

17-1336
19

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМИССИЯ ПО ХИМИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XIX

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ
РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ.
ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1978

П-1336
19

1794/34

Успехи научной
фотографии.

М., 1978 2-60

1794/34

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник посвящен фотохимическим способам регистрации информации. Проводится анализ принципов работы и свойств светочувствительных материалов. На основе анализа фотохимических реакций дана оценка предельных фотографических характеристик.

Сборник предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области химии фотографических процессов.

Редакционная коллегия:

академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ,

члены-корреспонденты АН СССР [И. И. ЛЕВКОЕВ],

В. Л. ТАЛРОЗЕ и К. В. ЧИБИСОВ (ответственный редактор),
доктор физико-математических наук М. В. АЛФИМОВ

(зам. ответственного редактора),

кандидаты физико-математических наук В. А. САЖНИКОВ,

Т. Д. СЛАВНОВА (ответственный секретарь) и О. Б. ЯКУШЕВА

Сборник серии «Успехи научной фотографии» (т. XIX) «Фотохимические способы регистрации информации. Органические материалы» включает статьи обзорного характера по различным направлениям этой области фотографической науки.

Последние десятилетия ознаменовались интенсивным поиском новых классов бессеребряных светочувствительных сред; среди них важное место занимают среды, в основе действия которых лежат фотохимические реакции. Большой вклад в развитие этого направления сделан советскими учеными. Проведенные фундаментальные исследования и технологические разработки позволили создать новые светочувствительные материалы, которые в ряде случаев заменяют дефицитные галогеносеребряные. В некоторых случаях благодаря уникальности свойств новых светочувствительных материалов (запись в реальном масштабе времени, высокая разрешающая способность и другие) реализуются ранее недоступные технические решения.

Настоящий сборник состоит из трех частей. В первой части содержится серия обзоров, посвященных бессеребряным светочувствительным материалам: диазотипным, везикулярным, фотохромным, материалам с физическим проявлением, фоторезистам, свободнорадикальным и хромированным коллоидам. В обзорах рассмотрены свойства и принципы работы этих материалов, фотохимические и темновые реакции в них, обсуждаются существующие способы проявления и усиления. Рассмотрены основные фотографические и эксплуатационные характеристики, обсуждаются вопросы стабильности этих характеристик, способы повышения светочувствительности и цикличности материалов, расширения области их спектральной чувствительности. В обзорах отмечены преимущества и недостатки отдельных материалов, названы главные области их применения, описаны технология изготовления этих материалов и используемые в настоящее время рецептурные составы и т. д.

Во второй части сборника собраны обзоры, посвященные механизму первичных фотохимических реакций, протекающих в светочувствительных материалах. Проведен анализ первой стадии получения изображения (первичной фотохимической реакции) в фотохимических бессеребряных светочувствительных материалах и дана классификация их по первичным фотохимическим реакциям. В ряде обзоров, посвященных конкретным первичным фотохимическим реакциям — фотоприсоединению, фотоперегруппировке, фотодиссоциации и фотопереносу электрона — рассмотрены механизм и кинетика этих реакций. Обсуждаются спектральные свойства светочувствительных веществ, роль мультиплетности возбужденного состояния и природа реакционноспособного состояния, влияние свойств среды. В обзорах дано современное теоретическое рассмотрение этих вопросов для различных классов органических соединений. В одной из статей этого раздела обсуждается связь

спектроскопических, фотохимических и химических характеристик светочувствительных веществ с основными фотографическими параметрами светочувствительного материала. Рассматривается общий подход к анализу предельных значений фотографических характеристик материалов, подход иллюстрируется примерами оценок для модельных фотореакций.

В третьем, заключительном, разделе сборника обсуждаются некоторые новые принципы создания светочувствительных систем, действие которых основано на фотохимических реакциях. В частности, излагаются результаты теоретического анализа возможности использования фотоиндуцированных фазовых переходов при создании фотохромных и других необычных светочувствительных материалов, обсуждаются принципы построения фотографических биокаталитических систем. Описан способ записи информации в объеме материала (реалография) на основе двухступенчатых фотохимических процессов.

В целом сборник дает представление о научных основах фотохимических способов записи информации и широко освещает современное состояние фундаментальных и прикладных исследований, проводимых в Советском Союзе в этой области.

1. ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕССЕРЕБРЯНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*Р. А. Мхитаров, М. М. Орешин, Т. А. Гордина,
А. М. Платошкин*

СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ДИАЗОТИПИИ

Бессеребряные светочувствительные материалы находят все большее применение в процессах размножения информации, микрофильмирования, репрографии, в регистрирующих и счетно-решающих устройствах [1—5]. Это связано прежде всего с уменьшением мировых запасов серебра, быстротой и низкой стоимостью получения копий на бессеребряных материалах. Наиболее перспективными среди бессеребряных материалов являются диазосистемы, электрофотографические и фотополимерные системы [6—8].

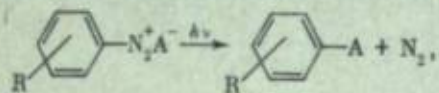
Бессеребряные фотоматериалы обладают достаточно высокими фотографическими характеристиками. В то же время для них характерна простота технологических операций получения изображений. Это привело к увеличению общего объема производства бессеребряных материалов, который в ряде капиталистических стран сравним с объемом галогеносеребряных материалов [9].

Среди бессеребряных фотоматериалов одно из ведущих мест занимают диазотипные материалы [10]. К преимуществам этих материалов относятся: высокая разрешающая способность, отсутствие искажения линейных размеров изображений при применении диазопленок на полиэтилентерефталатной основе, возможность получения изображений различного цвета, длительный срок хранения изображений, высокая скорость получения готового изображения, низкая себестоимость диазопленок, полное отсутствие «мокрых» обработок [11].

Однако диазоматериалы имеют ряд недостатков по сравнению с галогеносеребряными материалами, а именно: низкую общую светочувствительность и отсутствие чувствительности в видимой области спектра. Кроме того, этим материалам присуща малая фотографическая широта, что ограничивает их применение при копировании полутонных оригиналов.

Указанные недостатки диазоматериалов не позволяют использовать их для таких процессов, как первичная регистрация информации, копирование полутонных изображений, проекционное копирование, но диазотипные материалы успешно конкурируют с другими материалами, например в области регистрации и размножения документации. В настоящее время диазобумаги полностью вытеснили так называемые «синьки» (цианотипия, ферропруссидный способ), а диазопленки частично заменили фототехнические и микратные галогеносеребряные пленки в процессах вторичного копирования штриховых оригиналов.

В основе процесса получения изображения на диазотипных материалах лежит двойственная реакционная способность диазосоединений. С одной стороны, они под действием света определенной длины волны способны разлагаться в соответствии с уравнением



причем образуются бесцветные продукты фотолиза, не участвующие в последующих превращениях при обработке материала. С другой стороны, диазосоединения при определенных значениях pH среды способны вступать в реакцию азосочетания с соединениями, имеющими подвижный атом водорода в метильной, метиленовой или метиновой группах, а также с фенолами и ароматическими аминами с образованием азокрасителя.

Таким образом, получение изображения состоит из следующих этапов: 1) экспонирования, в результате которого происходит разложение диазосоединения на пробельных участках и, следовательно, теряется способность диазосоединения вступать в реакцию азосочетания;

2) проявления, заключающегося в создании определенного pH в слое, при котором протекает образование азокрасителя на неэкспонированных участках.

Основными параметрами, характеризующими диазоматериал, являются светочувствительность, цвет и оптическая плотность полученного изображения, плотность фона, область спектральной чувствительности, разрешающая способность. Эти параметры определяются как свойствами диазосоединений, входящих в состав светочувствительной композиции, так и свойствами азосоставляющих, а также условиями проведения реакции азосочетания.

Более десяти лет назад в нашей стране и за рубежом почти одновременно вышли две монографии [12, 13], достаточно полно и подробно осветившие состояние проблемы диазотипии того времени. В них были изложены принципы, заложенные в основу процесса, рассмотрены факторы, определяющие те или иные характеристики материала, приведены в соответствие с классификацией практически все применявшиеся к тому времени в материалах или описанные в патентах компоненты диазосветочувствительных систем. Однако в этих работах не были приведены ни количественные характеристики, ни механизмы процессов, ни кинетика реакций, проходящих в системах во время и после действия света.

За прошедшее десятилетие существенно возросло количество патентов по вопросам диазотипии, резко увеличилось число оригинальных исследований, нашедших свое отражение в периодике ведущих стран мира, опубликован ряд обзоров [11—21] и, что самое главное, наметился качественный поворот в представлении о проблеме в целом.

Исследования последних лет целого ряда лабораторий мира были сосредоточены на наиболее актуальных вопросах: увеличении общей светочувствительности и смещении в видимую область спектральной чувствительности диазоматериалов, на получении нейтрально-серого цвета проявленного изображения, на регулировании контраста, на расширении фотографической широты и увеличении скорости проявления.

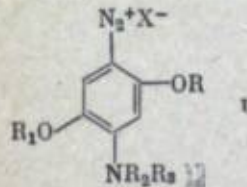
Не подлежит сомнению значимость решения первых двух из указанных проблем, решение которых осуществлялось в первую очередь способом, ставшим уже традиционным, — за счет усложнения структуры входящих в светочувствительный слой диазосоединений.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В СИНТЕЗЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Получившие широкое распространение в 50-е годы бензолдиазосоединения, замещенные в положении 4 N,N-диалкиламиногруппой, по-прежнему используются в составе сложных многокомпонентных материалов для получения полутонных и черно-белых изображений. Для этого иногда используют два (или более) диазосоединения, отличающиеся друг от друга спектральной и общей светочувствительностью. Примером может служить композиция из 4-N,N-диалкиламинобензолдиазония и 4-морфолино-2,5-диэтоксibenзолдиазония [22], а также система из 4-N,N-диэтил-, 4-N,N-диэтил-2-этокс- и 4-морфолино-2,5-диэтоксibenзолдиазония [23].

В других случаях применяют диазопроизводные *n*-фенилендиамина с N-алкил-, N-аралкил- или N-алкил-, N-оксипалкильными заместителями [24, 25]. Второе диазосоединение может относиться к ряду 2,5-диалкоксибензолдиазония, замещенного в положении 4 гетероциклическим остатком морфолина, пирролидина или пиперазина [24, 25].

В некоторых случаях замена 4-диалкиламиногруппы гетероциклическим остатком приводит к bathochromному сдвигу максимума поглощения диазосоединения [10, 26, 27]. Аналогичный эффект наблюдается при введении в бензольное кольцо диазосоединения (в *m*-положение к диазогруппе) дополнительных электронодонорных групп, например алкоксигрупп C₁—C₄. Введение таких групп в *o*-положение вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения диазосоединения, но при этом углубляется окраска образующегося азокрасителя [27, 28]. Одновременное введение двух алкоксильных групп в положения 2 и 5 4-N,N-диалкиламинобензолдиазония вызывает bathochromный сдвиг в спектре поглощения диазосоединения и углубляет окраску образующегося азокрасителя



Эти соединения (I) используются и в настоящее время. Вместо 2- или 5-алкоксильной группы бензольное ядро в диазосоединении может быть замещено оксипалкильной, оксипалкоксильной, алкоксипалкоксильной, циклоалкоксильной группами [29], 3-N,N-диалкиламинопропокси- [30] или алкильной группой. 4-N,N-дизамещенная аминогруппа NR₂R₃ в этих соединениях обычно содержит либо алкильные, циклоалкильные, арильные, аралкильные заместители, либо представляет собой азотсодержащий гетероциклический остаток, например морфолина, пирролидина, тиоморфолина, пиперидина, пиперазина [31—34] и азабиспироптана [35]. Для последних производных было отмечено положительное влияние гетероциклического остатка на водостойкость образующегося азокрасителя.

Бензолдиазониевые соли, замещенные в положении 2 и 5 алкоксильными группами и остатком гетероциклического амина в положении 4, находят применение в диазотипных материалах, проявляемых термическим способом [36]. Введение в *o*-положение к диазогруппе карбоксильной группы [37] либо метильной в *o*- и диэтиламиногруппы в *n*-положения [38] повышает термическую устойчивость диазосоединений. Следует отметить, что легкость термического разложения бензолдиазонийборфторидов, 2,4,6-триметилбензолдиазонийбисульфата и 3,5-бис-трифторметилбензолдиазонийхлоридов положена в основу способа диазопечати с помощью ИК-лучей [39].

Введение в молекулу диазосоединения атома галогена или галогеналкильной группы повышает интенсивность поглощения такого соединения в УФ-области спектра. Азокрасители, образующиеся при сочетании таких ди-

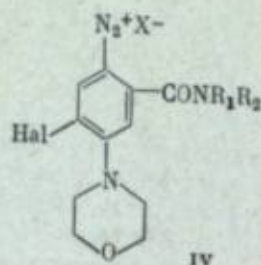
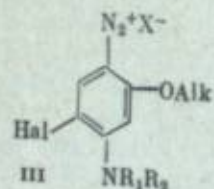
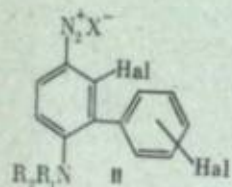
азосоединений, также имеют в УФ-области поглощение повышенной интенсивности. Повышенная реакционная способность таких соединений в реакциях азосочетания делает их пригодными для использования в однокомпонентных диазоматериалах [40].

Атом галогена или пергалогеналкильную группу обычно вводят в *o*-положение к диазогруппе [41]. Введение двух атомов галогена в положения 2 и 5 [42] или в 2 и 3 приводит к некоторому увеличению светочувствительности диазосоединения и углублению окраски азокрасителя [43].

Высокой общей светочувствительностью обладают диазосоединения, имеющие в положении 2 атом галогена, а в положении 5 — другую группу, например, незамещенную или замещенную алкильную [44], арильную [44], алкоксильную [45], алкоксиалкоксильную [46] или ω -аминоалкоксильную группу [47]. В этих соединениях 4-аминогруппа замещена алкильными, аралкильными остатками [43, 44, 46, 47] или замкнута в гетероцикл через полиметиленовую цепочку, разделенную в ряде случаев вторым гетероатомом [45].

Диазопроизводные *n*-фенилендиамина с атомом галогена или галогеналкильной группой в положении 2 [48, 49] и алкильной или арильной группой в положении 3 [50] также обладают высокой светочувствительностью (II).

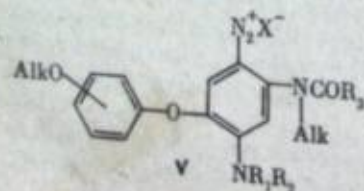
Несколько позднее были предложены диазосоединения ряда *n*-фенилендиамина, замещенные атомом галогена в положении 5 и алкоксильной группой в положении 2 (III) [51]. Близки к последним по фотографическим свойствам 2-карбоксамидо-5-галогено- или 5-алкоксипроизводные (IV) [52]



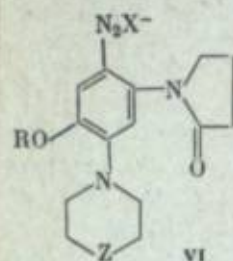
Здесь группа NR_1R_2 может быть остатком вторичного алифатического амина или заключена в гетероцикл через полиметиленовую цепочку [53].

Было показано, что введение в *o*-положение к диазогруппе электроноактивных групп типа ацильной, алкоксикарбонильной, нитро-, нитрильной, карбоксильной или сульфогруппы приводит к bathochromному сдвигу спектра поглощения диазосоединения вплоть до $\lambda = 475$ нм [24, 54].

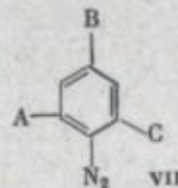
Повышение светочувствительности и скорости сочетания примерно в 2 раза по сравнению с *n*-диазодиэтиланилином достигается введением в *o*-положение к диазогруппе ацилированной аминогруппы (V) [55] или введением в положения 2 и 5 двух ациламиногрупп, как у 2,5-бис-(ациламино)-4-*N,N*-диалкиламинобензолдиазония [56]



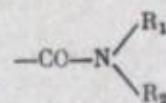
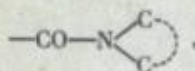
Своеобразным аналогом ациламиногруппы является остаток циклического лактама, пиразолидинона-2. Замена 2-ациламиногруппы на остаток пиразолидинона-2 существенно улучшает свойства образующегося затем азокрасителя, углубляя его окраску, увеличивая устойчивость к свету, нагреванию и влаге (VI) [57]



VI $Z = O, S, N$
или CH_2 -группа

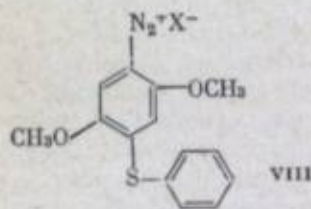


В работе [58] описан новый класс диазосоединений общей формулы VII, где A — алкокси-, арокси-, ацилокси-, окси-, галоген-, алкил-, арил- или аралкилгруппы; B — вторичный открытый цепной или циклический аминный остаток; C — карбоксамидогруппа, производная от вторичного цепного или циклического амина:



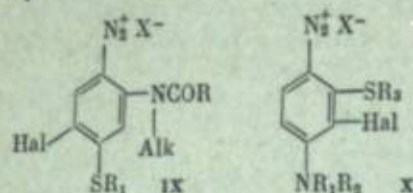
Диазосоединения этого класса названы сверхсветочувствительными, хотя максимумы поглощения их лежат в области 365—440 нм, квантовый выход фотолиза не превышает 0,43, а молярный коэффициент экстинкции не выше $2,7 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$.

С целью создания диазоматериалов, обладающих хорошей сохраняемостью и образующих отпечатки с высокой белизной фона, рекомендовано вводить в молекулу диазосоединения тиоалкильную или тиоарильную группу. Диазопроизводные арилалкилсульфидов и диарилсульфидов, как известно [10], обладают высокой скоростью сочетания и поэтому применяются в однокомпонентных материалах. К этому классу можно отнести диазотированные арилсульфиды (VIII) [59]

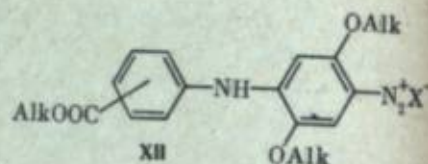
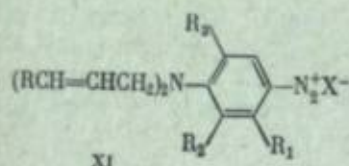


В последнее время были предложены диазосоединения с двумя тиоалкильными или тиоарильными группами в положениях 2 и 4 и одной алкоксильной группой в положении 5 [60]. Из диазотированных арилсульфидов лучшими по свойствам оказались 4-тиоалкил- или тиоарилбензолдиазосоединения, замещенные в положении 2 ациламиногруппой, а в положении 5 алкоксильной [61], арильной [62] группами или атомом галогена (IX) [63]. Производные 2(5)-алкилтио-5(2)-алкокси- или 2(5)-арилтио-5(2)-алкокси-4-*N,N*-диалкиламинобензолдиазония [64] обладают повышенной светочувствительностью. Считается, что эти диазосоединения наиболее перспективны [11]. К ним можно причислить диазосоединения, в которых алкоксильная группа [65] или атом галогена [66] находится в положении 3 (X). Аминогруппа NR_1R_2 этих соединений является остатком вторичного алифатического

амин или может быть заключена в гетероцикл через полиметиленовую почку.

