

# BLAU

Farbstoffe – Pigmente – Leuchtstoffe – Laser

LA-FP, 3.2011, C.R.



## 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

## BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

## Exkurs: Pigmente

### Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

## Zusammenfassung

## 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

## BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

## Exkurs: Pigmente

### Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

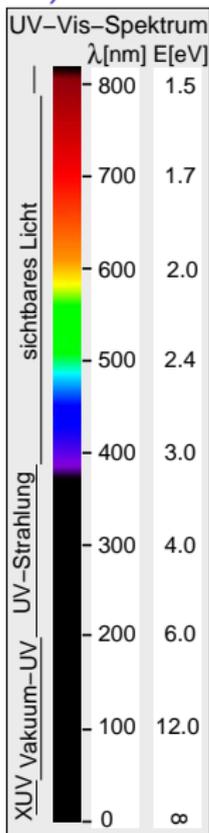
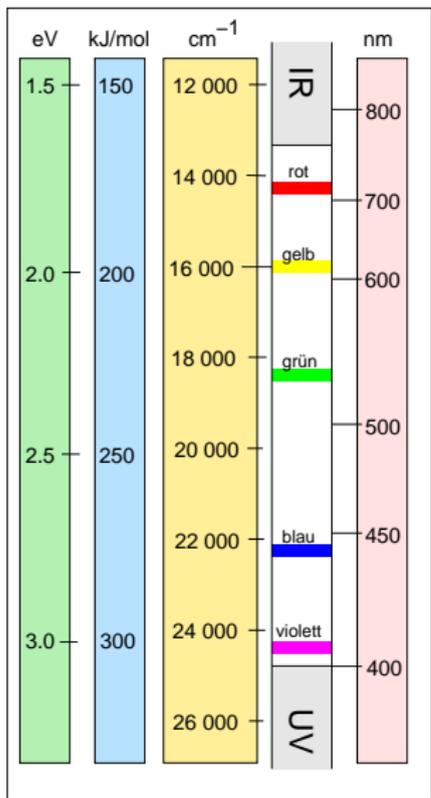
L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

## Zusammenfassung

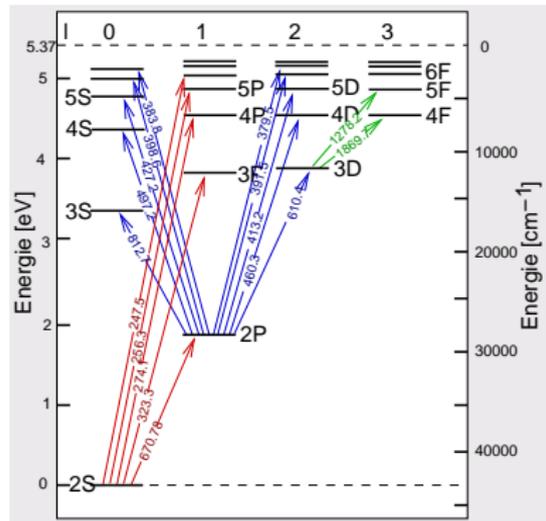
## BLAU durch Emission (Energien)



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

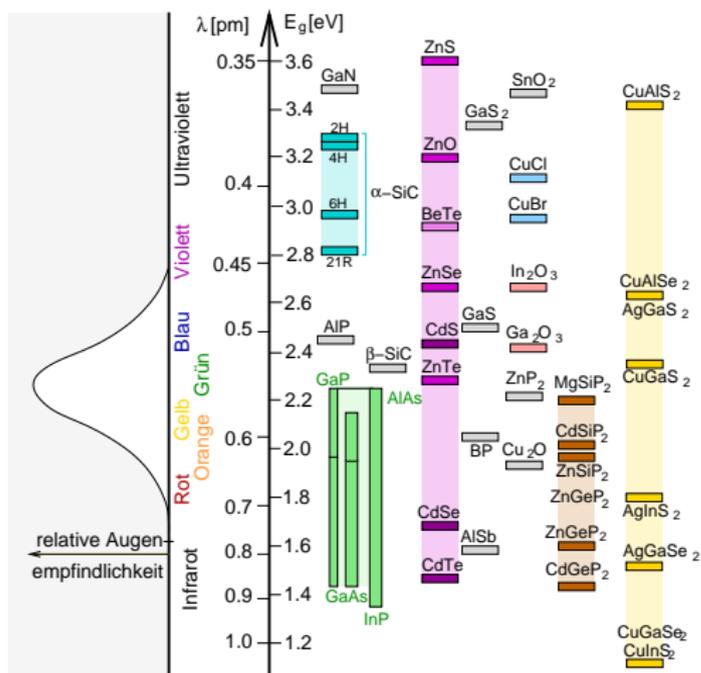
## Flammenfärbung: Beispiel Caesium

- ▶ caesius (lat.) – himmelblau
- ▶ Emission nach thermischer Anregung  
RT bei 300 K:
  - ◊  $2.5 \text{ kJ/mol} = 0.025 \text{ eV}$
 RT bei 1500 K:
  - ◊  $12.5 \text{ kJ/mol} = 0.125 \text{ eV}$
- ▶ Auswahlregeln (Atome)  
 $\Delta L = \pm 1$  und  $\Delta J = 0, \pm 1$
- ▶ Termsymbole:  $2S+1L_J$
- ▶ Cs  $6s^1$ :  $l = L = 0$ ,  $s = S = \frac{1}{2}$ ,  $J = \frac{1}{2}$ ,  
also  $2S_{\frac{1}{2}}$
- ▶ Cs  $7p^1$ :  $l = L = 1$ ,  $s = S = \frac{1}{2}$ ,  
 $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ , also  $2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$
- ▶  $6s \mapsto 6p$ : 850/894 nm (im IR)
- ▶  $6s \mapsto 7p$ : 460 nm  $\leftarrow$  **BLAU**



Übergänge im Lithium-Atom

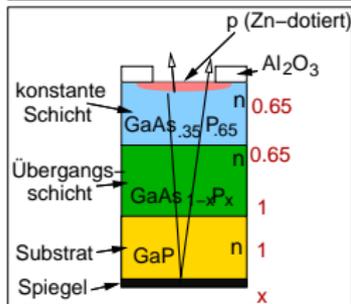
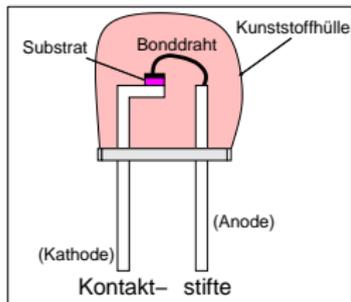
## LED: Emission durch Stromfluss



