

Inhaltsübersicht

1 Einleitung	1
2 Thematischer Überblick	3
3 Von der Struktur zum Spektrum: Theorie der Farbgebung kristalliner Festkörper	7
4 Optische Spektroskopie an Pigmenten: Verfahren und Probleme	35
5 Farbigkeit und elektronische Struktur auf molekularer Basis	45
6 Strukturchemische Aspekte	53
7 Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen	71
8 Absorption in Experiment und Theorie	91
9 Zusammenfassung und Perspektiven	119
Anhang	127
A Optische Messungen	127
B Probenpräparation und -charakterisierung	141
C Bandstrukturrechnungen	157
Literatur	187

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Thematischer Überblick	3
2.1 Zur Fragestellung	3
2.2 Zur Auswahl der Untersuchungssubstanzen	5
2.3 Zur Gliederung	6
3 Von der Struktur zum Spektrum: Theorie der Farbgebung	7
kristalliner Festkörper	7
3.1 Überblick	7
3.2 Elektronen im Festkörper und Bandstrukturen	7
3.2.1 Einfache Modellvorstellungen: nahezu freie und fest gebundene Elektronen	7
3.2.2 Translationssymmetrie, Bloch-Funktionen und die Bedeutung von k	10
3.2.3 Zur Darstellung von Bandstrukturen	12
3.3 Berechnungsverfahren im Überblick	13
3.3.1 Grundlegender Ansatz	13
3.3.2 Hartree-Fock-Ansatz und Elektronenkorrelation	13
3.3.3 Die Dichtefunktionalmethode	16
3.3.4 Iterative Berechnungen und selbstkonsistente Ergebnisse	18
3.3.5 Basissätze	18
3.3.6 Pseudopotentiale	19
3.4 Zum LMTO-ASA-Berechnungsverfahren	19
3.5 Optische Eigenschaften: grundlegende Zusammenhänge	21
3.5.1 Die optischen Konstanten N und ϵ	21
3.5.2 Die Kramers-Kronig-Relation	22
3.6 Photonen, Phononen und Matrixelemente: von der elektronischen Struktur zum optischen Spektrum	22
3.6.1 Überblick	22
3.6.2 Die Energie optischer Übergänge und das Koopmans-Theorem	23
3.6.3 Impulserhaltung und die kombinierte Zustandsdichte	24
3.6.4 Gitterschwingungen und Phononen	27
3.6.5 Exzitonen	27
3.6.6 Auswahlregeln und Matrixelemente	28
3.7 Exkurs: vom optischen Spektrum zum Farbeindruck	30
3.7.1 Entstehung und Wirkung eines Farbreizes	30

Inhaltsverzeichnis

3.7.2	Grundlagen und Prinzipien der Farbmektrik	30
3.7.3	Optimale Pigmenteigenschaften	33
4	Optische Spektroskopie an Pigmenten: Verfahren und Probleme	35
4.1	Messung optischer Konstanten: Grundlagen	35
4.1.1	Einführung	35
4.1.2	Phänomenologische Betrachtung und die Kubelka-Munk-Theorie	35
4.1.3	Zur Interpretation der Koeffizienten	38
4.2	Messung optischer Konstanten: Anwendungen und Instrumente	39
4.2.1	Bestimmung der Kubelka-Munk-Koeffizienten	39
4.2.2	Die Verdünnungsmethode	40
4.2.3	Instrumentelle Aspekte: Gerätegeometrie	40
4.2.4	Weißstandards und absolutes Reflexionsvermögen . .	42
4.3	Optische Homogenität und die Problematik der Teilchengröße	42
5	Farbigkeit und elektronische Struktur auf molekularer Basis	45
5.1	Motivation	45
5.2	Zur Grundlage: molekulare Energieniveaus	45
5.3	(Lösungs-)Spektren und ihre Deutung	47
5.4	Zur Intensität der Absorption	50
6	Strukturchemische Aspekte	53
6.1	Motivation und Überblick	53
6.2	Die Strukturtypen im Einzelnen	54
6.2.1	Chromvanadat (Vertreter: InVO_4)	54
6.2.2	Zirkon (CaCrO_4 , BiVO_4)	54
6.2.3	Scheelit und Fergusonit (BiVO_4)	57
6.2.4	Baryt (BaCrO_4 , PbCrO_4)	60
6.2.5	Monazit (SrCrO_4 , PbCrO_4)	60
6.2.6	Zur Struktur des Pb_2CrO_5	63
6.2.7	Weitere Strukturen	63
6.3	Zusammenstellung der Symmetriebeziehungen	66
7	Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen	71
7.1	Einführung	71
7.2	Zur lokalen Dominanz der Tetraeder	71
7.2.1	Erdalkalichromate	71
7.2.2	Indiumvanadat	75
7.3	Effekte in Verbindungen mit ns^2 -Ionen	77