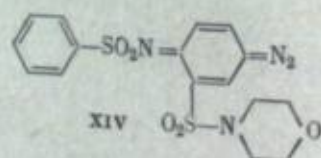
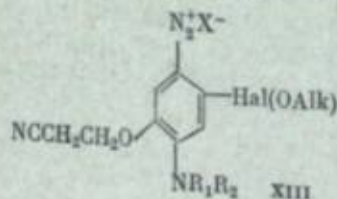


Для повышения чистоты фона применяют диазотированный *n*-фенилдиамин, содержащий в аминогруппе алифатические ненасыщенные остатки, например аллильные (XI) [67]. Введение в фениламиногруппу алкоксикарибонильного остатка в положение 2' или 4' фенильного ядра позволяет получать высокочувствительные диазосоединения (XII) [68], используемые в диазоматериалах черного цвета.



R = H, Me, MeO
R₁, R₂, R₃ = H, Alk или Hal

С целью увеличения светочувствительности азокрасителя было предложено [69] вводить β-цианэтильный или β-цианэтоксильный остаток в положение 6 бензодиазона (XIII), или как остаток, замещающий атом водорода в 4-аминогруппе [70]. Известны также иминхиондиазиды, содержащие в положении 3 сульфамидную группировку, производную гетероциклического амина, например, морфолина (XIV), 6-метокси-2-бензотиазолиламинопирролидина, N-метансульфонилпиперазина [71]



Исследования в области новых светочувствительных диазосоединений гетероциклического ряда в последнее время носят ограниченный характер. Объясняется это, по-видимому, отсутствием особых преимуществ в использовании этих производных в диазотипии и значительными трудностями синтеза. Наиболее интересными можно считать производные 6-*N,N*-диалкиларалкиламиногруппы или остаток гетероциклического амина [72]. 3-Диазопиридины имеют высокую скорость сочетания, стабильны при повышенных температурах. При сочетании с известными компонентами они образуют глубоко окрашенные азокрасители.

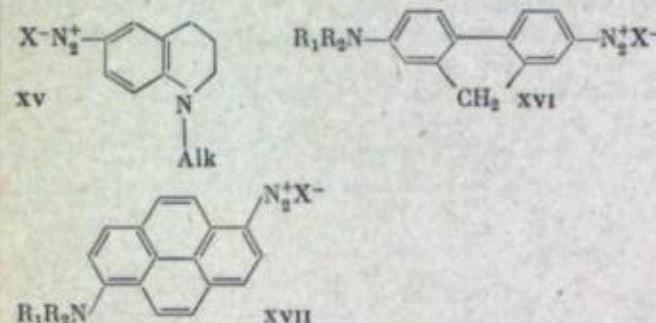
Как высокочувствительные диазосоединения получили известность диазопроизводные хинолинового ряда, например 1-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-6-дiazонийхинолинхлорид (XV) [72], где Alk — алкил C₁—C₄, циклоалкил.

Дальнейшее смещение спектральной чувствительности диазосоединений в видимую область вплоть до 600 нм стало возможным при использовании поликонденсированных ароматических диазосоединений ряда флуорена [73] и пирена [74]. Диазопроизводные флуорена, предложенные для

диазотипии, содержат, как правило, один или два электронодонорных заместителя, например, диалкиламиногруппу (XVI), алкоксигруппу или атом галогена, а также морфолиногруппу.

Наиболее часто замещение 2-дизаофлуоренов проводится в положение 7. Диазопроизводные флуорена могут быть получены с различными анионами, как, например, с хлором, бромом, сульфатом, тетрафторборатом, или в виде двойных солей с хлористым цинком, кадмием, оловом.

Диазопирен и его 6-*N,N*-диалкиламинопроизводные (XVII), так же как и аналогичные производные флуорена, имеют сопряженную π-электронную систему, которая способствует сдвигу максимума поглощения этих соединений в длинноволновую область.



Введение *n*-толуолсульфонильного остатка в 6-аминогруппу пирендиазония вызывает сдвиг полосы поглощения вплоть до 500—600 нм. Пирендиазониевые производные могут иметь в положениях 3 и 8, наряду с 6-алкиламино- или 6-алкиладиаминоостатком, алкоксильный остаток, сульфо- или нитрогруппу или атом галогена [74].

Материалы на основе указанных выше диазосоединений можно экспонировать лампами накаливания соответствующей мощности. Производные диазофлуорена и диазопирена обладают достаточно высокой реакционной способностью в реакции азосочетания и пригодны для одно- и двухкомпонентных материалов. Отмечена повышенная оптическая плотность образующихся азокрасителей. Наличие в азокрасителях остатков флуорена и пирена снижает их водорастворимость и способность к миграции в бумажной подложке и в слое полимера.

Однако в настоящее время не известен ни один коммерческий диазоматериал, спектральная полоса поглощения которого полностью находилась бы в видимой области спектра. Основные причины следующие: сложность и многостадийность синтеза соответствующих структур диазосоединений, малая растворимость и весьма низкая термическая стабильность этих диазосоединений, способность образовывать окрашенные продукты фотолиза и необходимость работы с ними в затемненных помещениях. Последнее обстоятельство не выглядело бы парадоксально, если бы их светочувствительность была бы на порядки выше светочувствительности традиционных диазосоединений. Сравнительно невысокий квантовый выход фотолиза и отсутствие фактора усиления первичного действия света не позволяют использовать диазоматериалы на основе таких диазосоединений в системах первичной регистрации информации, копирования с изменением масштаба изображения (проекционный вариант) и полностью заменить галогеносеребряные материалы.

ПРОБЛЕМЫ ЦВЕТА АЗОКРАСИТЕЛЯ И СИНТЕЗ НОВЫХ АЗОКОМПОНЕНТ

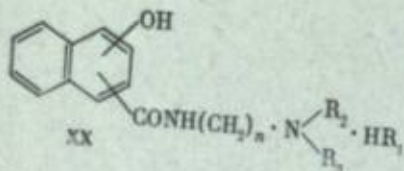
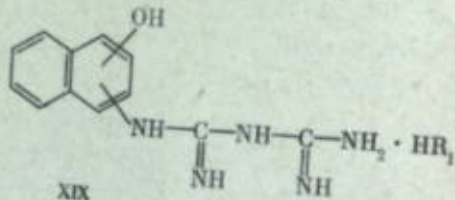
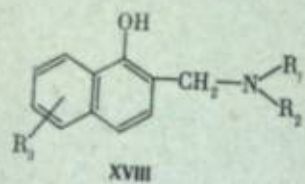
Исследования последних лет в области синтеза и испытания азокомпонент можно охарактеризовать как поиски новых структур, образующих при азосочетании азокрасителя как с максимальной «оптической», так и с максимальной «копировальной» плотностью.

К первому типу относятся прежде всего азосоставляющие, дающие красители синего цвета, ко второму — желтого. Введение в светочувствительный диазослой азоксикомпонент того и другого класса в концентрациях сбалансированных по коэффициентам экстинкции азокрасителей и по кинетикам в реакции азосочетания, дает возможность получить цвет проявленного изображения, приближающийся к нейтрально-серому.

Получившие наибольшее распространение из азосоставляющих первого класса амиды 2-окси-3-нафтойной кислоты имеют следующие недостатки: весьма плохую растворимость в воде, тенденцию образовывать желтый фон и поглощение в области близкого ультрафиолета.

Применение производных амидов 2-окси-3-нафтойной кислоты, например пиперазидов и их четвертичных солей [75], позволило частично решить проблему, однако для некоторых из этих производных по-прежнему характерно фоновобразование.

Рекомендованы азосоставляющие общей формулы XVIII, где R_1 и R_2 — алкилы или образуют пяти- или шестичленный цикл через атом С или О; R_3 — алкил C_1-C_4 , фенил- или морфолинометильная группа [76]. Рекомендованы также XIX или XX [77], где R_1 — неорганическая или органическая анион; R_2 и R_3 — алкил C_1-C_3 , $l = 1-3$.



Фиолетового цвета азокрасители дают некоторые производные резорцина. Одна из рекомендованных [78] такого типа азосоставляющих — 3,5-диоксибензоилгуанидин, другая — 2-метил-4,6-диоксифенилмочевина; они дают с наиболее распространенными диазосоединениями азокрасители фиолетового цвета.

Из азосоставляющих, дающих азокрасители желтого цвета, наиболее распространены соединения с активным атомом водорода в метиленовой, метильной, метиновой группах, например производные ацетоацетанилида. Однако азокрасители на основе этих производных обладают невысокой прочностью к действию света. В качестве примера можно привести соединение формулы $MeCOCH_2COZ$ [79], где Z — морфолил-1 или тетрагидротиазолил-1, за действием света производные фенолов — 2-алкилфенолы, 2-оксифенилмочевина, α -алкилфенолы [78, 80], 2,5-диметил-4-морфолинометилфенол [81] с увеличением молекулярного веса азоксикомпонент. Например, 3,3-бис-оксифеноксипропан образует хорошие азокрасители практически без запаха и совершенно не диффундирует при проявлении.

Соединения, образующие в результате реакции азосочетания с диазосоединениями моноазокрасители черного (или приближающиеся к черному) цвета, до сих пор не найдены.

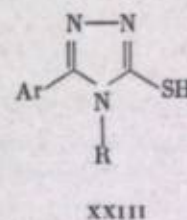
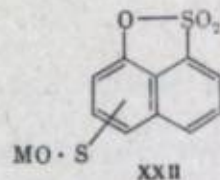
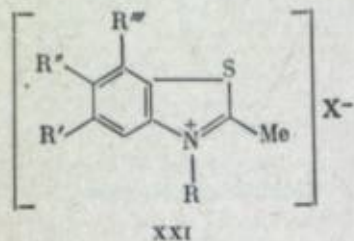
Наиболее близкие к черному (но все-таки темно-фиолетовые) азокрасители образуются при использовании в качестве азосоставляющей соединения соли замещенного 2-метилбензотиазолия (XXI), где R — замещенный или

незамещенный алкил, циклоалкил, аралкил; R' — H, замещенный или незамещенный алкил, фенил, алкокси-, алкоксикарбонил- или алкоксисульфониальная группа; $R'' = H, Hal, Me, CN$, цианвинильная или алкоксигруппа; $R''' = H, Hal$, сульфамидная или сульфогруппа [82].

Для получения азокрасителя зеленого цвета рекомендованы тиазольные соединения $SCMe=N+RCR'=CR''-X^-$ [83], где R — незамещенный или замещенный алкил, циклоалкил, аллил, аралкил; R' и $R'' = H$, алкил, арил; X — анион. Известны также [84] металлсодержащие азоксикомпоненты общей формулы XXII, где $M = Na, K$ или NH_4 , образующий растворимые соли с сульфогруппой.

Голубые и красные азокрасители можно получить, используя азосоставляющие на основе триазолов, например 3-меркапто-5-(оксиарил)-1,2,4-триазол (XXIII). Голубого цвета азокрасители при сочетании с известными диазосоединениями получают, используя производные 2-арилотсазолинов

[85] общей формулы $Ar-\begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix}$, например 2-(2-окси-3-нафтил)-2-оксазолин.



И, наконец, целая серия патентов описывает свойства и применение в качестве азосоставляющих следующих структур: $ZNHC(=X)NHZ'$ [86], где $X = O, S$ или NZ'' ; Z' — оксиарил- или группа $Z'' NHC(=X)N Z'''$ [87], где Z'' — арилен, Z и Z''' — оксиарил, $Z'' = H$, оксиалкил или оксиарил [88].

Стабильность к действию света некоторых азокрасителей может быть достигнута введением в состав диазосветочувствительного слоя веществ — ингибиторов фотообесцвечивания. В качестве таких чаще рекомендуются блокированные фенолы, замещенные в положениях 2 и 4 [89].

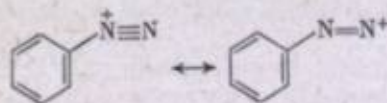
Спектральная характеристика азокрасителя не является достаточным условием при выборе диазосоединений и азосоставляющих. К использованию в диазоматериалах могут быть рекомендованы только компоненты, образующие азокрасители, устойчивые к действию света.

Светопрочность азокрасителей на основе различных диазосоединений и азосоставляющих изучалась в работе [90].

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ДИАЗОМАТЕРИАЛОВ

Скорость реакции азосочетания, или скорость проявления диазоматериала определяется как строением диазосоединения и азосоставляющей, так и средой, в которой она протекает.

В водном растворе диазосоединения полностью диссоциированы и являются сильными электролитами. Строение катиона диазония удовлетворительно передается двумя резонансными структурами:



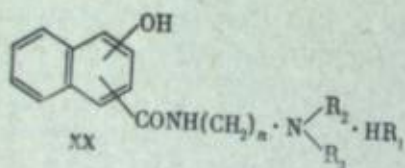
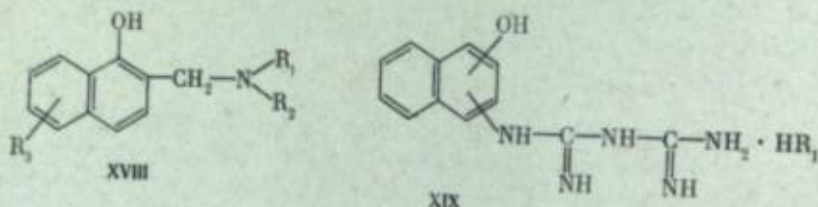
Два атома азота неравноценны в отношении их положения к арильному ядру [91]. Наличие тройной связи в солях диазония подтверждается появле-

К первому типу относятся прежде всего азосоставляющие, дающие азокрасители синего цвета, ко второму — желтого. Введение в светочувствительный диазослой азокомпонент того и другого класса в концентрациях, сбалансированных по коэффициентам экстинкции азокрасителей и по активностям в реакции азосочетания, дает возможность получить цвет проявленного изображения, приближающийся к нейтрально-серому.

Получившие наибольшее распространение из азосоставляющих первого класса амиды 2-окси-3-нафтойной кислоты имеют следующие недостатки: весьма плохую растворимость в воде, тенденцию образовывать желтый «фон» и поглощение в области близкого ультрафиолета.

Применение производных амидов 2-окси-3-нафтойной кислоты, например пиперазидов и их четвертичных солей [75], позволило частично решить проблему, однако для некоторых из этих производных по-прежнему характерно фонообразование.

Рекомендованы азосоставляющие общей формулы XVIII, где R_1 и R_2 — алкилы или образуют пяти- или шестичленный цикл через атом С или О; R_3 — алкил C_1-C_4 , фенил- или морфолинометильная группа [76]. Рекомендованы также XIX или XX [77], где R_1 — неорганический или органический анион; R_2 и R_3 — алкил C_1-C_3 , $n = 1-3$.



Фиолетового цвета азокрасители дают некоторые производные резорцина. Одна из рекомендованных [78] такого типа азосоставляющих — 3,5-диоксибензилгуанидин, другая — 2-метил-4,6-диоксифенилмочевина; они дают с наиболее распространенными диазосоединениями азокрасители фиолетового цвета.

Из азосоставляющих, дающих азокрасители желтого цвета, наиболее распространены соединения с активным атомом водорода в метиленовой, метильной, метиновой группах, например производные ацетоацетанилида. Однако азокрасители на основе этих производных обладают невысокой прочностью к действию света. В качестве примера можно привести соединение формулы $MeCOCH_2COZ$ [79], где Z — морфолил-1 или тетрагидротиазолин-1, заместитель в котором C_1-C_{10} — алкил или изоалкил. Более стабильны под действием света производные фенолов — 2-алкилфенолы, 2-оксифенилмочевина, m -алкилфенолы [78, 80], 2,5-диметил-4-морфолинометилфенол [81] и оксиметилдиалкилфенолы. Неприятный запах этих соединений исчезает с увеличением молекулярного веса азокомпонента. Например, 3,3-бис-оксифеноксипропан образует хорошие азокрасители практически без запаха и совершенно не диффундирует при проявлении.

Соединения, образующие в результате реакции азосочетания с диазосоединениями моноазокрасители черного (или приближающиеся к черному) цвета, до сих пор не найдены.

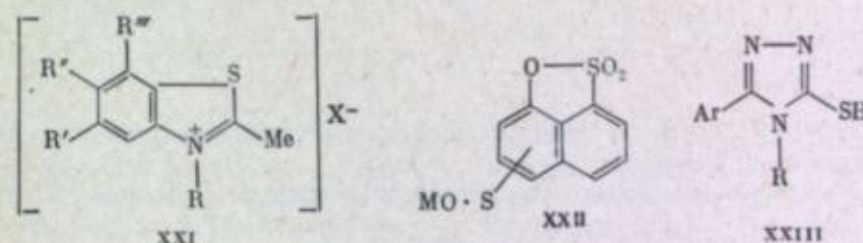
Наиболее близкие к черному (но все-таки темно-фиолетовые) азокрасители образуются при использовании в качестве азосоставляющей соединения соли замещенного 2-метилбензотиазолия (XXI), где R — замещенный или

незамещенный алкил, циклоалкил, аралкил; R' — H , замещенный или незамещенный алкил, фенил, алкокси-, алкоксикарбонил- или алкоксисульфонильная группа; $R'' = H, Hal, Me, CN$, цианвинильная или алкоксигруппа; $R''' = H, Hal$, сульфамидная или сульфогруппа [82].

Для получения азокрасителя зеленого цвета рекомендованы тиазольные соединения $SCMe=N^+RCR'=CR''-X^-$ [83], где R — незамещенный или замещенный алкил, циклоалкил, аллил, аралкил; R' и $R'' = H$, алкил, арил; X^- — анион. Известны также [84] металлсодержащие азокомпоненты общей формулы XXII, где $M = Na, K$ или NH_4 , образующий растворимые соли с сульфогруппой.

Голубые и красные азокрасители можно получить, используя азосоставляющие на основе триазолов, например 3-меркапто-5-(оксиарил)-1,2,4-триазол (XXIII). Голубого цвета азокрасители при сочетании с известными диазосоединениями получают, используя производные 2-арилоксазолинов

[85] общей формулы $Ar-\begin{matrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{matrix}$, например 2-(2-окси-3-нафтил)-2-оксазолин.



И, наконец, целая серия патентов описывает свойства и применение в качестве азосоставляющих следующих структур: $ZNHC(=X)NHZ'$ [86], где $X=O, S$ или NZ'' ; Z' — оксиарил- или группа $Z'' NHC(=X)N Z'''$ [87], где Z'' — арилен, Z и Z''' — оксиарил, $Z'' = H$, оксиалкил или оксиарил [88].

