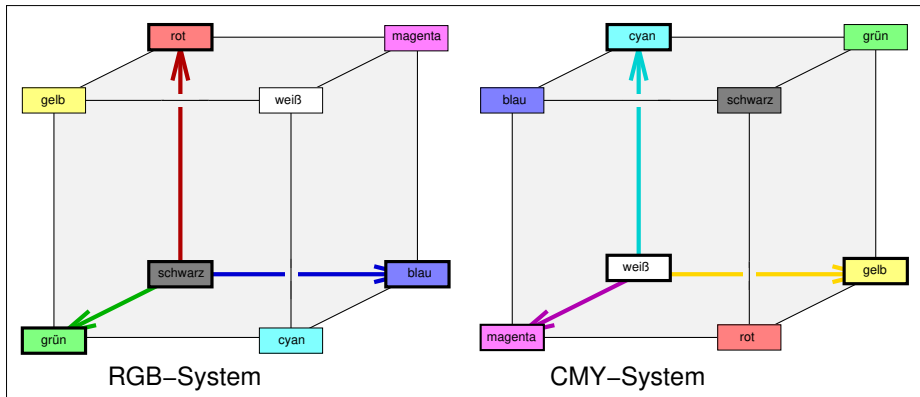
⑤ Zusammenfassung





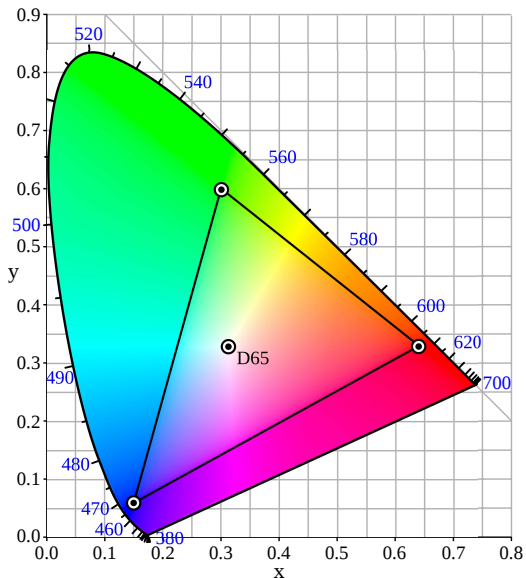
- ▶ additiv: **BLAU** = magenta + cyan
- ▶ subtraktiv: **BLAU** = weiß – gelb

BLAU in verschiedenen Farbräumen



CIE = Commission
Internationale de l'Eclairage

- ◇ $x(\lambda)$ (rot)
- ◇ $y(\lambda)$ (grün)
- ◇ $z(\lambda)$ (blau)



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **$d \Rightarrow d$ -Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d -Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr_2O_3)
 - ▶ Spinregel: $\Delta S = 0$ (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
 - ▶ Paritäts/Laporte-Verbot: z.B. $d \rightarrow d$ - aber auch $g \rightarrow g$ -Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
 - ▶ Ligand \Rightarrow Metall (LM-CT) (z.B. $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$)
 - ▶ Metall \Rightarrow Metall (MM-CT) (Intervalenzübergänge, z.B. Fe_3O_4 , Berliner Blau)
 - ▶ (Metall \Rightarrow Ligand) (z.B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n-}$ -Komplexe)
 - ▶ Ligand \Rightarrow Ligand (Intraligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikal-Ionen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
..... \downarrow nicht für BLAU !! \downarrow
- ▶ **Valenzband (VB) \Rightarrow Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern ($\Delta k=0$)
 - ▶ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) z.B. CdS (2.6 eV)
 - ▶ entspricht $L \Rightarrow M$ -CT im isolierten Molekülkomplex
- ▶ Donator-Niveaus eines Übergangsmetall-Ions \Rightarrow LB des Wirtsgitters (z.B. NiTiO_3)

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

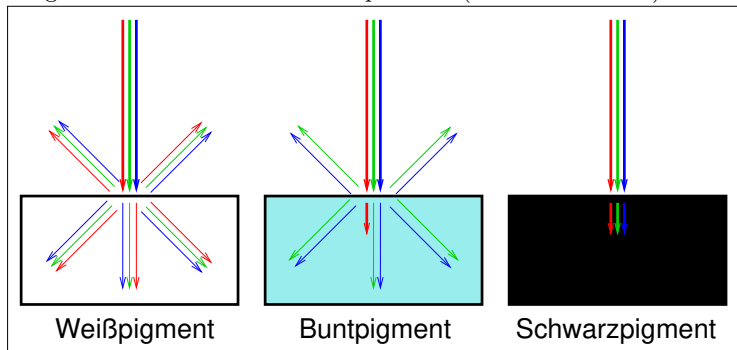
Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ pigmentum (lat.): Malerfarbe
- ▶ Definition (nach DIN 55 944):