Bandlücken von Halbleitermaterialien

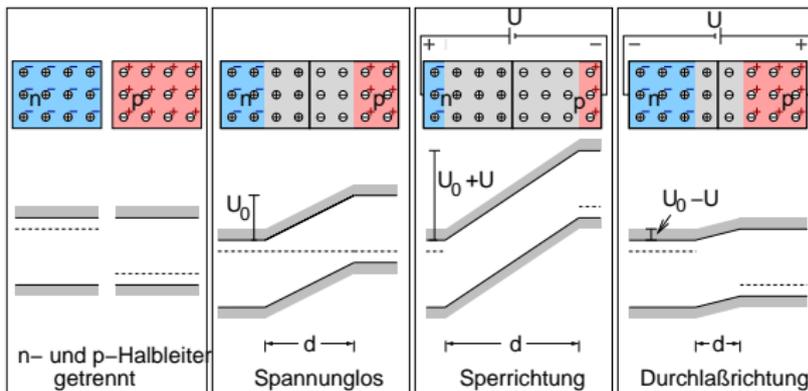
- Population des Leitungsbands eines Halbleiters durch angelegte Spannung
- Auswahlregel  $\Delta k=0$  (direkte Bandlücke)
- Materialien mit passender Bandlücke für **BLAU**
  - SiC: erste kommerzielle blaue LED, geringe Effizienz
  - ZnSe: nie bis zur kommerziellen Reife entwickelt
  - InGaN/GaN: UV – violett – blau – grün (je nach In-Gehalt) (InN: 0.7 eV; GaN: 3.4 eV)

## LED



Aufbau einer roten LED

- ▶ Light Emitting Diodes
- ▶ pn-Halbleiterdiode, in Durchlassrichtung verschaltet



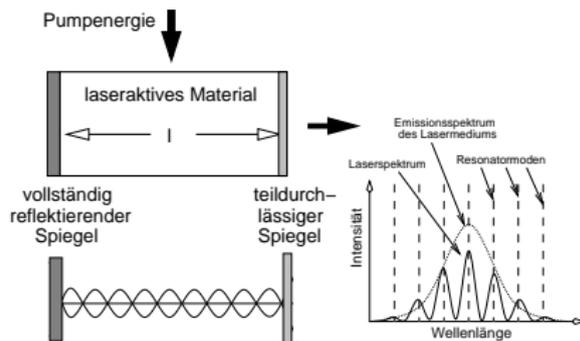
pn-Übergang (Dioden)

## Leuchtstoffe

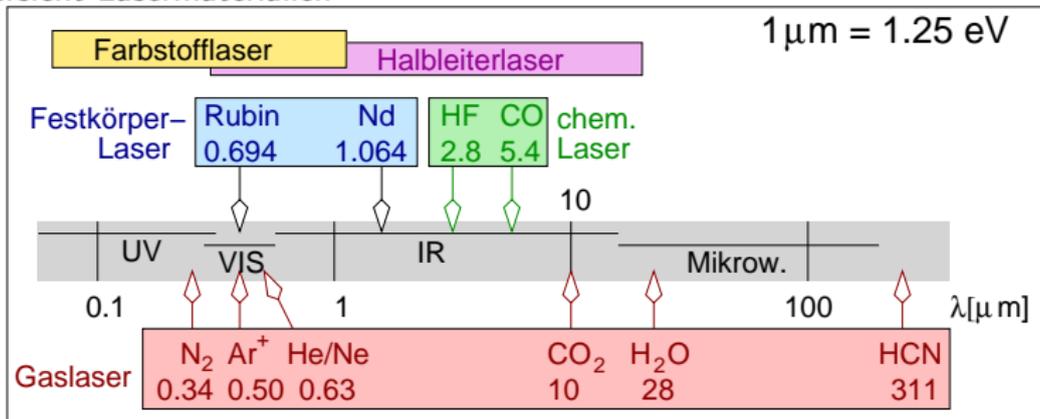
- ▶ z.B. in Leuchtstoffröhren (Anregung durch UV-Strahlung)
- ▶ **BLAU**: 'BAM' =  $\text{Eu}^{2+}$ -dotiertes Ba-Mg-Aluminat  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$
- ▶ Struktur des Wirtsgitters:  $\beta$ -Alumina
- ▶ Emissionsspektrum von  $\text{Eu}^{2+}$  (fd-Bande):  $4f^7 \longrightarrow 4f^6 5d^1$
- ▶ ca. 420 - 440 nm

# Laser: Prinzip

LASER = **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation



## Übersicht Lasermaterialien



## Festkörperlaser

- ▶ Rubin-Laser:  $\text{Cr}^{3+}$  in Korund, 3-Niveau-Laser
- ▶ BLU(E)-Ray Discs ?
  - ▶ kürzere Wellenlänge  $\mapsto$  höhere Datendichten

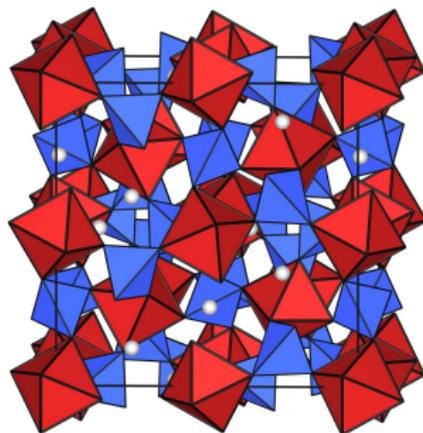
## Festkörperlaser

- ▶ Rubin-Laser:  $\text{Cr}^{3+}$  in Korund, 3-Niveau-Laser
- ▶ BLU(E)-Ray Discs ?
  - ▶ kürzere Wellenlänge  $\mapsto$  höhere Datendichten
- ▶ frequenzverdoppelte IR-Laser meist mit  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen, z.B.
  - ▶ Nd:YAG (946 nm  $\mapsto$  473 nm)
  - ▶ Nd:YVO<sub>4</sub> (914 nm  $\mapsto$  457 nm)
- ▶ NLO-Materialien für Frequenzverdoppelung (z.B. BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, BIBO)
- ▶  $f \mapsto f$ -Übergänge in  $\text{Nd}^{3+}$

