

# BLAU

Von den alten Ägyptern bis zum 'Oregon-Blue'



AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

30. Oktober 2024

## 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)

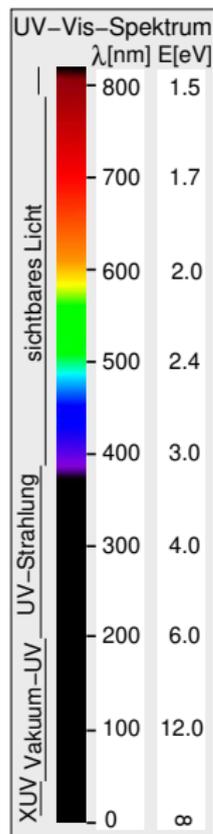
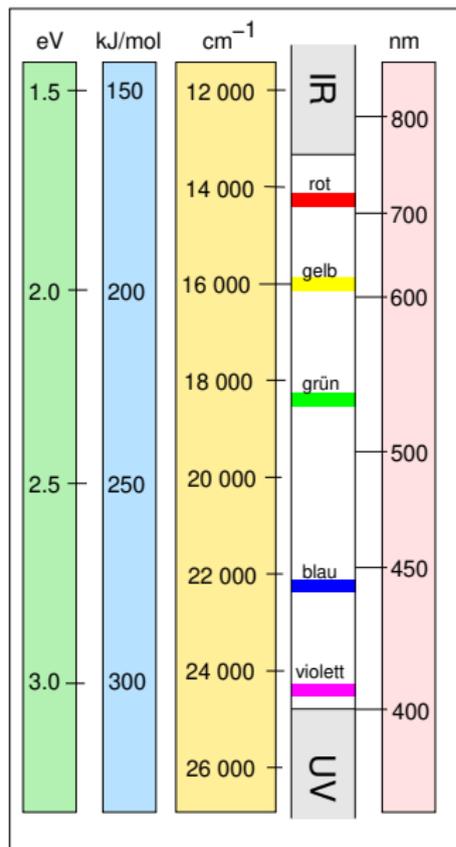
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -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)

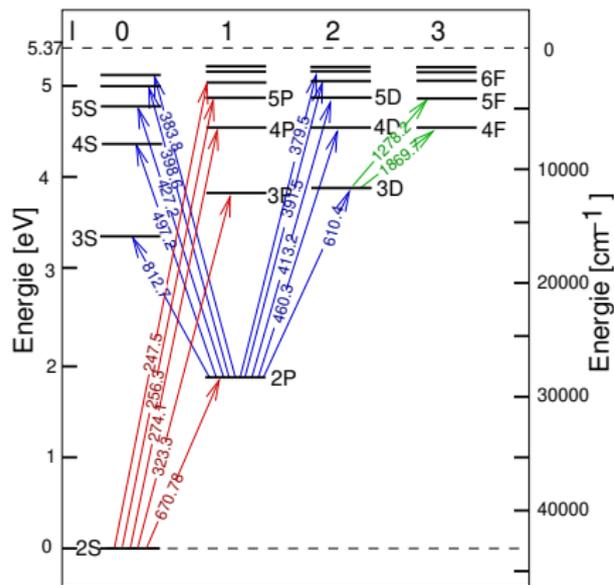
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

# Flammenfärbung: Beispiel Caesium

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



Übergänge im Lithium-Atom

\*  $J = |L + S|, \dots, |L - S|$

## 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)

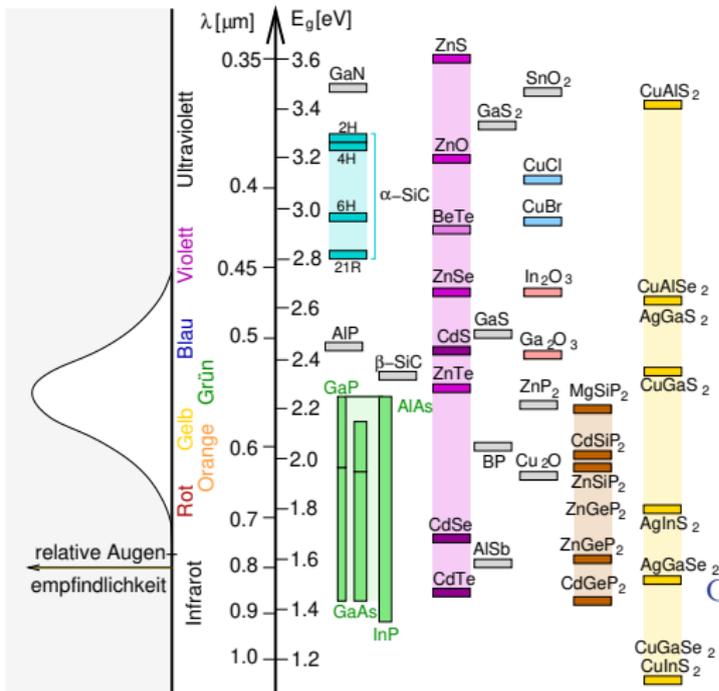
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

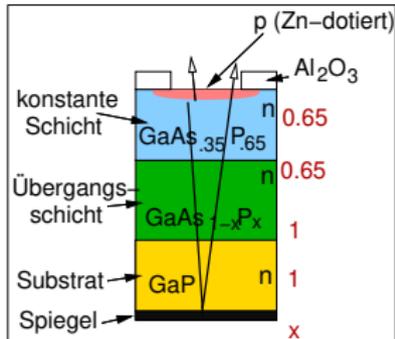
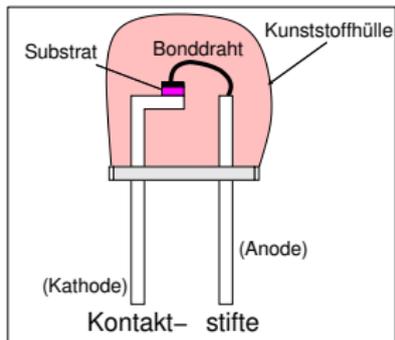
## ⑤ Zusammenfassung

# LED: Emission durch Stromfluss



Bandlücken von Halbleitermaterialien

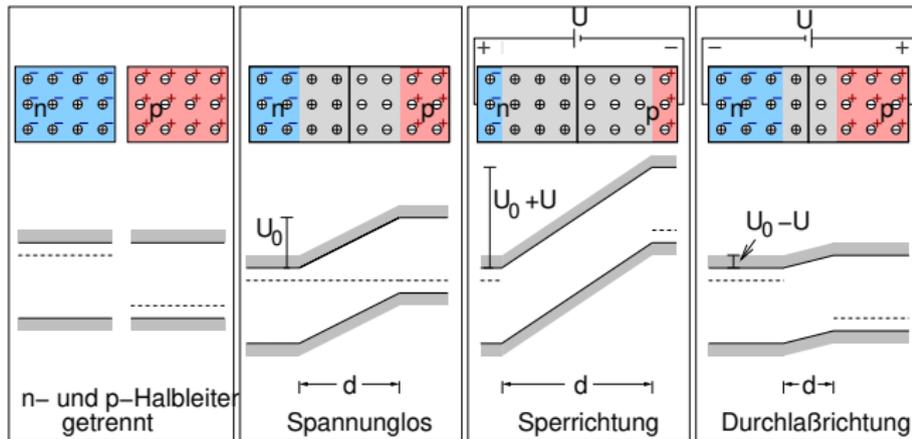
- ▶ Population des Leitungsbands eines Halbleiters durch angelegte Spannung
- ▶ Auswahlregel:  $\Delta k=0$  (sog. direkte Bandlücke)
- ▶ Materialien mit passender Bandlücke für **BLAU**
  - SiC**: erste kommerzielle blaue LED, geringe Effizienz
  - ZnSe**: nie bis zur kommerziellen Reife entwickelt
  - $Ga_xIn_{1-x}N$** : UV – violett – blau – grün (je nach In-Gehalt: InN: 0.7 eV; GaN: 3.5 eV)