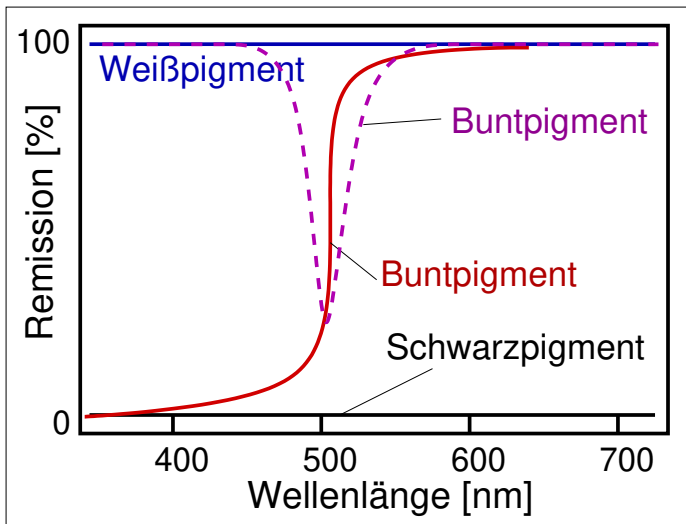
Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- ▶ Pigment ...
 - ▶ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
 - ▶ Anwendungssystem: Öl, Lack,
 - ▶ neben Farbmitteln auch Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente)
- ▶ Bezeichnung/Klassifizierung von Pigmenten:
 - ▶ chemische Zusammensetzung (z.B. Chromatpigmente, TiO₂-Pigmente)
 - ▶ optische Wirkung (bei Farbpigmenten)
 - Buntpigmente
 - Weißpigmente
 - Schwarzpigmente
 - Glanzpigmente (Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente)
 - Aufdampfschichten
 - Lumineszenzpigmente (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente)

↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)

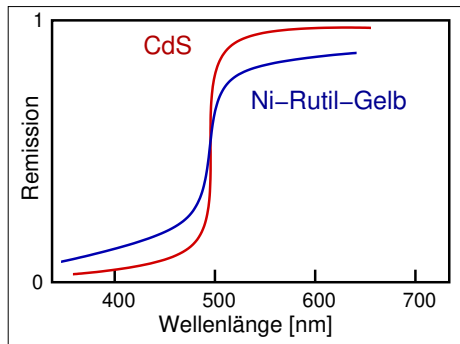


- ▶ Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- ▶ Buntpigmente: Absorptionspigmente ↳ subtraktive Farbmischung
- ▶ Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

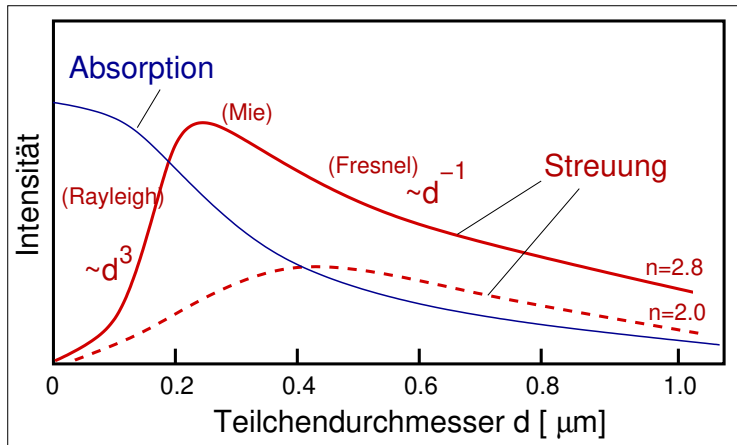
- ▶ Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission



- ▶ bestimmter Farbton
- ▶ hohes Deckvermögen
- ▶ hohe Sättigung (Buntheit)
- ▶ hohe Farbstärke (Farbreinheit \mapsto scharfe Absorptionskanten)



- ▶ Absorption = f(Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße)
- ▶ Streuung = f(Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße, Brechungsindex)