## Wirtsgitter: Granate

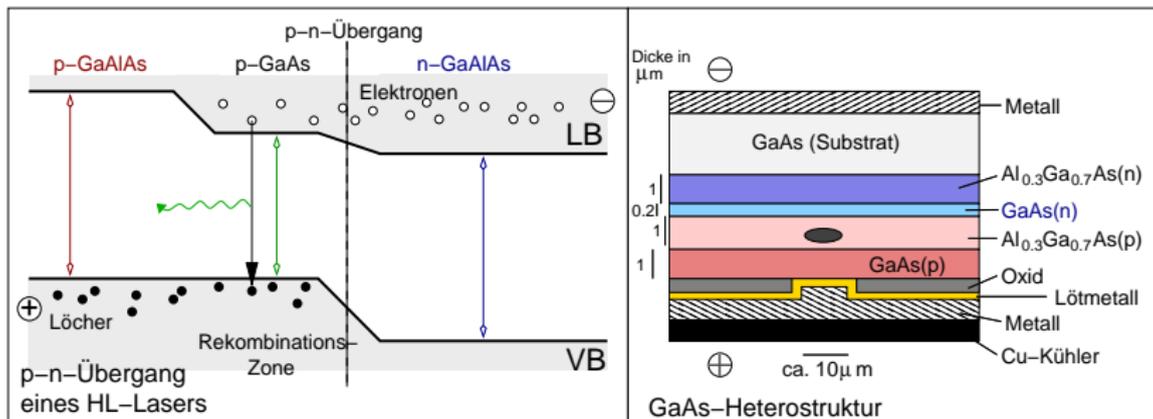
	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	Magnetismus
Grossular	Ca <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub>	-
Uvarovit	Ca <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub>	-
Andradit	Ca <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub>	-
YIG	Y <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	ferrimagnetisch
YAG	Y <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub>	

- ▶ allgemeine Formel:  $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
  - ▶  $AlO_6$ -Oktaeder;  $SiO_4$ -Tetraeder
  - ▶ fast linear über O-Liganden verknüpft  $\mapsto$  guter Superaustausch



## Halbleiter(Dioden)-Laser

- ▶ stimulierte Emission von Photonen im pn-Übergang
- ▶ angeregt durch elektrischen Strom
- ▶ vor allem IR-Bereich, VIS außer rot noch teuer
- ▶ Aufbau:



## 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

## BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

## Exkurs: Pigmente

### Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

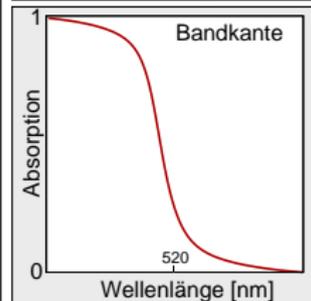
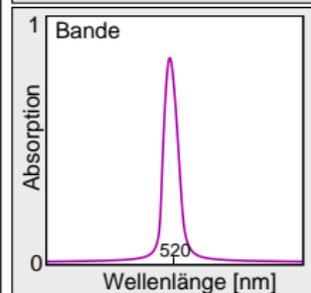
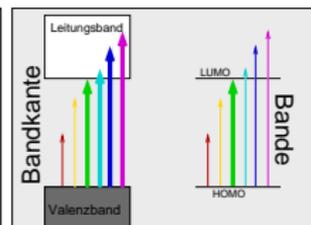
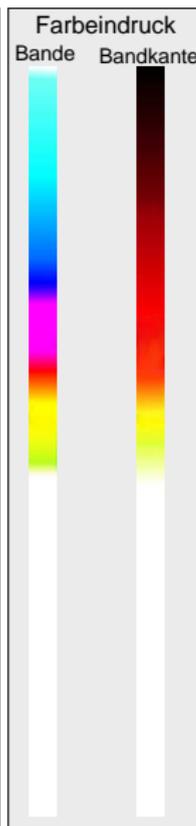
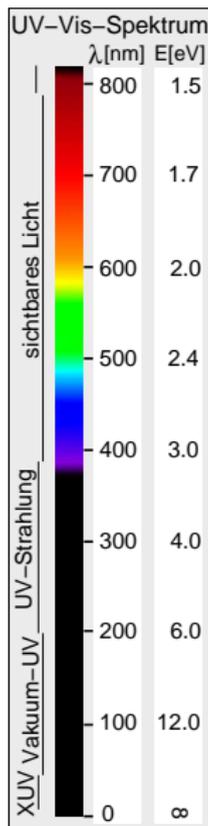
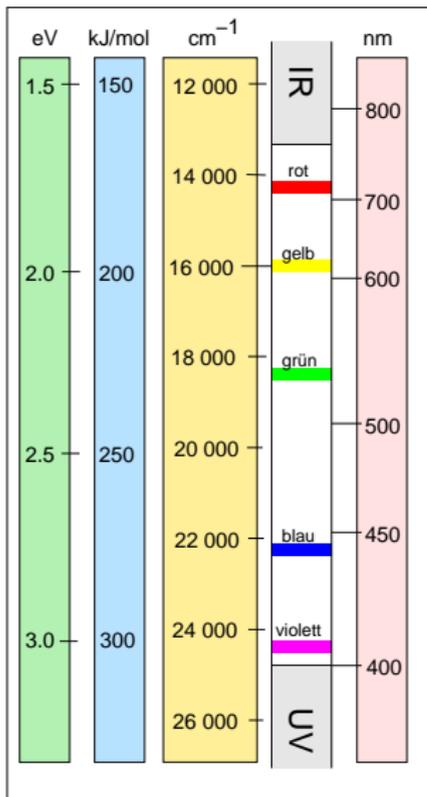
L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

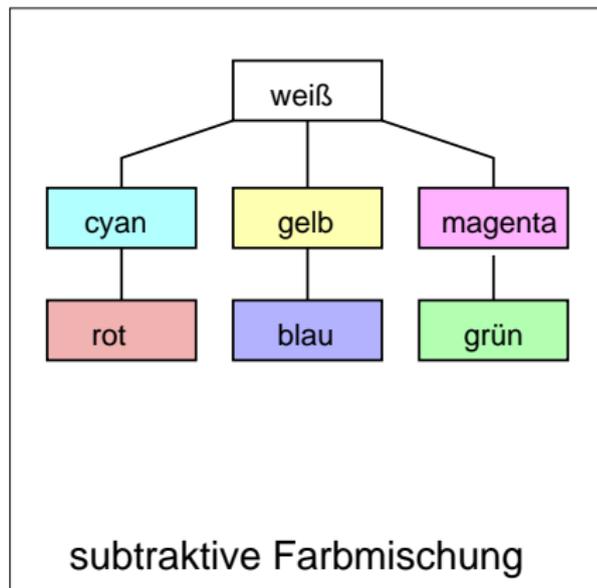
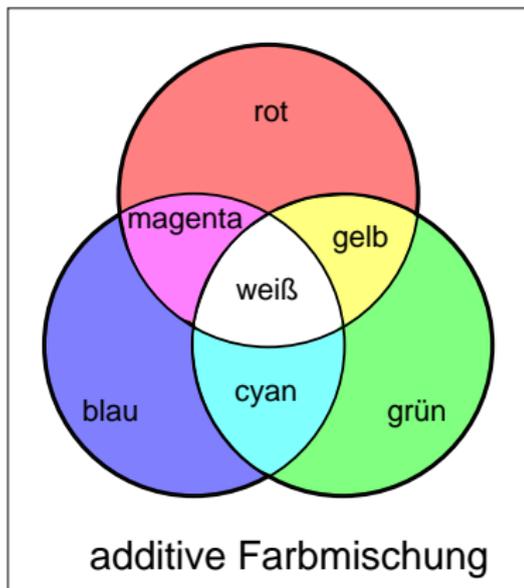
Farbträger Radikal-Ionen