Aufbau einer roten LED

▶ Light Emitting Diodes

▶ 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)

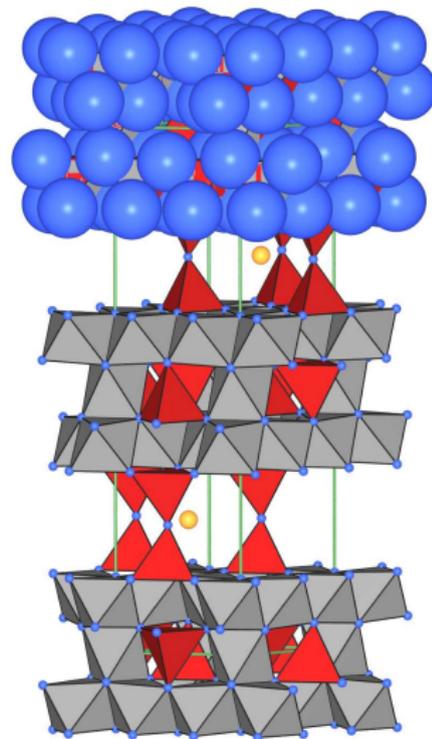
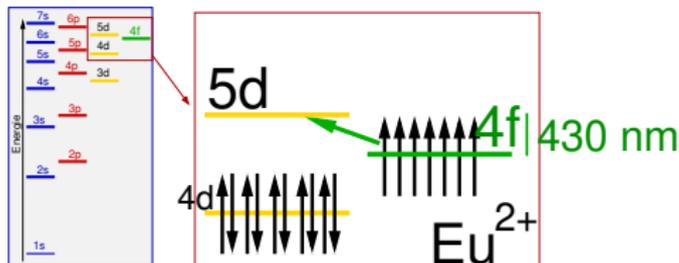
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

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



Struktur von  $\beta$ -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

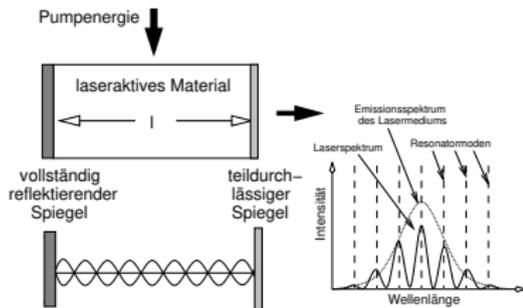
Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

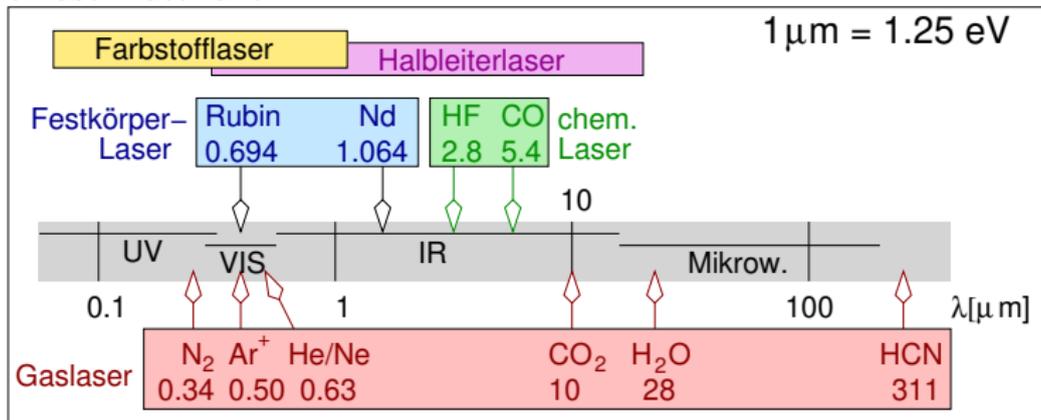
# Laser: Prinzip

LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

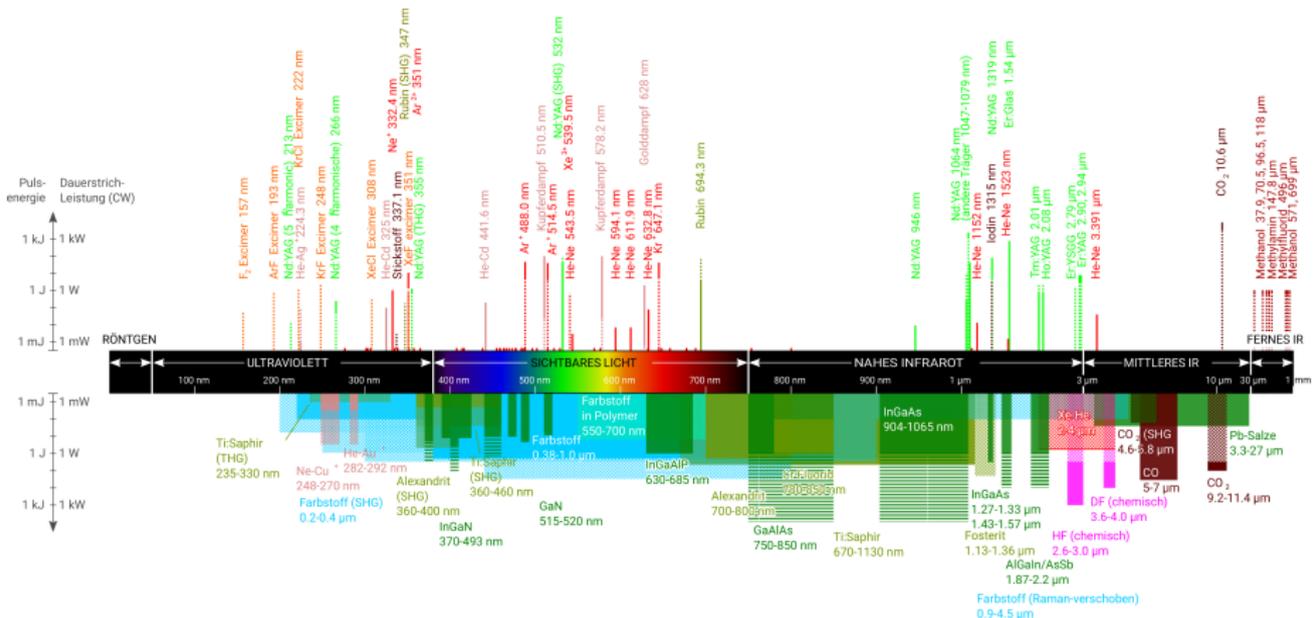
- ▶ monochromatische und kohärente Strahlung
- ▶ CW oder gepulst
- ▶ Leistungen von 1 mW (Laserpointer) bis 3 kW (CO<sub>2</sub>-Laser für Materialbearbeitung)



## Übersicht Lasermaterialien

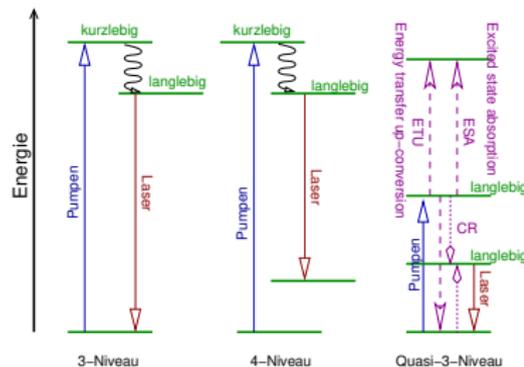


# Laser-Materialien: Übersicht\*



\* 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  $\delta E$ 
  - ▶ 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.  $\lambda$ : 808, 900 nm) (DPSSLs: Dioden-gepumpte FK-Laser)
- ▶ häufigstes Wirtsmaterial: YAG (Granat)
- ▶ oberes Laser-Niveau:  $^4F_{3/2}$  (metastabil, 230  $\mu$ s)
- ▶ Laser-Übergänge (inkl. VIS durch SHG\*\*)

