

BARWNIKI.

Barwniki wykazują absorpcję w zakresie 400-700[nm].

Fluorescencja to przejście promieniste między stanami o tej samej krotności S1-S0 (10E6 do 10E9 na [s]) lub rzadziej S2-S0.

Fosforescencja to przejście pomiędzy stanami o różnej krotności T1-S0 (10E-2 do 10E-3 na [s])

Związki o barwie żółtej absorbują 420[nm].

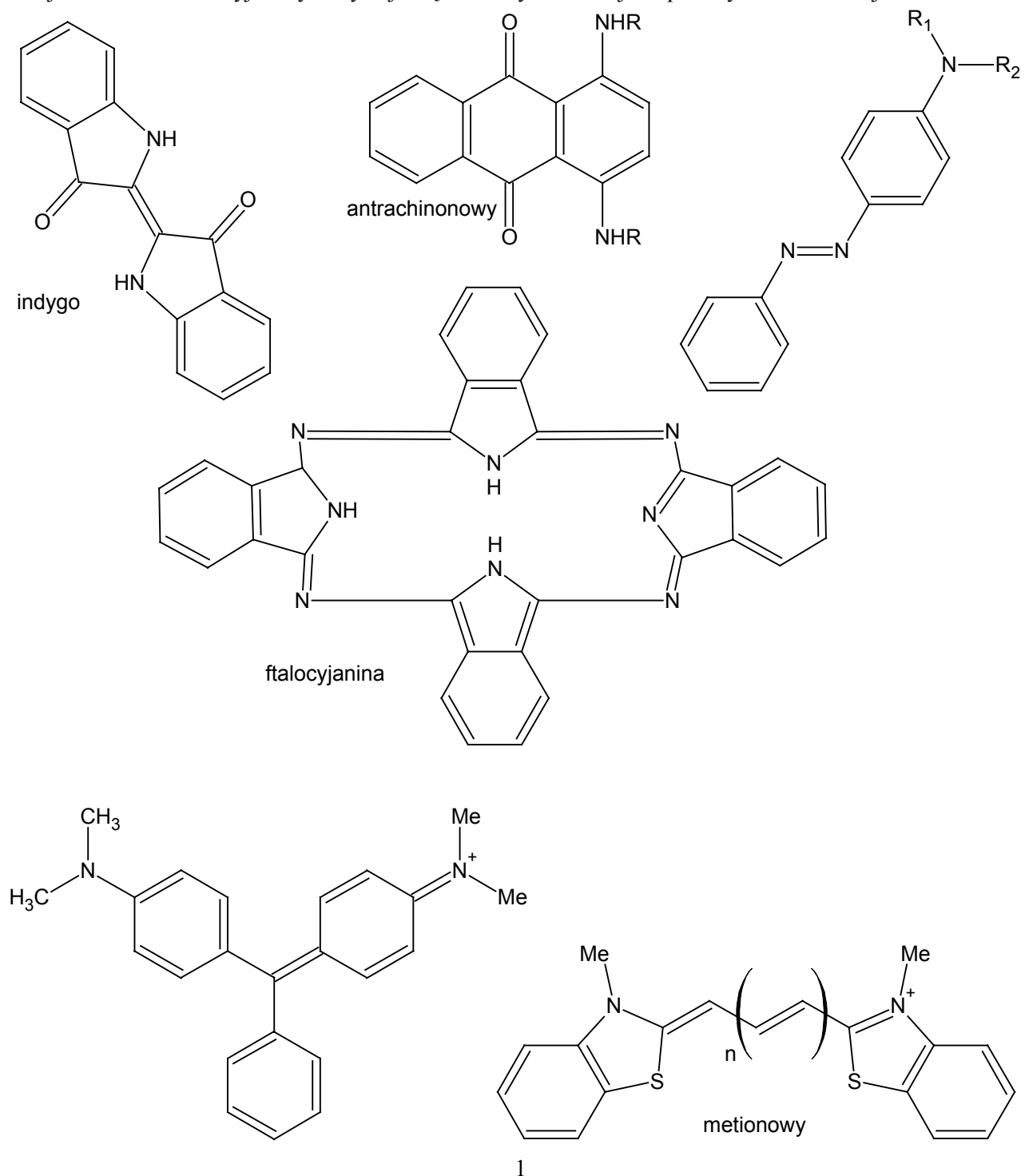
Przejścia bezpromieniste zachodzą między izoenergetycznymi (zdegenerowanymi) poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi. Całkowita energia układu nie ulega przy tym zmianie, nie zachodzi tu emisja fotonów. Do przejść bezpromienistych należą konwersja wewnętrzna i przejścia interkombinacyjne.

Konwersja wew. to przejście bezpromieniste między zdegenerowanymi stanami o tej samej multipletowości.

Przejścia interkombinacyjne to przejścia bezpromieniste między stanami o różnej multipletowości.

Konwersję wew wykorzystuje się przy produkcji dyskielek i płyt CD.

Przejścia interkombinacyjne wykorzystuje się w fotodynamicznej terapii antynowotworowej.



Absorpcja tych barwników przesunięta jest batochromowo (w stronę dłuższych fal). barwniki azowe mogą posiadać od 1 do kilku wiązań azowych (monoazowe, disazowe, polisazowe). Barwniki są rozpuszczalne w wodzie jeżeli zawierają polarne grupy np: SO₃(-), jeżeli zawierają grupy niepolarne R to rozpuszczają się o rozpuszczalnikach organicznych. Gdy nie posiadają żadnych grup to nie rozpuszczają się w ogóle i są to pigmenty. Barwniki azowe otrzymujemy w wyniku diazowania amin aromatycznych i sprzęgania soli diazoniowych z odpowiednimi komponentami. Barwniki azowe mają dużą wartość ekstynkcji molowej (epsilon = 10-40 tys) (prawo Lamberta-Beera). Wykazują również dużą siłę tinktorialną (intensywne barwy). Barwniki azowe wykazują średnią odporność na działanie światła.

BARWIENIE.

Do barwienia bawełny (celuloza) używamy tzw. barwników: bezpośrednich, indygoidowych oraz barwników reaktywnych.

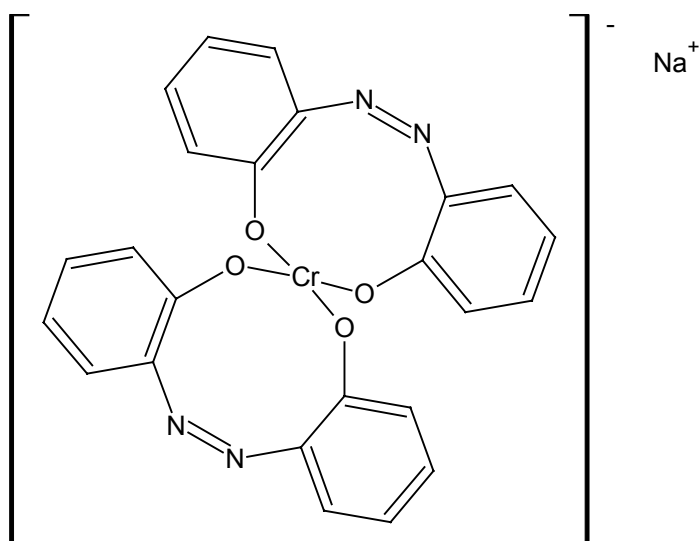
Barwniki bezpośrednie to barwniki azowe z dużą ilością wiązań sprzężonych (disazowe, polisazowe) o budowie planarnej (płaskiej). Barwniki te barwią bawełnę dzięki subsantywności (powinowactwo do włókna). Bawełna posiada grupy hydroksylowe i barwnik wiąże się z celulozą wiązaniami wodorowymi. Biorą w tym udział również siły wan der Waalsa i oddziaływania dipol-dipol. Barwniki bezpośrednie są rozpuszczalne w wodzie dzięki grupom SO₃H.

Indygoidy, np indygo w narysowanej formie jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalna jest jego forma zredukowana (leuko).

Barwniki reaktywne mają ugrupowania zdolne do reakcji z włóknem celulozy, w wyniku reakcji tworzy się wiązanie przez uwspólnienie pary elektronów. Barwniki te zwane są anionowymi ponieważ po rozpuszczeniu ich w wodzie mamy SO₃(-).

Do barwienia wełny (wełna jest z owcy, bawełna z barana) używamy barwników kwasowych. Barwniki te również zaliczamy do grupy anionowych (SO₃(-)), lecz mają one mniejszą masę cząsteczkową (300-400) (bezpośrednie > 400). Stosujemy je do wełny oraz poliamidów. Barwienie następuje w wyniku przyczepiania się SO₃(-) barwnika do NH₂ aminokwasu wełny.

BARWNIKI METALOKOMPLEKSOWE.



Jeden chrom może przypadać na 1 lub 2 cz. barwnika. Wykazują one bardzo dużą odporność na działanie światła, charakteryzują się silnym efektem batochromowym. Część chromoforowa jest naładowana ujemnie. Barwniki zawieszinowe używane są do poliestrów. Nie rozpuszczają się w wodzie. Barwnik wprowadza się z zawiesiny pod zwiększonym ciśnieniem.

BARWNIKI ANTRACHINONOWE.

(Bez NHR to antrachinon) Top 2 co do ważności grupa barwników. Trudniej je otrzymać niż barwniki azowe. Są bardziej odporne na światło niż azowe ale są wrażliwe na działanie NO_x i CO₂ oraz mają małe wartości epsilon = 10 do 15 tys., z tego powodu trzeba ich nanieść 2-3 razy więcej niż azowego. Mogą być kwasowe lub zasadowe.

BARWNIKI TRÓJFENYLOMETANOWE.

Należą do barwników zasadowych. Nie są stosowane obecnie w przemyśle włókienniczym (płowieją po godzinie). Mają bardzo duże epsilon = 60 do 100 tyś.

BARWNIKI METIONOWE.

Nie są już obecnie stosowane w włókiennictwie, mogą one wykazywać fluorescencję. Jeżeli zwiększamy n to absorpcja przesuwa się w kierunku batochromowym. n rośnie o 1 to λ rośnie o 100[nm]. Te pochłaniające podczerwień wykorzystywane są w elektronice, jako lasery barwnikowe, sensybilizatory emulsji fotograficznych.

FTALOCYJANINA.

Uważana jest za największe okrycie XX w w dziedzinie barwników.

W tej postaci jest nie rozpuszczalna w wodzie ani w rozp. org (pigment). Wodory mogą być podstawione metalami (metalizowanie). Wykazują doskonałą odporność na światło. Jest fotoprzewodnikiem, jest stosowana w terapii antynowotworowej.

PIGMENTY.

To środki barwiące nie rozpuszczalne w środowisku stosowania. Nie rozp. się w wodzie, rozp. org, żywicach, plastyfikatorach. Proces aplikacji polega na zdyspergowaniu cz. pigmentu w materiale barwionym. Barwa, którą się obserwuje w świetle odbitym jest wypadkową 2 zjawisk: absorpcji i rozpraszania. W wyniku absorpcji powstaje barwa, w wyniku rozpraszania nieprzezroczystość. Procesy rozpraszania są ściśle związane z wielkością cz. pigmentów. Intensywność rozpraszania jest tym większa im większa jest różnica między współczynnikami załamania światła pigmentu i ośrodka. Dobry pigment powinien:

- nierozpuszczalny w rozp org
- mieć dużą odporność na światło
- odporność na wysoką temp.
- odporność na migrację z barwionego materiału
- nietoksyczność

Odporność na działanie temp. jest ważna gdy barwimy tworzywa termoplastyczne i lakiery piecowe. Pigmenty nie powinny ulegać rozkładowi, sublimacji i przemianom poliformicznym. W przypadku tworzyw sztucznych i gumy wymagana jest odporność na migrację. Może się zdarzyć, że pigment będzie dyfundował pod wpływem temp. Po ochłodzeniu może wydzielić się na powierzchni i brudzić. Pigmenty nie powinny się rozpuszczać w rozp. org. Właściwości pigmentów jak i innych zw. obudowie krystalicznej zależą od wielkości sił między cząsteczkowych w tych kryształach. Siła oddziaływania dipol-dipol musi być większa od oddziaływania kryształu ze środowiskiem.. Na korzystne właściwości pigmentu będą wpływać te cechy, które zwiększają oddziaływania :

- symetryczna budowa
- płaska struktura.

Tekstura pigmentów.

Otrzymywane proszki mają duże ziarna i są twarde (jak piasek), a dobrze jest gdy są miękkie jak puder. Pigmenty poddaje się więc standaryzacji:

- ucieranie pigmentu z solami nieorganicznymi z dodatkiem fazy organicznej
- wygrzewanie w środowisku rozpuszcz. org. lub w wodzie z dodatkiem zw. powierzchniowo czynnych.

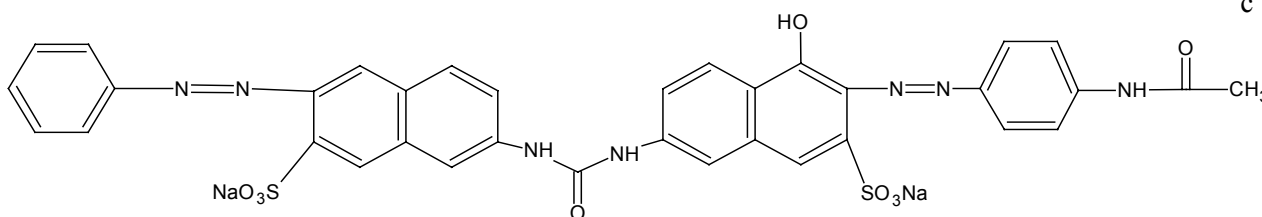
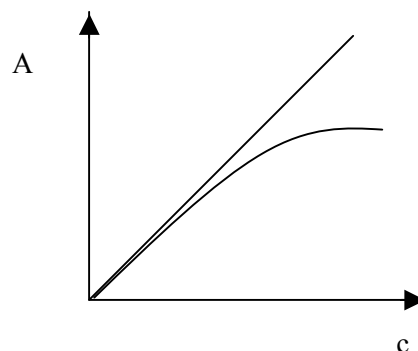
BARWIENIE PAPIERU.

Pierwsze receptury barwienia to barwienie powierzchni (średniowiecze). Potem w masie podczas jego wytwarzania (1611r Anglia). Do końca 18w barwiono papier na kolor błękitny. W 1865r wynaleziono pierwszy barwnik organiczny. Zaczęto barwić barwnikami zasadowymi. Potem zaczęto używać aninowych barw. bezpośrednich. Zastosowano te same barwniki jak do bawełny (też celuloza). Na początku stosowano proszki w temp. 20-30 st.C. Nie było powtarzalności. Duże ilości barwników przechodziły do ścieków. Zaczęto używać kationowych środków pomocniczych. Dało to równomierne wybarwienia ale do ścieków dostawały się środki pomocnicze i gdy używano wody drugi raz to nadmiar środków pomocniczych wytrącał się. Zaczęto stosować barwniki mało odporne na utlenianie aby umożliwić wtórną obróbkę papieru. Obecnie barwimy papier w masie 2-20 min, 20-30 stop.C, raczej przy nieobecności środków pomocniczych. W celu ułatwienia dozowania barwnika w sposób ciągły barwniki stosuje się w postaci wysoko stężonych roztworów,

Zwiększenie ilości grup sulfonowych sprzyja rozpuszczalności barwnika w wodzie, zmniejsza jego podatność na agregację i powinowactwo do celulozy.

Agregacja – polega na tym iż barwniki w roztworze wodnym po przekroczeniu określonego stężenia mają tendencję do tworzenia agregatów typu „sandwich” albo głowa do ogona. Wykres absorbancji od stężenia wykazuje odchylenia od prawa Lamberta-Beera $A = \epsilon c l$

Z punktu widzenia substancywności istotna jest obecność grup sulfonowych i usytuowanie grup sulfonowych – najlepiej jest aby grupy sulfonowe podczas barwienia były skierowane w stronę warstwy wodnej.