## Zusammenfassung

## Energien – Farben

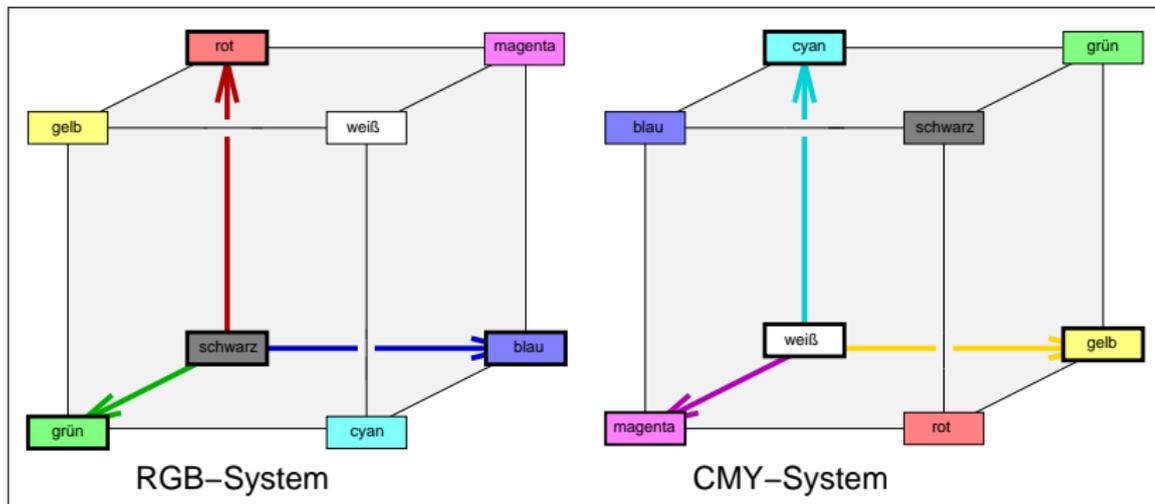


## BLAU durch Farbmischung



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

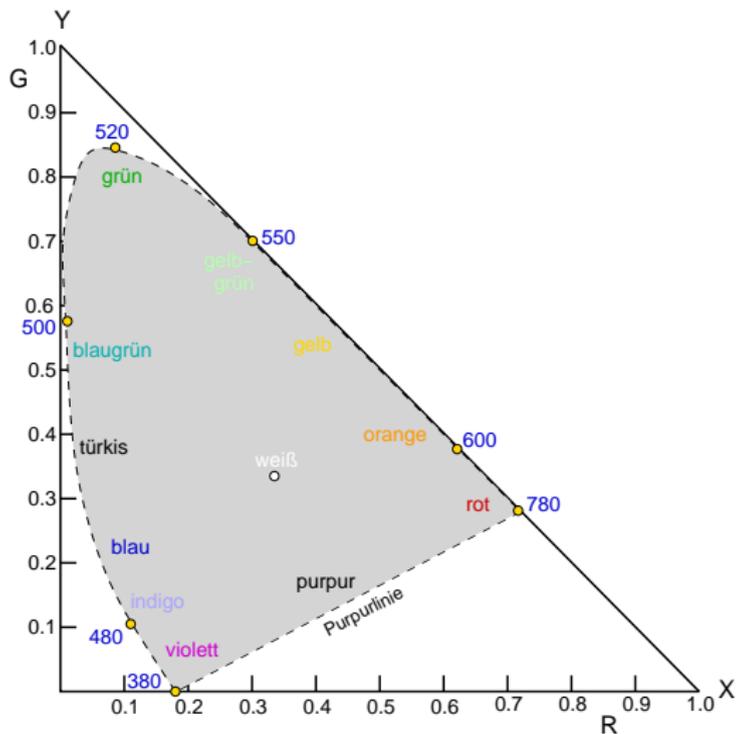
## BLAU in verschiedenen Farbräumen



## BLAU im CIE-Farbraum

CIE = Commission  
Internationale de l'Eclairage

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



## Farbzentren in NaCl, Na in Ammoniak

- ▶ ge'trapte' Elektronen
- ▶ Farbträger: Elektronen im Potential von  $\text{NH}_3$ -Liganden bzw.  $\text{Na}^+$
- ▶ breite Absorption: 650 - 1100 nm (gelb-rot)  $\mapsto$  **BLAU**



## Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

## Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-d-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - ▶ Spinregel:  $\Delta S = 0$  (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
  - ▶ Paritäts/Laporte-Verbot: z.B. d-d- aber auch g-g-Übergänge verboten

## Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-d-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  - ▶ Spinregel:  $\Delta S = 0$  (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
  - ▶ Paritäts/Laporte-Verbot: z.B. d-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Metall (LMCT) ([CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>)
  - ▶ Metall  $\Rightarrow$  Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Berliner Blau)
  - ▶ (Metall  $\Rightarrow$  Ligand) (z.B. [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>n-</sup>-Komplexe)
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)

## Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-d-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
  - ▶ Spinregel:  $\Delta S = 0$  (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
  - ▶ Paritäts/Laporte-Verbot: z.B. d-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Metall (LMCT) ( $[\text{CrO}_4]^{2-}$ )
  - ▶ Metall  $\Rightarrow$  Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Berliner Blau)
  - ▶ (Metall  $\Rightarrow$  Ligand) (z.B.  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n-}$ -Komplexe)
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)

## Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-d-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
  - ▶ Spinregel:  $\Delta S = 0$  (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
  - ▶ Paritäts/Laporte-Verbot: z.B. d-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Metall (LMCT) ( $[\text{CrO}_4]^{2-}$ )
  - ▶ Metall  $\Rightarrow$  Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Berliner Blau)
  - ▶ (Metall  $\Rightarrow$  Ligand) (z.B.  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n-}$ -Komplexe)
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
- ▶ **Valenzband (VB)  $\Rightarrow$  Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern ( $k=0$ )
  - ▶ bei Bandlücken im sichtbaren Bereich (1.6-3.1 eV) z.B. CdS (2.6 eV)
  - ▶ entspricht  $L \Rightarrow M$ -CT im isolierten Molekülkomplex