Стабильность к действию света некоторых азокрасителей может быть достигнута введением в состав диазосветочувствительного слоя веществ — ингибиторов фотообесцвечивания. В качестве таких чаще рекомендуются блокированные фенолы, замещенные в положениях 2 и 4 [89].

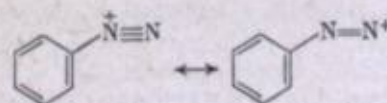
Спектральная характеристика азокрасителя не является достаточным условием при выборе диазосоединений и азосоставляющих. К использованию в диазоматериалах могут быть рекомендованы только компоненты, образующие азокрасители, устойчивые к действию света.

Светопрочность азокрасителей на основе различных диазосоединений и азосоставляющих изучалась в работе [90].

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ДИАЗОМАТЕРИАЛОВ

Скорость реакции азосочетания, или скорость проявления диазоматериала определяется как строением диазосоединения и азосоставляющей, так и средой, в которой она протекает.

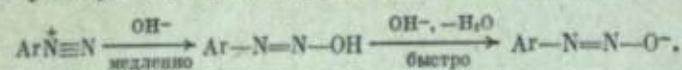
В водном растворе диазосоединения полностью диссоциированы и являются сильными электролитами. Строение катиона диазония удовлетворительно передается двумя резонансными структурами:



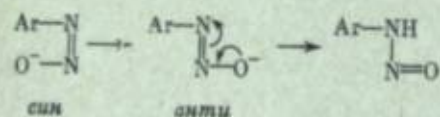
Два атома азота неравноценны в отношении их положения к арильному ядру [91]. Наличие тройной связи в солях диазония подтверждается появле-

нием характерной полосы поглощения в инфракрасной области спектра с максимумом 4,42 мкм [92].

Катион диазония является кислотой Льюиса. При присоединении иона гидроксила под действием щелочи из него медленно образуется диазогидрат. В свою очередь диазогидрат, являясь довольно сильной кислотой, быстро нейтрализует еще один гидроксильный ион, превращаясь в диазотат:

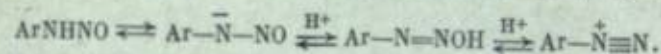


Переход катиона диазония в диазотат-ион происходит у диазосоединений с сильными электроотрицательными заместителями (нитродиазобензол) в слабощелочной области (pH 7—10), у прочих — от умеренно- и до сильнощелочной (диазоанизолы и толуолы при pH 12) [93]. Реакция обратима. При подкислении равновесие смещается влево с регенерацией катиона диазония. Однако со временем диазотат может превратиться в стабильную соль того же состава вследствие изомеризации по схеме



Антидиазотаты являются стабильными соединениями и не способны вступать в реакцию азосочетания.

Нитрозоамин в кислой среде медленно изомеризуется в соль диазония



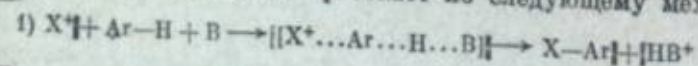
На основании экспериментальных данных было установлено, что в реакции азосочетания вступает катион диазония.

В качестве азосоставляющих могут быть использованы вещества, имеющие нуклеофильный центр. Этот центр может возникнуть в результате ионизации и поляризации молекул. В фенолах такой нуклеофильный центр может образоваться вследствие переноса электронной плотности атома кислорода в *o*- и *n*-положения бензольного кольца [94].

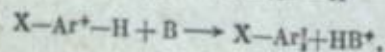
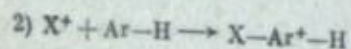
Сдвиг электронов в фенолят-ионе происходит значительно легче, чем в неионизованном феноле. В соответствии с этим способность к азосочетанию у фенолов выражена значительно слабее, чем у фенолят-ионов. Скорость сочетания фенолов на 10—12 порядков ниже, чем скорость сочетания фенолятов.

Ароматические амины вследствие эффекта сопряжения также способны образовывать нуклеофильный центр, необходимый для реакции сочетания. Солеобразование лишает их этой способности, так как амины вступают в реакцию азосочетания в виде свободного основания [95].

Реакция азосочетания протекает по следующему механизму:



или



где X^+ — электрофильный агент (кислота Льюиса); B — основание; $\text{Ar}-\text{N}$ — ароматическое соединение.

Двухступенчатый механизм (2) был экспериментально подтвержден [96, 97]. Самой медленной стадией является образование промежуточного продукта [98].

В настоящее время считается доказанным, что в реакцию азосочетания в водных растворах вступает катион диазония и фенолят-анион.

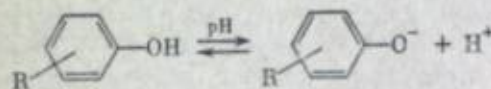
Реакция протекает по уравнениям [99]

$$1) \frac{dc}{dt} = K_s (c_D) (c_K),$$

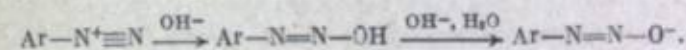
$$2) \frac{dc}{dt} = K [c_D] [c_K],$$

где (c_D) и (c_K) — концентрация диазосоединений и азосоставляющих; $[c_D]$ и $[c_K]$ — равновесные концентрации диазосоединений и азосоставляющих; K_s и K — константы скорости, которые, согласно уравнению $\lg K_s = -\lg K + \text{pH}$, зависят от pH.

С увеличением pH среды скорость реакции азосочетания увеличивается, но при значениях выше 12 резко уменьшается. Это явление обусловливается следующими факторами. Реакция азосочетания протекает только между диссоциированными формами компонентов: катионом диазония и фенолят-ионом. С увеличением основности среды равновесие диссоциации фенола



сдвигается в сторону фенолят-иона, что приводит к возрастанию скорости реакции азосочетания. Однако с увеличением основности среды происходит процесс перехода диазосоединения из активной формы диазокатиона через стадию диазогидрата в неактивный диазотат:



Увеличение концентрации диазотата приводит к резкому снижению скорости реакции азосочетания. Таким образом, наложение двух противоположных процессов приводит к экстремальной зависимости скорости реакции азосочетания от основности среды.

Влияние заместителей в диазосоединениях на реакционную способность катионов диазония может быть количественно определено с помощью уравнения Гамметта [100]:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho\sigma.$$

Скорость реакции азосочетания возрастает, если заряд внешнего атома азота диазогруппы становится более положительным в результате смещения электронов от диазогруппы в сторону бензольного кольца под влиянием заместителей, обладающих —M и —I-эффектами. Обратная картина наблюдается при введении в ядро электронодонорных заместителей.

В азосоставляющих влияние характера заместителей и их положения на скорость реакции азосочетания прямо противоположно влиянию на скорость реакции сочетания тех же заместителей в диазосоединениях [101].

Основность, а тем самым и активность азокомпоненты в реакции азосочетания повышается вследствие введения заместителей, увеличивающих электронную плотность посредством +I- и +M-эффектов. Активность в сочетании понижается при введении заместителей, обладающих —I- и —M-эффектами. При этом заместители первого рода (электронодонорные и галогены) направляют электрофильные диазокомпоненты в *o*- или *n*-положения. Заместители второго рода (электроноакцепторные) направляют электрофильные диазогруппы в *m*-положение.

Реакция азосочетания протекает также в неводных растворителях. Цоллингер [102, 103], сравнивая кинетику реакции азосочетания в воде и апротонных растворителях, объясняет способность диазоацетата весьма активно вступать в бензоле в реакцию азосочетания тем, что отщепляющийся от воз-

никающего промежуточного продукта остаток выступает по отношению к азосоставляющей в роли акцептора протона.

Можно предположить, что влияние характера и расположения заместителей на скорость реакции сочетания с заменой растворителя меняется однозначно для всех заместителей, а некоторые отличия в скоростях реакции и в ее механизме в первую очередь обусловлены влиянием среды.

Следует особо подчеркнуть, что для подавляющего большинства азосоставляющих в кислой среде реакция азосочетания вообще не протекает. Этот принцип положен в основу введения в диазослой кислот с целью стабилизации материалов до экспонирования и проявления.

Проявление диазоматериалов (независимо от принятого способа) сводится в конечном счете к созданию в слое оптимальной щелочной среды, в которой протекает реакция азосочетания с образованием красителей.

Диазотипные светочувствительные материалы можно разделить на три основных типа: материалы, проявляемые по сухому аммиачному, термическому и жидкостному способам.

Диазоматериалы, предназначенные для проявления по сухому аммиачному способу, представляют собой основу с нанесенными на нее одним или несколькими диазосветочувствительными слоями. Каждый светочувствительный слой содержит не менее одного диазосоединения и не менее одной азосоставляющей. Различают двух- и многокомпонентные диазоматериалы. Двухкомпонентные диазоматериалы, содержащие в светочувствительном слое одно диазосоединение и одну азосоставляющую, образуют при проявлении монохроматическое изображение, характеризующееся, как правило, высоким коэффициентом контрастности [104]. Многокомпонентные диазоматериалы содержат в светочувствительном слое несколько азосоставляющих, а в некоторых случаях — и диазосоединений. Их используют как для получения цвета проявленного изображения, приближающегося к нейтрально-серому, так и для достижения мягкой передачи градаций при копировании с полutoновых оригиналов [105].

Проявление осуществляется при введении диазоматериала в атмосферу паров аммиака.

Аммиак, диффундируя в светочувствительный слой, вызывает уменьшение кислотности слоя, т. е. создает условия, при которых возможна реакция азосочетания.

Температурная зависимость констант проницаемости и диффузии паров аммиака в диазосветочувствительный слой имеет экспоненциальный характер и достаточно точно описывается уравнением Аррениуса [106]. В соответствии с этим для двухкомпонентных диазопленок увеличение температуры, давления и концентрации паров аммиака однозначно приводит к сокращению времени проявления по экспоненциальному закону [107].

Время проявления многокомпонентных диазопленок также, как правило, сокращается при увеличении значений указанных параметров, но зависимость носит более сложный характер и объясняется неодинаковой реакционной способностью азосоставляющих [107].

Стабильную при различных режимах проявления спектральную характеристику проявленного изображения можно получить только при использовании сбалансированных по реакционной способности компонент диазослоя.

Наибольшее распространение сухого аммиачного способа проявления обусловлено целым рядом причин: более простой по сравнению с термопроявляемым способом технологией изготовления диазоматериалов, отсутствием усадки и деформации материала основы, возникающих при мокром способе. Однако основное преимущество (в частности, для диазопленок) сухого способа проявления заключается в возможности достижения максимальной разрешающей способности.

К недостаткам следует отнести необходимость работы с аммиаком и загазованность производственных помещений. Поэтому усовершенствование

данного способа проявления идет по трем направлениям: значительного увеличения скорости процесса проявления, замены аммиака и модификации копировальных аппаратов и диазодубликаторов.

Было установлено [107], что предварительная обработка диазопленок смесью паров органических растворителей и воды значительно сокращает время их проявления. Указанный метод согласуется с современным представлением о двухступенчатом механизме [97] реакции азосочетания, где вода (анион буфера, пиридин или другое основание) является участником элементарной стадии реакции. Пары органических растворителей вызывают набухание полимера-пленкообразователя диазосветочувствительного слоя и способствуют увеличению диффузии паров воды в диазослой.

В то же время появились копировальные аппараты, в которых процесс проявления диазоматериалов ведется в атмосфере сухого аммиака высокого давления (аппарат фирмы «Bell and Howell», 27 атм). Была исследована [108—112] зависимость продолжительности проявления двухкомпонентных материалов различных типов и назначения (бумаг, пленок, апертурных карт) от давления NH_3 -газа, а также смесей аммиака с воздухом и водяным паром при температуре 80—90° С и давлении до 73 атм. Найдена эмпирическая зависимость $T = k/p^n$, где T — время проявления, p — давление аммиака, n — показатель, равный 2—3, k — константа, характеризующая данный материал.

Сообщается, что при использовании безводного аммиака продолжительность проявления некоторых типов диазоматериалов в специальной установке составила 0,1 сек. [111].

Существует значительное количество патентных сообщений, авторы которых предлагают ускорить процесс проявления за счет усовершенствования проявочных аппаратов [113]; за счет введения в светочувствительный слой веществ, стимулирующих реакцию азосочетания при более низких значениях pH: соединений формулы $\text{R(R')C(R'')CH}_2\text{OH}$, где R, R', R'' — алкилы или оксалкилы $\text{C}_1\text{—C}_4$ [114] и $\text{R'OOC(CH}_2)_n\text{COOR''}$, где R' и R'' — водород, метил или этил-радикал, $n = 3\text{—}5$ [115], тиомочевины и ее производных [116]; за счет замены аммиака ароматическими аминами, летучими с водяным паром или инертными газами [117]; за счет регенерации аммиака из инертных аммонийных солей [118].

Однако все перечисленные способы ускорения проявления носят скорее информационный характер. Есть основания полагать [119], что до настоящего времени не найдено вещество, способное в полной мере заменить аммиак при проявлении сухим способом.

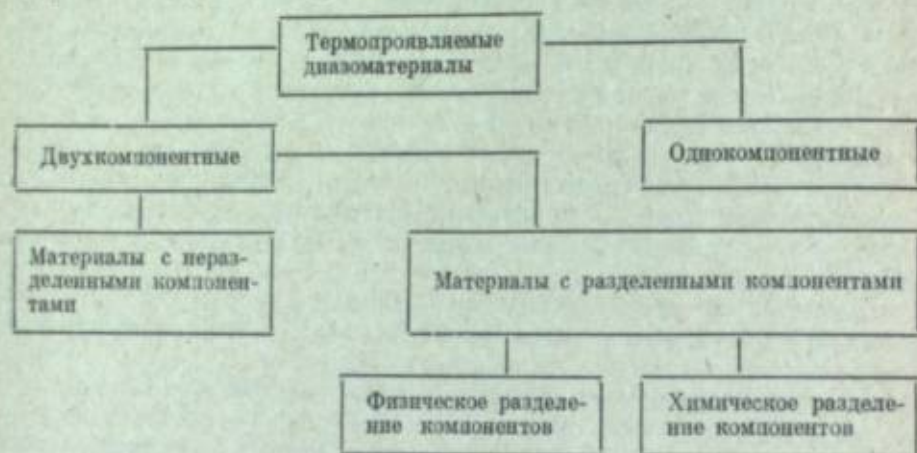
Диазопроцесс с горячей обработкой впервые появился в конце 50-х годов. Согласно этому процессу обработка диазоматериалов после экспонирования сводится к простому нагреванию до определенной температуры (например, к протягиванию диазоматериала через горячие валики). Это значительно упрощает процесс, устраняет использование жидкостей или применение газообразного аммиака, но вместе с тем требует определенного подбора соответствующих компонентов светочувствительного слоя, создания в нем таких условий, которые предотвращали бы преждевременное образование красителя. Достигнуть этого можно двумя путями: одним из них является введение в светочувствительный слой веществ, тормозящих реакцию азосочетания, и веществ, разлагающихся при нагревании с образованием продуктов основного характера, повышающих pH слоя до величины, при которой возможно азосочетание. Вместо двух указанных веществ можно применить одно, которое при комнатной температуре стабилизирует светочувствительный слой, а при нагревании распадается с образованием основных продуктов.

Второй путь заключается в разделении компонентов светочувствительного слоя, при котором контакт диазосоединения с азосоставляющей может быть достигнут только при нагревании (т. е. во время проявления). Такое разделение в свою очередь может быть достигнуто физическими или химиче-

скими методами. Все сказанное выше относится к двухкомпонентным материалам.

В последнее время в патентной литературе появились сообщения о так называемых однокомпонентных теплопроявляемых материалах, т. е. таких, в светочувствительном слое которых содержится только одно диазосоединение. Это последнее при УФ-облучении частично распадается с образованием продуктов, способных вступить в реакцию азосочетания и выступающих, следовательно, как азосоставляющие, получаемые непосредственно во время экспозиции.

Таким образом, термопроявляемые диазоматериалы могут быть классифицированы следующим образом:



Двухкомпонентные материалы с неразделенными компонентами включают в светочувствительный слой диазосоединение, азосоставляющую, кислоту, тормозящую реакцию азосочетания, и вещество, разлагающееся при нагревании с выделением соединений основного характера, что приводит к повышению pH слоя до величины, при которой идет реакция азосочетания. Диазосоединения, используемые в этих материалах, должны быть термостабильны при температуре проявления (90—160° С). Проявление проходит в течение нескольких секунд. К недостаткам материалов подобного рода относятся недостаточная сохраняемость и невысокое качество копии из-за наличия фона, так как реакция выделения вещества основного характера протекает, хотя и медленно, уже при комнатной температуре.

Двухкомпонентные материалы с физическими методами разделения компонентов. Существует несколько способов разделения компонентов светочувствительного слоя физическими методами.

А. В диазоматериалах этого типа диазосоединение и азосоставляющую в светочувствительном слое разделяет тонкая полимерная пленка-перегородка, расплавляющаяся при температуре проявления; при этом становится возможным контакт обоих компонентов и образование красителя. В литературе описаны материалы, содержащие до пяти отдельных слоев [120]. Один из вариантов состоит в покрытии основы сначала азосоставляющей с последующей сушкой, затем раствором полимерного вещества также с последующей сушкой и, наконец, раствором диазосоединения со щелчеобразующим агентом [121].

Создание многослойных пленок с удовлетворительными технико-экономическими показателями требует тщательного подбора самого полимера и толщины разделительной перегородки. Толщина разделительного слоя имеет важное значение: материал со слишком толстым слоем будет иметь пониженную скорость проявления, в противном случае наблюдается плохая сохраняемость материала вследствие взаимной диффузии компонентов. Температура размягчения разделительного слоя не должна превышать температуру раз-

ложения диазосоединения. Получение многослойных пленок представляет определенную сложность в технологическом отношении.

Б. Другой метод физического разделения компонентов светочувствительного слоя — помещение диазосоединения, азосоставляющей или щелчеобразующего агента в полимерные капсулы — так называемое капсулирование. Этот метод схож с описанным выше, но отличается от него тем, что разделение достигается капсулированием только одного из указанных компонентов [122]. Капсулирование — достаточно надежный способ разделения компонентов слоя до проявления. Во время нагревания материал капсулы плавится, и химикаты вступают в реакцию азосочетания. Вещество, которое должно быть помещено в капсулы, перед нанесением на основу диспергируется в шаровой мельнице.

Для капсулирования и получения разделительных слоев используют желатину, парафин [123], поливинилацетат [121], поливиниловый спирт [124], полиэтиленгликоль [125], полистирол [126], сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой, метилвинилового эфира с малеиновым ангидридом.

Капсулирование представляется одним из наиболее перспективных направлений в создании термопроявляемых диазопленок.

Двухкомпонентные материалы с химическими методами разделения компонентов. Таких методов существует несколько.

А. Наиболее известен метод, основанный на применении диазосоединений, которые являются нейтральными в реакции азосочетания при комнатной температуре и приобретают активность при повышенной температуре, например диазосульфаты [127].