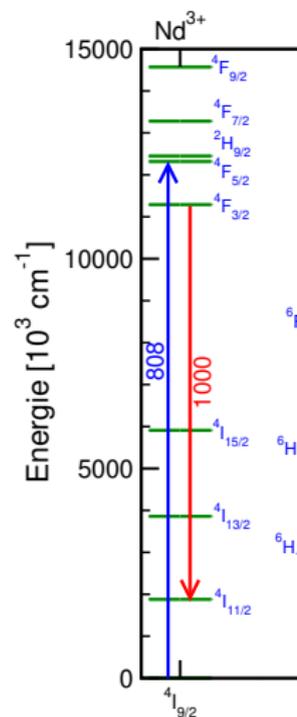
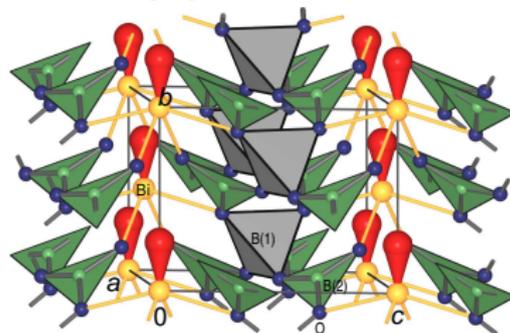
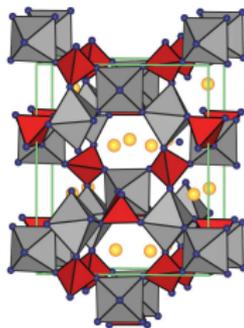
1064 nm  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \mapsto 532$  nm (grün, z.B. Laserpointer)

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:  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (RG  $C2$ )

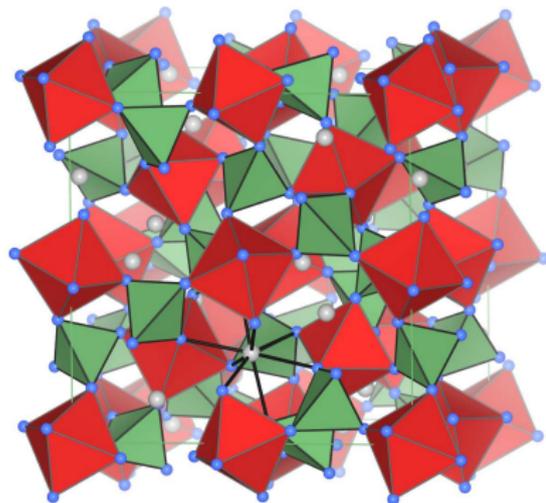
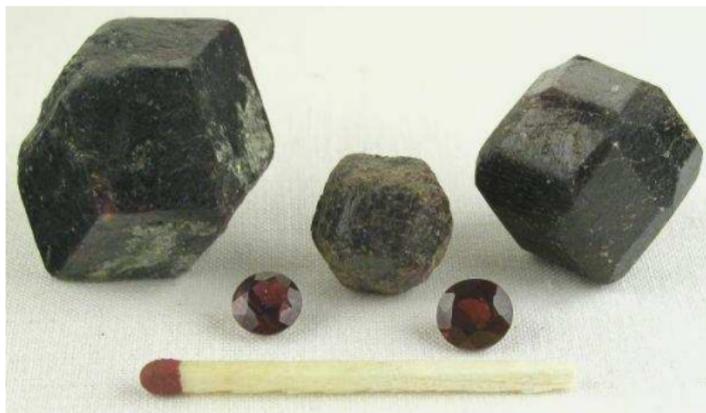


\* nicht-linear optisch; \*\* 'second harmonic generation'

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

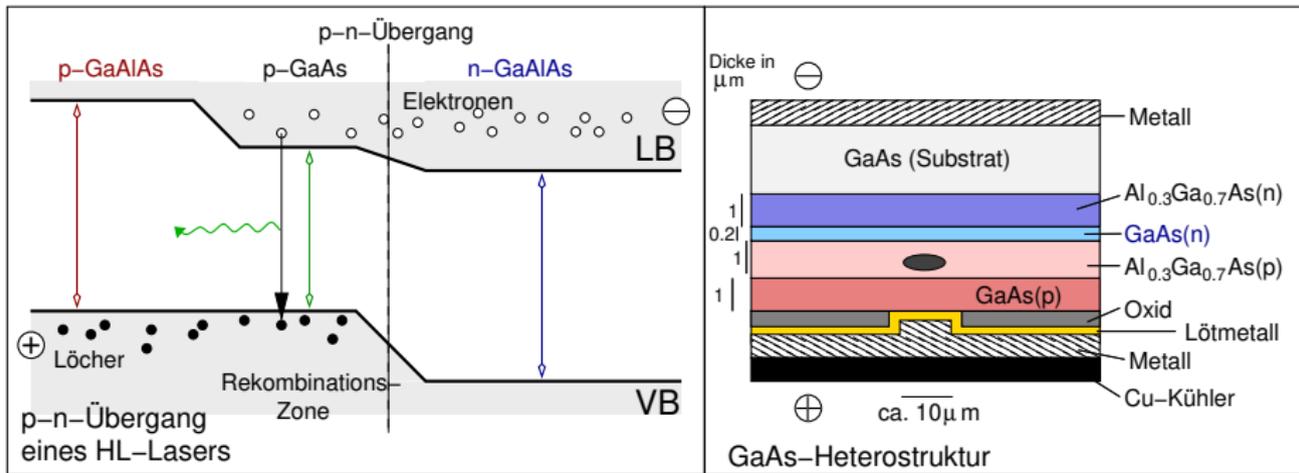
- ▶ allgemeine Formel:  $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
  - ▶ KKP:  $[BO_{6/2}]$ -Oktaeder und  $[CO_{4/2}]$ -Tetraeder
  - ▶ im Verhältnis 2:3
  - ▶ Y/Ln: Wyckoff-Lage 24 c, PG 2.22  $\rightarrow$  azentrisch, Paritätsverbot!
  - ▶ Kristallklasse  $m\bar{3}m$  (Indikatrix = Kugel  $\rightarrow$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

	$A_3$	$B_2$	$C_3$
Grossular	$Ca_3$	$Al_2$	$Si_3$
Uvarovit	$Ca_3$	$Cr_2$	$Si_3$
Andradit	$Ca_3$	$Fe_2$	$Si_3$
YIG	$Y_3$	$Fe_2$	$Fe_3$
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)