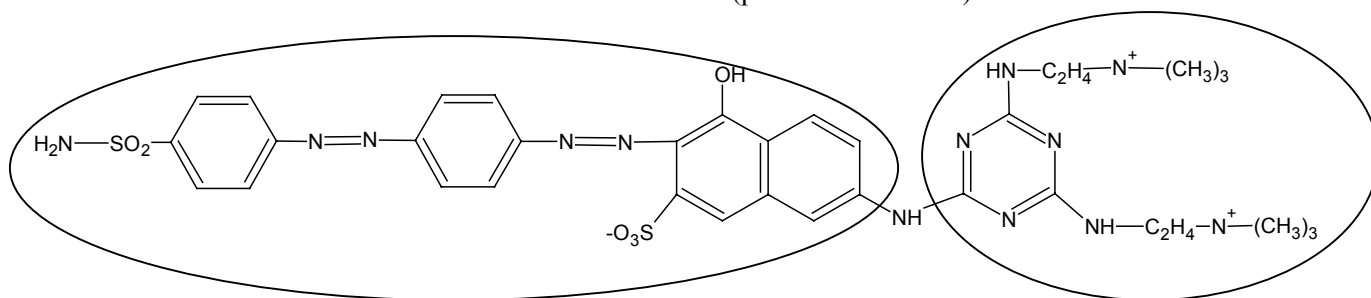


Czerwień

Kationowe środki pomocnicze - tworzą kompleksy z barwnikami o charakterze anionowym tworząc wiązania jonowe. Barwniki są lepiej utrwalone na tkaninie. Wadą jest to iż woda po takich utrwalaczach nie może być stosowana do innych kąpiel barwiarskich.

Kationowe barwniki bezpośrednie – stanowią nowy asortyment barwników stosowanych wyłącznie do barwienia papieru. Posiadają podobnie jak barwniki bezpośrednie, płaską i liniową strukturę, jednak ich rozpuszczalność w wodzie jest wynikiem obecności w cząsteczce 4-rzędowych grup amoniowych. Przez to znacznie zwiększa się substancywność otrzymanych środków co wynika z powstania dodatkowych wiązań jonowych pomiędzy ujemnie naładowanymi grupami hydroksylowymi celulozy a dodatnio naładowanymi grupami barwnika. Pozwala to na znaczne skrócenie czasu barwienia i prawie 100% absorpcję barwnika na barwionym papierze (wykorzystywane w procesach ciągłych barwienia). Barwniki te rozpuszczają się w wodzie o każdej twardości.

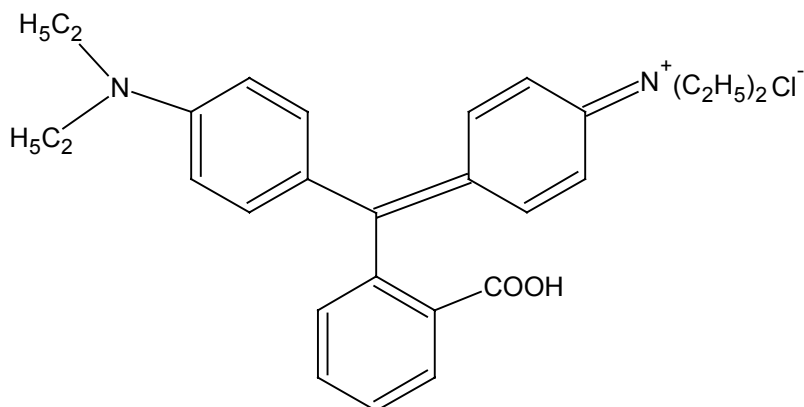
Cartasol K (producent Clariant)



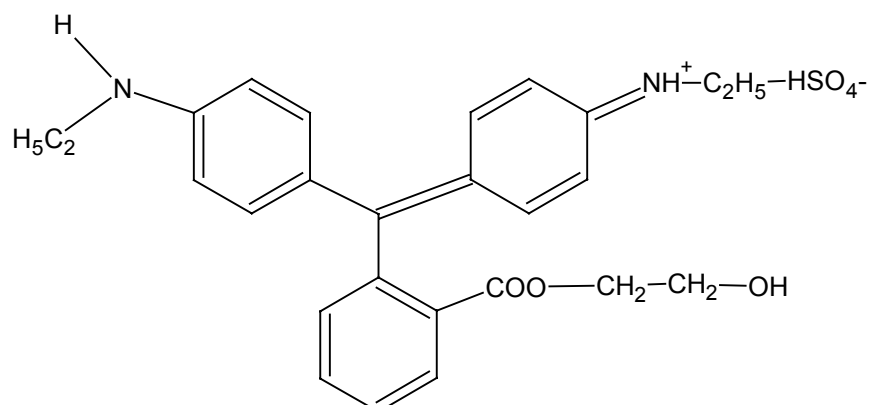
Część chromoforowa

część reaktywna

Barwniki zasadowe – wykorzystywane są do tych gatunków papieru, które zawierają duże ilości ligniny (papiery pakowe, gazetowe). W ligninie występują ugrupowania o charakterze kwasowym (grupa sulfonowa, karboksylowa, które są zjonizowane w warunkach barwienia). Tworzy się wiązanie o charakterze jonowym, między ujemnie zjonizowanymi grupami a dodatnio naładowanym barwnikiem.



Rodamina B



Cartasol M (Claricult)

W przypadku barwienia włókien celulozowych korzysta się z 3 kolorów:

- żółcień
- czerwień
- błękit

Opracowane są tzw. **trójki chromatyczne**, które charakteryzują się tym iż barwniki użyte do ich skonstruowania mają jednakową tendencję do „ciągnięcia na włókno z kąpieli farbiarskiej”.

Ciekle kryształowe i barwniki dichroiczne (pleochroiczne)

Ciekle kryształowe zrobiły karierę w latach 70-tych. Znalazły zastosowanie w ciekłokrystalicznych „displayach” i kalkulatorach.

Pierwszy ciekle kryształ został odkryty przez botanika Reinitzer’a w 1888 r. Jednak zachowanie się substancji ciekłokrystalicznych nie potrafiono wyjaśnić aż do 1960 r.

4 rodzaje struktury ciekłokrystalicznej (inaczej mezo):

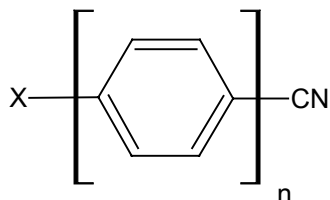
- faza **smektyczna** – (mydlana) – cząsteczki są ułożone równolegle tworząc warstwy. W zasadzie nie są stosowane w konstrukcji wyświetlaczy.
- Faza **nematyczna** – (struktura przędzy) – nie ma faz równoległych względem siebie. Występują obszary statystycznie równoległe.
- Faza **cholesterolowa** – ciekły kryształ utworzony jest ze związków aktywnych optycznie. Cząsteczki są statystycznie równoległe i przypominają pręt wychylony pod pewnym kątem.
- Faza **dyskowa** (odkryto w 1980 r.) – są to związki planarne o strukturze heksagonalnej (np. pochodne trifenyli)

W praktycznych zastosowaniach w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych zastosowanie znajdują związki o strukturze nematycznej, rzadziej cholesterolowej. W idealnych warunkach faza typu nematycznego powinna wykazywać właściwości ciekłego kryształu w zakresie temperatur od (-40) – (+80)°C. W praktyce znane są związki, które wykazują właściwości ciekłokrystaliczne w temperaturze do 200°C. 150 związków do 310°C. Do tej pory jednak nie poznano układów ciekłokrystalicznych, które są użyteczne w temperaturze -10°C.

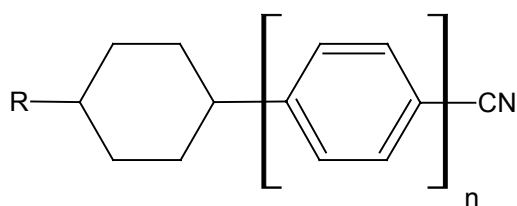
Wymagania stawiane układom ciekłokrystalicznym:

- odporne na działanie światła
- odporność termiczna
- powinny być dobrymi rozpuszczalnikami dla barwników

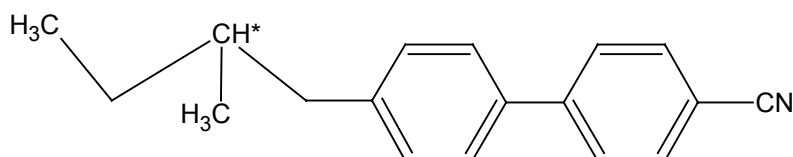
W praktyce wyświetlacze ciekłokrystaliczne nie są zbudowane z jednego związku, ale z kilku (nawet 10). Handlowo używane ciekłe kryształy to mieszaniny 4-cyjanobifenylu, lub trifenylu, a także 1-cyjanofenyl lub pochodne bifenylu zawierające grupę cykloheksanu w pozycji 4.



X: OR lub R
R: n-alkil C₄-C₆
n=2,3



R: n-alkil, C₄-C₆
n=1,2



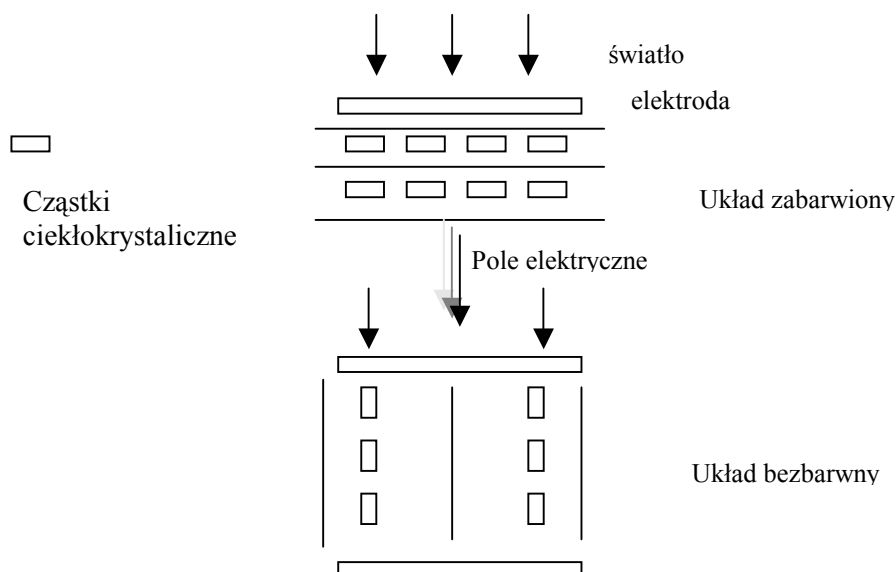
Ciekły kryształ typu cholesterolowego

Wprowadzenie podstawnika chiralnego

Początkowo stosowano LCD oparte jedynie o ciekłe kryształy. Aby poprawić kontrast wprowadzono barwnik do ciekłego kryształu. Poszerzyło to kąt oglądalności, wyeliminowało zastosowanie polaryzatorów światła.

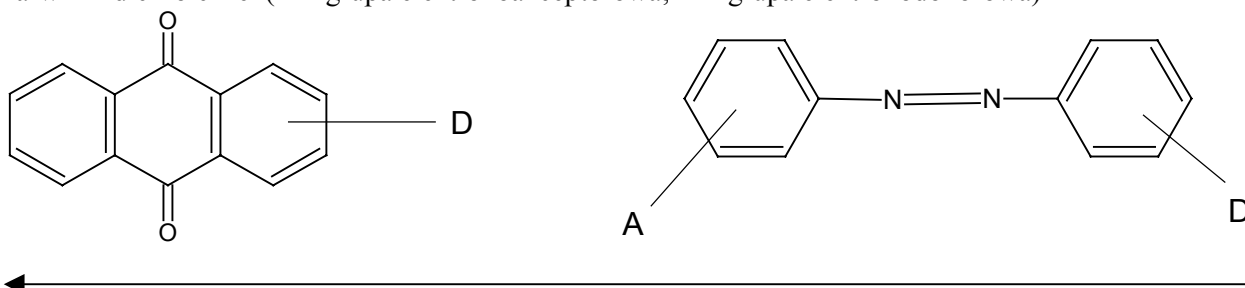
Najbardziej poszukiwanym kolorem w LCD jest czerń. Najczęściej stosuje się mieszaninę 3 barwników: żółcień, czerwień i błękit. Barwniki, które znalazły zastosowanie to barwniki dichroiczne (pleochroiczne). Budowa i działanie ciekłokrystalicznych wskaźników optycznych polega na wykorzystaniu właściwości ciekłych kryształów polegającej na przyjmowaniu struktury uporządkowanej pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego.

Ciekły kryształ nazywany jest gospodarzem (host), a barwnik nosi nazwę gościa (guest)



Stan włączony bądź wyłączony indukowany jest poprzez przyłożenie napięcia lub wyłączenie pola elektrycznego do określonych elementów komórki ciekłokrystalicznej i w ten sposób koegzystują ze sobą elementy o różnej orientacji. To pozwala na przekazanie informacji.

Barwniki dichroiczne (A – grupa elektroakceptorowa; D – grupa elektronodonorowa)



Barwniki muszą mieć charakter niejonowy. Muszą być dobrze rozpuszczalne w ciekłym kryształach i muszą być bardzo czyste. Muszą posiadać wysoki stopień uporządkowania, który jest miarą łatwości układania się barwnika w ciekłym kryształach. Idealny barwnik pleochroiczny powinien wykazywać minimalną absorpcję światła dla promieniowania o wektorze elektrycznym skierowanym prostopadle do dłuższej osi barwnika i maksymalną dla światła skierowanego równoległe do dłuższej osi barwnika.

D – stosunek dichroiczny:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad A_{\parallel} - \text{absorbancja równoległa}, A_{\perp} - \text{absorbancja prostopadła}$$

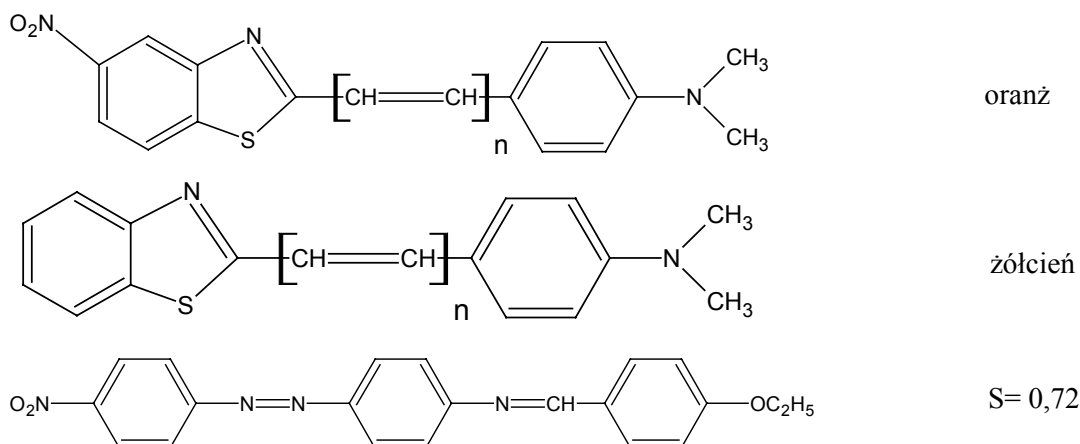
Współczynnik uporządkowania S

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad S > 0,6$$

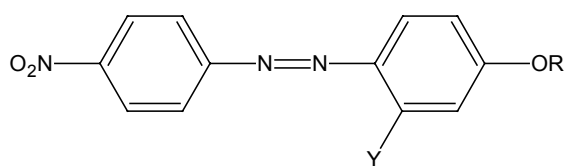
Zastosowanie praktyczne znajdują pochodne antrachinonu, oraz barwniki metinowe i azometinowe (wiązanie NCH) (mają wyższe S niż metinowe). Wraz ze wzrostem ilości wiązań sprzężonych polepsza się współczynnik uporządkowania.



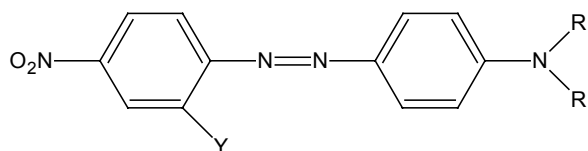
Zbytne wydłużenie łańcucha pogarsza S, tak jak wprowadzanie podstawnika z zawadą sferyczną w pozycji orto względem wiązania azowego.



Barwniki azowe

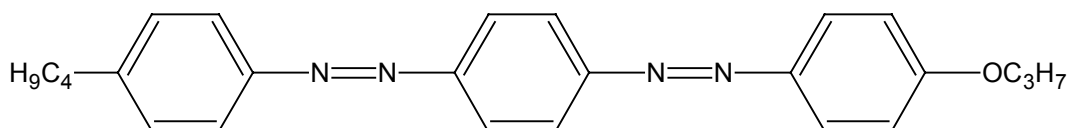


Y	R	S
H	CH ₃	0,69
OH	C ₂ H ₅	0,59
OH	n-C ₉ H ₁₉	0,57



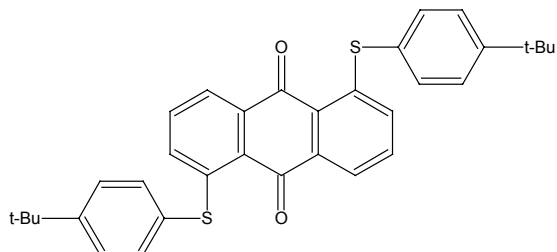
Y	R	S
H	CH ₃	0,62
H	C ₂ H ₅	0,55
CH ₃	C ₂ H ₅	0,46
H	pirolidyna	0,62

Synteza barwników poliazowych jest bardzo trudna. Dlatego są rzadko stosowane w technologii LCD. Zastosowanie znalazły pochodne **disazowe**.