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

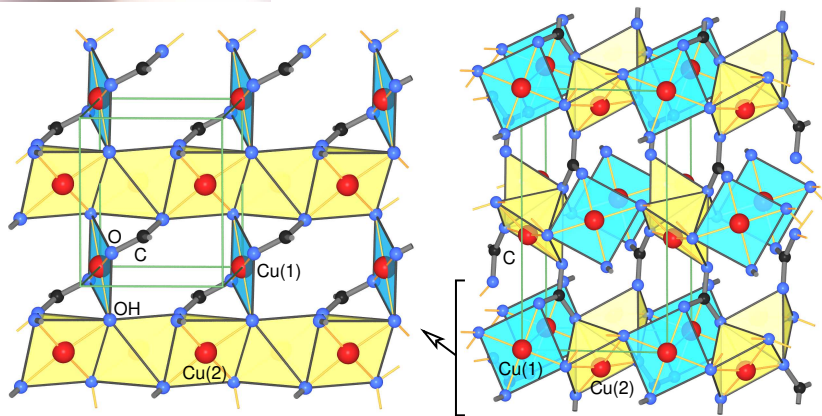
⑤ Zusammenfassung

Beispiel I: Azurit



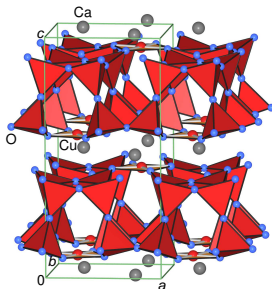
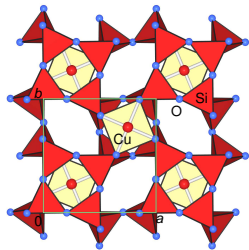
▶ $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (basisches Kupfercarbonat)

▶ **Struktur:**

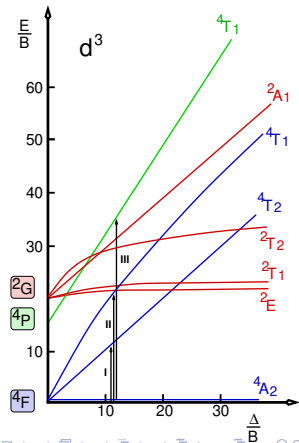
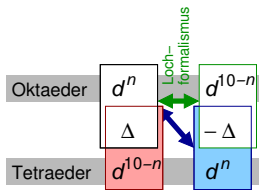
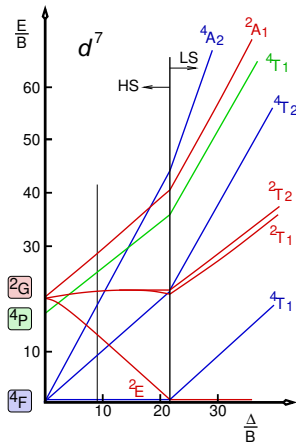


Beispiel II: Ägyptisch Blau

- ▶ Chemische Zusammensetzung: $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
- ▶ Beispiele
 - ▶ Hippo (Ägypten, 2000 v.Chr.)
 - ▶ Nofretete (ca. 1350 v. Chr.)
- ▶ Synthese
 - ▶ ca. 2500 v. Chr. in Ägypten
 - ▶ durch Glühen von CaO (Kalk), SiO_2 (Quarz) und CuO im elektrischen Ofen
- ▶ Struktur

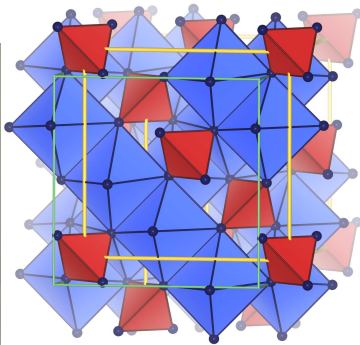


- ▶ $\text{Co}(\text{II})$: d^7 , in tetraedrischer Koordination \mapsto **Versuch**
- ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1 = {}^4F_1$ (II)
- ▶ energetisch bei ca. $13\,000\text{ cm}^{-1}$ (rot/gelb) \mapsto **BLAU**
- ▶ TANABE-SUGANO-Diagramme ($\text{Co}(\text{II})$) d^7 und d^3 im oktaedrischen LF)