## Ursachen der Farbigkeit

wichtige elektronische Prozesse bei selektiver Lichtabsorption:

- ▶ **d-d-Übergänge** in Übergangsmetallverbindungen mit offenen d-Schalen (z.B. Co(II)-Salze, Cu(II)-Salze,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
  - ▶ Spinregel:  $\Delta S = 0$  (Gesamtspin muss erhalten bleiben)
  - ▶ Paritäts/Laporte-Verbot: z.B. d-d- aber auch g-g-Übergänge verboten
- ▶ **Charge-Transfer-Übergänge**
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Metall (LMCT) ( $[\text{CrO}_4]^{2-}$ )
  - ▶ Metall  $\Rightarrow$  Metall (MMCT) (Intervallenzübergänge, z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Berliner Blau)
  - ▶ (Metall  $\Rightarrow$  Ligand) (z.B.  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{n-}$ -Komplexe)
  - ▶ Ligand  $\Rightarrow$  Ligand (Interligand-Übergänge z.B. Ni-DADO, Phthalocyanine)
- ▶ **Radikationen** im Festkörper (z.B. Ultramarine)
- ▶ **Valenzband (VB)  $\Rightarrow$  Leitungsband (LB)** Übergänge in Festkörpern ( $k=0$ )
  - ▶ 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 Übergangsmetallions  $\Rightarrow$  LB des Wirtsgitters (z.B.  $\text{NiTiO}_3$ )

## 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

## BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

## Exkurs: Pigmente

### Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

## Zusammenfassung

## Pigmente: Definition/Klassifizierung

- ▶ 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.

## Pigmente: Definition/Klassifizierung

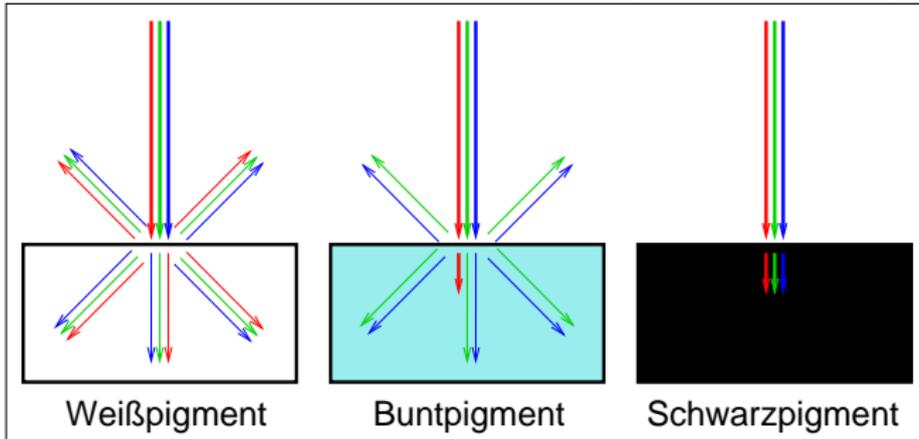
- ▶ pigmentum (lat.): Malerfarbe
- ▶ Definition (nach DIN 55 944):  
Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- ▶ Pigment ...
  - ▶ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
  - ▶ Anwendungssystem: Öl, Lack, .....
  - ▶ neben Farbmitteln auch Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente)

## Pigmente: Definition/Klassifizierung

- ▶ 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,  $\text{TiO}_2$ -Pigmente)
  - ▶ optische Wirkung (bei Farbpigmenten)
    - ▶ Buntpigmente
    - ▶ Weißpigmente
    - ▶ Schwarzpigmente
    - ▶ Glanzpigmente (Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente)
    - ▶ Aufdampfschichten
    - ▶ Lumineszenzpigmente (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente)

## Einteilung der Farbmittel

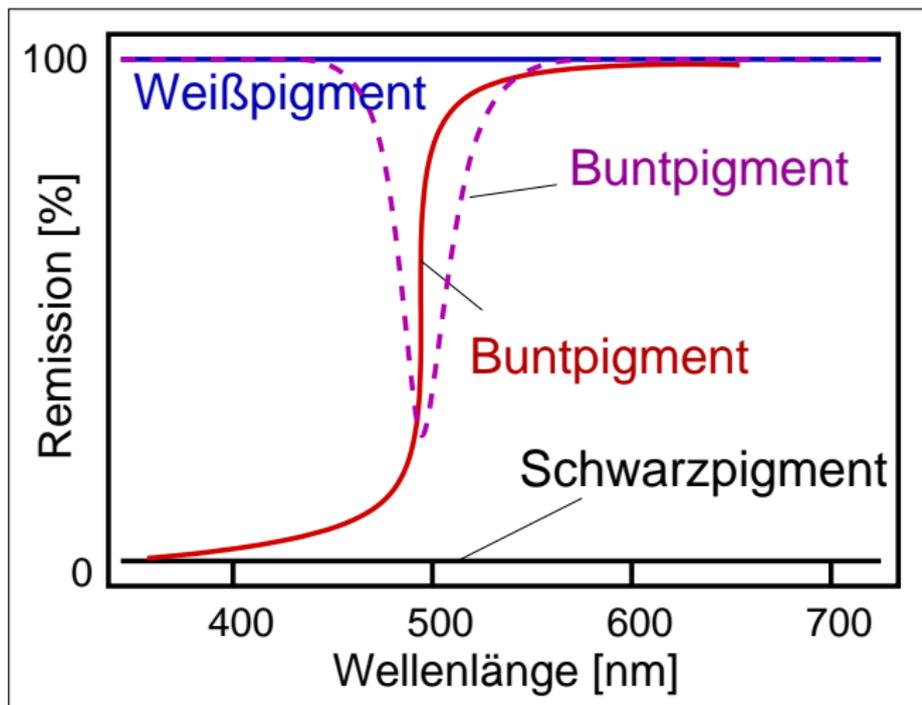
↳ Einteilung nach koloristischen Gesichtspunkten (nach DIN 55 944)



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

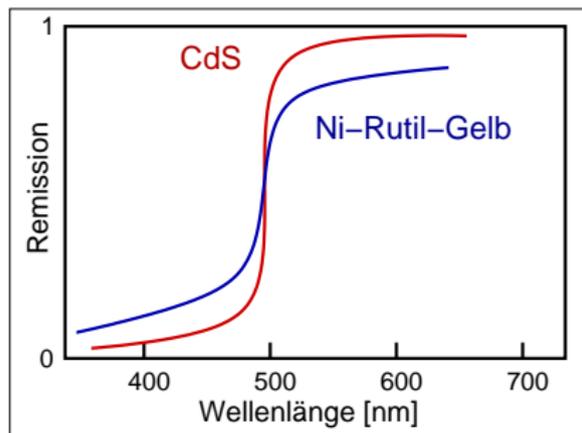
## Schwarz/Weiß/Bunt ?