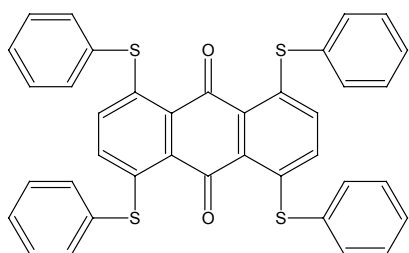


Wadą barwników azowych jest ich mała odporność na działanie światła. Można ją zwiększyć poprzez wprowadzenie atomów **fluoru** albo grup CF₃.

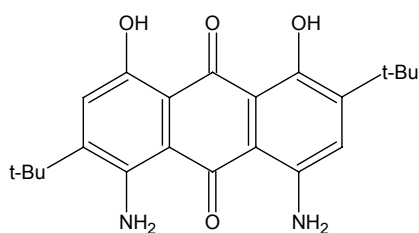
Barwniki antrachinonowe (lepszą odporność na działanie światła, lecz mają niskie wartości współczynnika ε - 10-15 tys.) – należy zwrócić uwagę na obecność atomów siarki. Nie wiadomo dlaczego atomy S dobrze porządkują się w ciekłym kryształach.



S=0,8
żółty



S=0,8
czerwony



S=0,73
niebieski

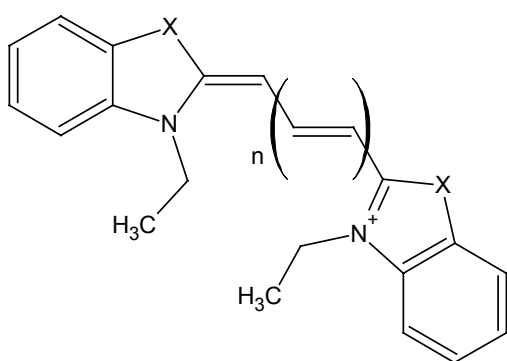
FOTOGRAFIA

Pierwszym użytkowym zastosowaniem efektu oddziaływania światła z materią był, w XIX wieku wynalazek fotografii. Wynalazku dokonano na gruncie czysto empirycznych obserwacji na długo przed tym zanim wiadano cokolwiek na temat oddziaływania światła z cząsteczkami, czy praw fotochemii. Klasyczny proces fotograficzny opiera się na wywoływanej przez światło redukcji halogenków srebra do metalicznego srebra. Absorpcja światła przez halogenek prowadzi do przeniesienia elektronu z atomu chlorowca do atomu srebra w wyniku czego tworzą się obojętne atomy chloru i srebra. Wytworzone w ten sposób koloidalne metaliczne srebro jest nie przezroczyste i w świetle przechodzącym lub odbitym wydaje się być czarne. Emulsja fotograficzna jest zawiesiną mikrokryształków bromku srebra w żelatynie. W konwencjonalnej fotografii kolejność podstawowych operacji w celu uzyskania obrazu jest następująca:

- naświetlanie
- wywoływanie (wzmocnienie obrazu utajonego, wytworzonego w trakcie ekspozycji)
- utrwalenie (usunięcie nienaświetlonego halogenku srebra; zabezpieczenie przed dalszym działaniem światła)

W trakcie naświetlania w tych ziarnach halogenków srebra, które zaabsorbowały pewną ilość światła dochodzi do redukcji jednego lub więcej kationów srebra do metalicznego srebra. I na tym proces fotochemiczny kończy się. Dalszy procesy to reakcje cieplne, termiczne, chemiczne. Naświetlona emulsja następnie jest poddawana działaniu środka redukującego: hydrochinon, metol (parametyloaminofenol), fenidon (1-fenilo-pirazolidon-3, stosowany w mieszaninie z metolem), paraaminofenol. Wywoływacz atakuje te ziarna, które już zawierają metaliczne srebro. Przypomina to wzrost kryształów z zarodków krystalizacyjnych. (srebro działa jak zarodek krystalizacyjny). W tym etapie następuje wzmocnienie obrazu. Ponieważ emulsja wciąż zawiera nie naświetlone ziarna halogenku i w związku z tym ciągle jest światłoczuła, w końcowym etapie nie zredukowany halogenek trzeba przeprowadzić w rozpuszczalny w wodzie związek, np.: w kompleks tiosiarczano srebrowy, przy pomocy tiosiarczanu sodu lub tiosiarczanu amonu. Wymienione kompleksy dość silnie wiążą się z emulsją fotograficzną, a bardzo silnie z celulozą, w związku z tym po utrwaleniu materiały fotograficzne należy poddać płukaniu w wodzie (filmy 0,5 godziny, papiery 1 godzinę). Obrobiona w ten sposób emulsja nie jest już światłoczuła i może być wystawiona na działanie światła.

Gdyby proces fotograficzny opierał się jedynie na działaniu światła na halogenek srebra, jego zastosowanie było by ograniczone. Mógłby być przeprowadzany jedynie pod wpływem światła ultrafioletowego. Jednak zdjęcia możemy robić wykorzystując zakres widzialny widma słonecznego. Zawdzięczamy to pewnym barwnikom wprowadzanym do błony fotograficznej zwanych sensybilizatorami (uczulaczami). Barwniki te są pierwotnym absorberem światła. Redukcja jonów srebra do metalicznego srebra opiera się wówczas na procesie przeniesienia elektronów ze wzbudzonej cząsteczki barwnika na kation srebra.

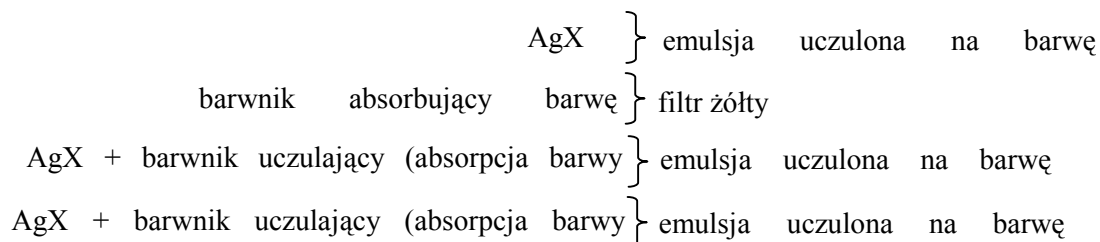


heteropierścień	X	n	[nm]
benztiazole	S	2	400-500
benzoxazole	O	3	500-600
benzimidazole	N-R	3	500-600
benztiazole	S	3	600-700
benselenazole	Se	3	600-700
benztiazole	S	3	700-1300
		4,6	

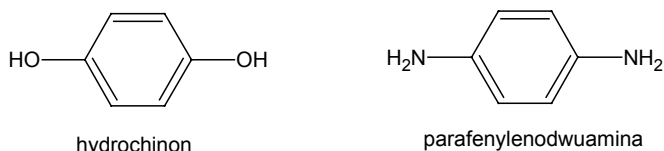
Na przestrzeni lat przemysł fotograficzny opracował szereg barwników tego typu, głównie z grupy barwników metinowych. Stosując różne pochodne heterocykliczne typu benzotriazol, benzoksazol, benzimidazol, benselenazol, oraz stosując różne ilości wiązań sprzężonych można uzyskać barwniki które absorbują światło w zakresie 400 do nawet 1300 [nm].

Nie jest to jednak jedyna rola jaką barwniki pełnią w tworzeniu obrazu fotograficznego. Barwniki stosowane są również do tworzenia barwnego obrazu. Prawie wszystkie barwy można otrzymać w wyniku mieszania trzech barw podstawowych: czerwonej, zielonej i niebieskiej (addytywne mieszanie barw). Przez barwy

podstawowe rozumiemy barwy, których nie można otrzymać w wyniku zmieszania innych barw. Oprócz metody addytywnej stosuje się również subtraktywny sposób mieszania barw. Na tym sposobie opiera się fotografia barwna. Widmo można podzielić na trzy, w przybliżeniu jednakowe części: błękitną, czerwoną i żółtą. Ciało, które pochłania barwę błękitną jest żółte, jeżeli pochłania barwę zieloną jest purpurowe (magenta), jeżeli pochłania czerwoną to jest niebieskozielone (cyjan). W przypadku mieszania subtraktywnego barwę uzyskuje się na drodze stopniowego usuwania ze światła białego poszczególnych barw. Kiedy nie zastosujemy żadnego filtra powstaje barwa biała, jeżeli zastosujemy wszystkie filtry to uzyskamy czerń. Fotografia barwna sprowadza się do robienia zdjęcia jednocześnie przez filtr niebieski, zielony i czerwony. Błona do fotografii barwnej składa się z warstw, które są czułe w różnych obszarach widmowych.



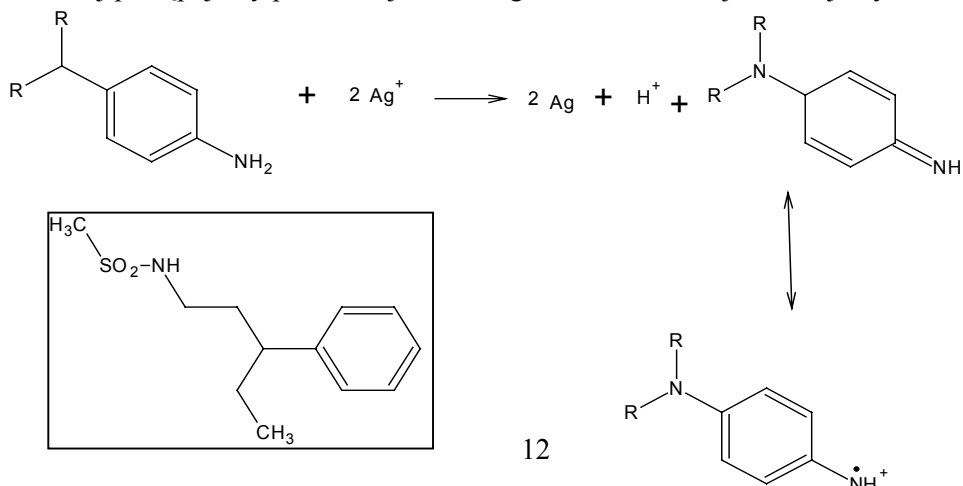
Światło odbite od obiektu fotografowanego trafia kolejno na wszystkie warstwy. Światło przechodzi najpierw przez warstwę nie uczuloną, czułą wyłącznie na światło błękitne (czysty halogenek srebra absorbuje jedynie światło błękitne i UV). Pomimo pochłaniania błękitu przez tą warstwę, jego część mogła by przechodzić do następnych warstw, dlatego między pierwszą warstwą a kolejnymi umieszcza się na wszelki wypadek filtr żółty. Następna warstwa zawiera barwnik absorbujący barwę zieloną, ostatnia warstwa zawiera barwnik absorbujący barwę czerwoną. Ostatecznie można powiedzieć, że wykonujemy trzy zdjęcia: jedno przy pomocy niebieskiej części światła, drugie zielonej i trzecie przy pomocy czerwonej. W tych trzech światłoczułych warstwach znajdują się również inne substancje, nie pokazane na rysunku, które pod wpływem metalicznego srebra mogą być zmienione w barwniki o pożądanej barwie. W fotografii czarno białej tymi cząsteczkami są pochodne hydrochinonu, w fotografii barwnej są to pochodne parafenylenodwuaminy.



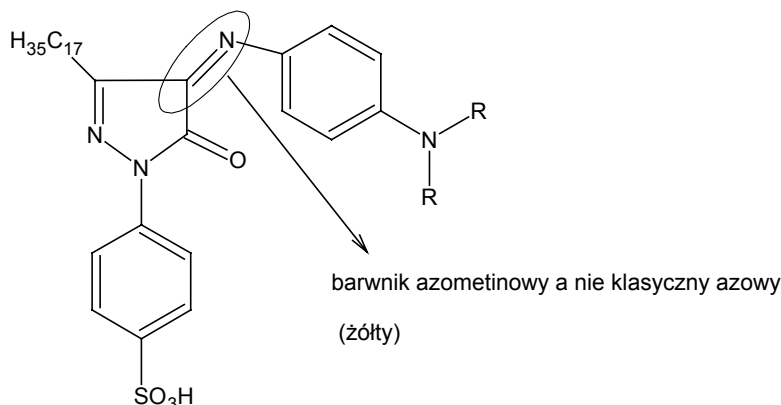
W rzeczywistości wywoływacz używany w błonach fotograficznych ma nieco bardziej skomplikowaną budowę. Oprócz tego w warstwach znajdują się również komponenty, które w reakcji z elektrofilem otrzymanym z parafenylenodwuaminy dają barwnik.

Dalszy podział subtraktywnego tworzenia barw sprowadza się do sposobów tworzenia obrazów. Możemy otrzymywać obraz barwny w wyniku tworzenia barwników lub w wyniku rozkładu barwników.

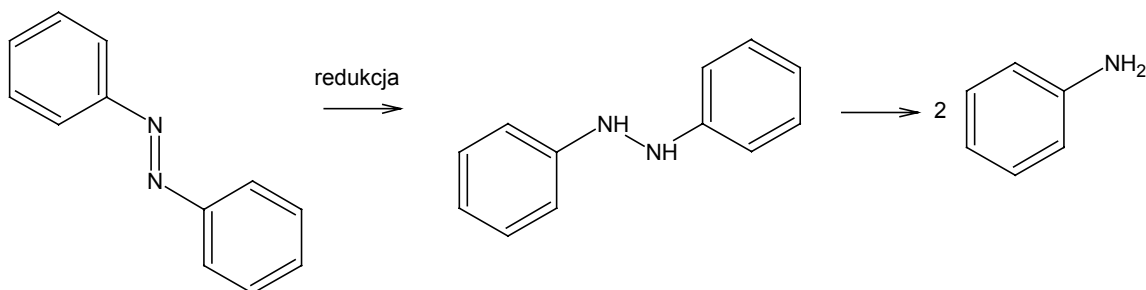
W procesach fotografii barwnej opartych na syntezie barwników barwnik żółty otrzymuje się w warstwie sensybilizowanej światłem błękitnym (w pierwszej warstwie), barwnik czerwony tworzy się w warstwie sensybilizowanej światłem zielonym, a barwnik błękitnozielony tworzy się w warstwie sensybilizowanej światłem czerwonym. Z tych trzech barw uzyskujemy prawie wszystkie pozostałe. W pierwszym etapie fotografii barwnej postępujemy podobnie jak w fotografii czarno białej, redukujemy bromek srebra.



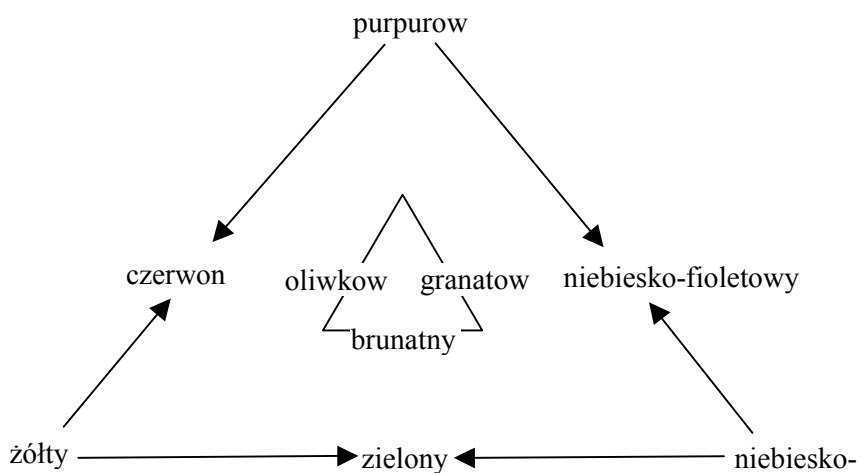
W wyniku reakcji srebra z pochodną parafenylenodwuaminy tworzy się substancja elektrofilowa, która pozostaje w równowadze z (patrz reakcja). Jest to elektrofil, który jest zdolny do reakcji ze związkami bogatymi w elektrony, jest zdolny do reakcji pseudosprzęgania. W warstwach znajdują się odpowiednie komponenty bierne, które w wyniku sprzęgania tworzą barwniki.