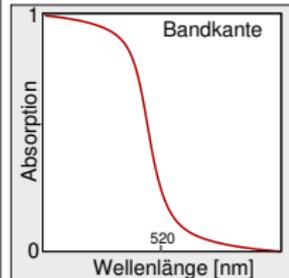
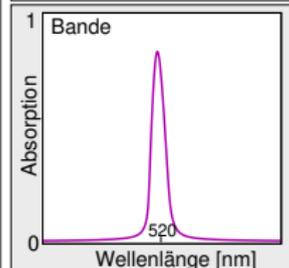
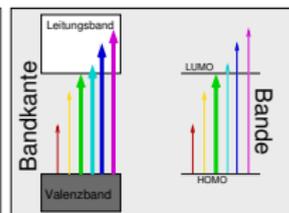
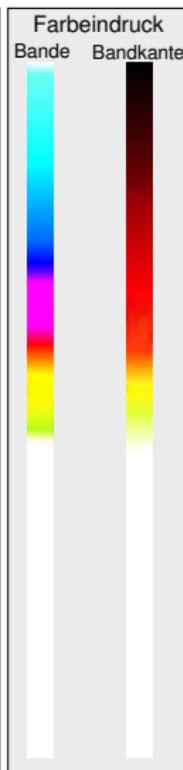
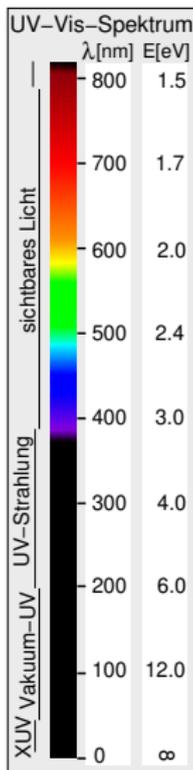
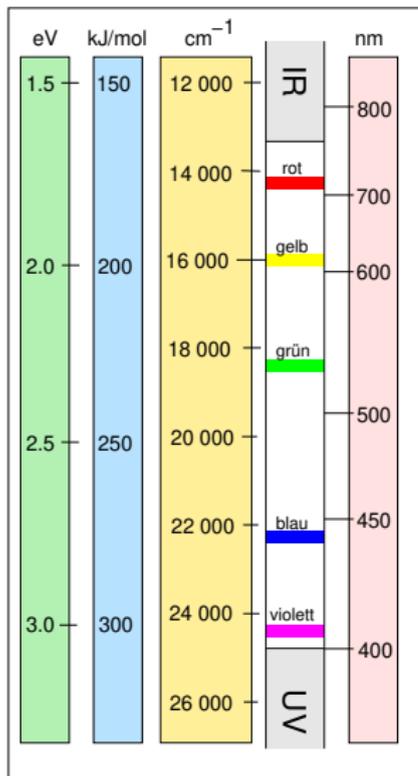
$M \Rightarrow M$ -Übergänge (Gemischtvalenz)

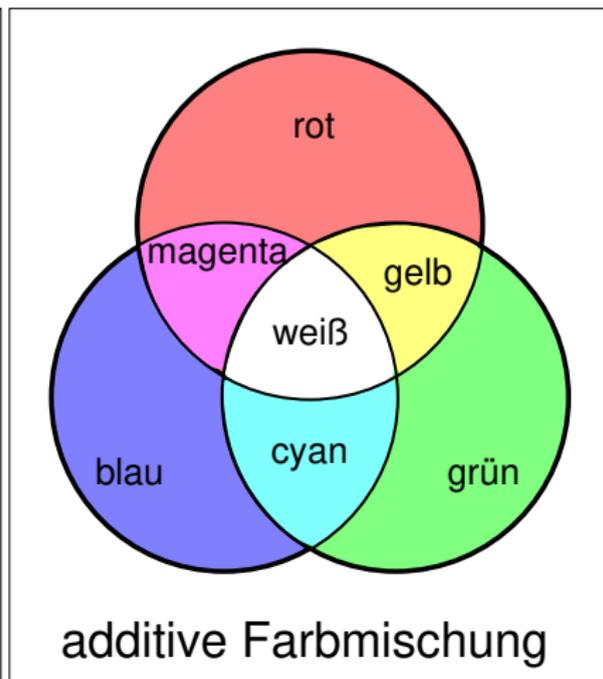
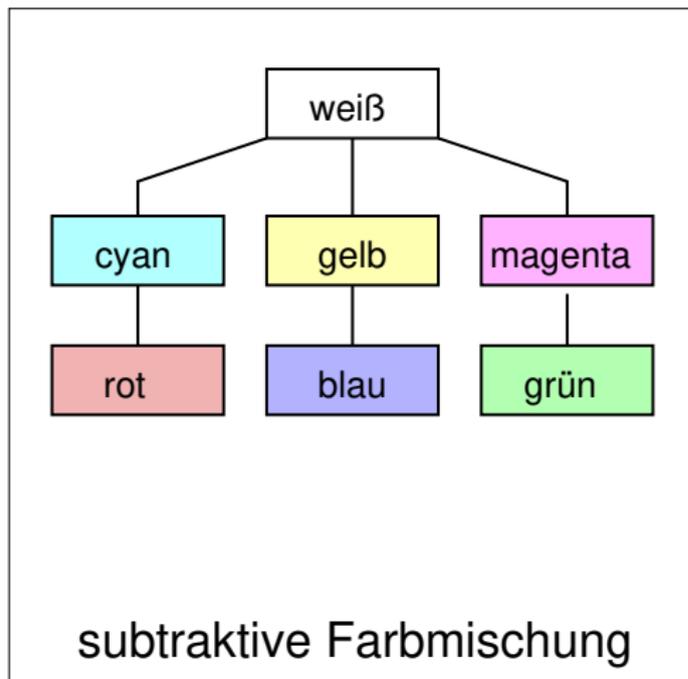
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