- ▶ Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission



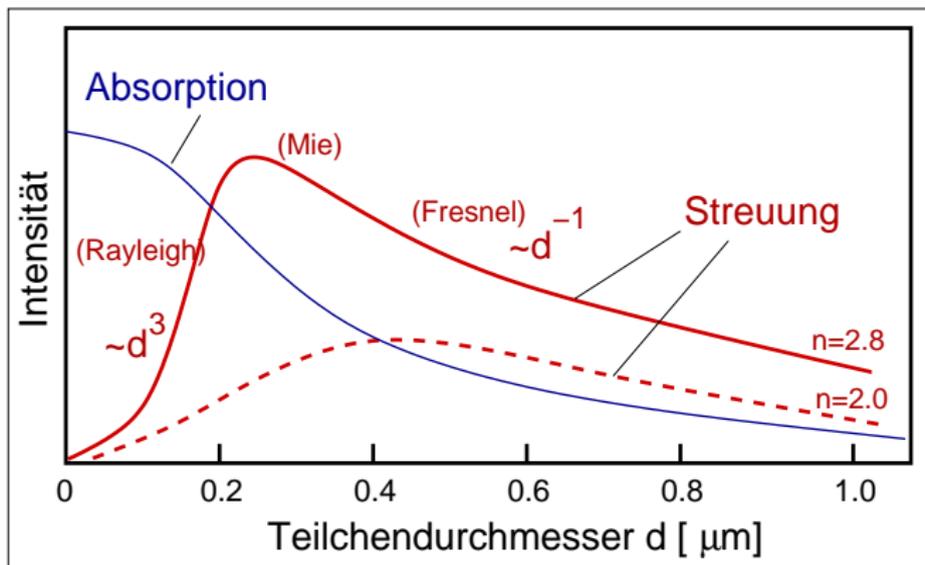
## Buntpigmente

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



## Teilchengröße: Absorption/Streuung

- ▶ Absorption =  $f(\text{Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße})$
- ▶ Streuung =  $f(\text{Pigmentvolumenkonzentration, Teilchengröße, Brechungsindex})$



## 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

## BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

## Exkurs: Pigmente

### Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

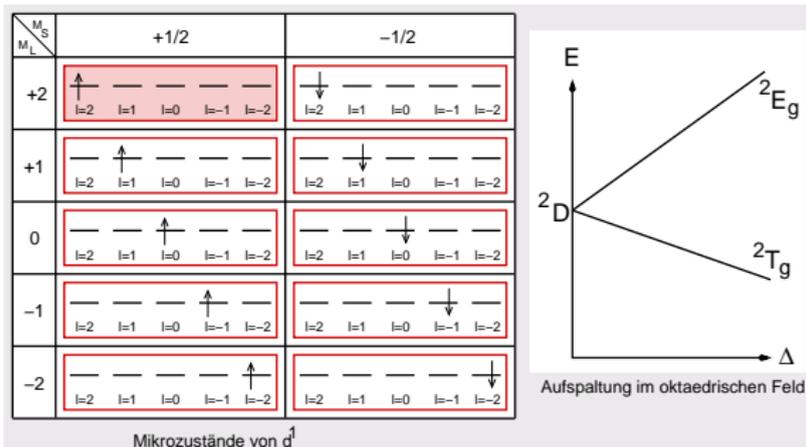
Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

## Zusammenfassung

## Farbträger Cu(II)

- ▶ Cu(II):  $d^9$ , Jahn-Teller verzerrtes Oktaeder
- ▶ im idealen Oktaeder:  ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$
- ▶ energetisch bei ca.  $12\,500\text{ cm}^{-1}$
- ▶ vgl.  $d^1$ -Systeme nach dem Lochformalismus



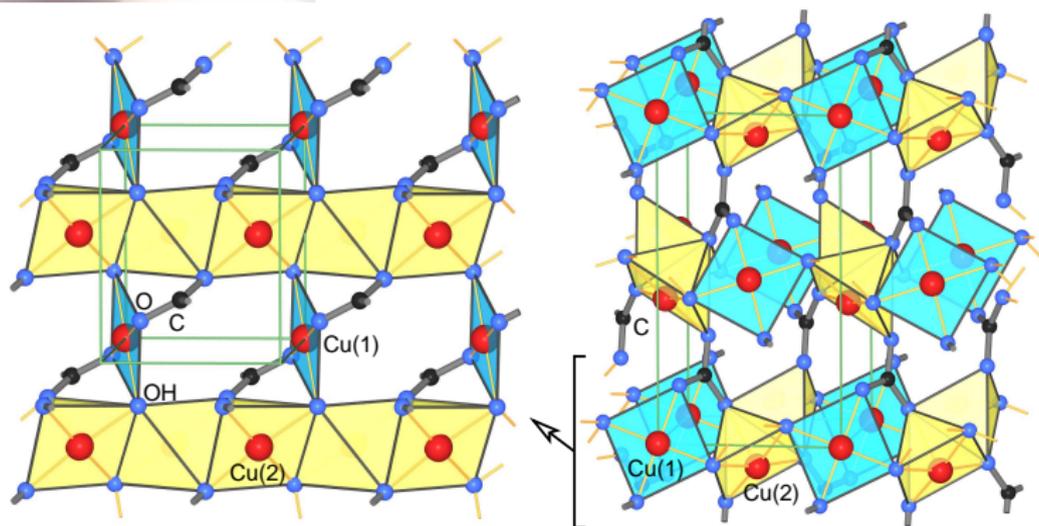
Aufspaltung des  $d^1$ -Grundzustands  ${}^2D$  im oktaedrischen Ligandenfeld