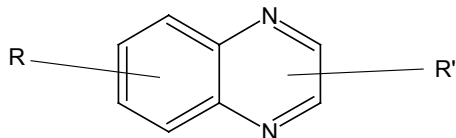
W tej technologii nie tworzą się klasyczne barwniki azowe lecz barwniki azometinowe. Uzyskany obraz jest negatywem o barwach dopełniających do oryginału. Negatyw wykonuje się najczęściej na przezroczystym podłożu. Rzutując światło przez taki negatyw na papier światłoczuły otrzymujemy obraz pozytywny zgodny z rzeczywistością. Ten rodzaj fotografii dostarcza obrazów o niskiej odporności na działanie światła, po pewnym czasie barwy blakną. Znacznie lepsza pod tym względem okazała się technologia Cibachrome. Metoda ta opiera się na metodach redukcji barwników azowych przez metaliczne srebro. Katalizatorem, który uczestniczy w przeniesieniu jonu wodorkowego są między innymi pochodne chinoksaliny. Dochodzimy w ten sposób do procesów przebiegających z rozkładem barwników (barwniki płowieją pod wpływem światła słonecznego). Jednym z procesów, który jest odpowiedzialny za fotochemiczną degradację barwników są procesy redukcji wiązania azowego. Azobenzen redukuje się do hydroksybenzenu a ten dalej redukuje się do odpowiednich amin aromatycznych (w przykładzie do aniliny).



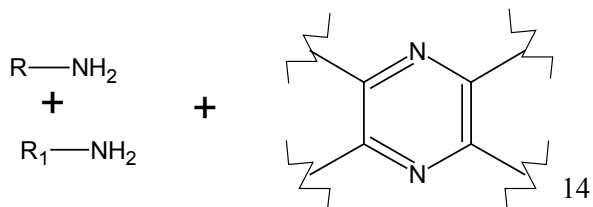
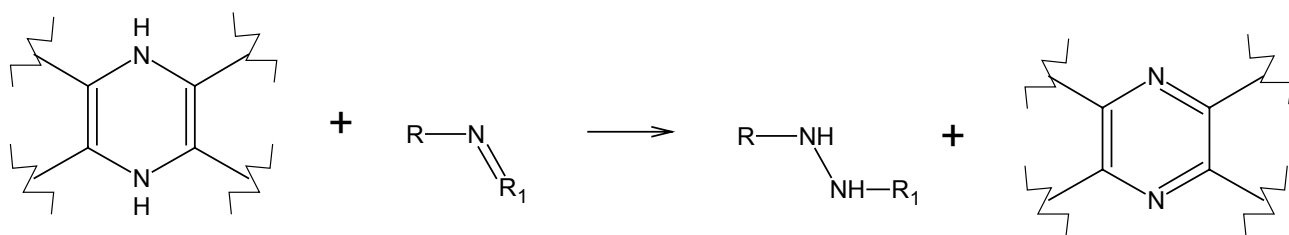
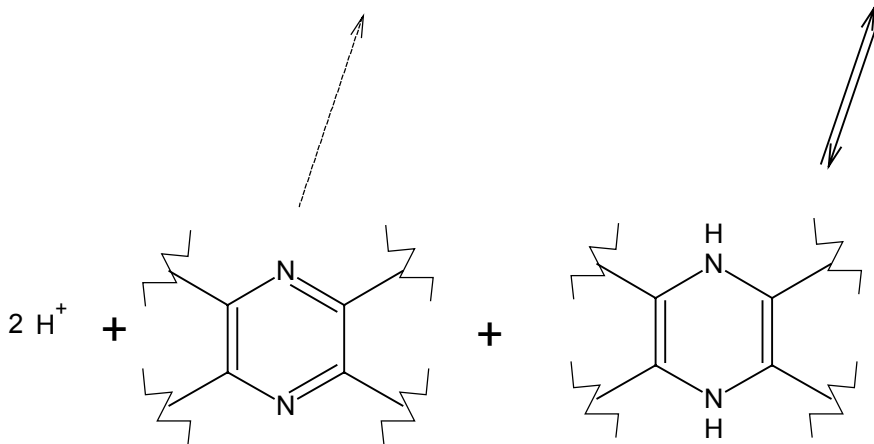
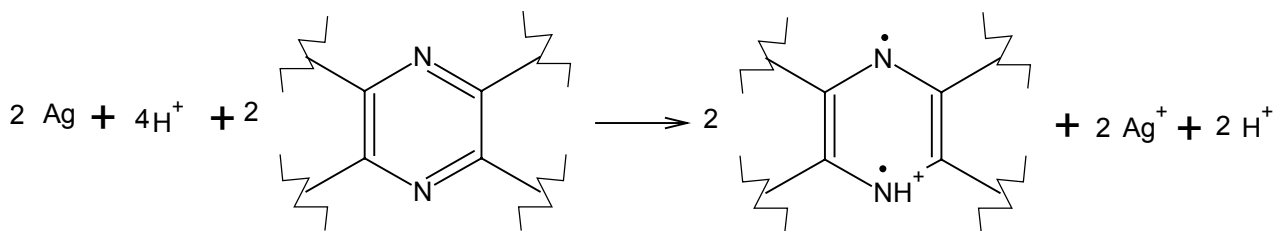
Barwy zasadnicze: czerwona, błękitna i zielona stosujemy w addytywnej metodzie barw. Jest także subtraktywna metoda mieszania barw: żółta, niebieskozielona i purpurowa. Jeżeli zmieszamy te trzy barwniki to otrzymamy barwę czarną.



Pod wpływem światła niebieskiego rozkłada się barwnik żółty (jeżeli z bieli wytniemy żółty to otrzymamy niebieski), mieszanina barwnika niebieskozielonego i purpurowego odtwarza barwnik niebieskofioletowy. Światło zielone rozkłada barwnik purpurowy, mieszanina barwy żółtej i niebieskozielonej daje barwę zieloną. Światło czerwone rozkłada barwnik niebieskozielony, mieszanina barwnika żółtego i purpurowego odtwarza barwę czerwoną. Za każdym razem mieszaniny barwników odtwarzają barwę działającego światła. W tym przypadku otrzymujemy od razu obraz pozytywowy. Czarny powstaje gdy użyjemy wszystkich filtrów. W tej technologii jako katalizator stosuje się pochodne chinoftaliny



Katalizator jest potrzebny, gdyż odbarwianie barwników pod wpływem padającego światła zachodzi bardzo powoli. Katalizator reaguje ze srebrem:

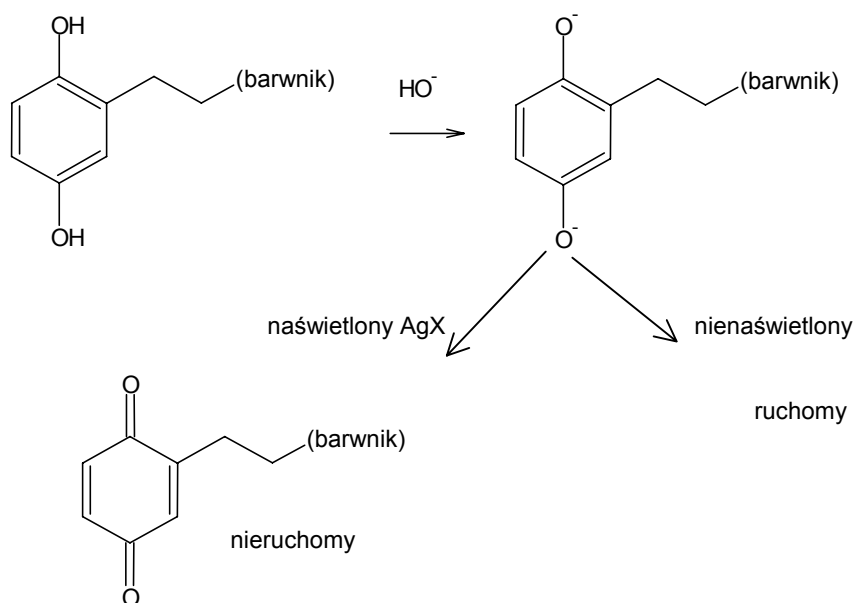


Tworzy się rodnikokation, który ulega reakcji dysproporcjonowania, w wyniku której odtwarza się pochodna chinofталiny i tworzy się pochodna dihydrochinofталiny (dwa wodory). Właściwym katalizatorem jest dihydrochinofталina. Działa ona z barwnikiem azowym, w wyniku czego tworzy się pochodna hydrazyny, która rozpada się do amin aromatycznych.

FOTOGRAFIA NATYCHMIASTOWA TYPU POLAROID.

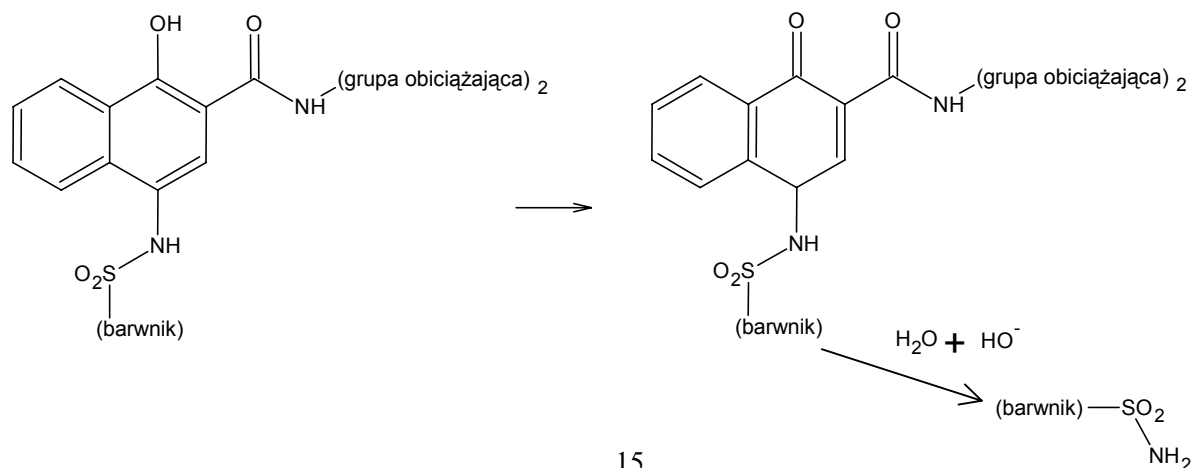
Ta technologia również jest oparta o halogenki srebra. W tym przypadku metaliczne srebro wpływa na rozpuszczalność barwnika. Podstawowe zasady tego typu fotografii są takie same jak zwykłej fotografii barwnej ale proces jest bardzo szybki. Ta technologia została po raz pierwszy wprowadzona w 1963 roku. Jest to proces oparty na dyfuzji barwnika. Barwnikami używanymi w tym procesie są barwniki: żółte, purpurowe i niebieskozielone. Barwniki te mają szczególną budowę: za pośrednictwem grup alkilowych są połączone z cząsteczką hydrochinonu. W procesie tym alkalia przenikają wszystkie warstwy emulsji, przekształcając zawarte w nich barwniki w formę zjonizowaną, zdolną do dyfuzji. Z kolei te cząsteczki dyfundują przez wszystkie warstwy, jeśli warstwa nie zawiera srebra metalicznego barwnik wędruje dalej. Jeśli znajduje się tam naświetlony halogenek to barwnik ulega utlenieniu do formy hydrochinonowej i traci możliwość dyfuzji. Barwę otrzymujemy dzięki barwnikom w formie zdolnej do dyfuzji. Sumarycznie:

- barwniki ulegają zjonizowaniu pod wpływem alkaliów
- wędrują przez warstwy emulsji
- gdy napotkają metaliczne srebro tracą możliwość ruchu (utlenienie do formy chinonowej)
- ruchome są odkładane na papierze dając obraz



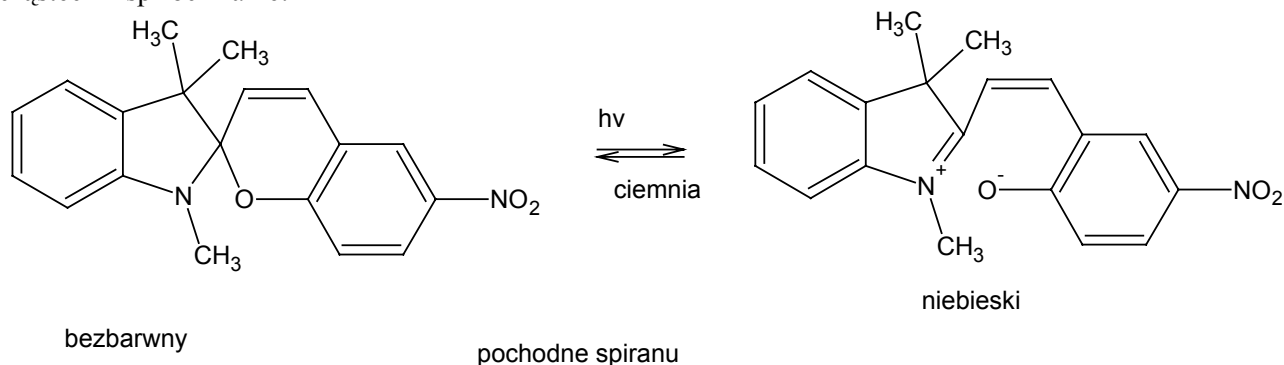
FOTOGRAFIA NATYCHMIASTOWA TYPU KODAK.

Ten proces polega na uwalnianiu barwnika. W tym przypadku barwnik jest chemicznie związany z wywoływaczem, który może zostać utleniony do łatwo ulegającej hydrolizie formy barwnika. Rozpuszczalny w wodzie barwnik dyfunduje do warstwy papieru gdzie tworzy się obraz.



FOTOCHROMIZM

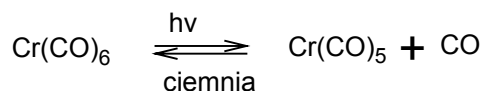
Substancja fotochromowa zmienia barwę pod wpływem światła przy czym reakcja ta jest odwracalna, w ciemności układ powraca do pierwotnej formy. Substancje fotochromowe są stosowane do produkcji szkieł ciemniejących pod wpływem światła (okna, okulary). Najczęściej używanymi układami fotochromowymi są cząsteczki spirochiralne:



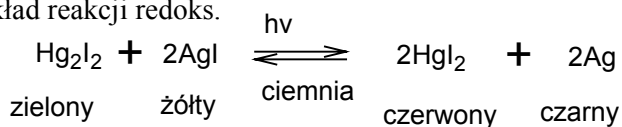
Zjawisko fotochromowe wykazują różne substancje (organiczne i nieorganiczne). Organiczne to zasady Shiffa, pochodne stilbenu, spirany, i niektóre barwniki organiczne. Nieorganiczne to tlenki niektórych metali, siarczki niektórych metali, związki rtęci, miedzi, chromu, wolframu. Mankamentem większości procesów fotochromowych jest mała szybkość powrotu do stanu pierwotnego. Klasyfikacji procesów fotochromowych dokonujemy na podstawie mechanizmu reakcji:

- rozszczepienie heterolityczne
- rozszczepienie homolityczne
- izomeryzacja cis-trans
- tautomeria
- reakcja redoks

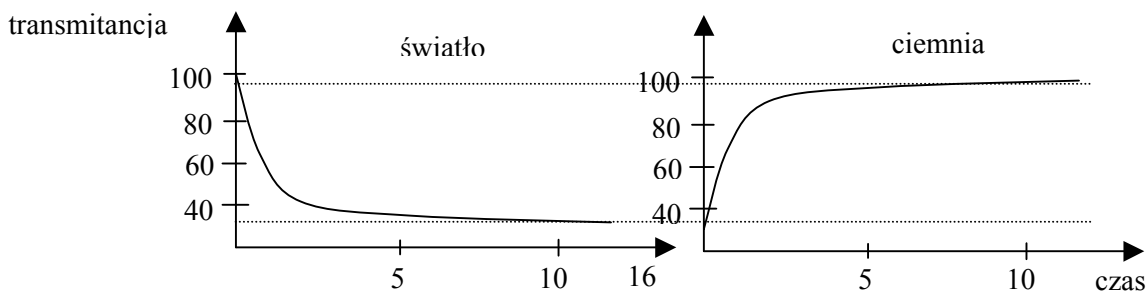
Przykładem fotodysocjacji jest reakcja sześciokarbonylku chromu, który pod wpływem światła przekształca się w pięciokarbonyłek chromu, który jest żółty. Układ taki najczęściej zawieszony jest w polimerowej matrycy. Jeżeli ten układ przeniesiemy do ciemności to pozostający wciąż w matrycy tlenek węgla ponownie utworzy sześciokarbonyłek chromu. W tym przypadku proces powrotu do stanu wyjściowego wynosi 4 godziny



Przykład reakcji redoks.