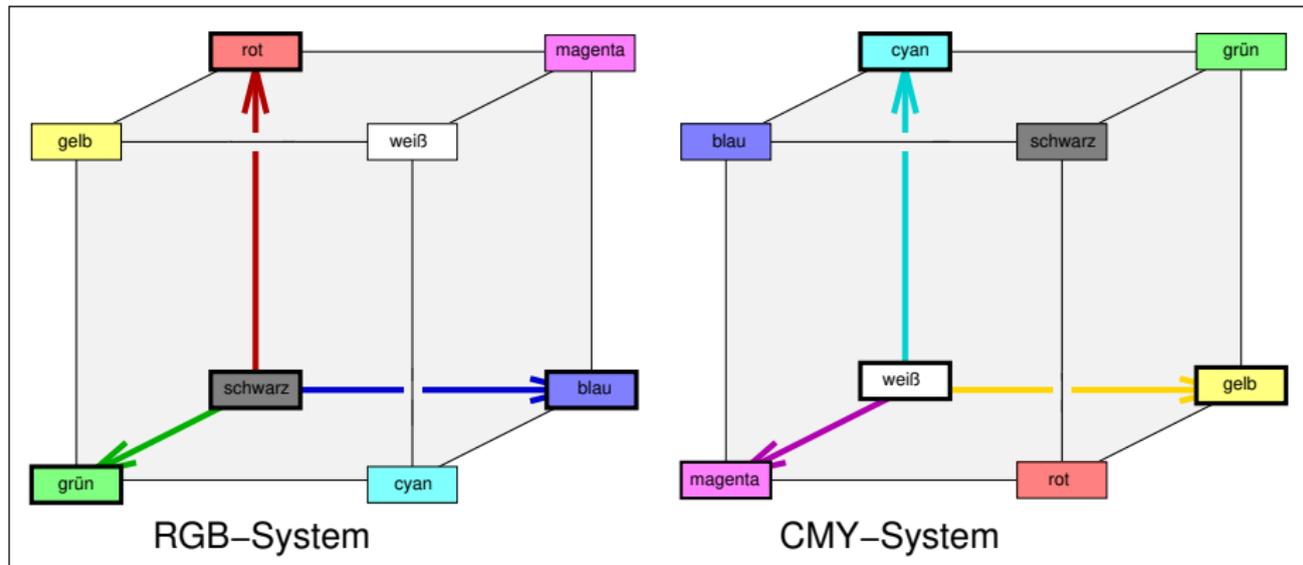
# Energien – Farben





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

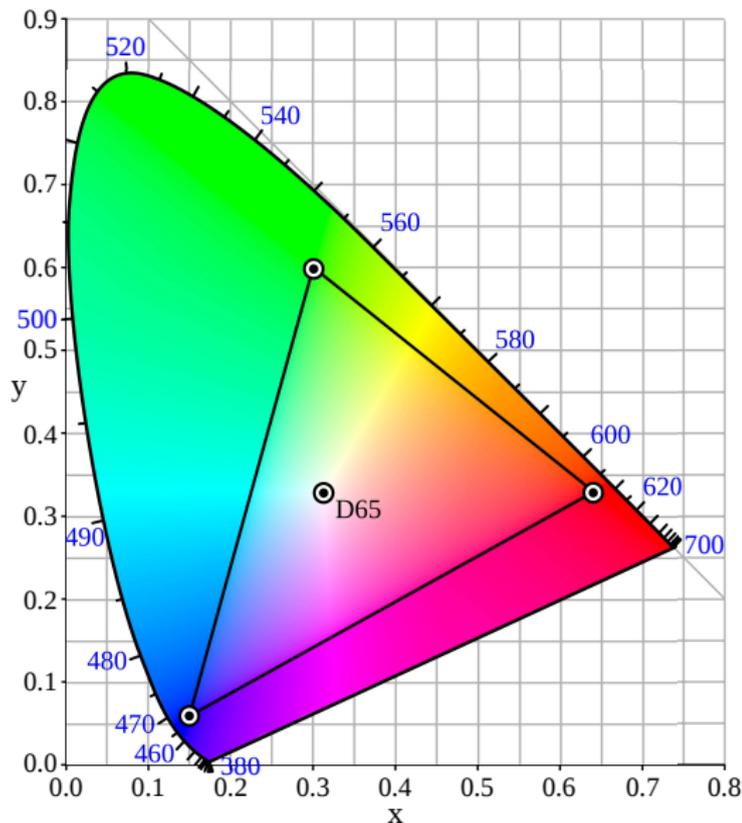
# BLAU in verschiedenen Farbräumen



# BLAU im CIE-Farbraum

CIE = Commission  
Internationale de l'Eclairage

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



## 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.  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salze,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salze,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
  - ▶ 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.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 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.  $\text{NiTiO}_3$ )

## 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

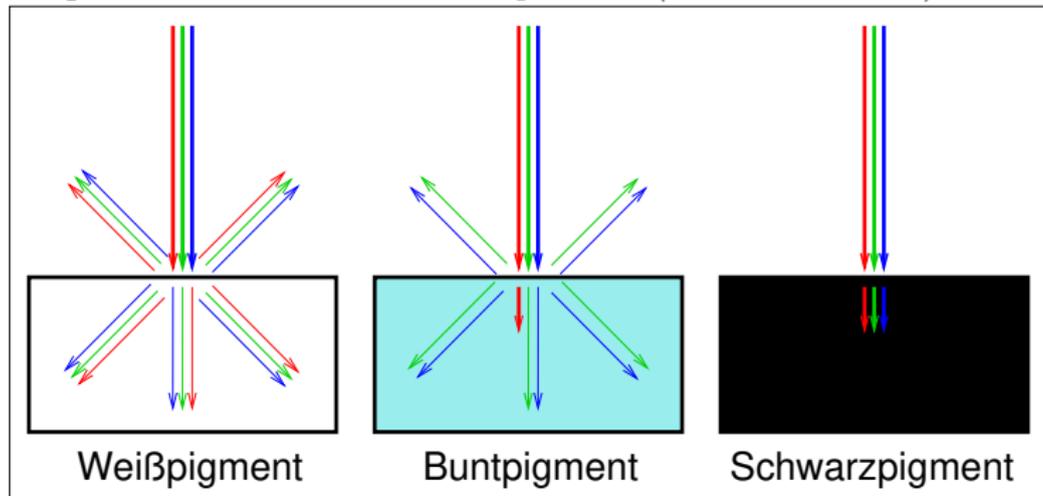
Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

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

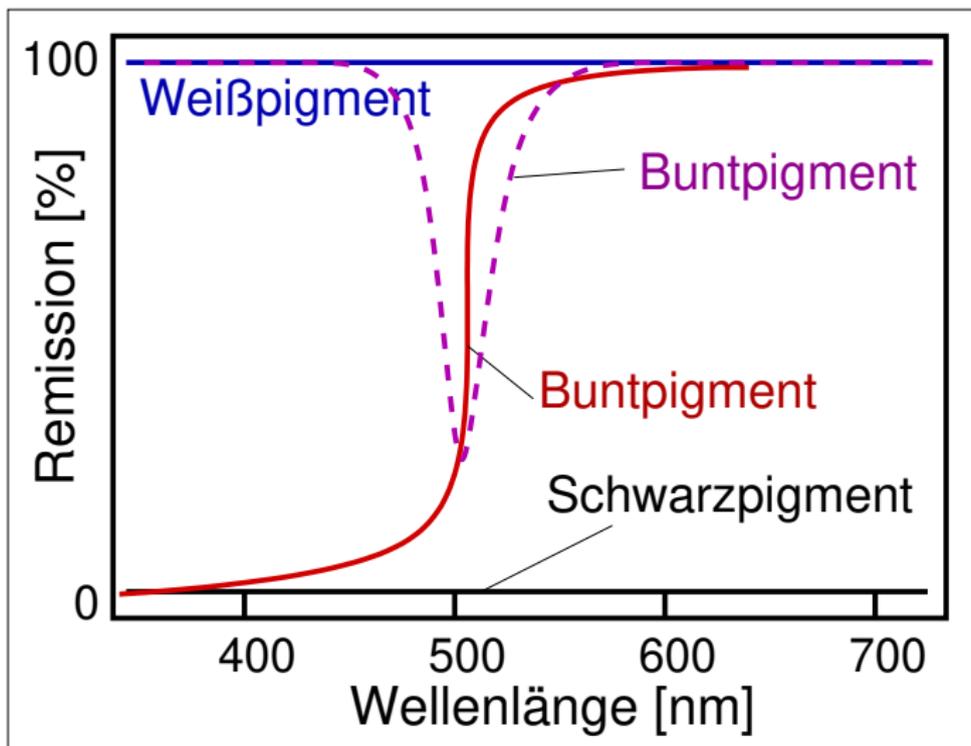
Eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungssystem unlösliche Substanz, die als Farbmittel (farbgebende Substanz) oder ... oder ... verwendet wird.
- ▶ Pigment ...
  - ▶ Feststoff (Kristalle, polykristalline Pulver, Aggregate, Agglomerate)
  - ▶ Anwendungssystem: Öl, Lack, .....
  - ▶ neben Farbmitteln auch Funktionspigmente (Magnetpigmente, Korrosionsschutzpigmente)
- ▶ Bezeichnung/Klassifizierung von Pigmenten:
  - ▶ chemische Zusammensetzung (z.B. Chromatpigmente, TiO<sub>2</sub>-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)



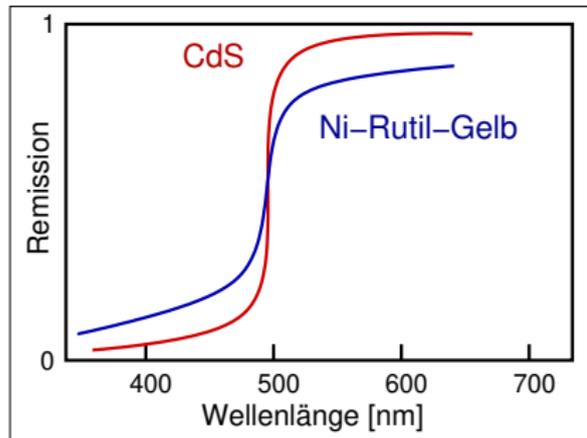
- ▶ Weißpigmente: nichtselektive Streuung
- ▶ Buntpigmente: Absorptionspigmente ↳ subtraktive Farbmischung
- ▶ Schwarzpigmente: nichtselektive Absorption (z.B. Ruß: 99%)