Применение диазосульфатов полностью исключает жидкостное или аммиачное проявление, а получаемые копии имеют сравнительно хорошую сохраняемость. Сохраняемость неэкспонированных материалов может быть повышена добавлением в слой таких соединений, как сульфокислоты ароматического ряда и Na-бисульфитные производные кетонов и ароматических альдегидов [128]. Правда, использование этих добавок приводит к снижению светочувствительности, поэтому в некоторых источниках предлагается использовать в качестве стабилизаторов соли замещенных ароматических сульфокислот бензола или нафталина: 1-этоксibenзол-4-сульфокислоты, 1-метоксинафталин-4-сульфокислоты [129].

Недостаток материалов подобного рода заключается в малой активности в азосочетании диазосульфатов (которая, с другой стороны, обеспечивает хорошую сохраняемость диазоматериалов); следствием этого является несколько меньшая скорость копирования на материалах с диазосульфатами.

Б. По второму методу химического разделения компонентов светочувствительный слой содержит диазосоединение, щелчеобразующий агент, способствующий реакции азосочетания, и соединение, распадающееся при нагревании (т. е. во время проявления) с образованием продуктов, способных к сочетанию и являющихся, следовательно, азосоставляющими, получаемыми в процессе проявления. В качестве таких соединений могут быть использованы термолабильные пиррольные соединения, например 2,4-диметил-2-этоксикарбонил-5-трет-бутоксикарбонилпирролон [130], а также гидразоновые соединения [131].

Материалы этого вида характеризуются хорошей сохраняемостью; кроме того, все входящие в светочувствительный слой компоненты можно наносить на основу из одного раствора, что дает определенные технологические преимущества.

Однокомпонентные диазоматериалы содержат в составе светочувствительного слоя только диазосоединение. Азосоставляющую получают в результате разложения диазосоединения нагреванием или УФ-облучением. Азосоставляющая, полученная в результате разложения части диазосоединения, вступает в реакцию азосочетания с оставшимся диазосоединением, образуя краситель [132]. В описанном материале важно получить оптимальное количе-

ство разложившегося диазосоединения с тем, чтобы полученное изображение имело определенную цветность и оптическую плотность, т. е. диазоматериалы с одним диазосоединением требуют более строгого определения экспозиции. Отклонения в ту или другую сторону от оптимальной экспозиции одно-значно приводят к снижению оптической плотности копий.

Разновидностью данной системы является однокомпонентный материал, содержащий в светочувствительном слое два диазосоединения различной спектральной чувствительности, из которых одно под действием света определенной длины волны разлагается и образует азосоставляющую, а другое остается без изменений [133]. При создании соответствующих условий полученная азосоставляющая реагирует с диазосоединением с образованием красителя.

В диазоматериалах термического способа проявления диазосоединения должны отличаться высокой термостабильностью, малой диффузионной способностью и средней активностью в азосочетании. Щелочеобразующие агенты должны быть достаточно стабильны при комнатной температуре. Азосоставляющие должны быть весьма активны в азосочетании, так как при увеличении на каждые 10°C скорость азосочетания увеличивается в 2–2,4 раза, в то время как скорость разложения диазосоединений — в 3,1–5,3 раза [2]. Число щелочеобразующих агентов, описанных в патентной литературе, довольно велико. Чаще всего встречаются следующие соединения.

1. Гетероциклические азотсодержащие соединения: гетероциклические производные пиридина, тиазола, бензотиазола, бензоксазола, бензтриазола, содержащие амидные группы, группы гидразина, гидразида общей формулы $\text{RNH}-\text{R}'$ (R — алкил, тиазол, пиридил, гуанил, триазирил; R' — метил, H , гуанил). Эти соединения применяются в виде высокодисперсной эмульсии в растворе связующего [134].

2. Аминопроизводные ионообменных смол также применяются в высокодиспергированном состоянии в связующем. При нагревании они выделяют вещества основного характера (диэтиламин, бензиламин) [135].

3. Мочевина, тиомочевина и их производные (аллилмочевина, метилтиомочевина и т. д.) также диспергируются в растворе связующего. При нагревании они образуют газообразные продукты основного характера [136].

4. Соли органических и неорганических кислот (неполный фосфат аммония, карбонаты магния и аммония, смеси фтористого натрия и уксуснокислого аммония, вторичного фосфата магния и аммония и другие соединения), дающие при нагревании щелочные газообразные продукты [137].

5. Гуанидин и его производные, например соли аминогуанидина и аминогуанидина-N-ацита, которые применяются, как правило, в смеси с такими азотсодержащими соединениями, как мочевина и ее производные, тиомочевина, гидразиды, соли аммония [138].

6. Амиды карбоновых кислот (например, акриламид), а также Na -, K -, NH_4 -соли моно- и дикарбоновых кислот, кетоспирты [139, 140].

7. Соли трихлоруксусной кислоты. Это соединения общей формулы $[\text{R}(\text{R}')\text{N}(\text{R}'')\text{R}''']\text{CCl}_3\text{COO}^-$, где R , R' , R'' , R''' — алкилы, циклоалкилы, арилы, аларилы или гетероциклические группы (R и R' могут образовывать пиперидиновый гетероцикл или другой подобный гетероцикл, а R , R' и R'' — пиридиновый или другой ароматический гетероцикл) [141, 142].

8. Комплексные вещества, образованные соединениями с аминной группой (ароматические или алифатические амины типа диаминафтаола, ди-аминодифенилметана) и веществом, содержащим одну или несколько карбоксильных групп (сополимеры акриловой и малеиновой или фумаровой кислот). Фурфурол с введенными в него карбоксильными группами [143].

9. Четвертичные аммониевые основания и соли [144].

К достоинствам термопроявляемых диазопленок следует отнести простоту обработки, сводящуюся к кратковременному нагреванию экспонированного материала, отсутствие жидкостных обработок, вызывающих деформацию материала основы, возможность ведения процесса в помещениях без спе-

Сравнительные характеристики некоторых зарубежных и советских диазопленок

Марка диазопленки	Фирма, страна — изготовитель	Вид основы	Толщина пленки — основы, мм	Цвет проявленного изображения	λ_{max} , нм	Фотографические показатели				
						D_{max}	D_{min}	D_{exp}	S , см ² /см-сек (по критерию $D_{\text{min}}+0,1$)	γ
2606-P2 (P4, P5)	«GAF» США — Нидерланды	Полиэтилен терефталат	75, 100, 125	Синий	405	0,9	0,06	0,31	29 ± 3	0,97
2610-P2 (P4, P5, P7)	То же	То же	75, 100, 125, 175	Сепия	385	1,0	0,06	1,7	19 ± 2	1,15
2604-P4 (P7)	»	»	100, 175	Фиолетовый	400	1,2	0,06	1,3	20 ± 2	1,4
2603-A3(A7)	»	Диаметат целлюлозы	125, 150	Черный	385	1,4	0,06	1,5	20 ± 2	2,0
GRL-42 матированная	«Oxalid», Англия	Полиэтилен терефталат	75	Коричневый	395	0,49	0,11	1,7	31 ± 3	0,55
GRL-43 матированная	То же	То же	90	Темно-коричневый	385	0,83	0,14	1,29	18 ± 2	0,87
P110	»	»	75	Сепия	385	0,8	0,05	1,6	20 ± 2	0,8
P13	«Oxalid», Англия	»	175	Серо-зеленый	410	1,0	0,06	1,3	15 ± 1	1,4
P17	То же	»	175	Синий	420	1,12	0,05	0,3	20 ± 2	1,15
P20	»	»	100	Коричневый	410	0,4	0,06	1,53	27 ± 3	0,4
БД6082/ТА	«Xidex», США	»	100	Коричнево-зеленый	410	0,66	0,09	1,85	16 ± 1	0,7
Матированная	«Vander Crinten», Нидерланды	»	65	Темно-зеленый	390	2,2	0,06	2,97	8 ± 1	1,03
	«Regma», Франция	»	80	Темно-коричневый	390	0,92	0,18	2,02	22 ± 2	2,9
ТЛЧ-1	То же	»	65	Коричневый	390	0,54	0,11	1,87	25 ± 2	0,42
	«Tasca», СССР	Триацетат целлюлозы	135	Серо-зеленый	384	1,1—1,4	0,06	2,0	12 ± 1	1,4
ТЛЧ-2	То же	То же	135	То же	384	1,6—2,0	0,08	2,5	9 ± 1	2,0
ЛК	»	»	135	Коричневый	384	1,8—2,0	0,07	3,0	6 ± 1	2,5
ТЛК	»	»	135	То же	384	1,5—2,0	0,08	2,8—3,0	$4 \pm 0,5$	1,4
ЛЛС	»	Полиэтилен терефталат	75	Голубой	384	0,25—0,5	0,05	—	60 ± 6	—
ЛЛК	»	»	75	Коричневый	384	1,6	0,1	3,2—3,4	$6 \pm 0,5$	—

Примечание. Характеристики отечественных и зарубежных диазобумаг и диазопленок приведены в работе [5].

циальной системы вентиляции. В то же время материалы этого типа, как правило, весьма подвержены фонообразованию и крайне чувствительны к колебаниям температуры [145].

Разрешающая способность их ниже, чем у диазоматериалов сухого способа проявления вследствие диффузии компонентов в размягченном связующем при термообработке во время проявления. Следует также отметить более сложную технологию изготовления данного типа диазоматериалов.

Диазоматериалы, проявляемые жидкостным способом, наиболее просты в технологическом исполнении, содержат, как правило, только один свето-

чувствительный слой, в состав которого входит только стабилизированное диазосоединение [40].

Материалы этого типа проявляют либо непосредственно в щелочном проявляющем растворе, либо проявляющий раствор наносят на поверхность светочувствительного диазослоя с помощью валика.

В состав проявляющего раствора входят щелочный агент и одна или несколько азосоставляющих. Растворитель подбирается таким образом, чтобы обеспечить набухание слоя и диффузию азокомпонент в диазосветочувствительный слой. Активность в азосочетании азокомпонент должна быть очень высокой, так как наряду с диффузией азокомпонент в диазослой параллельно происходит диффузия диазосоединения в диазослой, которая вызывает ухудшение разрешающей способности диазоматериала.

К достоинствам диазоматериалов для жидкостного проявления следует отнести наибольший срок сохранности по сравнению с диазоматериалами сухого и термического способов проявления, а также возможность получать изображения различных цветов с использованием одного и того же материала за счет вариации азокомпонент в составе проявляющего раствора [96].

В то же время диазоматериалам жидкостного проявления присущи низкая разрешающая способность, изменение линейных размеров элементов изображения вследствие деформации при обработке в растворителе. Кроме того, возникает необходимость досушки в процессе получения копии.

Анализируя основные к середине 70-х годов тенденции развития диазотипии, а именно синтез новых структур диазосоединений и азосоставляющих, успехи в области увеличения светочувствительности диазоматериалов и создания азокрасителей с требуемыми спектральными характеристиками, возможность регулировать основные фотографические и эксплуатационные характеристики диазоматериалов, а также широкие возможности увеличения скорости проявления, можно сказать, что за свою более чем пятидесятилетнюю историю диазотипия достигла определенной степени совершенства.

Действительно, выпускаемые промышленностью развитых стран диазоматериалы полностью отвечают требованиям, предъявляемым к ним потребителями (см. таблицу). И хотя еще во вторичных процессах регистрации информации галогеносеребряные материалы далеко не полностью вытеснены бессеребряными, становится очевидной актуальность создания диазоматериалов для первичных фото процессов.

Весьма вероятно, что промежуточной стадией является создание диазоматериалов для проекционного копирования, т. е. для вторичных процессов регистрации информации, но уже с изменением масштаба изображения. Необходимые условия для этого — существенное увеличение светочувствительности диазосистем и смещение их спектральной чувствительности в видимую область спектра. Осуществление этой задачи возможно только при качественно новом подходе к решению проблемы.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЗМА И СКОРОСТИ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ И СРЕДЫ

Для того чтобы найти существенные факторы усиления первичного действия света, необходимо глубоко изучить механизмы этого взаимодействия и последующих превращений. Появившиеся за последние годы теоретические и экспериментальные работы нашли свое отражение в обзоре [21], освещающем взаимосвязь строения, спектров поглощения и светочувствительности диазосоединений, а также механизмы фотолиза и возможные пути увеличения светочувствительности диазосистем. В настоящем обзоре эти данные будут дополнены материалами, не включенными в работу [21].

Спектральные характеристики солей диазония изучались еще в начале века [146]. При исследовании спектров ароматических солей диазония [10,

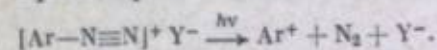
147] была показана зависимость положения максимумов в спектрах от вида и положения заместителя при бензольном кольце.

Глубокое и обстоятельное изучение вопросов взаимосвязи строения солей бензолдиазония, их спектральных характеристик и скорости фоторазложения нашло отражение в серии работ японских исследователей [148—155]. Исследуя возможности расширения спектральной чувствительности в видимую область, авторы рассчитали с помощью метода Хюккеля π -электронные состояния катиона бензолдиазония с различными заместителями и обнаружили некоторую взаимосвязь между плотностью заряда на диазогруппе в возбужденном состоянии и квантовым выходом фотолиза этих соединений. С использованием найденной зависимости были синтезированы диазосоединения с более высокой светочувствительностью. На примере этих соединений было показано, что введение электронодонорных заместителей не только способствует батохромному сдвигу максимума поглощения диазосоединения, но и благодаря увеличению взаимодействия π -электронов бензольного кольца с диазогруппой увеличивается квантовый выход фотолиза.

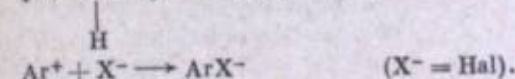
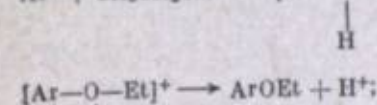
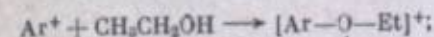
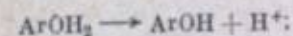
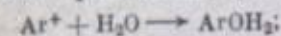
В этих же работах [153, 154] наблюдались сигналы ЭПР при фотолизе диазосолей в спиртовых матрицах ($t = -196^\circ \text{C}$), приписанные σ -фенильному радикалу, причем было показано различие в механизме фоторазложения при изменении длины волны света и положения заместителя. Изменение спектров поглощения при варьировании заместителей было объяснено образованием внутримолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ).

Скорости разложения и квантовые выходы бензолдиазонийфторбората и его производных исследовались также в работах [156—160], причем было показано существенное влияние среды и температуры. Так, для n -N,N-диметил- и n -N,N-диэтиламинобензолдиазония в водном солянокислом растворе при 25°C квантовые выходы были найдены равными 0,53 и 0,41 соответственно. Повышение температуры, использование в качестве растворителя ацетона и присутствие в растворе ионов Fe^{2+} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ведет к возрастанию величины квантового выхода. Каждый из этих фактов свидетельствует о том, что процесс разложения солей диазония есть процесс не элементарный, а сложный и многостадийный, включающий химическое взаимодействие со средой и развивающийся по разным механизмам. Калверт и Питтс [161] считают, что различия в квантовых выходах фотолиза, определяемых по выходу продуктов, при изменении указанных факторов есть не замена одного механизма другим, а изменение соотношения в продуктах реакции по двум параллельно протекающим механизмам — гомолитическому и гетеролитическому.

При гетеролитическом механизме протекает реакция



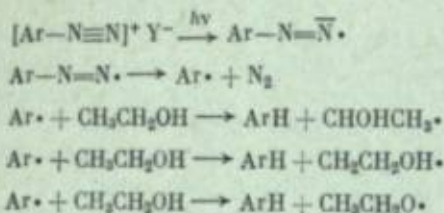
Затем арил-катион реагирует с нуклеофилами:



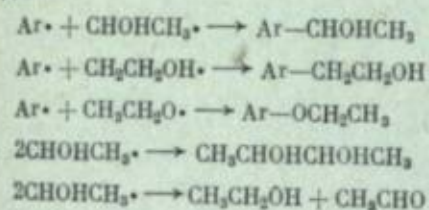
Разрыв связи C—N протекает с образованием в качестве короткоживущего промежуточного продукта арильного катиона, который, реагируя с присут-

ствующими нуклеофильными партнерами, превращается в продукты замещения.

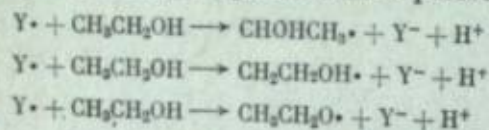
При гомолитическом разрыве связи C—N происходит перенос одного электрона на катион диазония от растворителя или какого-либо другого участника реакции с образованием арильного радикала; в результате этой реакции обычно получают продукты восстановления (за счет отрыва водорода от растворителя или другого участника реакции):



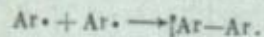
и далее:



Если Y—галоген, то образуются высокореакционные радикалы галогенов, которые реагируют прежде всего с растворителем:



При увеличении концентрации соли диазония растет вероятность протекания реакции образования бифенилов:



Беккер считает [162], что оба варианта могут быть осуществлены фотохимически и термически.

Льюис с сотр. [163] объясняет различный выход арилхлорида при термоллизе и фотолизе производных бензолдиазония образованием различных промежуточных соединений в этих реакциях, считая фотореакцию реакцией возбужденного состояния катиона бензолдиазония, а термическую — первой ступенью бимолекулярной реакции.

Ряд работ был посвящен изучению продуктов фотолиза и термоллиза солей диазония с целью выяснить долю участия каждого из механизмов разложения при замене растворителя [164—171].

Анализируя эти работы, Беккер [162] делает вывод, что соотношение ионного и радикального распада зависит от потенциала ионизации I растворителя или другого партнера реакции и от сродства к электрону солей диазония. (Полярграфические исследования солей диазония и определение их сродства к электрону проведены в работах [172—176].)

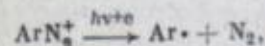
Если I растворителя велик (для воды $I = 12,6$ эв), то движущая сила переноса электрона к соли диазония незначительна. При фотолизе и термоллизе в этом случае будет преобладать ионный распад. Если I растворителя мал, то электрон перейдет к диазогруппе уже в темновой реакции. В этом случае соль диазония разлагается по радикальному механизму и без облу-

С другой стороны, тенденция к переносу электрона увеличивается с повышением сродства к электрону соли диазония, которое в свою очередь увеличивается с ростом электроноакцепторной способности заместителей в арильном остатке. По этой причине соли *o*- и *n*-нитрофенилдиазония распадаются в спиртах ($I = 11$ эв) преимущественно по радикальному механизму. Таким образом, в водном растворе или спиртах в присутствии кислорода монозамещенные арилдазониевые соли разлагаются фотолитически или термически преимущественно по ионному механизму. Образовавшийся арильный катион может реагировать либо с внешним нуклеофилом, образуя продукт замещения, либо внутримолекулярно при наличии подходящего *o*-заместителя. В разбавленных слабых водных растворах *m*- и *p*-замещенные соли диазония почти количественно превращаются в соответствующие фенолы. В присутствии галогенидных ионов в больших концентрациях могут также образовываться значительные количества соответствующих арилгалогенидов.