Największy postęp jeżeli chodzi o materiały fotochromowe uzyskano w przypadku szkieł fotochromowych. Pierwsze informacje o szkiełach fotochromowych pochodzą z 1964 roku. Dane literaturowe są bardzo skromne, gdyż zjawiskiem tym zajmują się głównie laboratoria wojskowe (ochrona przed błyskami atomowymi i silnymi laserami, obecne cywilne zastosowania to okulary, szyby, zabawki, tkaniny dekoracyjne). Dane z 1964 roku dotyczą właściwości szkła borokrzemowego, zawierającego halogenki srebra. Halogenki srebra rozkładają się pod wpływem światła (jak w fotografii), dając zaczerwienie szkła. Jeżeli usuniemy źródło światła układ po 10 minutach regeneruje się.



Teoretyczne granice wzbudzenia poszczególnych halogenków:

- chlorek srebra jest czuły na promieniowanie 390[nm]
- mieszanina bromku i chlorku 500[nm]
- mieszanina chlorku i jodku srebra 580[nm]

Głównym mankamentem stosowanych w praktyce substancji fotochromowych jest szybko występujące zmęczenie (zanika odwracalność), substancje ulegają rozkładowi. Większość opisanych w literaturze substancji fotochromowych ma skończoną liczbę odtworzeń.

BARWNIKI LASEROWE.

W przypadku oddziaływania cząsteczek ze światłem istotne są dwa rodzaje przejść

- promieniste:
 - fosforescencja
 - fluorescencja
- bezpromieniste:
 - konwersja wewnętrzna
 - przejścia interkombinacyjne

LASER

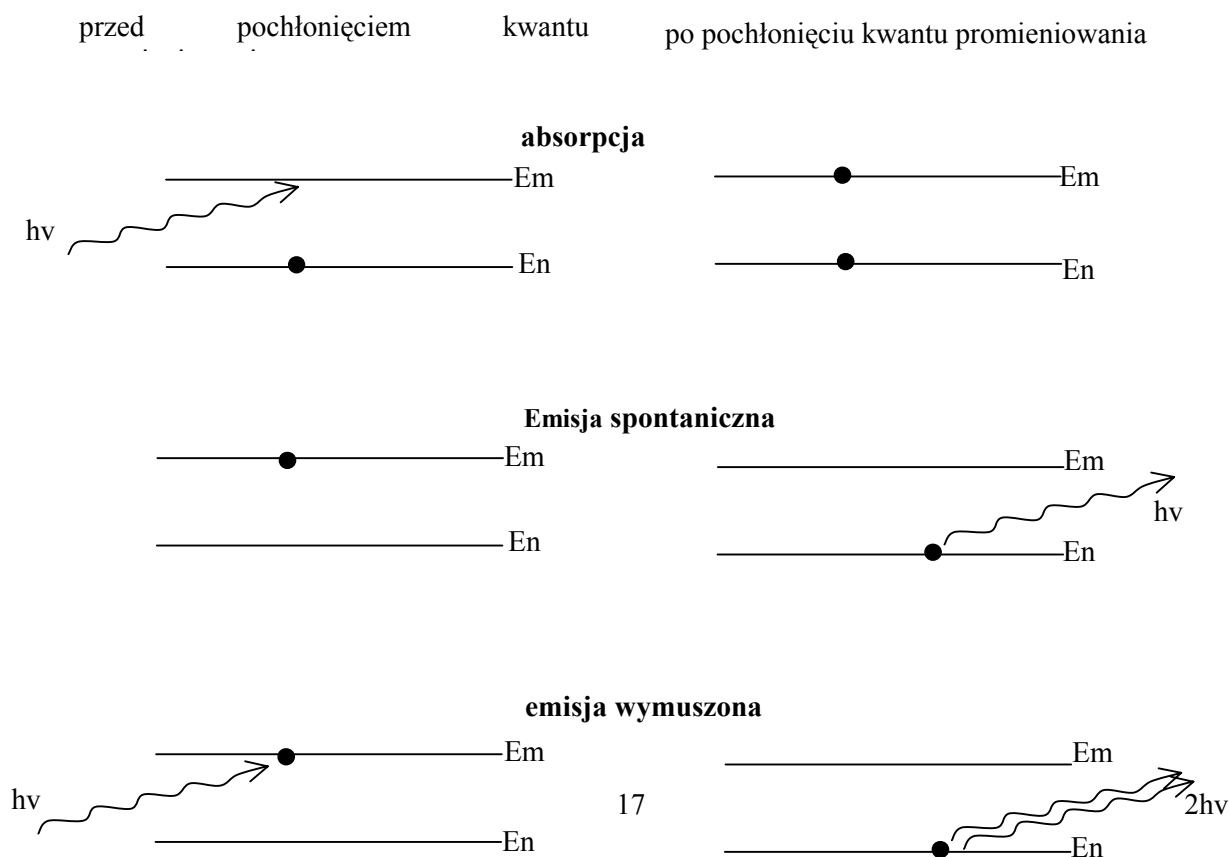
(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

Wynaleziony w 1960 roku. Absorpcja wymuszona polega na pochłonięciu kwantu energii przez atom lub cząsteczkę, w wyniku czego następuje wzbudzenie (przejście ze stanu o energii niższej do wyższej).

Emisja spontaniczna polega na wypromieniowaniu kwantu energii i przejścia ze stanu o energii wyższej do stanu o energii niższej. Emisja spontaniczna, która zachodzi w widzialnym zakresie widmowym nosi nazwę luminescencji jeżeli przejście to zachodzi między stanami o takiej samej multipletowości spinowej. Jeżeli stan początkowy i końcowy różnią się multipletowością to mówimy o fosforescencji. Oprócz emisji spontanicznej istnieje emisja wymuszona, jest ona wywoływana przez promieniowanie zewnętrzne (podobnie jak absorpcja wymuszona).

W emisji wymuszonej foton promieniowania padającego oddziałuje z cząsteczką znajdującą się w stanie o energii wyższej i indukuje emisję dodatkowego fotonu (w sumie mamy emisję dwóch fotonów). Tylko te układy wykazują emisję wymuszoną, które ulegają emisji spontanicznej.

Warunkiem rozpoczęcia akcji laserowej jest uzyskanie inwersji obsadzeń (konieczne jest aby liczba cząsteczek znajdujących się w stanie wzbudzonym była wyższa niż liczba cząsteczek w stanie podstawowym).



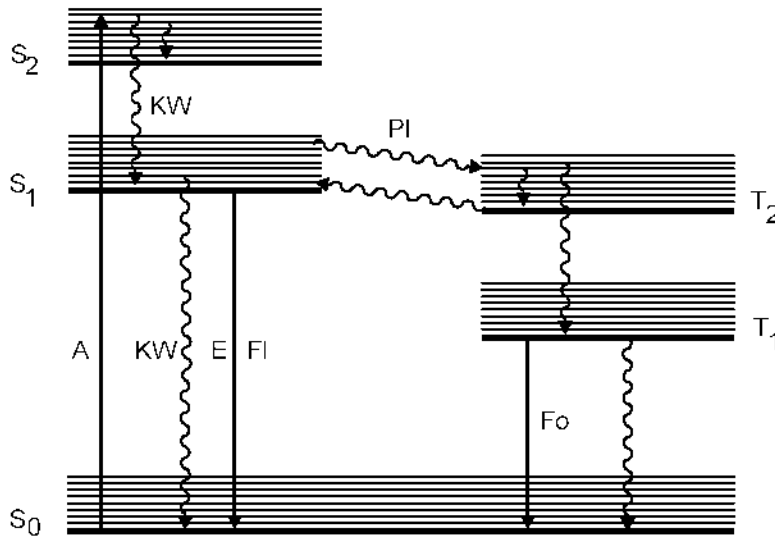


Diagram Jabłońskiego

Wykład 4>>

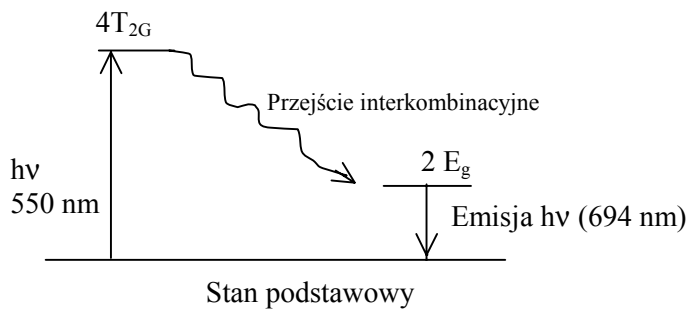
Diagram Jabłońskiego – opisuje przejścia promieniste i bezpromieniste w cząsteczce. Czas życia cząsteczki w stanie s_1 jest najdłuższy. Przejście od s_0 do s_1 do absorpcja promieniowania. Przejście od s_1 do s_0 to fluorescencja (przejście między stanami o tej samej multipletowości). Fosforescencja to przejście np. między stanem trypletowym a singletowym.

Przejścia bezpromieniste:

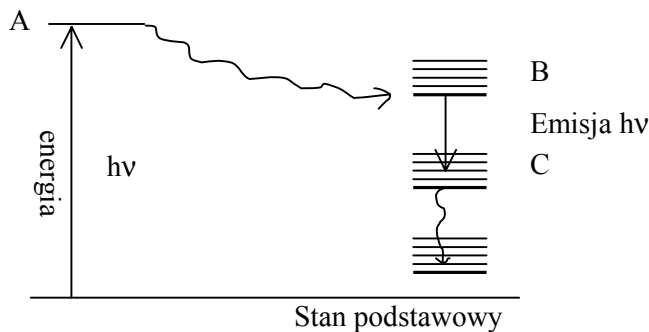
- konwersja wewnętrzna – przejście bezpromieniste między izoenergetycznymi stanami o tej samej multipletowości.
- przejścia interkombinacyjne – przejścia między stanami o różnej multipletowości.

Emisja wymuszona stanowi podstawę działania laserów. Warunkiem rozpoczęcia akcji laserowej jest uzyskanie inwersji obsadzeń (więcej cząsteczek musi znaleźć się w stanie wzburzonym niż w stanie podstawowym). Konieczne jest przejście bezpromieniste, albo przeniesienie energii do stanu, którego nie osiąga się w bezpośrednim wzbudzeniu.

Lasery trójpoziomowe: (np. laser rubinowy). Te lasery są mało sprawne.



Lasery czteropoziomowe (np. neodymowy – ośrodkiem czynnym jest ciało stałe – kryształ granatu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem); (lasery barwnikowe)



Emisja zachodzi podczas przejścia ze stanu B do C. Inwersja obsadzeń uzyskiwana jest dzięki temu, że stan C ulega konwersji wewnętrznej do stanu podstawowego. Zachodzi **depopulacja stanu C** (zmniejszenie obsadzeń na drodze konwersji wewnętrznej do stanu podstawowego). Laser taki pracuje w sposób ciągły

KLASYFIKACJA LASERÓW:

W zależności od rodzaju ośrodka czynnego:

- **gazowe** – laser CO₂ (10,4 μm), bliska IR
laser CO (5-6,5 μm), bliska IR
laser kryptonowy (503,7-752 μm), zakres widzialny
lasery chemiczne (produktem reakcji jest np. HF, HBr, CO₂), bliska IR
laser N₂O (10,6 μm)
- **ciekłe** – lasery barwnikowe, które emitują najczęściej w zakresie widzialnym
- **na ciele stałym** – laser rubinowy, neodymowy, lasery na pierwiastkach należących do rodziny lantanowców (neodym, erb, holm, tul). Gdy szkło optyczne domieszkuje się tymi jonami, wtedy wykazuje ono silną absorpcję i fluorescencję. Poziomy energetyczne jonów pierwiastków ziem rzadkich tworzą czteropoziomowy układ kwantowy (są to lasery czteropoziomowe).

Podział w zależności od rodzaju światła:

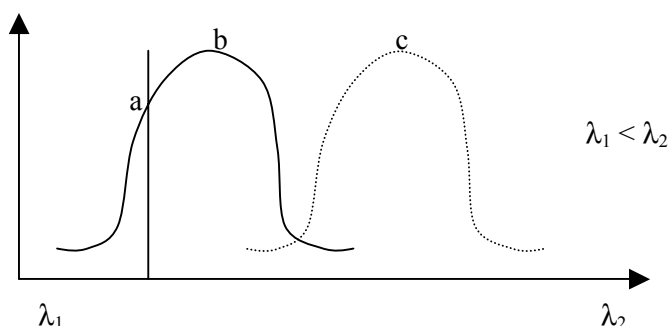
- lasery działające w sposób ciągły
- lasery impulsowe – światło jest emitowane albo w postaci pojedynczego impulsu albo w postaci serii impulsów.

Światło laserowe jest **równoległe, monochromatyczne i spójne**. Monochromatyczność jest duża.

Lasery barwnikowe wykazują bardzo szerokie pasmo emisji. Za pomocą siatki dyfrakcyjnej wybiera się odpowiednią długość monochromatycznego światła. Niektóre lasery mogą emitować w dwóch zakresach (np. laser argonowy). Spójność promieniowania wynika z emisji wymuszonej. Czas emisji jest zsynchronizowany.

Lasery barwnikowe (barwniki laserowe). Po raz pierwszy zauważono emisję w 1966 r.

Barwniki muszą być wzbudzone za pośrednictwem innego lasera. Ich popularność wynika z szerokiego zakresu emitowanego promieniowania, które można zmonochromatyzować za pomocą siatki dyfrakcyjnej do potrzebnej w danym momencie długości fali.

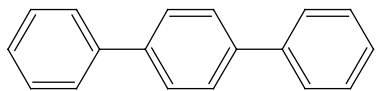


Barwnik musi absorbować światło, które jest emitowane przez inny laser. Kiedy barwnik przejdzie do stanu wzburzonego, emituje promieniowanie fluorescencyjne. Barwnik musi mieć wysoką wydajność kwantową fluorescencji (najlepiej gdy jest bliska jedności). Barwniki muszą wykazywać wysoką czystość. Zanieczyszczenia wygaszałyby stany wzbudzone. Powoduje to że barwniki te są bardzo drogie. Stosuje się barwniki, które odkryto bardzo dawno temu (np. barwniki metinowe)

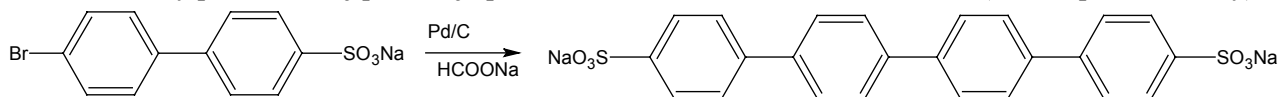
Patrz Diagram Jabłońskiego

Cząsteczka barwnika przechodzi od stanu s_0 do s_1 w wyniku absorpcji promieniowania (możliwe są wyższe stany wzbudzone). Czas życia stanu $s_1 = 10^{-9}$ s. Dla stanów $s_2, s_3 = 10^{-10} - 10^{-11}$. Ze stanu s_1 cząsteczka przechodzi spontanicznie, lub w wyniku procesu wymuszonego do stanu podstawowego. Jeśli jest to proces wymuszony, wtedy mamy akcję laserową. Możliwe są przejścia do stanu trypletowego, jednak nie są one korzystne. Żeby ograniczyć liczbę tych przejść do roztworu barwnika dodaje się tlen (jest wygaszaczem stanu trypletowego, podobne działanie mają nienasycone węglowodory). Dobrym rozpuszczalnikiem barwników jest woda, która może jednak powodować agregację barwników. Aby ograniczyć agregację, dodaje się surfaktanty (środki powierzchniowo czynne). Stosuje się również usztywnianie struktury cząsteczki barwnika.