- Farbeindruck: Wellenlängenabhängigkeit der Remission



# Buntpigmente

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

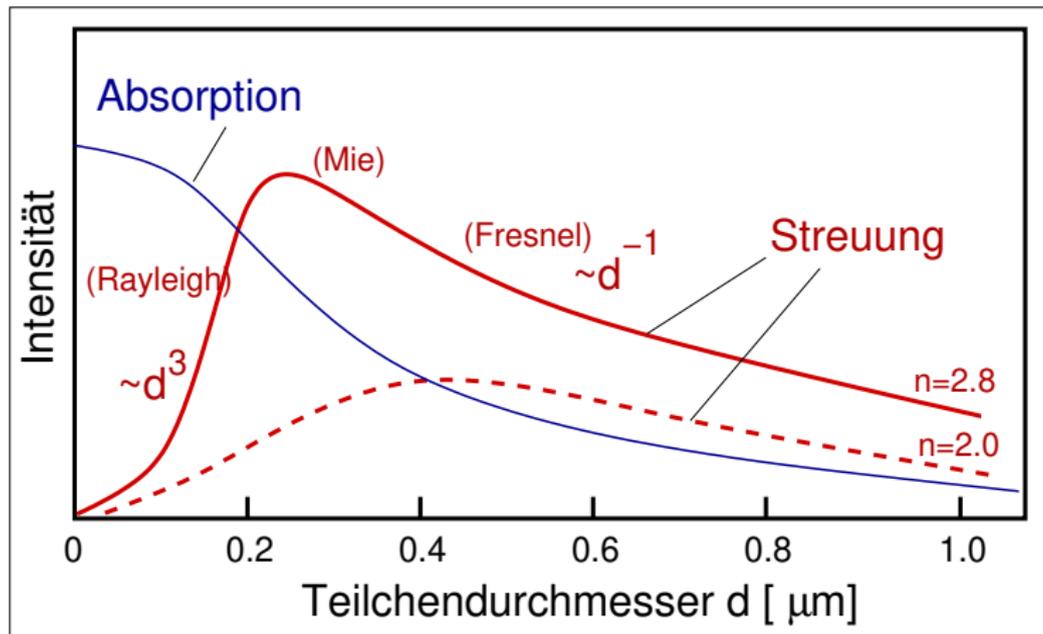


Ni-Rutilgelb



(Zn/Cd)S

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



## 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

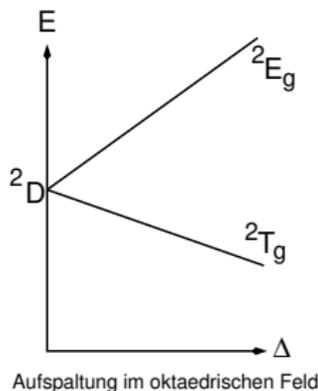
Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

- ▶ 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

$M_S \backslash M_L$	+1/2	-1/2
+2	$\uparrow$ — — — —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$	$\downarrow$ — — — —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$
+1	— $\uparrow$ — — —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$	— $\downarrow$ — — —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$
0	— — $\uparrow$ — —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$	— — $\downarrow$ — —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$
-1	— — — $\uparrow$ —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$	— — — $\downarrow$ —   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$
-2	— — — — $\uparrow$   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$	— — — — $\downarrow$   $l=2$   $l=1$   $l=0$   $l=-1$   $l=-2$

Mikrozustände von  $d^1$

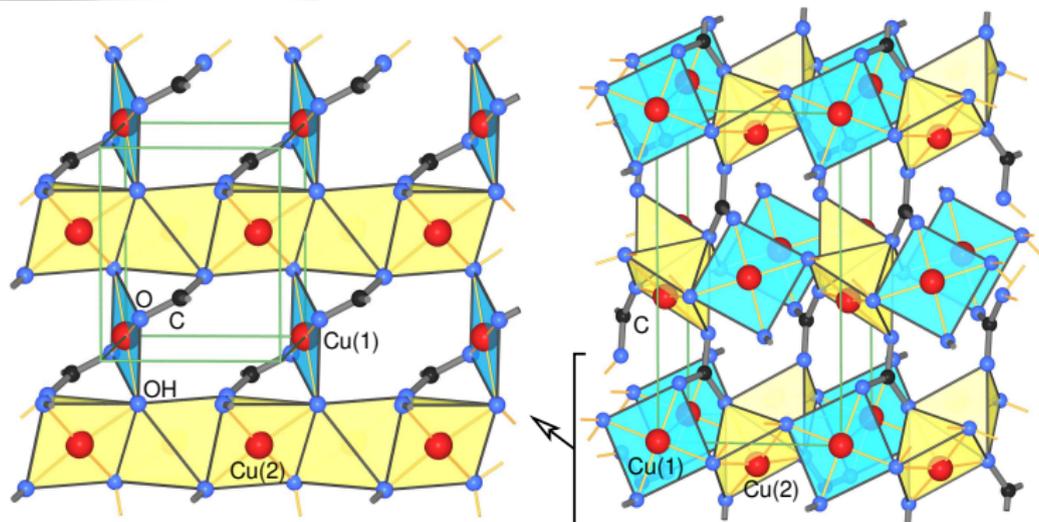


Aufspaltung des  $d^1$ -Grundzustands  ${}^2D$  im oktaedrischen Ligandenfeld

# Beispiel I: Azurit

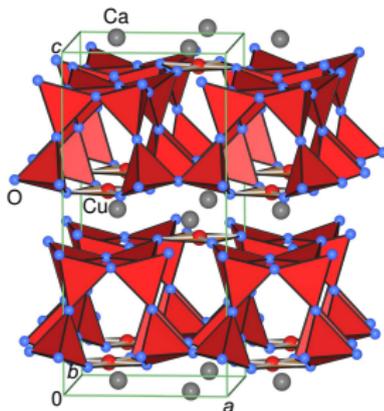
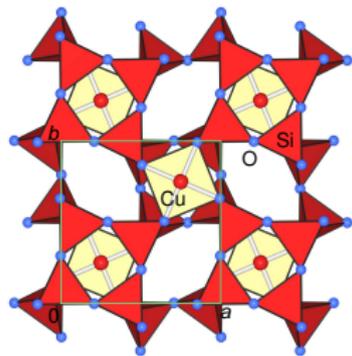


- ▶  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (basisches Kupfercarbonat)
- ▶ **Struktur:**



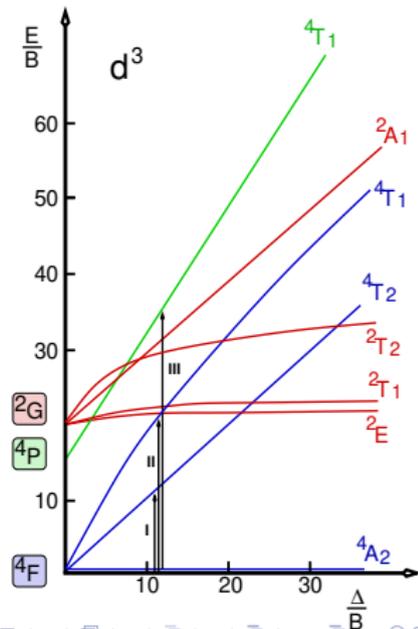
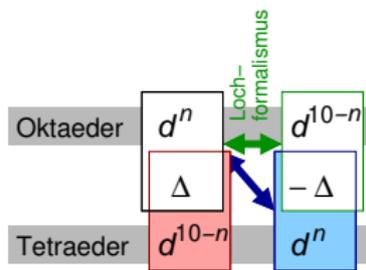
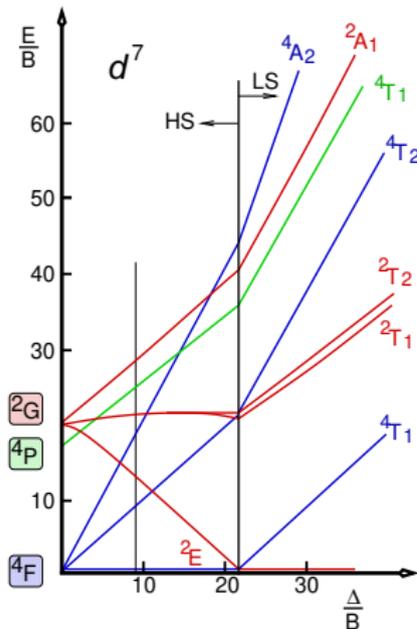
# Beispiel II: Ägyptisch Blau