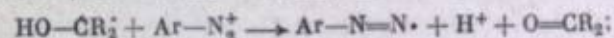
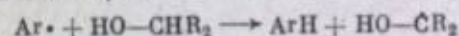
Если в качестве растворителя взята вода, то изложенные выше заключения применимы только для подкисленных растворов. Так как с увеличением значения pH сродство к электрону соли диазония (и Ox/Red потенциала полуволны) увеличивается, то появление обнаруженных методом ЭПР свободных радикалов при фотолизе *n*-диметил- и *n*-диэтиламинобензолдиазонию в водном растворе с pH 5 вполне объяснимо [177]. В то же время выводы о гомолитическом механизме распада и расчеты концентраций свободных радикалов при фотолизе *n*-диметиламинобензолдиазония в воде при pH 1,7—3,5 весьма сомнительны [178].

Квантовые выходы фотолиза арилдазониювых солей в водном растворе составляют от 0,1 до 1,0, причем наиболее высокие выходы получают для соединений с электронодонорными группами, тогда как электроноакцепторные заместители снижают их [179—186]. При фотолизе в органических растворителях в ряде случаев квантовые выходы увеличиваются, но в полимерных пленках несколько снижаются [187, 188]. Увеличение квантового выхода фотолиза солей бензолдиазония в органических растворителях Беккер [162] объясняет развитием цепи: если растворитель или другой донор атомов водорода или галогена образует в свою очередь радикалы с низким окислительным потенциалом, то последние могут термически реагировать с арилдазониювой солью с переносом электрона, в результате чего развивается цепная реакция.

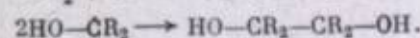
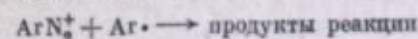
В этом случае идет реакция инициирования



развитие цепи



и обрыв цепи



В этих случаях при фотолизе квантовый выход может превышать 1. Например, при фотолизе *n*-хлорфенилдиазония в метаноле $G = 10 \div 20$, а в диметилформамиде около 60.

**ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ
УВЕЛИЧЕНИЯ ОБЩЕЙ И СМЕЩЕНИЯ В ВИДИМУЮ ОБЛАСТЬ
СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОМАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ**

Фотолиз солей диазония в органических и водных средах часто используется как синтетический метод [189—191].

В присутствии ряда восстановителей радикально-цепной процесс разложения солей диазония наблюдается в водных растворах независимо от типа заместителя у бензольного кольца [192]. Весьма характерно, что этот процесс может быть катализирован ионами металлов переменной валентности, причем для диазосоединений с акцепторными заместителями скорость разложения может увеличиться на три порядка. Этим можно объяснить интерес к реакциям Зандмейера и Мейервейна [193], к исследованиям методом ХПЯ арильных радикалов [194], а также к изучению взаимодействия солей диазония с металлами переменной валентности [195—198], солями металлов [199, 200] и восстановителями [201—204]. Присутствие продуктов фотолиза солей диазония в растворе диазосоли приводит к увеличению скорости ее темнового разложения [205]. В этом случае продукты фотолиза выступают в роли восстановителя.

Роль промежуточных радикалов и медьорганических соединений при индуцируемом ионом Cu^+ разложении ароматических солей диазония показана в работе [206]. Найдено, что введение ловушек радикалов приводит к изменению механизма разложения солей диазония и образованию новых продуктов. Весьма сходный механизм был найден для разложения солей диазония в присутствии комплексов двухвалентного железа [207]. Перенос электрона с Fe^{2+} на катион диазония восстанавливает последний. В этой работе исследовано влияние потенциала полуволны иона диазония и окислительно-восстановительного потенциала комплекса железа на скорость реакции.

Изучение условий протекания восстановления солей диазония в различных растворителях и с различными добавками позволило направленно регулировать механизм их разложения. Положив в основу реакцию Мейервейна, Беккер [208] предпринял попытку реализовать систему, в которой путем фотолиза солей арилдиазония образовывались радикалы, участвовавшие в цепной реакции восстановления диазосоединений по темновому механизму. В процессе работы над системой были определены факторы, приводящие к обрыву цепи. Ими оказались концентрации входящих в систему компонент и вязкость среды [209].

В соответствии с принципом Боденштейна зависимость константы скорости реакции (или квантового выхода) от обратной величины вязкости среды в случае фотолиза *n*-нитро-, *n*-хлор- и *n*-метоксибензолдиазониевых солей практически представила прямую линию. Максимальный квантовый выход фотолиза системы в растворе составил 800. В работе [210], содержащей теоретические основы процесса и объясняющей механизм образования электронодонорноакцепторных комплексов солей арилдиазония, подчеркивается, что дальнейшее совершенствование системы может привести к значительно большим величинам квантовых выходов.

В патенте [211] приведены примеры, подтверждающие аутентичность системы. Композиция состоит из соли диазония, азосоставляющей, светочувствительного комплекса металла переменной валентности, органического восстановителя и кислоты-стабилизатора, диспергированных в водорастворимом полимерном связующем. Достигнуто увеличение светочувствительности в 50 раз по сравнению со светочувствительностью коммерческих диазосоединений.

К недостаткам системы относятся необходимость использовать диазосоединения с электроноакцепторными заместителями, что не дает возможности

при применении обычных азосоставляющих получить азокрасители глубоких тонов, а также наличие определенной плотности «фона» на экспонированных и проявленных участках вследствие неполного протекания реакции. Положительным в системе является то, что в качестве светочувствительного вещества в системе выступают уже не диазосоединения, а светочувствительные комплексы, поглощающие в видимой области спектра.

Принципиально возможен синтез таких комплексов, которые бы поглощали с последующим фотохимическим превращением в любой области видимого спектра. В равной степени принципиально возможен синтез азокомпонент, на основе которых получают азокрасители, обладающие достаточными коэффициентами экстинкции и поглощающие в требуемой области спектра. Дальнейшее совершенствование системы позволит в значительной степени превысить уже достигнутый уровень светочувствительности систем, основанных на принципе фотоиницирования.

О фотокаталитических системах на основе диазосоединений до сих пор в печати не было сообщений. Принципиально задача сводится к следующему: под действием света в материале генерируется катализатор темновой реакции восстановления соли диазония. Понятно, что в этом случае концентрация катализатора должна быть пропорциональна экспозиции. Если скорости каталитической и некаталитической реакций будут различаться на несколько порядков, то это явится первым необходимым условием для создания материала, работающего по этому принципу. Второе необходимое условие — обеспечение стабильности материала, иными словами, сведение к минимуму скорости некаталитической реакции. Весьма вероятно, что введенные в систему ингибиторы темновой некаталитической реакции восстановления соли диазония будут распространять свое действие и на каталитическую реакцию, что существенно снизит или сведет на нет эффективность системы. Возможно, в этом случае будет необходимо сделать шаг в сторону «мокрых» обработок, введя восстановитель в обрабатываемую ванну.

Принципиально система осуществима, хотя и ей присущи некоторые недостатки. Поскольку каталитическое восстановление протекает наиболее эффективно для солей диазония с электроноакцепторными заместителями, возникает та же проблема азокрасителя, что и в фотоиницируемых системах. Введение «мокрых» обработок может ухудшить разрешающую способность диазосистем. В этом случае предстоит решить вопрос о предотвращении диффузии компонент диазослоя в раствор при «мокрой» обработке. Тем не менее представляется реальным увеличение светочувствительности диазосистем, основанных на принципе фотокатализа, на 2—3 порядка при одновременном смещении спектральной чувствительности диазосистемы в видимую область спектра.

Другими возможными способами сдвига спектральной чувствительности диазосистем в видимую область и увеличения общей светочувствительности являются использование сенсibilизаторов, полосы поглощения которых находятся в этой области, и использование КПЗ на основе диазосоединений. Легче достигается повышение светочувствительности при сенсibilизации фотолиза неокрашенных или малоокрашенных диазосоединений. Это согласуется с данными Беккера, так как диазосоединения этого класса имеют в ароматическом ядре электроноакцепторные заместители и разлагаются преимущественно по радикальному механизму, так как представляется возможным развитие цепи. К увеличению в несколько раз светочувствительности этих диазосоединений приводит применение различных классов красителей: акридиновых, ксантовых, трифенилметановых и других или их смесей [212, 213]. При использовании органических растворителей оказывается возможной сенсibilизация ксантовыми красителями *n*-N,N-диэтиламинобензолдиазония — диазосоединения с весьма сильными электронодонорными заместителями [214]. Эффективность сенсibilизации находится в экстремальной зависимости от диэлектрической проницаемости смеси растворителей с максимумом, соответствующим $\epsilon = 35,5$.

Эффективность сенсibilизации может быть существенно увеличена при увеличении донорной способности компонентов. Введение сильных восстановителей приводит к резкому увеличению скорости фотолиза при облучении в полосе поглощения красителя, однако параллельно увеличивается скорость и темнового восстановления соли диазония. Серия работ японских авторов [215—218], исследовавших сенсibilизированный фотолиз диазосоединений в присутствии восстановителей, промоторов и активаторов, показала наличие ценных процессов в системе на основании продолжающегося восстановления диазосоединения после прекращения облучения. В работе [219] показана возможность эффективной сенсibilизации красителями полимеризации с применением арилдиазосульфонов.

В случае окрашенных диазосоединений, поглощающих в области 360—450 нм, некоторое увеличение светочувствительности наблюдается при применении в качестве сенсibilизаторов флуоресцирующих органических соединений, максимум поглощения которых гипсохромно сдвинут на 30—70 нм относительно максимума поглощения диазосоединения. При этом время экспозиции диазотипного материала уменьшается в несколько раз [220].

Известно, что образование КПЗ сопряжено с появлением в спектрах поглощения новой полосы поглощения в более длинноволновой области, чем полосы поглощения индивидуальных компонентов [221]. Поскольку диазогруппа является достаточно сильным акцептором электронов, то образование КПЗ диазосоединений с донорами электронов может быть использовано для bathochromного смещения спектральной чувствительности диазосоединений. Образование КПЗ диазосоединений было показано в работах [210, 222], причем этот процесс подчиняется общим закономерностям, характерным для образования КПЗ между нейтральным донором и положительно заряженным акцептором. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Фридкин. Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 16, 64 (1971).
2. Т. А. Юре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 412 (1974).
3. O. Singo. Scient. Publ. Fuji Photo Film Co., 14, 48 (1968).
4. V. C. Tulagin. Image Technol., 11, 35 (1969).
5. В. И. Шеберстов, М. С. Бородин. Вестник АН СССР, № 1, 43 (1975).
6. B. P. Tyrell. Basics of reprography. London—New York, Focal Press, 1972, p. 244.
7. В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, М. С. Бородин. Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 20, 3 (1975).
8. В. И. Шеберстов, А. А. Слущкин. Там же, с. 151.
9. Non-Silver Photographic Processes.—Proceedings of the Symposium, Oxford, 1973. Ed. R. J. Cox, London, 1975.
10. R. Landau. J. Photogr. Sci., 13, 144 (1965).
11. P. Pinot de Motra. J. Photogr. Sci., 22, 187 (1974).
12. М. С. Динабург. Светочувствительные диазосоединения и их применение. М.—Л., «Химия», 1964.
13. J. Kosar. Light-Sensitive Systems. New York, J. Wiley and Sons, Inc., 1965.
14. А. А. Слущкин, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1971.
15. Е. Г. Сергунин. Диазосоединения и возможности их применения в картографии и репродукционной технике. М., «Недра», 1973.
16. М. М. Уэцкий. Техническая бумага для размножения документации. М., «Лесная промышленность», 1973.
17. T. Tsunoda. Bull. Soc. Sci. Photogr. Japan, 19, 71 (1969).
18. T. Tsunoda. J. Electrochem. Soc. Japan, 36, 838 (1968).
19. P. Muller. TAPPI, 52, 601 (1969); A. Kameda. Pulp and Pap., 14, 8 (1971).
20. T. Sumida. Dyestuffs and Chemicals, 14, 283 (1969).
21. М. М. Орешии. Успехи науч. fotogr., 18, 25 (1977).
22. Пат. США 3573051 (1971); Англ. пат. 1234269 (1971), 1248424 (1971); Франц. пат. 2052285 (1971).
23. Пат. США 3661591 (1972).
24. Пат. США 3382070 (1968).
25. Пат. ФРГ 1294808 (1966).
26. Пат. США 3676140 (1971).
27. Пат. США 3695885 (1972).
28. K. Venkataraman. The Chemistry of Synthetic Dyes, v. III. New York—London, Acad. Press, 1970, p. 433.
29. Англ. пат. 1248766 (1971).
30. Пат. США 3432301 (1969); Японск. пат. 44-23386 (1969).
31. Англ. пат. 1229299 (1971).
32. Пат. США 3281246 (1966).
33. Англ. пат. 1131627 (1966).
34. Англ. пат. 1156623 (1969); 1213719 (1970).
35. Франц. пат. 1563056 (1969).
36. Англ. пат. 1172935 (1969); 1214577 (1970).
37. Пат. ФРГ 1597628 (1970); Пат. США 3625693 (1971).
38. Японск. пат. 839 (1969).
39. Англ. пат. 1128502 (1968); Заявка Нидерландов 6517148 (1966).
40. Заявка Нидерландов 6601840 (1966).
41. Англ. пат. 1158262 (1969); 1218936 (1970).
42. Пат. ФРГ 1290809 (1966).
43. Англ. пат. 1147627 (1969).
44. Франц. пат. 2097984 (1971).
45. Англ. пат. 1130290 (1968); 1177545, 1216264 (1970).
46. Пат. ЮАР 6802838 (1968); С. А., 71, 10151St (1969).
47. Японск. пат. 44-27062 (1969); Пат. ЮАР 6801453 (1969); С. А., 71, 118362p (1969); Франц. пат. 2022150 (1970).
48. Заявка Нидерландов 6407303 (1965); 6503184 (1966); Пат. США 3442651 (1969); Англ. пат. 1112543 (1968).
49. Франц. пат. 1577397 (1969).
50. Пат. США 3442650 (1969).
51. Англ. пат. 1110835 (1966).
52. Пат. США 3463639 (1969).
53. Англ. пат. 1161104 (1969).
54. Заявка ФРГ 2202251 (1972); Франц. пат. 2122438 (1972).
55. Англ. пат. 1199742 (1970); 1282799 (1972); Бельг. пат. 643153 (1964).
56. Англ. пат. 1254808 (1971).
57. Англ. пат. 1271027 (1972); Заявка Франции 2053089 (1971); Заявка Нидерландов 6406149 (1965).
58. E. S. Baltazzi. Photogr. Sci. and Engng, 18, 123 (1974).
59. Пат. США 3664840 (1972); Англ. пат. 1217294 (1970).
60. Англ. пат. 1155947 (1969).
61. Пат. США 3311475 (1967).
62. Заявка Франции 2029455 (1970).
63. Англ. пат. 1273837 (1969); Пат. ФРГ 1814283 (1970); Заявка Франции 2025949 (1970).
64. Пат. США 3407066 (1968).
65. Пат. США 3442652 (1969).
66. Англ. пат. 1211805 (1970); Пат. США 3615578 (1971).
67. Заявка ФРГ 2111643 (1972).
68. Японск. пат. 45-12702 (1970).
69. Англ. пат. 1263379 (1972); Пат. США 3719491 (1973).
70. Пат. США 3300471 (1967); Франц. пат. 1421780 (1965).
71. Пат. США 3180732 (1965).
72. Пат. США 3134675 (1964).
73. Бельг. пат. 660676 (1965); Англ. пат. 1064004 (1965); Пат. ФРГ 1269480 (1968); Пат. США 3401038 (1968).
74. Пат. США 3486900 (1969).
75. Англ. пат. 991800 (1965), 1075000 (1967).
76. Японск. пат. 47-51251 (1972).
77. Японск. пат. 47-20726 (1972).
78. Англ. пат. 1125396 (1968).
79. Японск. пат. 49-17727 (1974).
80. Пат. США 3427165 (1969).
81. Англ. пат. 941803 (1963).
82. Англ. пат. 1332459 (1973).
83. Англ. пат. 1324082 (1973).
84. Японск. пат. 47-8751 (1972).
85. Англ. пат. 1152920 (1969).
86. Пат. США 3679420 (1972).
87. Пат. Англии 1266435 (1972).
88. Японск. пат. 48-27690 (1973).
89. Пат. США 3591381 (1971).
90. C. H. Giles, S. D. Forrester, R. Haslam, R. Horn. J. Photogr. Sci., 21, 19 (1973).
91. K. Cusius, M. Hoch. Helv. chim. acta, 33, 2122 (1950).
92. M. Aroney, R. Fevre, R. Werner. J. Chem. Soc., 1955, 276.
93. Г. Цоллингер. Химия азокрасителей. М.—Л., Госхимиздат, 1960, гл. 4.
94. В. А. Палм. Успехи химии, 30, 1086 (1961).
95. Н. В. Хромов-Борисов. ЖОХ, 22, 1680 (1952).
96. K. Melander. Arkiv kemi, 2, 211 (1955).
97. Л. М. Рождественская. Канд. дисс. Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета, 1970.
98. Л. Р. Гамметт. Основы физической органической химии. М., «Мир», 1972, с. 229.
99. C. Wittwer, N. Zollinger. Helv. chim. acta, 37, 1960 (1954).
100. Л. Р. Гамметт. Основы физической органической химии. М., «Мир», 1972, гл. XI.
101. Л. Н. Голубкин, А. А. Спрысков. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 11, 171 (1968).
102. J. Penton, H. Zollinger. Helv. chim. acta, 54, 573 (1971).
103. Г. Цоллингер. Химия азокрасителей. М.—Л., Госхимиздат, 1960, с. 170.
104. С. А., 79, 120485q (1973).
105. Франц. пат. 2088536 (1971).
106. К. Роджерс. Сб. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений». М., «Мир», 1968, с. 247.
107. Р. А. Мхитаров. Автореф. канд. дисс. М., ГосНИИХИМФотопроект, 1973.
108. I. Boone, R. Mulvaney. Photogr. abstr., N. 1, 169 (1970).
109. I. Boone. Photogr. abstr., N. 4, 1677 (1970).