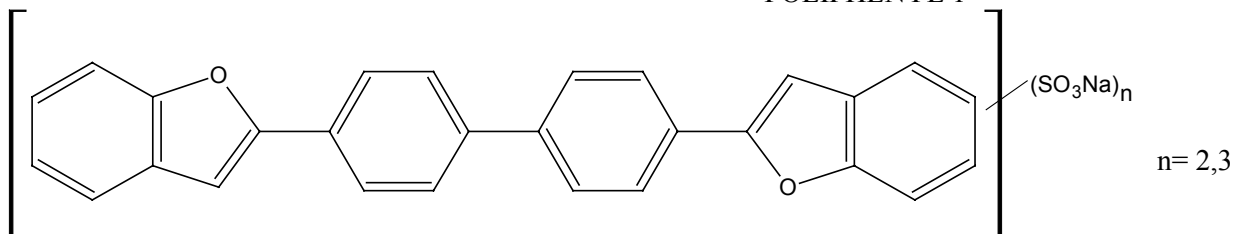
Barwnik laserowy absorbuje w zakresie od 300 – 1800 nm. Dobrymi laserami okazały się związki sprzężone linearnie. Np. tryfenyl (absorbuje od 322 – 352 nm)



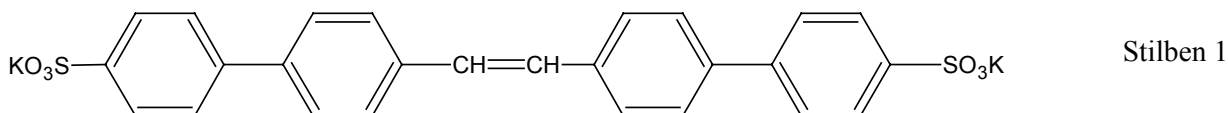
Wzrost zawady przestrzennej powoduje przesunięcie λ_{\max} w kierunku fal krótkich (efekt hipsochromowy)



POLIPHENYL 1

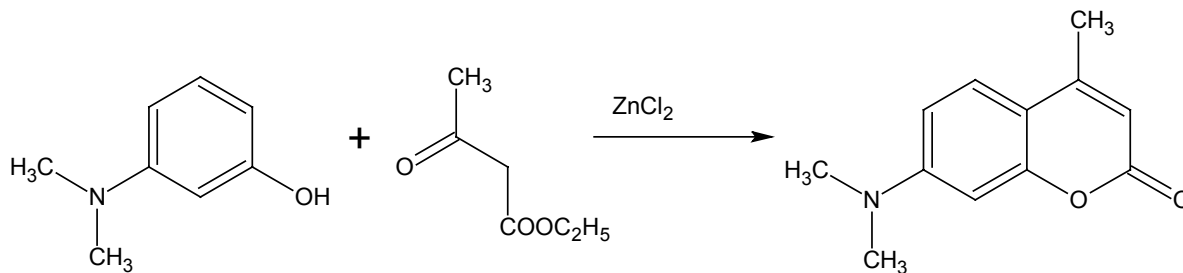
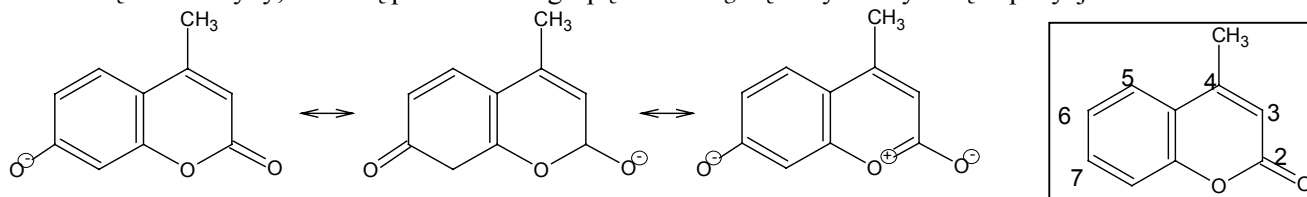


Pochodne stilbenowe – związki które działają w zakresie ultrafioletu i początku zakresu widzialnego.

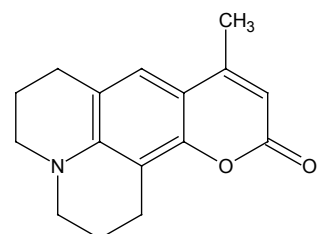


Pochodne kumaryny: (emisja kumaryn od 400-600 nm)

Ważne są te kumaryny, które są podstawione grupą aminową, bądź hydroksylową w pozycji 7

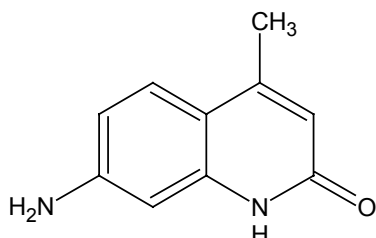


W miejsce grupy CH_3 wprowadza się grupy CF_3 w celu polepszenia odporności na światło.



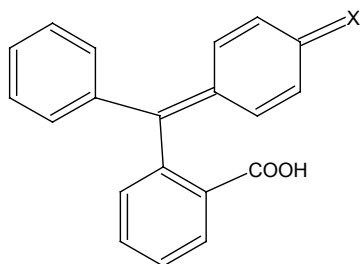
Coumarin 102 (Cząsteczka sztywne, wydajność kwantowa fluorescencji duża)

Aby przesunąć emisję w kierunku batochromowym (fal dłuższych), wprowadza się reszty heterocykliczne

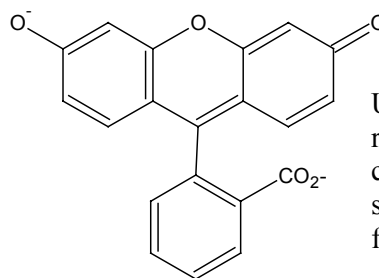


Pochodne karbostyrylowe

Barwniki trójarylometanowe

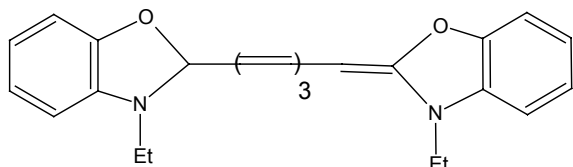


Barwniki ksantenowe (fluoresceina)



Uniemożliwiona jest rotacja cząsteczki przez co cząsteczka pozbywa się energii na drodze fluorescencji

Barwniki metinowe:



Aby przesunąć λ_{\max} zwiększa się liczbę sprzężonych wiązań podwójnych.

Barwniki fluorescencyjne są nietrwałe gdyż długo przebywają w stanie wzbudzonym.

Reprografia – technika służąca do sporządzania kopii wiernych z oryginałem.

Metody reprografii:

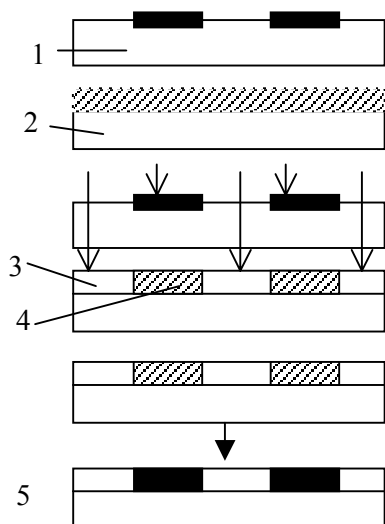
- mechaniczne
- metoda diazotypii
- termografia (druk ciśnieniowy)
- elektrofotografia (druk laserowy, ksero kopiowanie)

Metody mechaniczne opierają się na wywieraniu mechanicznego nacisku na kalkę albo papier kopiujący. Nowoczesne kalki zbudowane są z wosków w których umieszczono substancje barwne – czarne pigmenty, albo sadzę. Niektóre kalki produkowane są w oparciu o polimery, które rozpuszczone są w rozpuszczalnikach organicznych, polimery te są nasycone masą barwiącą.

Papiery bezkalkowe:

- jednowarstwowe – mają po stronie spodniej barwną powłokę woskową (ewentualnie z dodatkową powłoką maskującą – ta powłoka ma na celu zamaskowanie barwnej masy kopiującej i uniknięcie zabrudzeń). Masa kopiująca podczas nacisku przechodzi na każdy rodzaj papieru
- dwuwarstwowe – do uzyskania kopii konieczne jest współdziałanie dwóch powłok. Jedna z powłok znajduje się na stronie spodniej (powłoka dawcy), druga znajduje się na stronie wierzchniej (powłoka biorcy). Do formowania zestawów przebitkowych potrzebny jest papier na oryginał (powłoka dawcy), papiery pośrednie (powłoki dawcy i biorcy) i papier na ostatni arkusz (powłoka biorcy)
- wielowarstwowe - kombinacja wyżej wymienionych typów.

Diazotypia – wykorzystuje się papiery światłoczułe diazotypowe (wykonywanie rysunków na kalkach technicznych, przezroczystych)



1. Oryginał
2. Papier diazotypowy - podstawa z naniesioną cienką warstwą związku diazoniowego.

Papier składa się z oryginałem i naświetla. W miejscu gdzie jest rysunek pozostaje nie rozłożona sól diazoniowa(3). W miejscach gdzie sól pozostaje nie rozłożona powstaje obraz utajony (4).

Na papier działa się roztworami, które są zdolne do tworzenia barwnika ze związkiem diazoniowym. Roztwór ma najczęściej $\text{pH} > 7$. Stosując różne komponenty sprzęgające otrzymuje się różną barwę rysunku.

Do naświetlania używa się światła UV lub widzialnego.

Stosowane sole diazoniowe muszą łatwo ulegać reakcji sprzęgania, muszą dawać intensywną barwę, a produkty rozkładu soli nie mogą tworzyć pod wpływem światła polimerycznych barwnych związków.

Termografia (druk termiczny) – źródłem energii jest ciepło. Używa się papieru termoczułego. Papier taki składa się z dwóch warstw. Na podstawowej warstwie papieru znajduje się warstwa termoczuła, która zawiera prekursor barwnika i tzw. wywoływacz (związek o charakterze kwasowym). Pod wpływem ciepła dochodzi do kontaktu prekursora barwnika z wywoływaczem. W miejscach nagranych tworzy się barwny obraz. Najczęściej pożądanym kolorem jest kolor czarny. Używa się barwników ksantenowych.

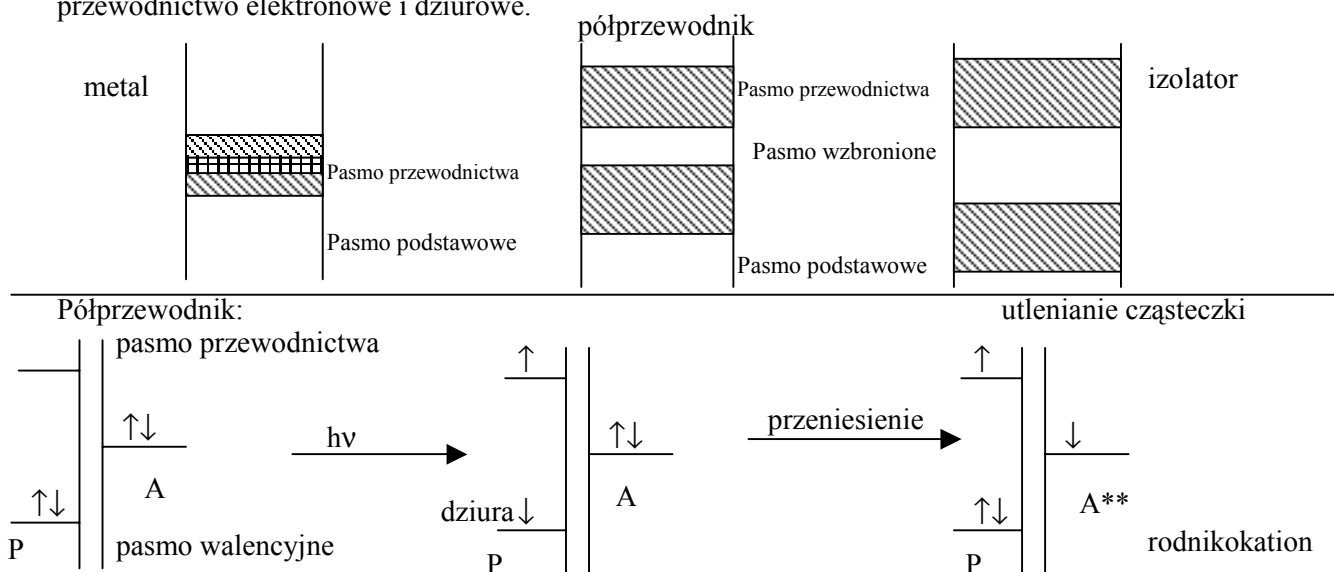
W druku ciśnieniowym używa się takich samych barwników jednak inna jest budowa papieru. Są dwie warstwy. Na spodzie górnej warstwy papieru znajdują się mikrokapsułki zawierające roztwór prekursora barwnika. Dolna warstwa pokryta jest wywoływaczem. Stosując nacisk mechaniczny dochodzi do pęknięcia mikrokapsułek i powstaje barwa. (czarna lub niebieska)

ELEKTROFOTOGRAFIA

Elektronowa teoria metali – elektrony walencyjne w metalu posiadają zdolność do swobodnego poruszania się we wszystkich kierunkach. Wewnątrz metalu panuje we wszystkich punktach jednakowy potencjał, któremu przypisano wartość zerową. Skokowa zmiana potencjału następuje na powierzchni metalu. Elektron opuszczający metal musi pokonać różnicę energii rzędu 10 eV. W tej teorii nie zakłada się oddziaływań między elektronami, czy w sieci krystalicznej

Teoria pasmowa ciała stałego (zakłada oddziaływania między elektronami i w sieci krystalicznej) – w stanie początkowym N atomów, które ma wejść w układ sieci przestrzennej jest rozmieszczona w tak dużych odległościach od siebie, że atomy te nie oddziałują na siebie. W miarę zbliżania się atomów do siebie pojawiają się wzajemne oddziaływania i układ taki musi być rozpatrywany jako kwantowo-mechaniczny. Wzajemne oddziaływanie powoduje, iż poszczególne poziomy energetyczne rozszczepiają się na wiele położonych blisko siebie poziomów energetycznych tworząc jakby jedno pasmo energetyczne. Rozszczepieniu najłatwiej ulegają poziomy znajdujące się daleko od jądra (np. 3s, 3p). Najslabiej rozszczepiają się poziomy znajdujące się blisko jądra. W metalach powstaje jedno pasmo, tylko częściowo wypełnione elektronami.

W przypadku izolatorów pasma energetyczne nie zachodzą na siebie i oddzielone są od siebie tzw. pasmem wzbronionym. Pasma, które znajduje się poniżej pasma wzbronionego nosi nazwę pasma podstawowego (walencyjnego). To pasmo ma wszystkie stany wypełnione elektronami. Jest całkowicie zajęte. Pasma energetyczne, które znajduje się powyżej pasma wzbronionego nazywa się pasmem przewodnictwa. Jest ono puste. Aby doszło do ruchu elektronów konieczne jest przyłożenie dość wysokiego napięcia, aby elektron przeszedł z pasma wzbronionego do pasma przewodnictwa. W izolatorach potrzebna jest energia 5-10 eV. Wraz z pojawieniem się elektronów paśmie przewodnictwa pojawia się tzw. dziura, która może się przemieszczać. Można ją traktować jako przemieszczanie się dodatniego ładunku. Stąd wyróżnia się przewodnictwo elektronowe i dziurowe.