7.3.1	Bleichromate	77
7.3.2	Dibleichrompentaoxid	79
7.3.3	Bismutvanadate	81
7.4	Experimentelle Daten zur Zustandsdichte: Ergebnisse elektronenspektroskopischer Messungen	83
7.5	Zusammenfassung	88
8	Absorption in Experiment und Theorie	91
8.1	Vorbemerkungen zur kombinierten Zustandsdichte	91
8.2	Bindungslängen versus Struktureinfluss in ns^0 -Systemen	93
8.2.1	Erdalkalichromate	93
8.2.2	Indiumvanadat	103
8.3	Temperaturabhängigkeit der Remission	106
8.4	Spektren von Verbindungen mit ns^2 -Ionen	107
8.4.1	Bleichromat (Monazit-Struktur)	107
8.4.2	Bleichromat (Baryt-Struktur)	110
8.4.3	Dibleichrompentaoxid	111
8.4.4	Bismutvanadate	113
8.5	Diskussion	116
9	Zusammenfassung und Perspektiven	119
Anhang		127
A	Optische Messungen	127
A.1	Allgemeines	127
A.2	Bestimmung der Absorption	127
A.2.1	Vorgehensweise	127
A.2.2	Methodenverifikation/Linearitätstest	128
A.2.3	Auswertungsverfahren	129
A.3	Bestimmung des Streuvermögens	133
A.3.1	Vorgehensweise	133
A.3.2	Auswertungsprozedur/Ergebnisse	133
A.4	Methodenkritik	137
A.5	Zusammenstellung experimenteller Parameter	139
B	Probenpräparation und -charakterisierung	141
B.1	Auswahlkriterien der Präparationsverfahren	141
B.2	Probenpräparation im Einzelnen	141
B.2.1	Erdalkalichromate	141
B.2.2	Bleichromat (Monazit-Struktur)	142

Inhaltsverzeichnis

B.2.3	Bleichromat (Baryt-Struktur)	143
B.2.4	Bleichromat-Molybdat- bzw. Bleichromat-Sulfat-Mischkristalle	144
B.2.5	Untersuchungen zur Polymorphie von Bleichromat	144
B.2.6	Dibleichrompentaoxid	145
B.2.7	Indiumvanadat	145
B.2.8	Bismutvanadat (Fergusonit-Struktur)	146
B.2.9	Bismutvanadat (Zirkon-Struktur)	147
B.3	Röntgenographische Charakterisierung: Übersicht	148
B.4	Bestimmung von Kristallitgrößen und Mikroverzerrungen	148
B.5	Strukturdaten: eigene Untersuchungen	152
B.5.1	Calciumchromat	152
B.5.2	Orthorhombisches Bleichromat	153
C	Bandstrukturrechnungen	157
C.1	Zur Durchführung der Berechnungen	157
C.2	Calciumchromat (Zirkon-Struktur)	160
C.3	Strontiumchromat (Monazit-Struktur)	163
C.4	Bariumchromat (Baryt-Struktur)	166
C.5	Indiumvanadat (Chromvanadat-Struktur)	169
C.6	Bleichromat (Monazit-Struktur)	172
C.7	Bleichromat (Baryt-Struktur)	175
C.8	Dibleichrompentaoxid	178
C.9	Bismutvanadat (Fergusonit-Struktur)	181
C.10	Bismutvanadat (Zirkon-Struktur)	184
Literatur		187