Beispiel I: THENARD'S BLAU

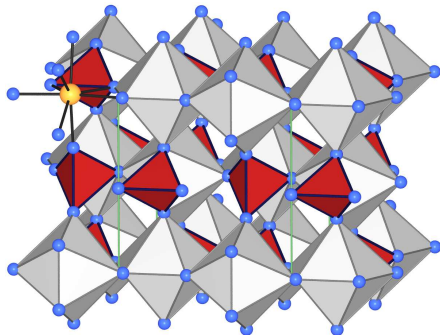
- ▶ chemisch: CoAl_2O_4
- ▶ Farbträger: Co(II) (d^7) in tetraedrischer Koordination
- ▶ erste Synthese: 1500 v. Chr. in Ägypten
- ▶ in China ab 600 n. Chr. zur Färbung von Tonwaren (Porzellan)
- ▶ 1802 durch THENARD wiederentdeckt
- ▶ bis heute wichtiges Pigmente für Keramik ('Zwiebelmuster')
- ▶ wichtige keramische Farbkörper, sehr temperaturstabil (bis ca. 1500°C)
- ▶ Struktur: **Normal-Spinell**, Co(II) in Tetraederlücken





- ▶ **Smalte**: mit Co(II)-Salzen blau gefärbtes Glas
- ▶ Synthese: aus Quarzsand, Pottasche und Co-Oxid bei ca. 1150°C
- ▶ ca. 100 v. Chr.: römisch-ägyptische **Fayencen**
- ▶ ca. 1600 n. Chr.: Verwendung als Pigment für Ölfarben
- ▶ Nachteil: geringe Deckkraft, grobkörnig

- ▶ Hochtemperatur-beständige keramische Farbkörper
- ▶ auf Zirkon- $(ZrSiO_4)$ Basis



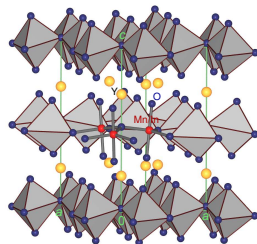
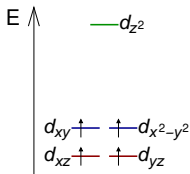
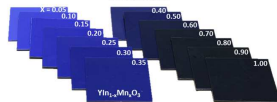
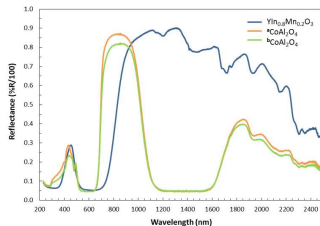
▶ Struktur:

- ▶ Zr-Pr-Gelb: $(Zr, Pr^{4+})[SiO_4]$
 - ▶ Zr-V-Blau: $Zr[(Si, V^{+IV})O_4] \implies$
 - ▶ Zr-Cd-Rot: $CdSe@Zr[SiO_4]$ (Einschluß-Pigment)
- ▶ Farbträger: $V^{IV} = d^1$ im tetraedrischen LF



Farbträger Mn^{III} : $YIn_{1-x}Mn_xO_3$

- ▶ 200 Jahre nach $CoAl_2O_4$ erstes neues, rein anorganisches Blaupigment
- ▶ 2016 durch Zufall entdeckt
 ↳ Gruppe von Munirpallam Appadorai Subramanian ('Mas'; Oregon State Univ.) ↳ 'Oregon-Blue'
- ▶ gute thermische und UV-Stabilität
- ▶ blauer Farbträger: $Mn^{III} = d^4$ im trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld



Struktur: $LuMnO_3$ -Typ ($P6_3cm$)

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

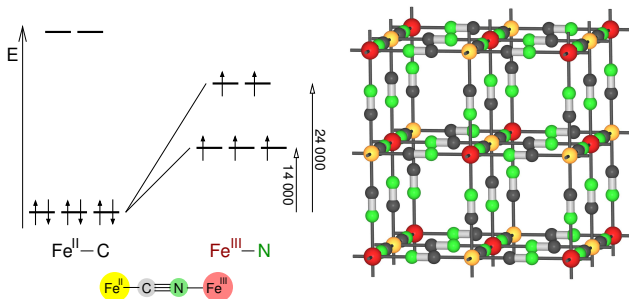
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