110. J. Boone. J. Res. and Development, 12, 323 (1968).
111. H. Todd, I. Boone. National Microfilm Association. Proceedings of the 14 Annual Meeting and convention. Cleveland, 1965, p. 75.
112. Пат. США 3411906 (1968).
113. Англ. пат. 773198, 776016 (1956); 818017 (1957); 1037264 (1966); 1096830 (1968); 1144379, 1151520, 1165194 (1969); Пат. США 2492781 (1949); 2503225 (1950); 2667826 (1952); 2898835 (1959); 3504614 (1970); Японск. пат. 4794 (1964).
114. Японск. пат. 13107 (1968).
115. Пат. ФРГ 1710861 (1969).
116. Пат. США 2755185 (1956).
117. Пат. США 3421895 (1968); Франц. пат. 1505815 (1968); Японск. пат. 16114 (1970).
118. Пат. США 3266896 (1966).
119. P. Cammer. Proceedings of the 10th Symposium on Photographic Science, Paris, 1965, Paris, 1967, p. 169.
120. Пат. США 3046128 (1962).
121. Англ. пат. 815005 (1957).
122. Пат. США 2600996 (1953); 3111407 (1963).
123. Японск. пат. 839 (1963).
124. Пат. Нидерландов 121031 (1966).
125. Пат. США 3389996 (1969).
126. Японск. пат. 16102 (1969).
127. Пат. США 2680062 (1954); 3113865 (1963); Вейг. пат. 603419 (1961); Англ. пат. 931746 (1963).
128. Англ. пат. 518129; 518162 (1940); 544702 (1942); 604276 (1948); 707376 (1954); 786403 (1957); Пат. США 2217180 (1937); 2217189 (1937); 2429249 (1947); 2478433 (1949); 2478444 (1949).
129. Пат. США 2694009 (1954).
130. Пат. США 3140180 (1964); Англ. пат. 937160 (1963); Франц. пат. 1360701 (1964).
131. Пат. США 3563744 (1970).
132. Японск. пат. 13490 (1968); Пат. США 3386327 (1968).
133. В. Г. Серошнин, Н. В. Комаров. Изв. вузов. Геодезия и аэрофотогеодезия, вып. 3, 91, (1972).
134. Франц. пат. 1376708 (1964); Пат. США 3303797, 3288627 (1966).
135. Франц. пат. 1377477 (1964).
136. Пат. США 3224878, 3255007 (1966); Японск. пат. 11952 (1969).
137. Франц. пат. 1325692 (1963); 1481966 (1968); Англ. пат. 1127237 (1968).
138. Франц. пат. 1376709 (1964); Англ. пат. 953254 (1964); 1063343 (1967); Пат. США 3199982 (1965); 3301679 (1966).
139. Вейг. пат. 645321 (1964).
140. Пат. США 3379531 (1967).
141. Пат. США 3053091 (1954); 3625893 (1972).
142. Японск. пат. 11944 (1969).
143. Франц. пат. 1444701 (1967).
144. Пат. США 3135697, 3648006 (1964); 3157593 (1965); Вейг. пат. 645329 (1964).
145. Пат. ГДР 64204 (1968).
146. G. T. Morgan, E. G. Couzens. J. Chem. Soc., 97, 1691 (1910).
147. Л. А. Калинина. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1925.
148. T. Yamaoka, T. Tsunoda. J. Soc. Sci. Photogr. Japan, 29, 27 (1966).
149. T. Tsunoda, T. Yamaoka. Ibid., p. 197.
150. T. Tsunoda, T. Yamaoka. International Congress on Photographic Science (Tokyo, 1967), sec. 1. Tokyo, 1967.
151. T. Tsunoda, T. Yamaoka. C. A., 71, 96808 (1969).
152. M. Sukigara. Abstr. Phot. Sci. Ing. Liter, N 4, 52 (1968).
153. M. Sukigara, S. Kikuchi. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1082 (1967).
154. M. Sukigara. Ibid., p. 461.
155. M. Sukigara, K. Honda, S. Kikuchi. J. Photogr. Sci., 18, 38 (1970).
156. M. Sukigara, K. Honda, S. Kikuchi. Symposium of the Royal Photographic Society of Great Britain, 1969.
157. K. Ishida. Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 285 (1970).
158. I. Kumamoto, R. I. Cox. J. Org. Chem., 30, 4254 (1965).
159. S. Esan. Photogr. Sci. and Engng, 18, 123 (1974).
160. M. Breitenbach, K.-H. Heckner, D. Jäkel. Z. phys. Chem., 244, 377 (1970).
161. K. Schiller, K. Ruff. Z. wiss. Photogr., 61, 60 (1967).
162. Д. Калверт, Д. Пиммс. Фотохимия, М., «Мир», 1968.
163. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. Г. О. Бекнера Л., «Химия», 1976, с. 179.
164. E. S. Lewis, R. H. Holliday, E. D. Hartung. J. Amer. Chem. Soc., 91, 430 (1969).
165. М. Я. Туркина, А. П. Лемин, Б. В. Физюк, Н. П. Гразеров. ЖОХ, 5, 1238 (1969).
166. I. Brokken-Zijl. Tetrahedron Lett., 29, 4169 (1973).
167. Z. Simon, I. Badulescu. Rev. roum. chim., 12, 243 (1967).
168. B. Anderson, B. Lamm. Acta chem. scand., 23, 2294 (1969).
169. Н. Д. Степанов, Н. Т. База, Н. М. Сосновкин, А. В. Ельцов. ЖОХ, 11, 2330 (1975).
170. Н. Б. Кулаевская, Т. Н. Тихонова, Л. А. Калинина, Р. А. Митмаров, М. М. Орешин, Т. А. Гордина. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 414 (1976).
171. В. В. Колос, В. П. Сагазов, Ю. М. Едусов. ЖОХ, 7, 133 (1971).
172. T. Braxton, J. Bunnett, C. Park. J. Chem. Soc., 200, 1363 (1970).
173. R. M. Elafson, R. L. Edberg, F. A. Mocherly. J. Electrochem. Soc., 97, 177 (1950).
174. R. M. Elafson. Canad. J. Chem., 36, 1207 (1958).
175. R. M. Elafson, F. F. Gadalfan. J. Org. Chem., 34, 854 (1969).
176. М. П. Носкова, Ж. В. Белицкая, Н. А. База, Б. А. Порай-Кошиц. Сб. «Реакционная способность органических соединений», вып. 8. Изд. Тартуского гос. ун-та, 1971, с. 1025.
177. А. В. Ельцов. ЖОХ, 10, 1686 (1974).
178. P. Zandstra. J. Amer. Chem. Soc., 86, 2664 (1964).
179. E. A. Boudreaux, E. Boulet. J. Amer. Chem. Soc., 80, 1588 (1958).
180. M. F. Mizianty, E. A. Fitzgerald, G. H. Kimber. Photogr. Sci. and Engng, 15, 331 (1971).
181. R. J. Cox, P. Bushnell, E. M. Evleth. Tetrahedron Lett., 3, 207 (1970).
182. L. Kenneth. J. Amer. Chem. Soc., 93, 12, 3060 (1971).
183. L. Horner, H. Stohr. Chem. Ber., 85, 993 (1952).
184. T. Herbertz, H. J. Wetschewald. Monatsh. Chem., 98, 1364 (1967).
185. J. Kroupa. Chem. listy, 67, 1035 (1973).
186. W. Lee, J. Calvert, E. Malmberg. J. Amer. Chem. Soc., 83, 1928 (1961).
187. W. Waters. J. Chem. Soc., 1939 (1805).
188. R. Barraclough, F. Jones, D. Patterson, A. Tellow. J. Soc. Dyers and Colour., 88, 22 (1972).
189. К. С. Даликов, А. Г. Васильев, Н. А. Евланов. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 109 (1975).
190. B. L. Kaul, H. Zollinger. Helv. chim. acta, 51, 2132 (1968).
191. K. Kirk, L. Cohen. J. Amer. Chem. Soc., 93, 3060 (1971).
192. J. Szczerak, P. Nantka-Namirski. Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 19, 457 (1971).
193. N. Kornblum, G. Copper, J. Taylor. J. Amer. Chem. Soc., 72, 3013 (1950).
194. J. Kochi. J. Amer. Chem. Soc., 79, 2942 (1957).
195. А. Г. Ланс, С. Ручардт, Р. Вейнер. Tetrahedron Lett., 37, 3213 (1969).
196. П. Г. Макарова, М. К. Мамеева. Изв. АН СССР, серия хим., 1960, 2279.
197. S. Susuki, K. Harada. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 71, 1105 (1968).
198. S. Susuki, K. Harada. Bull. Soc. Sci. Photogr. Japan, 12, 15 (1962).
199. S. Susuki, K. Harada. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 72, 152 (1969).
200. И. Л. База, Н. Д. Степанов, А. В. Ельцов. Сб. «Механизмы гетеролитических реакций». Изд. Ленинградского технологического ин-та, 1974, с. 38.
201. Т. Г. Стерлева, Л. А. Куприкова, А. П. Лемин, Н. П. Гразеров. ДАН СССР, 219, 1140 (1974).
202. M. S. Kharasch, S. S. Kane, N. G. Brown. J. Amer. Chem. Soc., 64, 1621 (1942).
203. J. E. Packer, R. K. Richardson. J. Chem. Soc., Perkin Trans, pt. II, 1975, 751.
204. Н. П. Гразеров. Укр. хим. ж., 41, 570 (1975).
205. C. Heighway, J. Packer, R. Richardson. Tetrahedron Lett., 51—52, 4441 (1974).
206. E. Inoue, H. Kokado, F. Shimada. J. Chem. Soc. Japan, 2, 2272 (1974).
207. T. Cohen, R. Lewarchik, J. Tarino. J. Amer. Chem. Soc., 96, 7753 (1974).
208. K. Schiller, V. Otto. Die Thesen der Konferenz der Unterrichter der Chemischen Hochschule DDR. Merseburg, 1974.
209. H. G. O. Becker. Wiss. Z. Hochsch. Jena-Merseburg, 16, 322 (1974).
210. H. G. O. Becker, G. Israel. Z. phys. Chem. (DDR), 256, 436 (1975).
211. H. G. O. Becker, G. Schukat, M. G. Kuamin. J. prakt. Chem., 317, 229 (1975).
212. Пат. ГДР 103740 (1975).
213. Пат. ФРГ 763388 (1952).
214. Франц. пат. 901331 (1945).
215. P. E. Macrae, T. R. Wright. Collect. Czech. Chem. Commun., 39, 898 (1974).
216. T. Yamase. Photogr. Sci. and Engng, 17, 28 (1973).
217. T. Yamase. Ibid., p. 268.
218. T. Yamase. Photogr. Sci. and Engng, 18, 25 (1974).
219. T. Yamase. Ibid., p. 648.
220. G. A. Delzeune. J. Photogr. Sci., 22, 23 (1974).
221. Пат. ФРГ 1285874 (1967).
222. Е. Н. Гурьянова, Н. П. Гольдштейн, Н. П. Ромм. Донорно-акцепторная связь. М., «Химия», 1973, с. 397.
223. S. Koller, H. Zollinger. Helv. chim. acta, 53, 78 (1970).

ВЕЗИКУЛЯРНЫЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Везикулярный фотографический процесс — относительно новый бессеребряный процесс, получивший свое развитие в течение последних 20–25 лет.

У нас в стране впервые о разработке нового фотографического процесса стало известно из сообщения в журнале «Советское фото» в 1957 г. [1]. Как явствовало из этого сообщения, американская фирма «Кальвар» в результате восьмилетних исследований создала принципиально новый фотографический материал с тепловым мгновенным проявлением с образованием везикулярного (пузырькового) светорассеивающего изображения. Новому процессу, получившему название «Кальвар-процесса», предсказывали большое будущее.

Действительно, за сравнительно небольшой период своего существования процесс получил широкое развитие. Достаточно сказать, что фирмой «Кальвар», а затем другими фирмами США разработан и выпущен на мировой рынок большой ассортимент везикулярных материалов (свыше 50) самого различного назначения. Фирмами «Канон» (Япония), «ИБМ» (США), «Калс-Кальвар» (Великобритания) и другими разработаны и производятся в большом количестве копировально-проявочные устройства и контрольно-измерительная аппаратура для везикулярных материалов.

Выпускаемые везикулярные материалы нашли применение в кинематографии, микрофильмировании, репрографии, полиграфии, аэрофотографии, записи информации тепловым лучом лазера. С бурным развитием процессов записи информации открываются новые перспективы применения везикулярных материалов, в частности, в голографии.

Качественный скачок в развитии везикулярных материалов произошел в начале 70-х годов, когда фирмами «Кальвар» и «Ксидекс» было объявлено [2, 3] о разработке везикулярных материалов с повышенной чувствительностью (в 10 раз по сравнению с ранее выпускавшимися), а также с повышенной разрешающей способностью до 1000 мм^{-1} . Ранее выпускавшиеся материалы имели разрешающую способность $200\text{—}300 \text{ мм}^{-1}$.

Следует отметить, что и в нашей стране начаты разработки везикулярных материалов [4].

В предлагаемом обзоре обобщены имеющиеся на сегодняшний день материалы, опубликованные в отечественной и зарубежной литературе.

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ВЕЗИКУЛЯРНОГО ПРОЦЕССА

Немаловажным преимуществом везикулярного процесса являются простота, быстрота, удобство получения готового изображения [5]. Конечно, везикулярный процесс еще не может сравниться по светочувствительности с галогеносеребряным и электрографическим процессами. И по этой причине основное назначение везикулярных пленок — получение контактных копий с негативных или позитивных оригиналов. Причем копию на везикулярной пленке можно получить в минимально короткий срок (5–10 сек).

Вторым большим преимуществом рассматриваемых здесь материалов является их дешевизна [6]. Стоимость везикулярной пленки равна стоимости диазотипной пленки — самой дешевой из всех существующих фотопленок. К этому следует добавить, что по удобству обработки (тепловое мгновенное проявление) везикулярные пленки превосходят диазопленки (полусухое аммиачное проявление).

Кроме того, существующие диазоматериалы используют для получения прямых копий, т. е. копий позитив — позитив, негатив — негатив. Везикулярные материалы предоставляют возможность получения как прямых, так

и обратных копий, т. е. копий позитив — позитив, негатив — позитив, негатив — негатив, позитив — негатив [7].

К преимуществам везикулярных материалов следует отнести и исключительную стабильность во времени как неэкспонированной пленки, так и проявленного изображения.

Среди других преимуществ называют устойчивость к действию ионизирующего излучения, сравнительно высокую разрешающую способность (до 1000 мм^{-1}) [8].

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕЗИКУЛЯРНОГО ПРОЦЕССА

Отличительная черта и своеобразие везикулярного процесса заключаются в том, что изображение здесь создается в результате рассеяния света микроскопическими пузырьками, возникающими в слое термопластического полимера, нанесенного на подложку. В полимерном слое равномерно распределено светочувствительное вещество, фотолиз которого при действии актиничного освещения происходит с выделением газообразных продуктов. В результате мгновенного теплового проявления до $100\text{—}120^\circ \text{C}$ в слое происходит образование микроскопических пузырьков. Большое количество этих пузырьков, сильно рассеивая свет, создает оптическую плотность везикулярного изображения. Таким образом, в отличие от галогеносеребряных, диазотипных, фотохромных и других материалов, где изображение получают за счет поглощения света металлическим серебром, красителем или другими светопоглощающими веществами, везикулярное изображение получают за счет рассеивания света микроскопическими пузырьками [9].

В связи с иным принципом образования видимое изображение является или позитивным, или негативным в зависимости от угла рассматривания. Меняя угол освещения, можно изменять фотографические характеристики пузырькового изображения [10].

Одна из важнейших величин, при помощи которой выражаются фотографические характеристики, — это оптическая плотность изображения $D = -\lg \Phi_0/\Phi$, где Φ_0 , Φ — величины входящего в систему и прошедшего световых потоков. Уже из практики обычной фотографии известно, что величина D в некоторой степени зависит как от диффузности входящего света, так и от апертуры оптической системы; известно также, что диффузная оптическая плотность, практически равная интегральной плотности, в той или иной степени отличается от эффективной плотности при проекционной печати. Это обусловлено тем, что свет в проявленном изображении не только поглощается, но и рассеивается светопоглощающими элементами. Однако в случае серебряных изображений различия диффузной плотности и эффективной относительно невелики, так как рассеяние света относительно мало, а поглощение велико. Совсем другие отношения мы имеем в случае везикулярных изображений, где ослабление вошедшего в слой света происходит почти целиком за счет рассеивания микропузырьками, а не поглощением. В соответствии с этим различия между диффузными и эффективными (проекционными) плотностями везикулярных изображений велики и эффективные (проекционные) плотности сильно зависят от апертуры оптической системы в целом. Более подробное рассмотрение оптических свойств везикулярного изображения приведено в нашем раннем обзоре [10] и в работах [11, 12].

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЗИКУЛЯРНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Процесс получения везикулярного изображения состоит обычно из трех стадий: экспонирование, тепловое проявление и световое фиксирование.

На первой стадии — экспонирования — происходит фотохимические процессы фотолиза светочувствительного вещества под действием лучистой энергии обычно в ближней ультрафиолетовой области спектра ($300\text{—}400 \text{ нм}$) с образованием газообразных продуктов.

Скрытое везикулярное изображение — это твердый раствор газа в слое полимерного связующего с различной степенью пересыщения. Скрытое изображение представляет собой неустойчивую, неравновесную систему. Сразу после экспонирования происходит постепенная регрессия скрытого изображения за счет диффузии молекул газа из слоя. Скорость регрессии в первую очередь определяется проницаемостью полимерного связующего и температурой окружающей среды. Поэтому за экспонированием должно сразу следовать проявление.

Стадии проявления везикулярного изображения — чисто физическая стадия, где основную роль играют физические процессы диффузии газа и деформации связующего под действием возрастающего давления газа сначала в зародышах пузырьков, а затем в растущем пузырьке. При тепловом проявлении происходит очень быстрое размягчение (0,5—1 сек.) слоя термопластического связующего. При быстром повышении температуры резко возрастает сегментальная подвижность полимерной среды, увеличивается скорость диффузии газа. С увеличением сегментальной подвижности и скорости диффузии газа происходит образование и рост зародышей новой газовой фазы. Процесс образования новой газовой фазы сопровождается деформацией макромолекул связующего за счет давления газа в растущем пузырьке. При этом полимерные цепи распрямляются, вытягиваются и ориентируются. В результате вокруг пузырька возникает жесткая оболочка с уплотненной, а в случае кристаллизующегося полимерного связующего — с кристаллической структурой. Сильное преломление света на границах сред (газ—кристаллическая оболочка, кристаллическая оболочка—аморфный полимер) приводит к значительному светорассеиванию [13, 14].

Площадь поперечного сечения светорассеивающего пузырька много больше суммы поперечных сечений отдельных молекул, образовавших пузырек. Диаметр пузырьков лежит в пределах 0,5—2 мкм [15].

И, наконец, последняя стадия — стадия светового фиксирования — аналогична стадии фиксирования в галогеносеребряных материалах. На этой стадии происходит разложение (фотолиз) остаточного светочувствительного вещества УФ-светом. Слою сообщают экспозицию примерно в 4 раза превышающую ту, которая была при экспонировании. Затем происходит медленная диффузия образовавшегося газа из слоя. Время диффузии зависит от проницаемости связующего. По истечении этого времени изображение становится стабильным и совместному действию тепла и УФ-лучей. Эта стадия является необязательной в том случае, если в проекционной системе (читальном аппарате, фотоувеличителе, копировальном аппарате и т. п.) изображение не подвергается одновременному воздействию тепла и УФ-лучей.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЕЗИКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как было указано выше, везикулярный материал представляет собой слой термопластического полимерного связующего с диспергированным в нем на молекулярном уровне светочувствительным веществом, нанесенным на прозрачную или полупрозрачную основу или бумажную подложку.