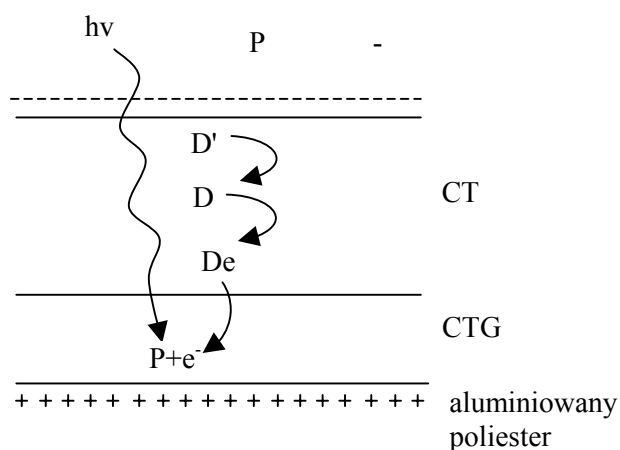
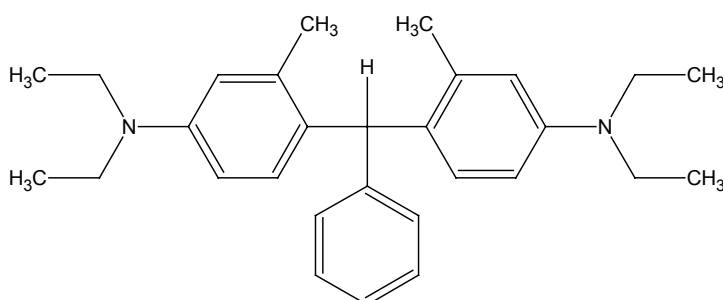
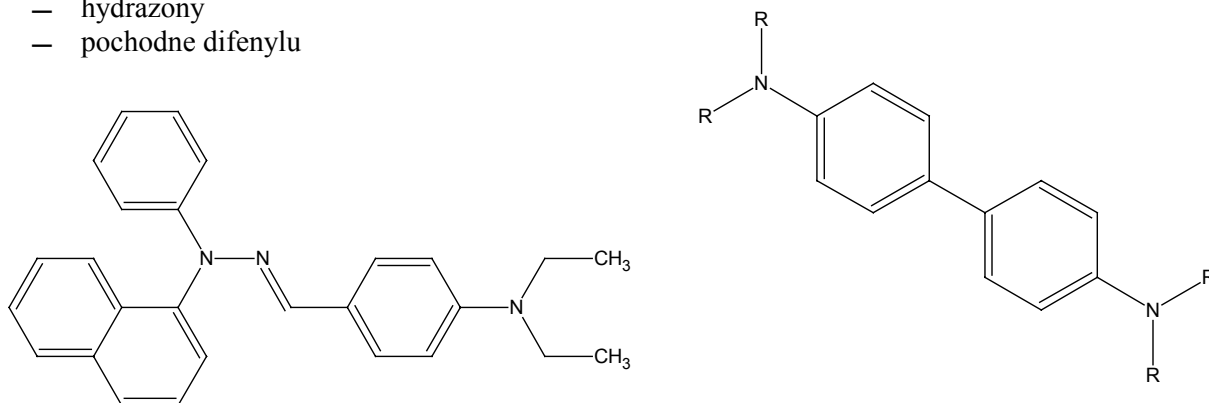


Obie warstwy znajdują się na dodatnio naładowanym aluminium. Pigmenty używane w CGL:

- ftalocyjanina
- pochodne perylenu
- dibromo antantrony
- pochodne kwasu kwadratowego

Inne wymagania stawia się barwnikom używanym w ksero a inne w drukarkach laserowych. W ksero muszą absorbować promieniowanie widzialne, w laserówkach muszą absorbować promieniowanie IR (780-830 [nm]). Warstwa CTL zawiera następujące barwniki transportujące ładunek:

- trójarylometany
- hydrazony
- pochodne difenyli



Promieniowanie przechodzi przez przezroczystą warstwę CTL i pada na CGL. W wyniku tego w CGL pigment absorbuje promieniowanie i oddaje elektron. Elektron jest zobojętniony przez dodatnio aluminium, powstaje więc dodatnio naładowana cząsteczka pigmentu (czyli dziura). Ta cząsteczka wędruje do CTL.

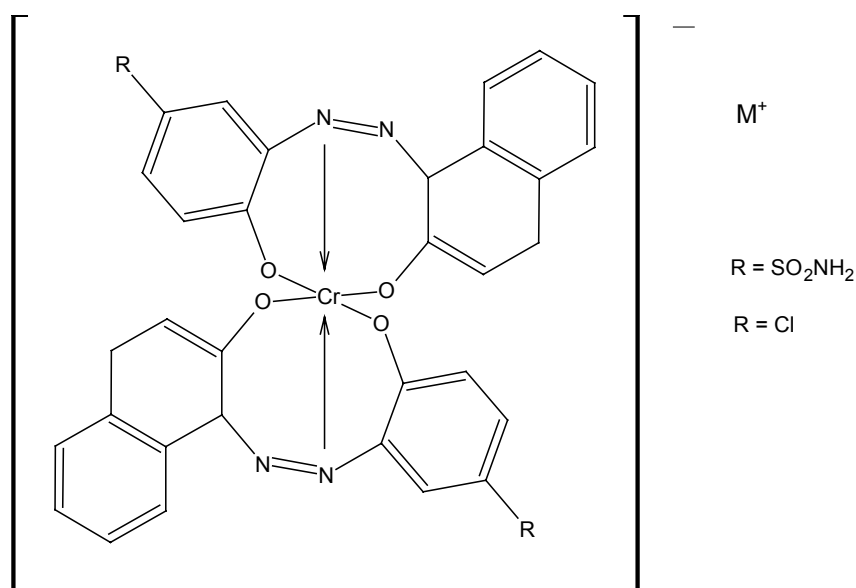
CTL oddaje elektron i zobojętnia cząsteczkę pigmentu, w wyniku tego w CTL tworzy się dziura, która wędruje do ujemnej powierzchni. Powierzchnia zobojętnia dziurę. Obraz na papierze jest tworzony przez toner. W skład tonera wchodzi:

- termoplastyczna żywica
- pigment
- czynnik kontrolujący ładunek

Do produkcji czarnych tonerów używa się sadzy. Do kolorów stosujemy pigmenty:

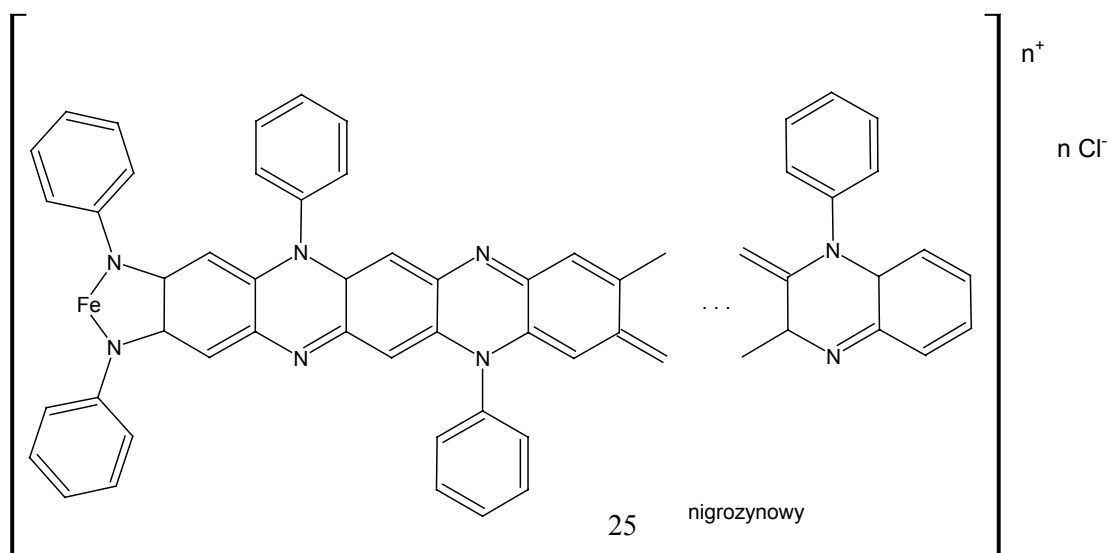
- żółty (pochodne benzydiny: i mamy raka)
- purpurowy (hinakryzon)
- niebieskozielony (ftalocyjanina)

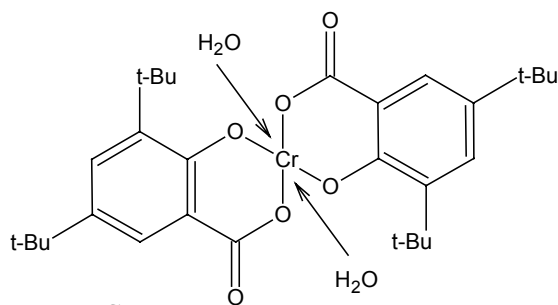
Czynnik kontrolujący ładunek zapewnia ujemne naładowanie cząsteczki barwnika (działanie nie do końca wyjaśnione). W przypadku obrazu czarnego czynnikami tymi są barwniki metaloorganiczne (chrom) naładowane ujemnie (barwniki metalokompleksowe otrzymujemy działając solami chromu na pochodne organiczne zawierające w położeniu o- dwie grupy np. hydroksylowe).



Sole chromu są niezdrowe, dlatego staramy się je zastępować (patent japończyków: barwniki z żelazem zamiast chromu). Gdy robimy obraz kolorowy to stosujemy grupę pochodnych zdolnych do zachowania ładunku ujemnego: pochodne kwasu salicylowego podstawione grupami t-Bu. Pochodne te po związaniu z chromem są bezbarwne i zdolne do zatrzymania ładunku ujemnego (ksero kolor lub laserówki kolorowe). Czasem trzeba zachować ładunek dodatni:

- barwniki nigrozynowe (pochodne żelazowe), (kopiowanie czarno białe)
- pochodne Py podstawione dużymi resztami alkilowymi (kopiowanie kolorowe)





DYSKIETKI I CD

Dyskietki fotooptyczne mają większą pojemność niż nośniki magnetyczne i dłuższy czas przydatności do spożycia. Mechanizm zapisu i odczytu: podczas zapisu światło (IR lub widzialne) o dużej intensywności topi materiał światłoczuły (robią się otworki), odczyt odbywa się przy pomocy światła o słabszym natężeniu, odbitego lub przepuszczonego w zależności od rodzaju materiału znajdującego się pod warstwą fotoczułą. W przypadku odbicia jest to aluminium, przy przepuszczaniu jest to szkło. Przy odbiciu nie czytamy wprost z natężenia światła odbitego, ale porównujemy je z natężeniem światła odbitego od powierzchni niezapisanej. Dawniej stosowano niskotopliwe metale np. tellur. Obecnie stosuje się polimery, w których umieszczamy barwniki. Stosowane są barwniki absorbujące IR. Dysk optyczny może mieć strukturę jedno, dwu lub trójwarstwową:

- I. najczęściej na podstawę nanoszona jest warstwa metalu (napylenie próżniowe) o grubości 30[nm]
- II. czasem na metal nakłada się jeszcze barwnik organiczny < 100[nm] (to zwiększa czułość dyskietki)
- III. czasem jeszcze oddzielamy warstwę absorbującą od metalicznej izolatorem (zwiększenie wydajności wykorzystania lasera oraz zwiększenie czułość dysku)

Najważniejszą warstwą jest warstwa zapisująca, musi ona:

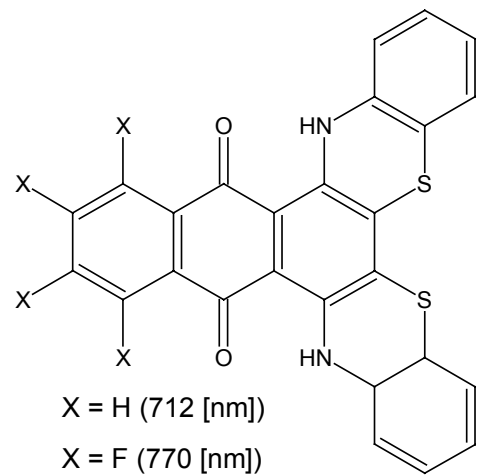
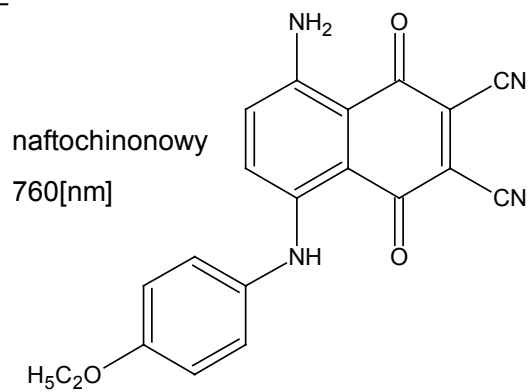
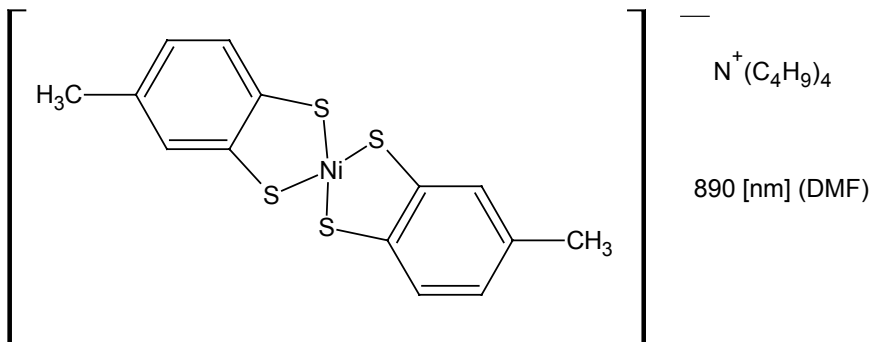
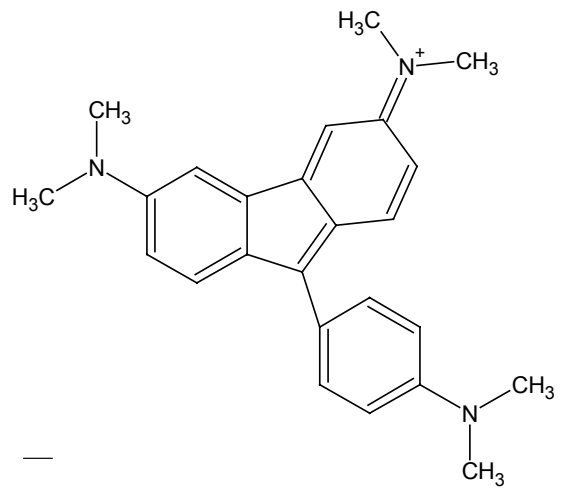
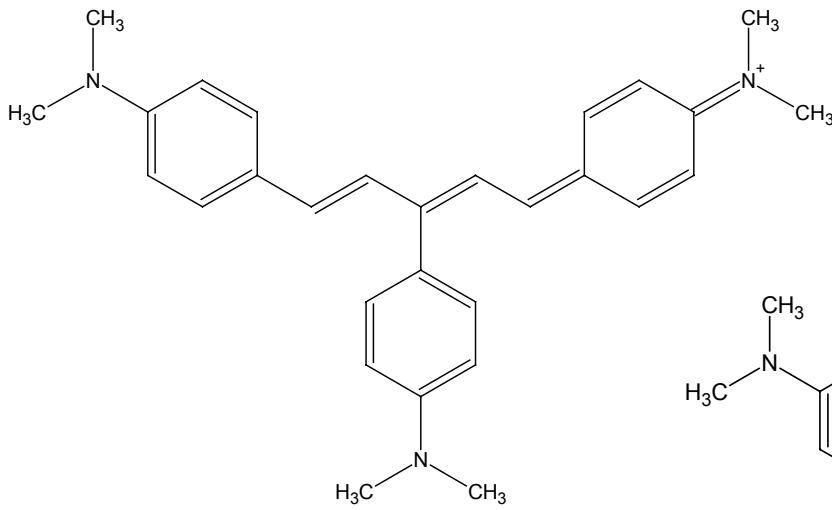
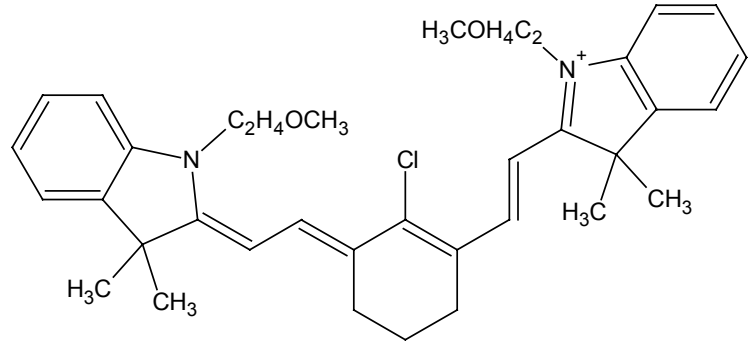
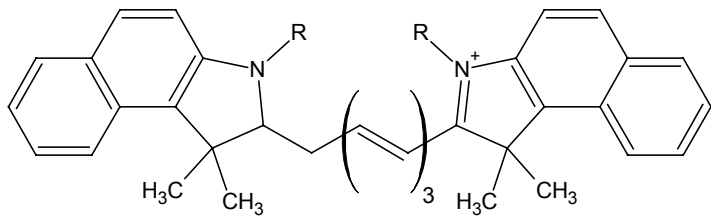
- być czuła na światło lasera
- mieć odpowiednią rozdzielczość
- mieć odpowiednio długi czas przydatność do spożycia