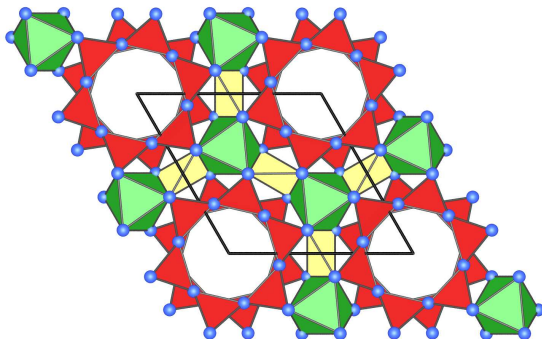
Beispiel I: Berliner Blau

- ▶ Farbigkeit durch $M \Rightarrow M\text{-CT}$ (Gemischtvalenz) \mapsto **Versuch**
- ▶ Salze mit $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$ -Anionen (div. Gegenionen, viele H_2O -Moleküle)
- ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, TURNBULL's-Blau
- ▶ Herstellung: Fällung der $\text{Fe}(\text{II})$ -Salze, anschließende partielle Oxidation
- ▶ bis 180°C stabil
- ▶ Verwendung: bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ **Struktur** des Anions



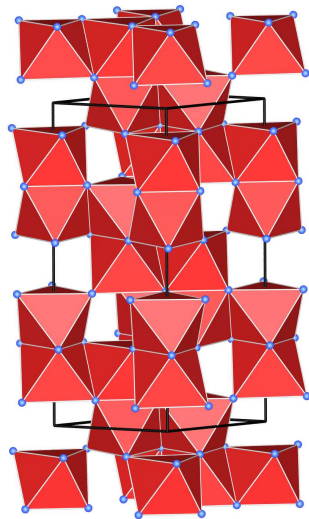
Beispiel II: Aquamarin

- ▶ Wirtsgitter: Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- ▶ Farbigkeit durch $\text{Fe}^{2+/3+}$ analog wie bei Berliner Blau
- ▶ als Schmuckstein seit 1848 synthetisch hergestellt (Flux-Methode, z.B. aus MoO_3 -Schmelze)
- ▶ **Struktur** des Wirtsgitters



Beispiel III: Saphir

- ▶ Wirtsgitter: Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ▶ Fe^{2+} und Ti^{4+} auf Al^{3+} -Positionen
- ▶ Farbigkeit durch Gemischtvalenz ($M \Rightarrow M\text{-CT}$):
 $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Ti}^{3+}$
- ▶ synthetische Herstellung nach VERNEUILL



Struktur des Wirtsgitters

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

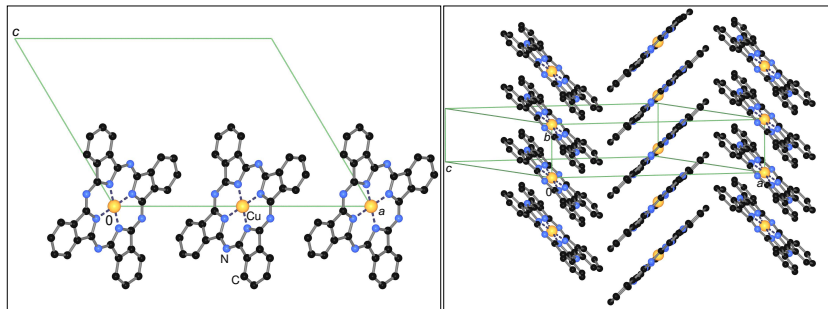
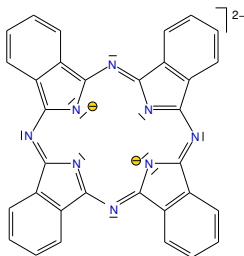
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

Phthalocyanine

- ▶ $\pi \Rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Ligand
- ▶ im Kristall bei M^{2+}
↳ neutrale Stapel
↳ echtes Pigment
- ▶ **Kristallstruktur** von
 Cu^{II} -Phthalocyanin ↓



① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

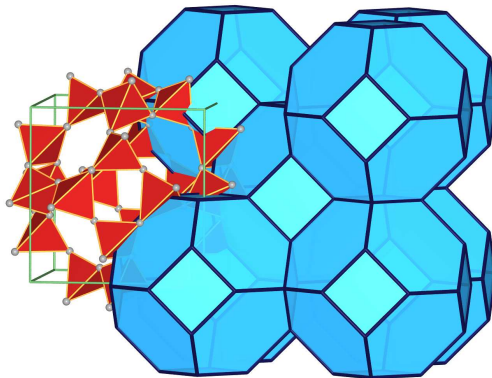
Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Chemische Zusammensetzung: $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}][\text{S}_x]$ ($x = 2, 3, 4$)
- ▶ Gewinnung/Bedeutung
 - ▶ früher: natürliche Vorkommen in Afghanistan (sehr wertvoll!)
 - ▶ ca. 1825: erste synthetische Ultramarine
 - ▶ bis heute wichtiges Pigmente für Kunststoffe, Lacke, Farben, Papier, Kosmetik