В отличие от диазосоединений, где полимерное связующее в основном выполняет функцию среды для распределения светочувствительного вещества и носителя изображения, связующее везикулярных пленок играет активную роль в формировании свойств везикулярного изображения. Более того, как показано в наших исследованиях, влияние полимерного связующего на везикулярных слоях гораздо значительней, чем влияние светочувствительного вещества [16, 17]. На всех стадиях везикулярного процесса физико-химические и физико-механические свойства связующего активно участвуют. В стадии экспонирования первоочередную роль приобретает скорость диффузии газа, которая должна иметь верхний и нижний пределы.

Нижний предел определяет возможность движения молекул газа в полимере с достаточной свободой. Понятно, что, если молекулы газа, образовавшиеся при фотолизе, будут «заперты» в связующем, они не смогут образовывать газовую фазу и зародыши проявления [18]. Верхний предел диффузии определяется той разрешающей способностью пленки, которую необходимо получить, так как конечный размер пузырька связан с количеством газа в центре скрытого изображения. Кроме того, скорость диффузии газа не должна быть настолько велика, чтобы газ диффундировал из экспонированных участков в неэкспонированные [19].

В стадии проявления весьма существенную роль играет зависимость скорости диффузии газа от температуры. При исследовании температурной зависимости констант проницаемости и коэффициентов диффузии было установлено, что кривые температурной зависимости обнаруживают излом в точках, соответствующих температурам стеклования связующего [20]. Было также найдено, что переход скрытого изображения в видимое происходит при температурах, отвечающих началу области высокоэластичного состояния связующего [17]. Таким образом, переход скрытого изображения в видимое становится возможным в результате возрастания коэффициента диффузии газа и сегментальной подвижности макромолекул связующего. В результате тепловых флуктуаций сегментов макромолекул и флуктуаций концентрации растворенного газа происходит образование зародышей новой газовой фазы и их рост. Соотношение скоростей образования и роста зародышей и будет в конечном счете определять количество и размер образующихся пузырьков. А это в свою очередь является решающим фактором в формировании оптических плотностей везикулярного изображения. Кроме диффузионных свойств не менее важное значение на этой стадии имеют физико-механические свойства, такие, как вязкость, модуль сдвига, поверхностное натяжение.

Если диффузионные свойства отражаются прежде всего на количестве образующихся зародышей пузырьков, то физико-механические свойства в большей степени влияют на окончательный размер пузырьков [21]. В конечном счете количество и размер пузырьков определяют фотографические характеристики везикулярного изображения.

Рассмотрим тот сравнительно небольшой ряд природных и синтетических полимерных веществ, предложенных в качестве термопластического связующего.

В первую очередь следует назвать желатину [19], этот типично фотографический коллоид. Еще в 1932 г. были сделаны первые попытки получения везикулярных изображений в желатине [22]. Желатину предлагали в сочетании с полистиролом [23], мочевино- и меламина-формальдегидными смолами [24]. Наряду с желатиной рекомендовали казеин, декстрин, альбумин, ПВС [25—29], сополимер винилового эфира и малеинового ангидрида [30]. Все эти связующие имеют один общий недостаток — они гидрофильны. С целью устранения этого недостатка было предложено вводить в гидрофильные слои какие-либо сшивающие агенты, которые при тепловом проявлении образовывали бы необратимо термореактивные структуры, например, комплексную соль типа Вернера или меламина- и мочевино-формальдегидные смолы [24].

Были предложены также дисперсии в гидрофобном полимере гидрофильного полимера с растворенными в нем диазосоединениями [27] и дисперсии гидрофобного полимера в гидрофобном [31].

Затем в патентах называют в основном гидрофобные полимеры, представляющие продукты полимеризации следующих мономеров: α -хлоракрилонитрила [32], α -хлоракрилонитрила и стирола [33, 34], циклогексилметакрилата, бутилметакрилата, винилхлорида, винилиденхлорида, винилацетата, винилпропионата и др. [35—37].

Помимо этих соединений, предложено использовать также поликонденсационные полимеры, например: продукт конденсации гексаметилендиами-

на, адипиновой кислоты и капролактама [38], а также полиэфир, полиэфироамиды [39].

В патентах называют также полиуретан [40] и эпоксидные смолы [41—43].

Анализируя химическое строение предложенных полимеров, следует прежде всего отметить наличие в них сильнополярных групп (гидроксильных, нитрильных и др.) небольшого размера с регулярным расположением в цепной макромолекуле.

Такое химическое строение наряду с линейным характером макромолекул приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию, обеспечивающему плотную, упорядоченную, а иногда и кристаллическую упаковку полимерных цепей.

Это в первую очередь отражается на диффузии газа в связующем, на его газопроницаемости. Не случайно, что наилучшие фотографические характеристики достигаются в везикулярных слоях на основе сополимеров винилиденхлорида [44, 45], а также поливинилового спирта и его производных [17].

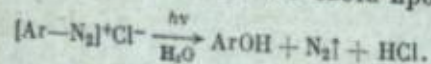
Винилиденхлорид и ПВС являются наименее проницаемыми для газов из наиболее известных полимерных веществ [46, 47]. Сополимеры винилиденхлорида имеют температурные переходы, лежащие в удобном эксплуатационном диапазоне температур. Температура стеклования лежит в пределах 40—60° С, а температура течения 110—130° С.

Светочувствительное вещество везикулярного слоя должно отвечать следующим требованиям:

- 1) высокий квантовый выход фотохимической реакции с выделением газа;
- 2) отсутствие интенсивной окраски в продуктах фотолиза;
- 3) достаточная термическая стабильность;
- 4) хорошая совместимость в широком диапазоне концентраций с полимерным связующим;
- 5) высокая стабильность в процессе хранения неэкспонированного слоя.

Среди многих органических и неорганических соединений для везикулярной фотографии предложены диазосоединения, азидосоединения, смеси солей железа с лимонной и щавелевой кислотами и др. [48].

Наибольшее практическое применение нашли диазосоединения, фотолиз которых при действии УФ-света происходит по следующей схеме:



Надо отметить, что механизм фотолиза диазосоединений еще изучен не полностью и нет окончательно сложившегося мнения по деталям механизма фотолиза. Подробный обзор различных взглядов на процесс фотохимического разложения диазосоединений приведен в монографиях [49—52].

Многие исследования связаны с определением квантового выхода реакции фотолиза диазосоединений. Квантовый выход в растворах диазосоединений, согласно исследованиям различных авторов, колеблется в пределах 0,2—0,95 [53, 54]. Квантовый выход в полимерных пленках много меньше и находится в пределах 0,1—0,4 [55].

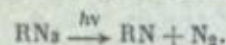
Из всего обширного класса диазосоединений, предложенных в патентах, предпочтение отдают паразамещенным солям диазония с электронодонорными заместителями. Еще 25 лет назад Брауном [56] было показано, что эти диазосоединения имеют повышенную светочувствительность и хорошую термостабильность. Среди таких диазосоединений следует назвать этилоксиэтиланилина, 1-диазо-2-оксинафталин-4-сульфонат, 4-бензоил-2,5-диэтоксibenзодиазонийхлорид [57].

Барил и Клейн предложили 7-диметиламино-8-метокси-3-оксо-1,4-тиазин-6-диазонийхлорид и ему подобные соединения [58]. Бруни и Морган

рекомендуют 1-диметиламино-4-нафталиндиазонийфторборат как чувствительный к видимой области спектра [59]. Как более высокочувствительное соединение называют 3-оксо-7-диалкиламинобензтиазинборфторид [60].

Диазооксиды, диазосульфаты, хинондиазиды, например 1,2-нафтахинон-2-диазида-5-сульфонат натрия, были использованы Гериком и Гальпериным [61].

Обширен класс светочувствительных азидов, имеющих в своем составе группу N_3 , фотолитическое расщепление которых протекает с выделением азота и образованием нитренов

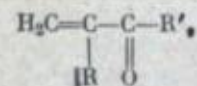


Фотохимии азидов посвящено несколько обзорных статей, где подробно рассмотрены различные варианты механизма фотолиза азидов [62, 63].

Здесь мы назовем только представителей обширного класса органических азидов, предложенных для везикулярных слоев. Это 1-карбазидо-2,5-диоксibenзол, 2-амино-1-карбазидобензол, 2-карбазидо-1-нафтол, 1,4-дикарбазидо-2,3-дигидрооксифуран [64]. В другом патенте использован 3- или 4-азидофталевоый ангидрид [65]. Советскими исследователями рекомендованы азидопроизводные тиазола, бензтиазола и пиримидина [66—68]. Квантовый выход предложенных азидопроизводных выше квантового выхода диазосоединений [67].

В патенте [39] в качестве светочувствительного вещества предложено использовать высокохлорированные светочувствительные полимеры, например поливинилхлорид, и их сополимеры. В этом случае, как утверждают авторы патента, один поглощенный квант света вызывает образование нескольких рассеивающих центров, в то время как в слоях с диазосоединениями для того, чтобы вызвать образование одного светорассеивающего элемента, требуется поглощение нескольких квантов. Сущность этого процесса заключается в том, что под действием УФ-лучей от высокохлорированных полимеров отщепляется хлористый водород, который, реагируя с введенными в слой бикарбонатами щелочных металлов, вызывает образование углекислого газа.

В другом патенте [69] в качестве светочувствительного вещества предлагают использовать поликетоны, получаемые из мономеров общей формулы



где R — метильная, этильная или пропильная группы; R' — вторичная или третичная пропильная, бутильная или амильная группы. Поликетоны такого строения под действием УФ-лучей разрушаются с выделением низкокипящего мономера, который при тепловом проявлении переходит в пар, образующий пузырек, так же как и газ в других случаях.

Материалом для нанесения светочувствительного слоя могут служить различного типа подложки. В патентах указываются полиэтилентерефталат, ацетат и триацетат целлюлозы, стекло, черная бумага, целлофан, полиэтилен.

Адгезию к полиэтилену улучшают за счет предварительной обработки полиэтилена коронным разрядом или бомбардировкой электронным лучом.

РАЗЛИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ВЕЗИКУЛЯРНОГО ПРОЦЕССА

В течение последних лет предлагалось много вариантов везикулярного процесса. Остановимся на наиболее интересных.

Прежде всего рассмотрим несколько вариантов обратимого везикулярного процесса, т. е. процесса получения прямых копий негатив—негатив, позитив—позитив. Один из таких вариантов осуществляют постадийно по следующей схеме: а) экспонирование; б) регрессия скрытого изображения;

в) общая засветка; г) тепловое проявление. Отличие его от обычного негатив-позитивного варианта заключается в том, что после экспонирования скрытое изображение подвергают быстрой регрессии, т. е. удалению обра-зованного фотолитического газа из слоя путем диффузии. Желательно, чтобы это время регрессии было по возможности как можно более коротким. С этой целью в качестве связующих применяют более проницаемые для га-зов пластики и нагревают до невысокой температуры слой (35—40° С). Предложено также вводить в слой модифицирующие добавки, способствующие быстрой диффузии газа из слоя [70]. В обратимых везикулярных пленках время регрессии скрытого изображения можно уменьшить до 30 сек. По истечении этого времени слой подвергают общей засветке и мгновенному тепловому проявлению. Таким образом получают изображение, идентичное оригиналу.

Сравнительно недавно появился более перспективный вариант обратимого процесса [71, 72]. Процесс основан на использовании импульсной лампы-вспышки для проявления обращенного изображения. Сущность его состоит в том, что сразу же после экспонирования производят импульсный фотоліз (0,001 сек.) оставшегося неразложившегося после экспонирования диапозитива. При импульсном фотолізе происходит выделение не только газа, но и тепла, которое, не успевая рассеяться, размягчает полимер в месте образования пузырька.

Третий вариант обратимого везикулярного процесса осуществляют обычно в слоях, нанесенных на черную непрозрачную пленочную или бумажную подложку. В этом случае копирование производят с диапозитива и получают позитивное изображение. Но это изображение уже предназначено не для проекции на экран, а для рассматривания в отраженном свете, как обычный фотографический отпечаток на галогеносеребряной бумаге. Отличие везикулярного изображения от серебряного состоит в том, что максимальные плотности серебряного изображения получают за счет кроющей способности металлического серебра, а максимальные плотности везикулярного изображения соответствуют плотности черной подложки. Зато минимальная плотность везикулярного изображения определяется уже кроющей способностью пузырьков, в то время как минимальная плотность серебряного изображения соответствует оптической плотности чистой подложки или плотности вуали.

Максимальная плотность везикулярного изображения на черной подложке достигает величины 2,5 и более, в то время как минимальная составляет 0,1—0,15.

Весьма интересным представляется изобретение, заключающееся в том, что везикулярное светорассеивающее изображение превращается в нерассеивающее свет изображение путем специальной обработки. Для этого на везикулярное изображение воздействуют минимум одним органическим растворителем, подтраивающим стенки пузырьков. Изображение с открытыми порами смачивается поверхностно-активными веществами, после чего в открытые поры вносят красители, абсорберы УФ-лучей, флуоресцирующие вещества, металлоорганические соединения, соли металлов. Затем следует термообработка, в результате которой удаляется пористая структура изображения и остается изображение из красителя или других внесенных веществ [73].

Оригинальный и своеобразный способ усиления серебряного изображения везикулярным предложила Вейде [74]. Способ заключается в том, что серебряное изображение обрабатывают парами перекиси водорода. В результате проникновения паров в желатиновый слой происходит разложение перекиси водорода. Газообразный кислород образует в размягченном желатиновом слое микроскопические пузырьки. Таким образом, происходит разложение везикулярного изображения на серебряное. За счет этого возрастают оптические плотности серебряного изображения.

Везикулярный фотографический процесс может быть сравнительно легко превращен в термографический [75]. Термографический вариант везикулярного процесса может быть использован для записи информации тепловым лучом лазера [76]. В этом случае процесс осуществляют по следующей схеме: везикулярную пленку подвергают общей засветке УФ-лучами и сразу же после засветки следует запись тепловым лучом лазера (10,6 мкм). Тепловой луч вызывает локальный нагрев слоя, проявляя пузырьки в местах теплового воздействия [77].

Предложен вариант термографического процесса и для получения пробных оттисков с нагретого набора. В этом случае предварительно облученный светочувствительный слой вводится в тесный контакт с нагретым набором. В местах контакта происходит образование пузырьков, а следовательно, оптических плотностей. Тем самым рельефное изображение шрифта трансформируется в оптическое изображение [78]. Но возможна и обратная трансформация, когда оптическое изображение, например, того же шрифта, может быть превращено в рельефное изображение. С этой целью облученный везикулярный слой приводят в тесный контакт с приемным слоем из термопластического сополимера. Под небольшим давлением начинают проявление изображения. Газ, собирающийся в пузырьки и деформирующий связующее, образует рельефное изображение. При этом в приемном слое возникает обратный рельеф. Таким образом получают одновременно негативное и позитивное изображения, которые можно использовать для получения оттисков и других целей [79].

Предложены и варианты рефлексного получения копий на везикулярных материалах, но, по-видимому, они имеют весьма ограниченное практическое применение [80].

СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЗИКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ

В патентной литературе предложен целый ряд способов улучшения фотографических характеристик везикулярных слоев. Например, в везикулярной фотографии очень трудно управлять тоновоспроизведением, так как коэффициент контрастности везикулярных слоев строго задан химическим составом слоя и не изменяется в процессе обработки. С целью увеличения фотографической широты и уменьшения коэффициента контрастности рекомендованы различные способы искусственного введения зародышей пузырьков в везикулярный слой. Один из них заключается в предварительной общей засветке слоя и нагревании слоя до температуры чуть выше температуры стеклования связующего. При этом в слое возникает равномерная матовая вуаль, состоящая из субмикроскопических пузырьков коллоидных размеров, служащих в дальнейшем искусственными зародышами образования новой газовой фазы [81].

После экспонирования и теплового проявления в местах, не подвергшихся действию света, эти зародыши исчезают, а в экспонированных участках они вырастают до размеров светорассеивающих пузырьков. При этом увеличивается светочувствительность и фотографическая широта везикулярного слоя и уменьшается коэффициент контрастности. Если для создания зародышей и создания изображения используют одно и то же светочувствительное вещество, то его вводят в слой с повышенной концентрацией. Причем меньшая часть идет на создание зародышей, а большая — для создания изображения. Предпочтительно использовать два светочувствительных вещества с различной спектральной светочувствительностью [81].

Искусственные зародыши можно создать также предварительной обработкой везикулярного слоя в водном или водно-спиртовом растворе [82, 83] при повышенных температурах. Пары воды или спирта, проникая в слой связующего, агрегируют молекулы связующего. При этом в слое возникают микропустоты, служащие искусственными зародышами пузырьков. Ис-

искусственными методами могут служить пластины воска, распределенные в соответствии с законом Гаусса дисперсии [57].

Предлагается также увеличивать количество газа в центрах скрытого изображения введением в слой нежесткой, разлагающейся при нагревании (тепловом проявлении) с выделением газа, например смеси триэтилоланина с сульфидом углерода, инертной при термолитическом разложении [38].

Способ увеличения фотографической ширины предлагается стимулировать ионизацией в два слоя с различной электропроводимостью. Сначала ионизируют слой с высокой электропроводимостью для газа, поверх которого нанесен более электропроводящий слой [84].

Для усиления дифференциальной способности везикулярных слоев рекомендуется наносить противоположный слой [85], вводить в слой дополнительные вещества [86, 87].

Вспомогательная характеристика чувствительности везикулярных слоев — это соотношение в аппарате области центра латентного изображения в слое с высокой электропроводимостью, например диэлектрической изоляцией, с электропроводящим слоем [88].

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЗИКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК

Спектральная чувствительность везикулярных пленок зависит от многих факторов. Если рассуждать о везикулярных пленках, то можно сказать, что везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Слой везикулярной пленки — это слой, состоящий из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса. Везикулярная пленка — это пленка, состоящая из везикулярных слоев и базиса.

Фотографические характеристики зарубежных везикулярных пленок, получаемые по проекционным плотностям (I) и диффузным (II)

Тип пленки	I			II			R, мм ⁻¹
	D _{min}	D _{max}	γ	D _{min}	D _{max}	γ	
Mikrolith							
100	0,17	2,4	4,0	0,08	0,53	0,35	200
200	0,20	2,7	3,5	0,15	0,90	0,55	200
500	0,20	2,6	3,1	0,15	0,93	0,55	200
D	0,17	1,8	2,2	—	—	—	150
Kalvalith							
41	—	—	—	0,35	1,95	1,80	325
66	—	—	—	0,40	2,00	1,11	200
91	—	—	—	0,30	1,90	1,00	200

Тип 80 — обратимая пленка, предназначена для получения копий апертурных карт и проявляемая импульсной лампой.

Количественных сенситометрических и резольвометрических характеристик этих пленок не приводится.

Спектральная чувствительность всех перечисленных выше пленок лежит в области 340—430 нм.

В таблице приведены сенситометрические и резольвометрические характеристики везикулярных пленок фирмы «Кальвар», взятые из японского источника [92].