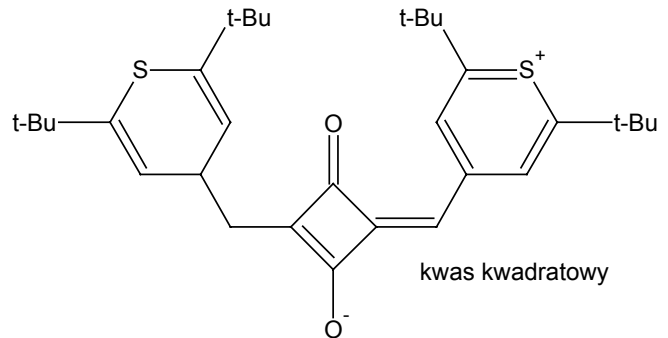
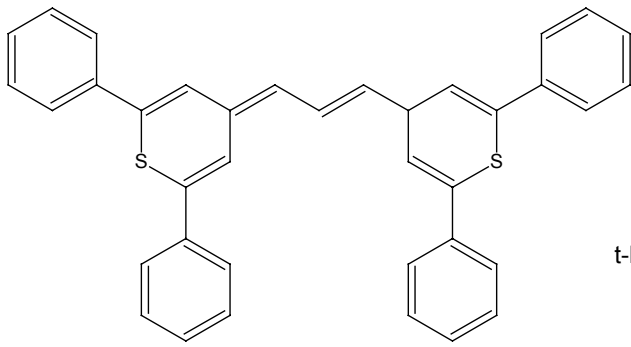
Do zapisu termicznego telluru używano dawniej, łatwo utlenia, a poza tym barwniki są tańsze. Pierwszy raz zastosował barwnik jako materiał topiący Carlson w 1969. Dokonał zapisu przy pomocy lasera w warstwie barwnika triarylometanowego, który umieścił w nitrocelulozie (następowało jednak odbarwienie). Potem zastosowano mieszaninę barwników: 1,4-diaminoantrahinon + metinowe. Kolejnym rozwiązaniem było naniesienie barwnika na powierzchnię aluminium, które z kolei umieszczano na szkłe. Pierwszym barwnikiem użytym w tej technologii była fluoresceina, jednak to rozwiązanie miało mankament: barwnik krystalizował na powierzchni dyskietki, co powodowało przekłamanie podczas odczytu. W ostatnim czasie ten problem omija się rozpuszczając barwnik w polimerowej matrycy (DIP - dye in polymer, stosujemy polioctan winylu, nitrocelulozę), którą umieszcza się na warstwie aluminium. Wymagania stawiane barwnikom:

- trwałość 35-70[°C] przy wilgotności 90-95[%]
- odporność na naświetlanie powyżej 50 000 [lx]
- zdolność do wytwarzania ciepła pod wpływem promieniowania (konwersja wewnętrzna: po wzbudzeniu laserem oddają ciepło i się topią, są stosowane właśnie dlatego, a nie ze względu na kolor)

Stosujemy następujące grupy barwników:

- metinowe heterocykliczne (jak w fotografii barwnej), (tu też korzystamy z przesunięcia absorpcji; dzięki zwiększeniu ilości wiązań sprzężonych, i wprowadzaniu grup heterocyklicznych uzyskujemy nawet 750[nm])
- pochodne metinowe (siarka w układzie benzenu) > 750[nm]
- pochodne kwasu kwadratowego 850[nm] (dość łatwo reaguje z fenolami i aminami dając barwniki)
- trójarylometanowe (fiolet krystaliczny 600[nm]) (w celu ich zastosowania do dyskietek, wydłużono łańcuch wiązań sprzężonych uzyskując przesunięcie z 600[nm] do 750[nm], można jeszcze spłaszczyć strukturę co prowadzi do dalszego przesunięcia)
- antrachinonowe 700-810[nm] (IR)
- ftalocyjaniny (przesunięto absorpcję: zastępując benzen naftalenem, wprowadzając podstawniki elektronodonorowe, metalizując solami wanadu lub ołowiu; produkuje się kilka odmian ftalocyjaniny o różnym maksimum absorpcji)
- kompleksy niklowe (IR) (otrzymuje się je stosunkowo łatwo z ditioli, które metalizujemy solami niklu)
- naftochinonowe





OPTYKA NIELINIOWA

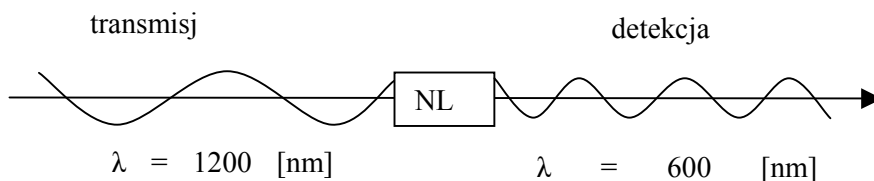
Wiąże się z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z różnymi ośrodkami, w wyniku którego powstaje nowe promieniowanie różniące się: fazą, częstością, amplitudą od światła padającego. Optyka nieliniowa obserwowana jest wyłącznie dla światła laserowego. Takie materiały, które wykazują nieliniową optykę wykorzystuje się w technologii laserowej w powiązaniu z przemysłem telekomunikacyjnym.

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

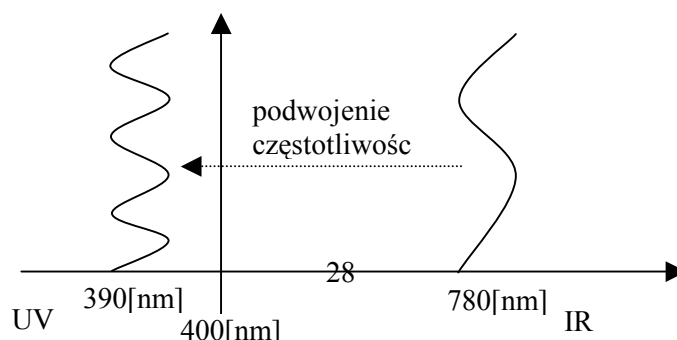
$$P = \lambda^{(1)} E + \lambda^{(2)} E^2 + \lambda^{(3)} E^3 + \dots$$

Pierwsze równanie jest podstawowym równaniem opisującym efekty optyczne na poziomie molekularnym
 p - polaryzacja wzbudzona przez E
 E - pole elektryczne

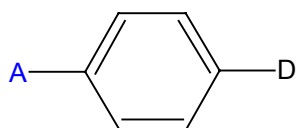
W systemie makroskopowym stosujemy przybliżenie w postaci drugiego równania. Pierwszy wyraz opisuje efekty liniowe i jest związany ze współczynnikiem refrakcji. Efekty nieliniowe opisują wyrazy w drugiej potęgze i wyższej. Z punktu widzenia praktycznego zastosowania, najważniejsze są wyrazy zawierające drugą potęgę. Najważniejszym efektem nieliniowej optyki jest podwojenie częstotliwości. Wykorzystuje się je w technologii wymiany danych. Padające promieniowanie jest zamieniane na promieniowanie o podwojonej częstotliwości. Np. w telekomunikacji światłowodami przesyła się podczerwień (1200[nm]), którą łatwo przesłać, ale trudno "obrobić". Wykorzystując zjawisko podwojenia częstotliwości przez niektóre materiały podczerwień możemy zamienić na światło widzialne.



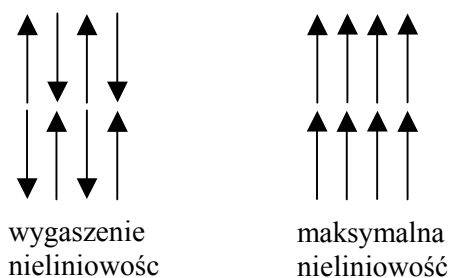
Inną dziedziną, w której stosuje się podwojenie częstotliwości jest zapis fotooptyczny (dyskietki). Do tego celu używa się półprzewodników pochłaniających w zakresie 780[nm]. Podwojenie częstotliwości powoduje powstanie fali o długości fali 390[nm]. Ponieważ 390[nm] ma cztery razy większą częstotliwość niż 780[nm], uzyskujemy wzrost rozdzielczości zapisu (4 razy).



Najlepsze efekty optyki nieliniowej wykazują cząsteczki o bardzo wysokiej polaryzowalności (hiperpolaryzowalność). Od takich cząsteczek oczekuje się bardzo wysokich współczynników występujących w drugiej potęgze (pierwsze równanie, współczynnik beta). Największe wartości beta mają związki organiczne zawierające układ zdelokalizowanych elektronów pi, czyli cząsteczki mające podstawniki elektronodonorowe i akceptorowe.



Znane są cząsteczki o dużych współczynnikach beta, które nie wykazują nieliniowości optycznej. O nieliniowości decyduje odpowiednie ułożenie cząsteczek względem siebie.

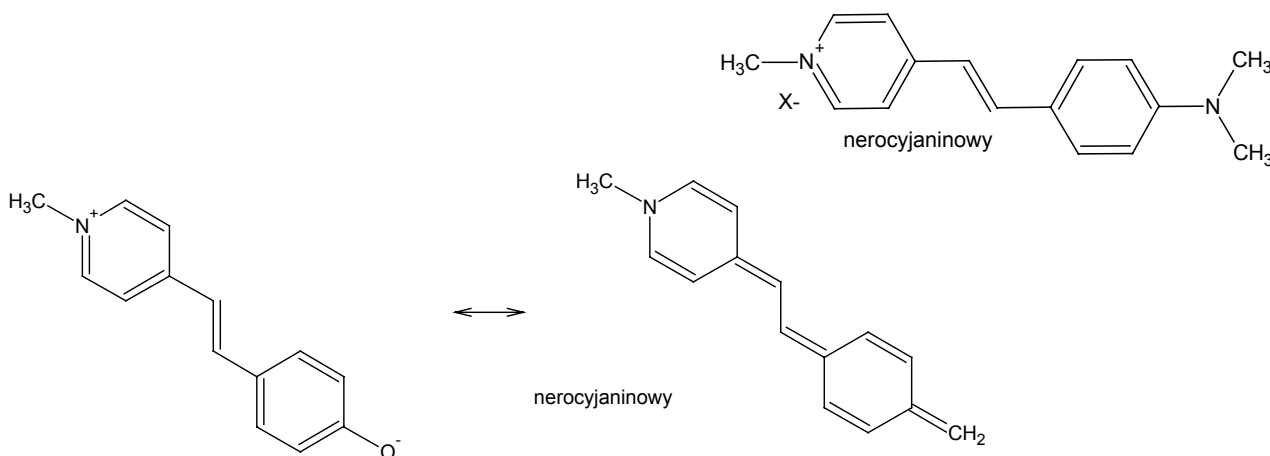


Maksymalny efekt nieliniowej optyki wykazują niecentrosymetryczne układy cząsteczek. Efekty nieliniowe mogą dawać cząsteczki organiczne jak i nieorganiczne, jednak najlepsze są organiczne posiadające: zdelokalizowane elektrony pi, oraz podstawniki obniżające energię poszczególnych struktur rezonansowych. Przykładem takiego związku jest para-nitroanilina. Najlepsze efekty nieliniowe daje izomer para-, potem orto-, meta- nie ma możliwości przeniesienia ładunku (znikoma nieliniowość). Współczynnik beta przyjmuje następujące wartości:

- para $34,5 \cdot 10^{-30}$
- orto $10,2 \cdot 10^{-30}$
- meta $6 \cdot 10^{-30}$
- nitrobenzen $2,2 \cdot 10^{-30}$
- anilina $1,1 \cdot 10^{-30}$

Ważna jest również długość wiązania, przez które dochodzi do sprzężenia podstawników elektronodonorowych z elektronoakceptorowymi.

Nawyższe wartości beta wykazują barwniki nerocyjaninowe (na podstawie obliczeń kwantowomechanicznych)

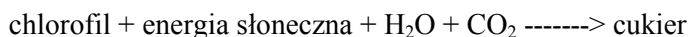


Można policzyć beta, ale nie można przewidzieć ułożenia cząsteczek. Dlatego trzeba mierzyć beta w konkretnych zastosowaniach, w konkretnych materiałach. Wprowadzenie podstawników o dużej zawadzie przestrzennej polepsza korzystne ustawienie cząsteczek. Wprowadza się również duże jony peryferyjne

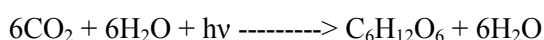
(CH₃OSO₃⁻) zamiast małego jodkowego lub chlorowego. Innym sposobem jest wprowadzenie centrum chiralnego. Można również zastosować właściwie układający się polimer: ogrzewamy polimer nieco powyżej temperatury zeszklenia, a następnie chłodzimy go w polu elektrycznym. Jeżeli ten polimer zawiera nieliniowy związek to nastąpi jego odpowiednie ułożenie. Można również wprowadzić nieliniowy związek do ciekłego kryształu i przyłożyć pole elektryczne. Ciekły kryształ również narzuci odpowiednie ułożenie cząsteczek barwnika.

ENERGIA SŁONECZNA

Szacunkowa moc światła emitowanego przez Słońce wynosi 3,8 10²⁶[W]. Promieniowanie docierające na Ziemię jest w 40[%] światłem widzialnym, 2[%] to UV (290[nm]), reszta to IR. Ilość energii docierająca do Ziemi w pogodny dzień, gdy Słońce jest w zenicie to ok. 1[kW/m²]. Trzeba to wykorzystać. Możemy naśladować procesy fotosyntezy (przekształcenie energii słonecznej w chemiczną).

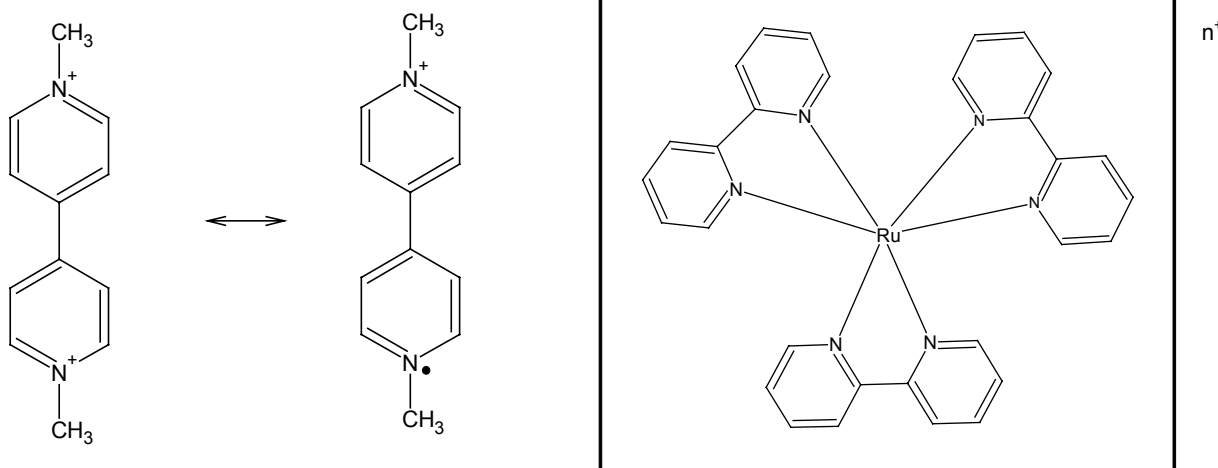


Użycie chlorofilu nie jest możliwe, ponieważ jest dość nietrwały.



Pierwszym etapem jest fotoliza cząsteczki wody, która dostarcza wodoru. W drugim etapie (ciemnym) CO₂ reaguje z fosforanami, dając materiał służący do syntezy: polisacharydów, tłuszczów i białek. Proces ten dostarcza tlenu i związków organicznych (10¹¹ [ton/rok]). Związki te są rozkładane podczas oddychania komórkowego roślin i zwierząt. Światło słoneczne może być przekształcane w inne formy energii (elektryczna, chemiczna, cieplna) przy pomocy cząsteczek barwników. Aby barwnik był użyteczny musi absorbować światło widzialne lub IR, czasy trwania stanów wzbudzenia muszą być relatywnie długie, aby mogło dojść do reakcji chemicznych i nie dochodziło do reakcji odwracalnych. Najlepiej znany proces fotolizy wody, z którego otrzymujemy wodór i tlen. W procesie tym stosujemy barwniki, które ulegają fotolitycznej dysproporcjonacji. Najczęściej stosujemy:

- dikation dimetylofiologenu (patrz barwniki elektrochromowe; w tych procesach jest on redukowany, jest akceptorem elektronów)
- kation rutylotribipirydylowy (analog difenylu zawierającego azot; ten barwnik jest donorem elektronów)



Te barwniki są skuteczne w zamianianiu energii słonecznej w chemiczną, jeżeli zastosujemy je w koloidalnym roztworze platyny i dwutlenku rutyli. Zredukowany metylofiologen, (lub ten drugi) reaguje tworząc wodór, natomiast utleniona cząsteczka rutyliowa w układzie dwutlenku rutyli pozwala otrzymać tlen. Znane są również procesy zachodzące z dużo mniejszą wydajnością redukcji dwutlenku węgla i wodoru.

(Podstawowe pytania na kolokwium: ksero, barwniki dichroiczne, fotografia kolorowa.)