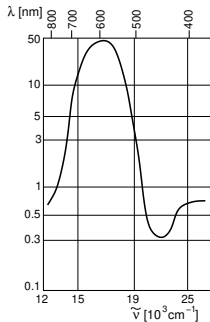


- ▶ Sodalith-Gerüst = Alumosilicat-Polyanion $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$
- ▶ Strukturen: Abbildungen der Anionen-Struktur
 - ▶ mit $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern
 - ▶ mit β -Käfigen (Si-Atome als Polyederecken)



► Farbträger: diverse Radikal-Anionen $[S_x]^-$

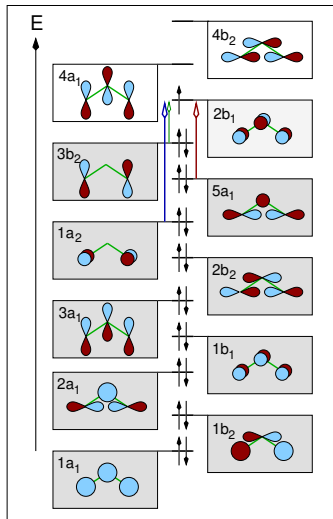
- $[S_2]^-$: gelbgrün
- $[S_3]^-$: blau
- $[S_4]^-$: rot-violett



► Spektrum von $[S_3]^-$

► Übergänge:

- ${}^2B_2 \Rightarrow {}^2B_1$, aber: Symmetrieverboten
- ${}^2A_1 \Rightarrow {}^2B_1$, aber: kleines Übergangsmoment
- ${}^2A_2 \Rightarrow {}^2B_1$, stark, $17\,000\text{ cm}^{-1}$ (600 nm)



vereinfachtes MO-Schema von $[S_3]^-$

① BLAU durch Emission

Emissionsfarben und Energien

Flammenfärbung: Emission nach thermischer Anregung

LEDs: Emission nach elektrischer Anregung

Leuchtstoffe: Emission nach optischer Anregung

Laser: Stimulierte Emission nach optischer Anregung

② BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Übersicht Absorptionsfarbigkeit bei Atomen/Molekülen/FK

③ Exkurs: Pigmente

④ Blaue Absorptions-Pigmente (nach Übergängen)

$d \Rightarrow d$ -Übergänge (in der Bandlücke von Oxiden)

$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

⑤ Zusammenfassung

- ▶ Emissions-BLAU: Aussenden von Strahlung mit $\lambda \approx 450$ nm
 - ▶ Flammenfärbung (thermische Anregung)
 - ▶ LEDs (elektrische Anregung)
 - ▶ Leuchtstoffe (optische Anregung im UV-Bereich)
- ▶ Absorptions-BLAU: Übergänge im roten-gelben Spektralbereich \mapsto BLAU 'bleibt übrig'
- ▶ Pigmente (selektive Absorption von Festkörper-Partikeln)
- ▶ Farbträger
 - ▶ $d \Rightarrow d$ -Übergänge in Co(II), Cu(II), V(IV), Mn(III)
 - ▶ $M \Rightarrow M$ -CT-Übergänge in gemischtvalenten Verbindungen
 - ▶ $\pi \Rightarrow \pi^*$ im Liganden, auch in Pigmenten (nicht nur bei Farbstoffen)
 - ▶ Spin-erlaubte Übergänge in Radikalen (Ultramarine)

- ▶ G. Pfaff: Inorganic Pigments, DeGruyter (2017).
(sehr schönes und aktuelles Buch zu Pigmenten)
- ▶ G. Buxbaum, G. Pfaff (ed.): Industrial Inorganic Pigments, Wiley (2008).
- ▶ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH
(div. Aufsätze zu einzelnen Pigmenten, Online über DBIS)
- ▶ G. Steffen, Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Enke (2000).
(gut lesbares Büchlein für mineralogisch Interessierte)
- ▶ A. R. West: Solid State Chemistry and Its Applications, Wiley (2014).
- ▶ W. Moore: Der feste Zustand, Vieweg (1977).
(gut verständliche Kapitel zu Lasern, z.B. Rubin)
- ▶ Vorlesung **Methoden der Anorganischen Chemie**
(besonders Kapitel zu UV/VIS-Spektroskopie)



DANKE!