## Azurit



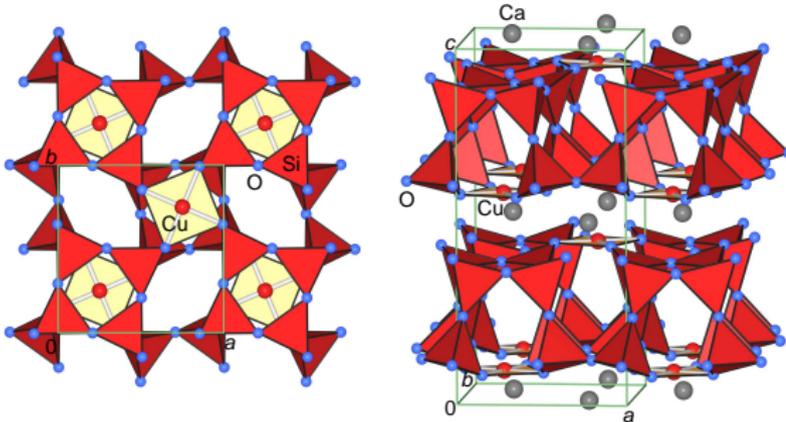
▶  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (basisches Kupfercarbonat)

▶ Struktur:



## 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),  $\text{SiO}_2$  (Quarz) und CuO im elektrischen Ofen
- ▶ Struktur

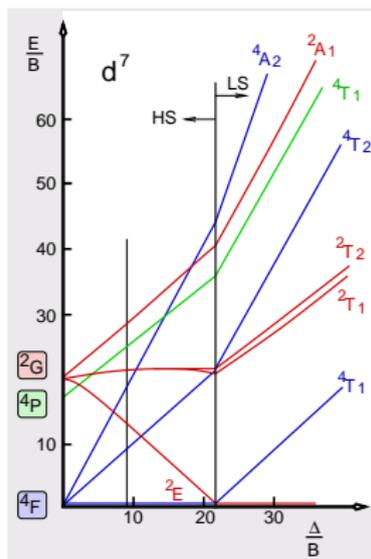


## Farbträger Co(II)

- ▶ Farbträger: Co(II) ( $d^7$ , in tetraedrischer Koordination)
- ▶  $d \Rightarrow d$ -Übergänge  ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$
- ▶ energetisch bei ca.  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  (rot/gelb)  $\mapsto$  **BLAU**

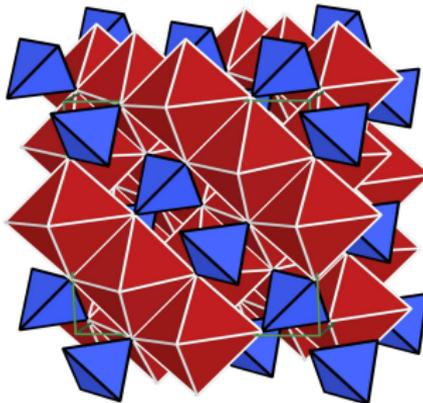
## Farbträger Co(II)

- ▶ Farbträger: Co(II) ( $d^7$ , in tetraedrischer Koordination)
- ▶  $d \Rightarrow d$ -Übergänge  ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$
- ▶ energetisch bei ca.  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  (rot/gelb)  $\mapsto$  **BLAU**
- ▶ Tanabe-Sugano-Diagramme (Co(II) im oktaedrischen (!) LF)



## Thenard's Blau

- ▶ chemisch:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$
- ▶ 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 Thenards wiederentdeckt
- ▶ bis heute wichtiges Pigmente für Keramik (Zwiebelmuster)
- ▶ wichtige keramische Farbkörper, da sehr temperaturstabil (bis ca.  $1500^\circ\text{C}$ )
- ▶ Struktur: **Normal-Spinell**, Co(II) in Tetraederlücken



## Smalte



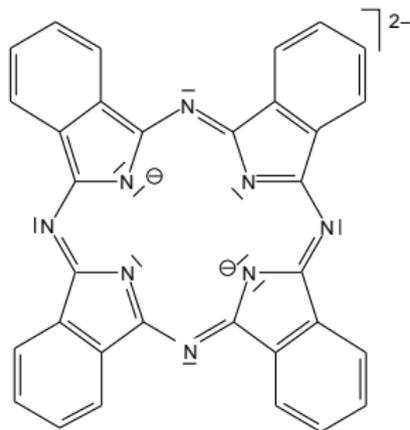
- ▶ **Smalte**: mit Co(II)-Salzen blau gefärbtes Glas
- ▶ Synthese: aus Quarzsand, Pottasche und Co-Oxid bei ca. 1150°C
- ▶ ca. 100 v. Chr.: römisch-ägyptische **Fayencen**
- ▶ ca. 1600 n. Chr.: Verwendung als Pigment für Ölfarben
- ▶ Nachteil: geringe Deckkraft, grobkörnig

## Zr-Silicat-Pigmente

- ▶ Hochtemperatur-beständige keramische Farbkörper
- ▶ auf Zirkon-( $\text{ZrSiO}_4$ ) Basis
  - ▶ Zr-Pr-Gelb:  $(\text{Zr}, \text{Pr}^{4+})[\text{SiO}_4]$
  - ▶ Zr-V-Blau:  $\text{Zr}[(\text{Si}, \text{V}^{+IV})\text{O}_4]$
  - ▶ Zr-Cd-Rot:  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]/\text{CdSe}$  (Einschluß-Pigment)
- ▶ blauer Farbträger:  $\text{V}^{IV} = d^1$  im tetraedrischen LF

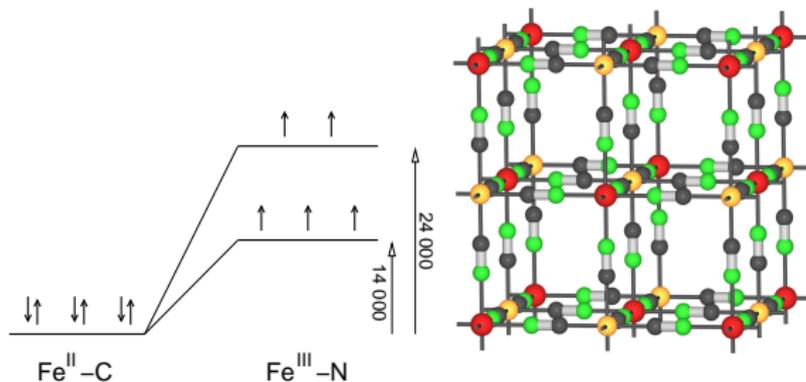
## Phthalocyanine

- ▶  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Ligand
- ▶ im Kristall bei  $M^{2+}$  neutrale Stapel  $\mapsto$  echtes Pigment