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



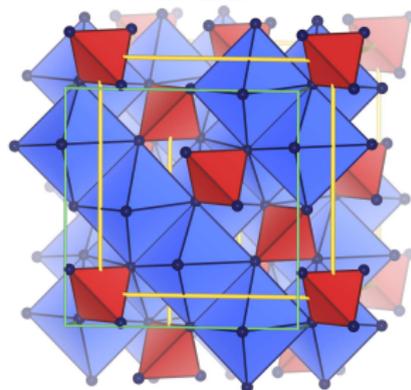
# Farbträger $\text{Co}^{\text{II}}$

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



# Beispiel I: THENARDS BLAU

- ▶ chemisch:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$
- ▶ Farbträger:  $\text{Co}^{\text{II}}-d^7$ , 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 (Video)
- ▶ bis heute wichtiges Pigment für Keramik ('Zwiebelmuster')
- ▶ wichtige keramische Farbkörper, sehr temperaturstabil (bis ca.  $1500^\circ\text{C}$ )
- ▶ **Struktur:** Normal-Spinell,  $\text{Co}^{\text{II}}$  in Tetraederlücken

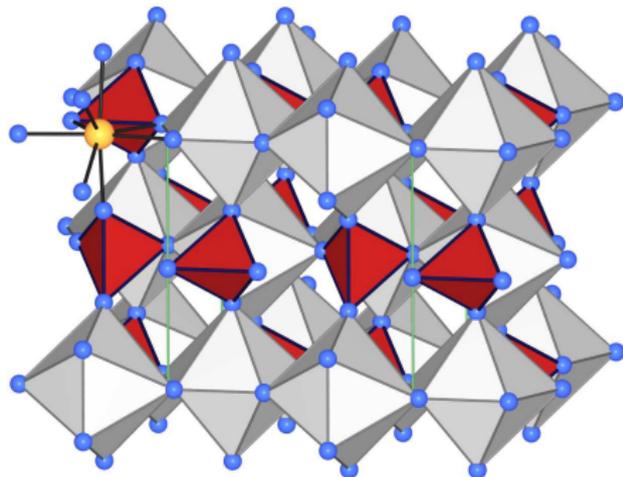


- ▶ **Smalte**: mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salzen blau gefärbtes Glas
- ▶ Synthese: aus Quarzsand, Pottasche und Co-Oxid bei ca.  $1150^{\circ}\text{C}$
- ▶ ca. 950 v. Chr.: 22. ägyptische Dynastie  
**Fayencen**
- ▶ ca. 1600 n. Chr.: Verwendung als Pigment für Ölfarben<sup>1</sup>
- ▶ Nachteil: geringe Deckkraft, grobkörnig



<sup>1</sup>[Colourlex.com: Paintings by Pigments: blue](https://www.colourlex.com/)

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



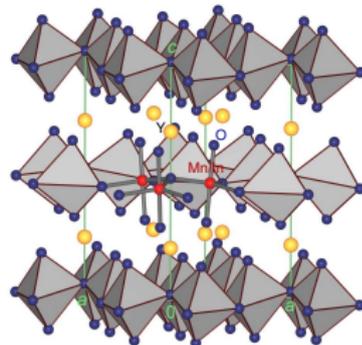
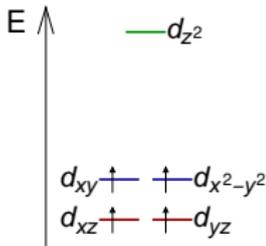
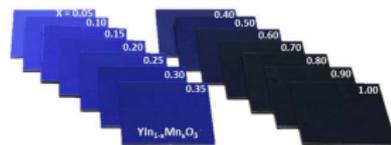
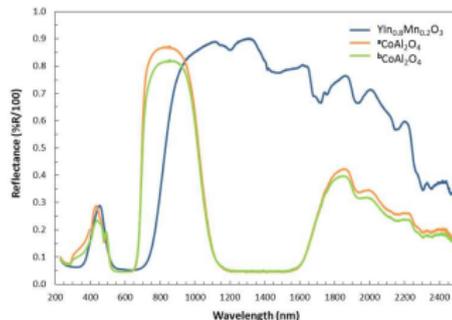
▶ Struktur:

- ▶ 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 tetraedriscen LF



# Farbträger $\text{Mn}^{\text{III}}$ : $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

- ▶ 200 Jahre nach  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  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:  $\text{Mn}^{\text{III}} = d^4$  im trigonal-bipyramidalen Ligandenfeld



Struktur:  $\text{LuMnO}_3$ -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)

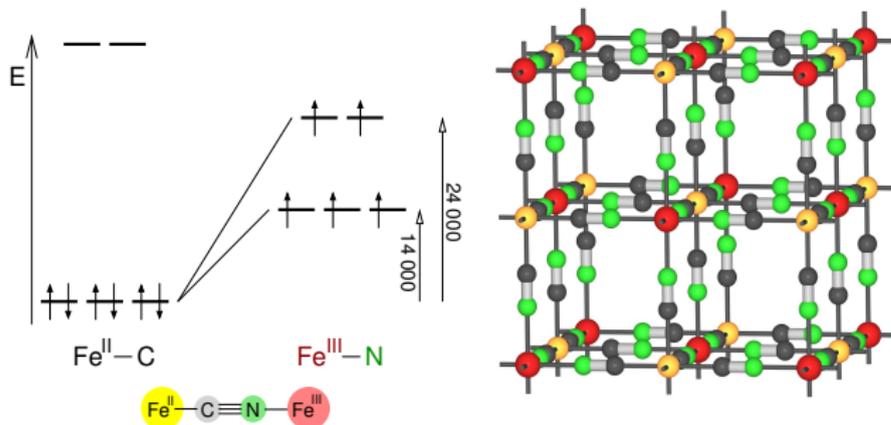
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

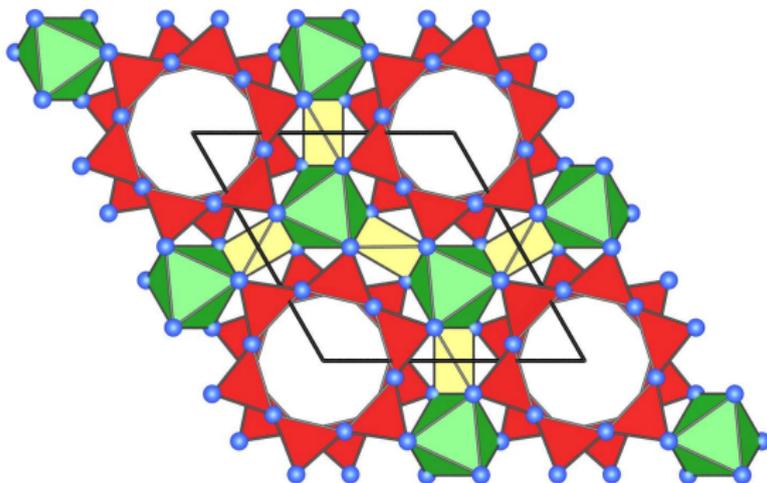
# Beispiel I: Berliner Blau

- ▶ Farbigkeit durch  $M \Rightarrow M$ -CT (Gemischtvalenz) (Video)
- ▶ Salze mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$ -Anionen (div. Gegenionen, viele  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle)
- ▶ Bezeichnung: Eisen-Blau, Preußisch Blau, Pariser Blau, TURNBULL's-Blau
- ▶ Herstellung: Fällung der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salze, anschließende partielle Oxidation
- ▶ bis  $180^\circ\text{C}$  stabil
- ▶ Verwendung: bis heute in Druckfarben für Tiefdruck, für Lacke und zur Buntpapierherstellung
- ▶ **Struktur** des Anions



## Beispiel II: Aquamarin

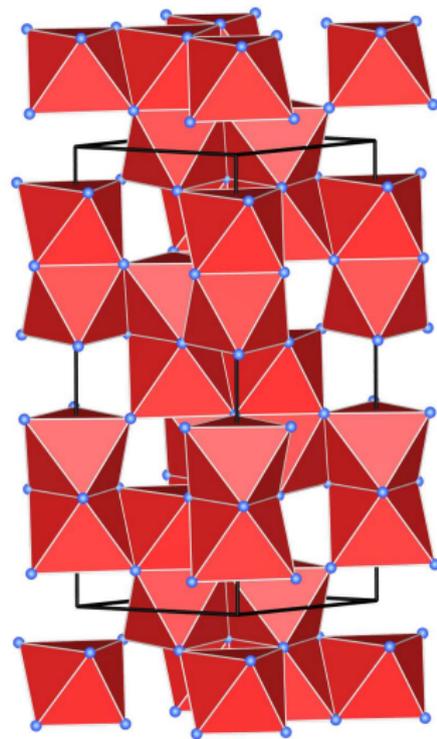
- ▶ Wirtsgitter: Beryll  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- ▶ Farbigeit durch  $\text{Fe}^{2+/3+}$  analog wie bei Berliner Blau
- ▶ als Schmuckstein seit 1848 synthetisch hergestellt<sup>1</sup>  
(Flux-Methode, z.B. aus  $\text{MoO}_3$ -Schmelze)
- ▶ **Struktur** des Wirtsgitters



<sup>1</sup> s. AC-III-'Vorlesung' am 6.12.24

# Beispiel III: Saphir

- ▶ Wirtsgitter: Korund,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ▶  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  auf  $\text{Al}^{3+}$ -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<sup>1</sup>



Struktur des Wirtsgitters

<sup>1</sup> s. AC-III-'Vorlesung' am 6.12.24

## 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)

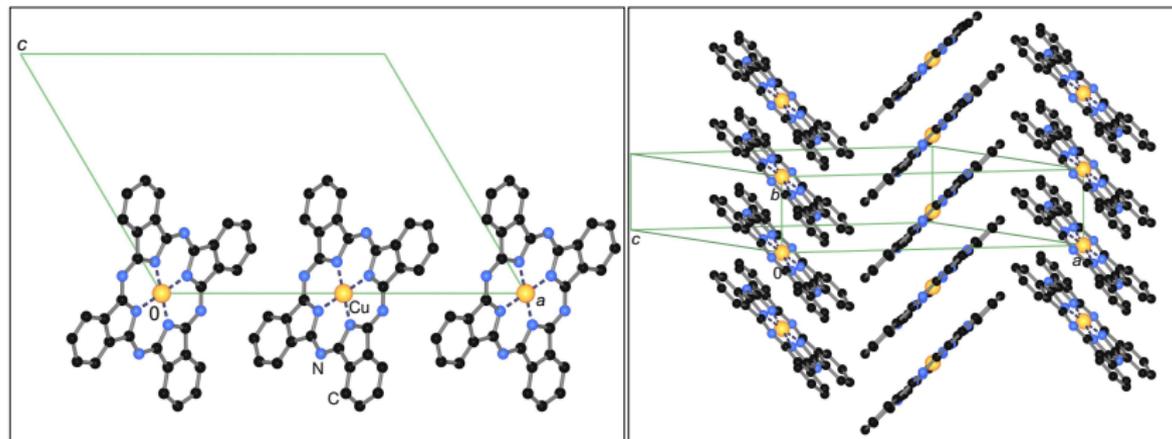
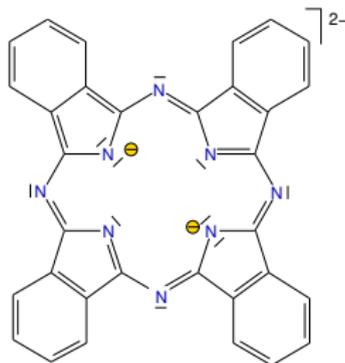
$L \Rightarrow L$ -Übergänge

Schwefel-Radikal-Ionen

## ⑤ Zusammenfassung

# Phthalocyanine

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

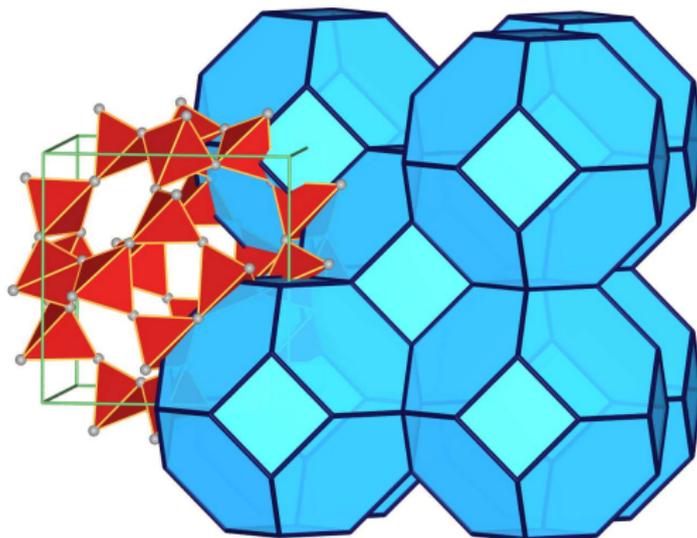
Schwefel-Radikal-Ionen

## 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 Pigment für Kunststoffe, Lacke, Farben, Papier, Kosmetik

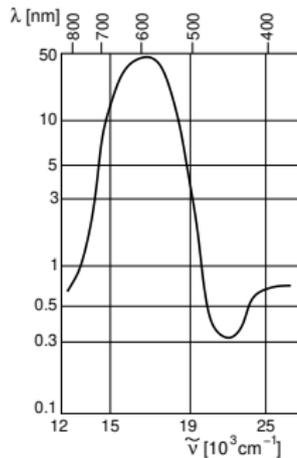


- ▶ Sodalith-Gerüst = Alumosilicat-Polyanion  $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{3-}$
- ▶ Strukturen: Abbildungen der Anionen-Struktur
  - ▶ mit  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern
  - ▶ mit  $\beta$ -Käfigen (Si-Atome als Polyederecken)



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

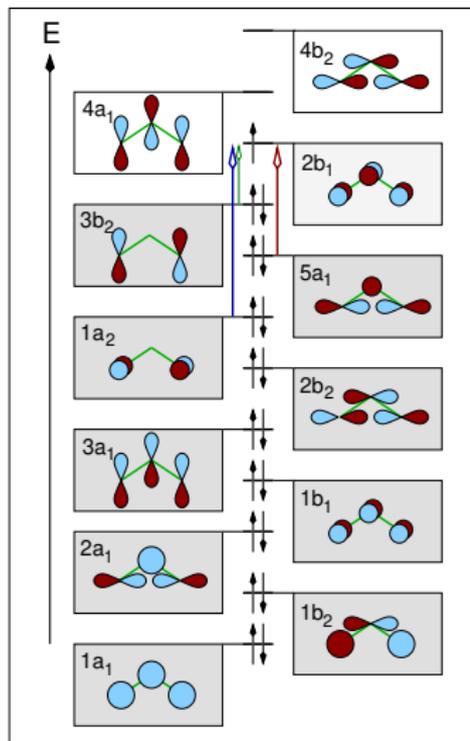
- $[S_2]^-$ : gelbgrün
- $[S_3]^-$ : blau
- $[S_4]^-$ : rot-violett



► 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, ab 1.1.25 wieder 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)
- ▶ **Colourlex.com: Pigment Analysis of Paintings**  
(tolle Web-Seite für die Freunde der darstellenden Kunst)



DANKE!