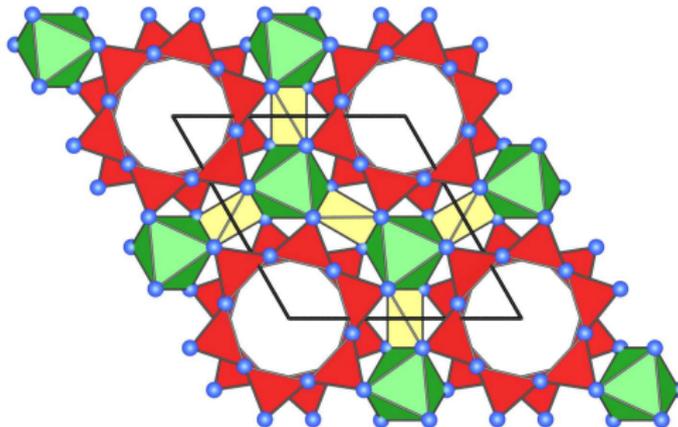
## Berliner Blau

- ▶ Farbigkeit: Gemischtvalenz ( $M \Rightarrow M-CT$ )
- ▶  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  genauer:  $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot n H_2O$ ;  $n = 14-16$
- ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, Turnbells Blau
- ▶ Herstellung über Fällungsreaktionen von Fe(II) und anschließende partielle Oxidation
- ▶ bis  $180^\circ C$  stabil
- ▶ Verwendung bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ **Struktur** des Anions



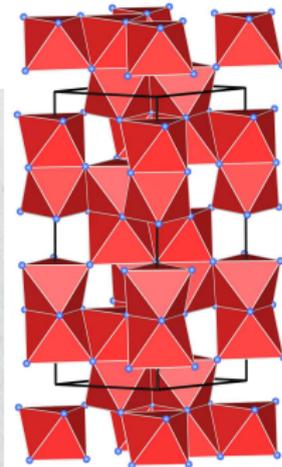
## Aquamarin

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



# Saphir

- ▶ Wirtsgitter: Korund,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ▶ Farbigkeit durch Gemischtvalenz ( $\text{M} \Rightarrow \text{M-CT}$ ):  
$$\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Ti}^{3+}$$
- ▶ **Struktur** des Wirtsgitters
- ▶ synthetische Herstellung nach Verneuil



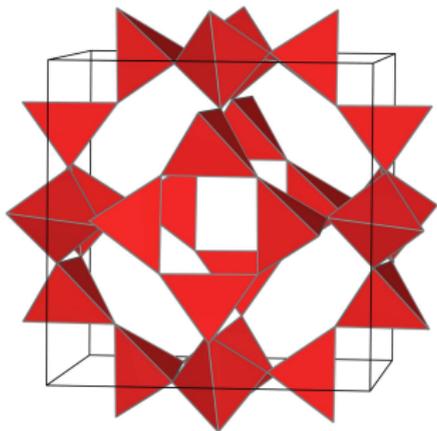
## Ultramarine/Lapis-Lazuli

- ▶ Fotografien des Minerals: [Bild 1](#), [Bild 2](#)
- ▶ 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



## Ultramarine/Lapis-Lazuli: Struktur

- ▶ Sodalith-Gerüst
- ▶ **Alumosilicat-Teilverband**  $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$  (Darstellung mit  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern)
- ▶  $\beta$ -Käfige (Si-Atome als Polyederecken)



## Ultramarine/Lapis-Lazuli (Forts.)

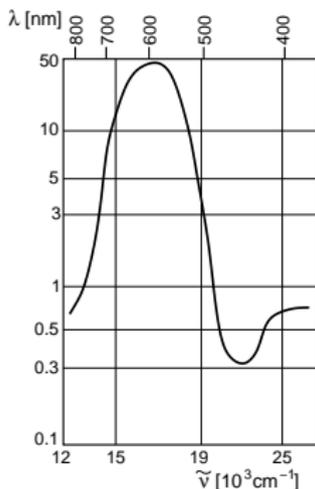
Farbtr.: Radikal-A.

$[S_x]^-$

▶  $[S_2]^-$ : gelbgrün

▶  $[S_3]^-$ : blau

▶  $[S_4]^-$ : rot-violett



Übergänge:

◇  ${}^2B_2 \leftrightarrow {}^2B_1$

(aber:

Symmetrieverboten)

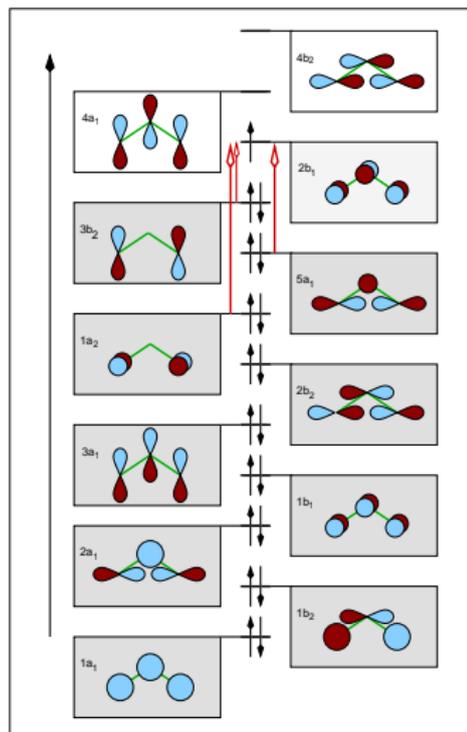
◇  ${}^2A_1 \leftrightarrow {}^2B_1$

(aber: sehr kleines

Übergangsmoment)

◇  ${}^2A_2 \leftrightarrow {}^2B_1$

(stark,  $17\,000\text{ cm}^{-1} = 600\text{ nm}$ )



## 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

## BLAU durch Absorption

Absorptionsfarben und Energien

Elektronen als Farbzentren

Absorptionsfarben in Atomen/Molekülen/FK

## Exkurs: Pigmente

### Blaue Absorptions-Pigmente (nach Farbträgern)

Farbträger Cu(II)

Farbträger Co(II)

Farbträger V(IV)

L-L-Übergänge

Farbe durch Gemischtvalenz

Farbträger Radikal-Ionen

## Zusammenfassung

## Zusammenfassung

- ▶ Emissions-BLAU: Aussenden von Strahlung mit  $\lambda \approx 450\text{nm}$
- ▶ Beispiele: Flammenfärbung (thermische Anregung), LEDs (elektrische Anregung), Leuchtstoffe (optische Anregung im UV-Bereich)
- ▶ Absorptions-BLAU: Übergänge im roten-gelben Spektralbereich  $\mapsto$  BLAU 'bleibt übrig'
- ▶ Farbträger: Elektronen, d-d-Übergänge in Co(II), Cu(II), V(IV)
- ▶ Gemischtvalenz (M-M-CT-Übergänge)
- ▶ L- $\pi$ - $\pi^*$ , auch in Pigmenten (nicht nur bei Farbstoffen)
- ▶ Spinerlaubte Übergänge in Radikalen (Ultramarine)



DANKE!