На всех названных выше пленках максимальная плотность достигается при экспозиции порядка 200 мкс/см². (Для некоторых типов пленок есть небольшие отклонения в ту или другую сторону.)

Особое внимание заслуживает пленка KDR фирмы «Кальвар». Эта пленка в 10 раз более чувствительна, чем упомянутые выше. Как следует из сообщения, эта пленка предназначена для непосредственной записи изображения с помощью лазерных и электронно-оптических светочувствительных систем [93].

По-видимому, пленка имеет большие перспективы в процессах записи информации.

Наибольший потребительский спрос везикулярные пленки находят в так называемых КОМ-системах, т. е. системах с выводом на микрофильм. Большинство КОМ-систем комплектуются устройствами для размножения записанной информации на везикулярную пленку [89].

У нас в стране разработана везикулярная пленка ВЗ-1 для размножения микрофильмов. На этой пленке получают позитивные копии стандартных диамикрокарт (105 × 148 мм), апертурных карт, рулонных микрофильмов в отечественных образцах копировально-проявочной аппаратуры, созданной специально для пленки ВЗ-1 [4].

С развитием исследований по везикулярному фотопроцессу следует ожидать появления новых типов отечественных везикулярных материалов и копировально-проявочного оборудования для них.

ЛИТЕРАТУРА

- Советское фото, № 5, 70 (1967).
- I. H. Chamblin. National Microfilm Association. Proceedings of the 18th Annual Meeting and Convention. Boston, 1969, p. 101.
- S. Chaikin, L. Myers, P. Volsin.
- Society Photographic Scientists and Engineers. 3d Symposium on Unconventional Photographic Systems (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 105.
- В. И. Назорный, Н. П. Чубикова,

- В. И. Успенский. Сб. «Новые методы репродуцирования и технический прогресс». Киев, «Знання», 1971, с. 54.
5. P. Scott. National Microfilm Association. Proceedings of the 14th Annual Meeting and Convention. Cleveland, 1965, p. 45.
6. B. Zaccaria. National Microfilm Association. Proceedings of the 22th Annual Meeting and Convention. Washington, 1973, p. 248.
7. P. Walmsey. National Microfilm Association. Proceedings of the 17th Annual Meeting and Convention. Chicago, 1968, p. 280.
8. I. Norcross. Society Photographic Scientists and Engineers. 3d Symposium on Unconventional Photographic Systems (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 108.
9. R. Niset. National Microfilm Association. Proceedings of the 10th Annual Meeting and Convention. Chicago, 1961, p. 171.
10. В. И. Назорный, В. И. Шеберстов. И. научн. и прикл. фототр. и киномотр., 11, 384 (1966).
11. R. Baus. Society Photographic Scientists and Engineers. Symposium on Unconventional Photographic Systems (Washington, 1964). Washington, D. C., 1964, p. 158.
12. N. Notley. Photogr. Sci. and Engng., 10, 3 (1966).
13. N. Notley. Photogr. Sci. and Engng., 11, 3 (1967).
14. R. Niset. J. Photogr. Sci., 10, 138 (1963).
15. N. G. Anderson, E. E. Sandita. National Microfilm Association. Proceedings of the 13th Annual Meeting and Convention. Philadelphia, 1964, p. 189.
16. В. И. Назорный. Кинж. даск. М., ГосНИИХИМФотопроекта, 1970.
17. В. И. Назорный, К. С. Лазарев, В. И. Успенский. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 6, 122 (1971).
18. H. F. Jans, R. B. Parker. Пат. США 3033444 (1962).
19. A. F. Barth, R. T. Niset. Пат. США 3011200 (1960).
20. В. И. Назорный, В. И. Успенский, Р. С. Мухоморов. И. научн. и прикл. фототр. и киномотр., 15, 63 (1970).
21. А. Н. Губин, В. И. Назорный, Е. Р. Соловьев, В. И. Тихонов, В. И. Шеберстов. Газ. мет. с. 384.
22. H. F. Jans. Пат. США 3077222 (1963).
23. С. В. Назорный, А. Е. Райс. Пат. США 3077222 (1963).
24. R. F. Jans, R. S. Niset, R. Niset. Пат. США 3077222 (1963).
25. R. F. Jans, R. S. Niset, R. Niset. Пат. США 3077222 (1963).
26. R. F. Jans, R. S. Niset, R. Niset. Пат. США 3077222 (1963).
27. R. F. Jans, R. S. Niset, R. Niset. Пат. США 3077222 (1963).
28. R. F. Jans, R. S. Niset, R. Niset. Пат. США 3077222 (1963).
29. R. F. Jans, R. S. Niset, R. Niset. Пат. США 3077222 (1963).
30. D. L. Hochberg. Англ. пат. 1330537 (1973).
31. N. T. Notley. Пат. США 3661586 (1972).
32. N. T. Notley. Англ. пат. 1312571 (1973).
33. N. T. Notley. Англ. пат. 1272804 (1972).
34. N. T. Notley. Пат. США 3622335 (1971).
35. W. I. Priest, I. A. Van Allan. Пат. США 3143418 (1964).
36. H. O. McMahon. Пат. США 3108872 (1963).
37. W. L. Petcolas, U. Vantra. Пат. США 3141744 (1965).
38. A. F. Deach. Пат. США 3139455 (1965).
39. A. Sporer, C. Allman. Пат. США 3183091 (1960).
40. A. F. Deach. Пат. США 3208859 (1965).
41. Xidex Corp. Англ. пат. 1330344 (1973).
42. CIBA-GEIGY. Англ. пат. 1359086 (1974).
43. N. T. Notley, I. M. Senentz. Пат. США 3383213 (1968).
44. М. С. Бородин, К. М. Волгарев, В. И. Назорный, С. В. Селезневский, В. И. Успенский, Н. П. Чибисова, Д. М. Яновский. Авт. свид. СССР 326539 (1972); Бюлл. изобр., № 4 (1972).
45. В. И. Назорный, В. И. Успенский, М. С. Бородин. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 6, 119 (1971).
46. С. Н. Ушаков. Поливинилхлоридный спирт и его производные. М., Изд-во АН СССР, 1960.
47. Г. Н. Гордон. Хлористый винил и его сополимеры. М., Госхимиздат, 1957.
48. Du Pont de Nemours Co. Пат. США 3549376 (1970).
49. K. H. Saunders. The aromatic diazo compounds and their technical applications. London, Arnold, 1949.
50. М. С. Динабург. Светочувствительные диазосоединения и их применение. М. — Л., «Химия», 1964.
51. P. A. Zandstra. J. Amer. Chem. Soc., 86, 6072 (1964).
52. E. S. Lema, H. B. Holliday. J. Amer. Chem. Soc., 91, 430 (1969).
53. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. Г. Ф. Беккера. Л., «Химия», 1970, с. 178.
54. A. H. J. Chem. Phys., 27, 1275 (1956).
55. E. Wagner. Image Technol., N 2, 15 (1972).
56. D. Jans, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1928 (1969).
57. W. I. Priest. Пат. США 3139455 (1965).
58. A. F. Barth, E. Jans. Пат. США 3077222 (1963).
59. A. F. Barth, E. Jans. Пат. США 3077222 (1963).
60. A. F. Barth, E. Jans. Пат. США 3077222 (1963).
61. С. Е. Herrick, B. I. Halperin. Пат. ФРГ 1081757 (1960).
62. Т. Ф. Горюхинов, Ю. Е. Ершов, Р. М. Лившиц. Химия высоких энергий, 9, 99 (1975).
63. I. L. Abec. Chem. Revs., 69, 35 (1969).
64. W. I. Priest, I. V. Van Allan. Франц. пат. 1327315 (1963).
65. Kodak Ltd. Англ. пат. 962557 (1964).
66. Л. Ф. Авраменко, М. С. Бородин, Т. Ф. Григоренко, В. И. Назорный, В. Я. Починок, В. И. Скопенко, Н. П. Чибисова. Авт. свид. СССР 503197 (1976); Бюлл. изобр., № 6 (1976).
67. В. И. Скопенко, Л. Ф. Авраменко, Т. Ф. Григоренко, В. И. Назорный, В. Я. Починок, Н. П. Чибисова. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 115.
68. В. И. Скопенко, Л. Ф. Авраменко, В. Я. Починок, Т. Ф. Приходько. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 153.
69. J. Michaelson. Пат. США 3091532 (1963).
70. R. M. Lindquist. Пат. США 3120437 (1964).
71. R. Niset, N. Notley. J. Soc. Motion Pict. and Telev. Eng., 14, 186 (1965).
72. N. T. Notley. Пат. США 3185821 (1965).
73. E. Schumacher. Пат. ГДР 90059 (1971).
74. E. Weyde, E. Ranz, R. Meyer. Proceedings of the 3d International Congress on Reprographie (London, 1971). London, IPC Science and Technol. press, 1971, p. 51.
75. В. И. Назорный, Н. П. Чибисова, В. И. Успенский, М. С. Бородин. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 6, 140 (1971).
76. H. Inaba, H. Ito. J. Quant. Electronics, N 2, 131 (1968).
77. J. F. Forkner, D. D. Lowenthal. Appl. Opt., 6, 1419 (1967).
78. N. T. Notley. Пат. США 3513070 (1970).
79. W. D. Peterson, R. W. Fabian. Пат. США 3093478 (1963).
80. R. I. Baus, R. I. Lahr. Пат. США 3194659 (1965).
81. R. M. Lindquist, E. E. Rykiewicz. Пат. США 3252796 (1966).
82. A. I. Bartl, L. B. Deluca. Пат. США 3149971 (1964).
83. A. Nishino. Пат. США 3841874 (1974).
84. E. R. Skarvinko. Пат. США 3615475 (1971).
85. E. R. Skarvinko. Пат. США 3466172 (1969).
86. O. I. Cope, S. W. Chaikin. Пат. США 3779774 (1973).
87. O. I. Cope, S. W. Chaikin. Пат. США 3779768 (1973).
88. E. Inoue, T. Yamase. Пат. США 3778274 (1973).
89. M. G. Anderson. National Microfilm Association. Proceedings of the 22th Annual Meeting and Convention. Washington, 1973, p. 86.
90. Photogr. Sci. and Engng., 20, N 4, 55 (1976).
91. P. A. Bolding. National Microfilm Association. Proceedings of the 16th Annual Meeting and Convention. Miami, 1967, p. 18.
92. РЖКинофототехника, 1976, 124671.
93. J. Soc. Motion Pict. and Telev. Eng., 78, 73 (1969).

В. В. Секидов, В. А. Кондратьев

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С БЕССЕРЕБРЯНЫМ ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ

Основная идея, лежащая в основе фотографических процессов с физическим проявлением (ФП), заключается в том, что три функции, исполняемые в обычной фотографии галогенидом серебра, — 1) светочувствительное соединение, 2) соединение, из которого формируется скрытое изображение и 3) «рабочий материал» для формирования видимого изображения — распределены между двумя или тремя различными системами.

В общем виде схемы процессов, каждый из которых отвечает одной из названных функций галогенида серебра, могут быть представлены следующим образом:



где А — светочувствительное соединение; В — продукт фотохимической реакции; С — соединение, образующее при взаимодействии с В частицы катализатора; D — центры проявления (ЦП); Red — восстановитель; Ox — продукт окисления Red; M^{+} — восстанавливаемые ионы металла; М — восстановленный металл.

Реакция (3) должна катализироваться не только D, но и иметь «автокаталитический» характер, т. е. катализироваться М.

Одним из главных случаев проявления света является образование центров (1) и (2) или, как это называют, «каты» сразу, образуется катализатор (3) или (4) или (5) или (6). В зависимости от природы фотохимического процесса (3) является восстановителем, фактически проявителем (ФП).

Рассмотрение влияния светочувствительности на образование центров (1) и (2) или, как это называют, «каты» сразу, образуется катализатор (3) или (4) или (5) или (6). В зависимости от природы фотохимического процесса (3) является восстановителем, фактически проявителем (ФП).

Видимое изображение на стадии проявления может создаваться при химическом осаждении из водных растворов никеля [3, 6—11, 16, 20, 24—28, 30—45, 47—51, 56, 59—62, 68—72, 80, 89, 90, 92, 95, 121, 124], меди [1, 2, 4, 9—11, 17, 20, 22, 23, 32, 43—52, 56, 61, 69, 71—80, 84, 90—93, 95, 97, 98, 100, 103—109, 111, 112, 115, 116, 119—127], кобальта [6—8, 28, 32, 45, 47, 56, 59, 61, 89, 90, 92, 128]. Показана принципиальная возможность проявления за счет осаждения железа [28, 59, 128], олова [66, 80, 90, 93, 101], свинца [80, 90], индия [80], ртути [9, 10, 71, 93].

Светочувствительные слои, проявляемые в бессеребряных и серебряных проявителях, могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. Гомогенные слои чаще всего получают путем распределения светочувствительного вещества или светочувствительной композиции в поливиниловом спирте или в пленке омыленной триацетатцеллюлозы. Отличительным признаком гетерогенных слоев является присутствие в них твердой фазы, распределенной внутри или на поверхности некоторого носителя.

Естественно, что любая светочувствительная композиция, пригодная для создания гомогенного слоя, может использоваться и для получения гетерогенного слоя. Некоторые же системы (в частности, включающие окислы металлов) пригодны для изготовления только гетерогенных слоев. Контрастность слоев в зависимости от состава светочувствительной композиции, ее количества в слое, природы проявителя и условий проявления можно варьировать в широких пределах — от величины менее единицы до 5—7, что обеспечивает возможность получения на фотослоях бессеребряного проявления как штриховых, так и полутоновых изображений. Фотографический процесс с бессеребряным ФП пригоден не только для получения изображений, но и для проведения различных операций избирательного осаждения металлических рисунков на экспонированные участки подложек. Эти операции имеют свои специфические особенности, в основном связанные с трудностями создания хорошей адгезии осаждаемого металла к подложке, и в рамках данной статьи рассматриваться не будут. Некоторые сведения по данному вопросу приводятся в [13, 14, 16, 53].

70 — 7000 Development (химическое проявление).

В дальнейшем фотохимическое активирование твердых веществ, о котором идет речь, мы будем называть «фотографический эффект памяти».

В большинстве зарубежных публикаций и патентов, в которых затрагиваются особенности фотографических процессов с бессеребряным ФП, не сообщаются подробности, касающиеся закономерностей этого проявления и свойств фотослоев при его использовании. В статьях, где этот вопрос рассматривается, а также в патентной литературе, гораздо больше внимания уделяется серебряному ФП слоев различной природы. Этот способ проявления обеспечивает достижение требуемой чувствительности, но ни в коей мере не решает весьма актуальную в настоящее время задачу — сокращение расходов дефицитного серебра. Литературные данные о слоях, проявляемых серебряным проявителем, представляют определенный интерес и для понимания возможностей бессеребряного ФП, и поэтому они частично будут рассматриваться в данной статье.

Наиболее полно изучены составы проявляющих растворов и условия проявления палладиевых центров, а также свойства фотослоев, в которых формируются эти центры [1, 3, 6—14, 16, 24—71]. Довольно обширные данные имеются по бессеребряному проявлению серебряных центров или осаждению благородных металлов на крупные серебряные частицы [2, 6—10, 12—14, 16, 17, 20—22, 27, 43, 44, 46—48, 60, 66, 70—102]. Изучены также варианты фотографического процесса, в котором ЦП формируются в слоях на основе светочувствительных композиций, содержащих соединения меди [5, 12, 13, 23, 43, 46, 47, 53, 103—120]. Гораздо меньше сведений о бессеребряном проявлении центров из золота [6—10, 12, 13, 43, 46, 47, 53, 60, 66, 69, 71], платины [6—8, 12, 13, 43, 46—49, 53, 69, 71, 121, 122] и родия [6—8, 121]. ЦП могут образовываться и при обработке медным проявителем слоев, в которых при экспонировании образовались ионы Fe^{2+} [11, 105—107, 123].

Видимое изображение на стадии проявления может создаваться при химическом осаждении из водных растворов никеля [3, 6—11, 16, 20, 24—28, 30—45, 47—51, 56, 59—62, 68—72, 80, 89, 90, 92, 95, 121, 124], меди [1, 2, 4, 9—11, 17, 20, 22, 23, 32, 43—52, 56, 61, 69, 71—80, 84, 90—93, 95, 97, 98, 100, 103—109, 111, 112, 115, 116, 119—127], кобальта [6—8, 28, 32, 45, 47, 56, 59, 61, 89, 90, 92, 128]. Показана принципиальная возможность проявления за счет осаждения железа [28, 59, 128], олова [66, 80, 90, 93, 101], свинца [80, 90], индия [80], ртути [9, 10, 71, 93].

Светочувствительные слои, проявляемые в бессеребряных и серебряных проявителях, могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. Гомогенные слои чаще всего получают путем распределения светочувствительного вещества или светочувствительной композиции в поливиниловом спирте или в пленке омыленной триацетатцеллюлозы. Отличительным признаком гетерогенных слоев является присутствие в них твердой фазы, распределенной внутри или на поверхности некоторого носителя.

Естественно, что любая светочувствительная композиция, пригодная для создания гомогенного слоя, может использоваться и для получения гетерогенного слоя. Некоторые же системы (в частности, включающие окислы металлов) пригодны для изготовления только гетерогенных слоев.

Контрастность слоев в зависимости от состава светочувствительной композиции, ее количества в слое, природы проявителя и условий проявления можно варьировать в широких пределах — от величины менее единицы до 5—7, что обеспечивает возможность получения на фотослоях бессеребряного проявления как штриховых, так и полутоновых изображений.

Фотографический процесс с бессеребряным ФП пригоден не только для получения изображений, но и для проведения различных операций избирательного осаждения металлических рисунков на экспонированные участки подложек. Эти операции имеют свои специфические особенности, в основном связанные с трудностями создания хорошей адгезии осаждаемого металла к подложке, и в рамках данной статьи рассматриваться не будут. Некоторые сведения по данному вопросу приводятся в [13, 14, 16, 53].

СВЕТООТВЕТСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Светочувствительная составляющая фотослоя должна обеспечить получение ЦП [непосредственно или в результате проведения двух операций, соответствующих процессам (1) и (2)] при действии достаточно малой энергии излучения. Особый практический интерес представляют системы, чувствительные к видимой области спектра.

Все пригодные для получения ЦП светочувствительные системы могут быть разбиты на пять групп:

1) индивидуальные светочувствительные соединения, фотолиз которых приводит непосредственно к образованию ЦП;

2) системы, представляющие собой смеси восстанавливаемых ионов и вещества, способного обеспечить их восстановление при фотохимической реакции;

3) системы, отличающиеся от предыдущих тем, что в их состав не входят восстанавливаемые ионы и что процесс образования ЦП происходит при контакте экспонированного слоя с раствором, содержащим эти ионы;

4) системы восстанавливаемый ион — твердый сенситизатор (окисел или другое вещество);

5) неорганические или органические вещества, для которых характерен «фотографический эффект памяти» (обычно подобные вещества могут выполнять и функцию сенситизаторов фотовосстановления).

К первой группе относятся главным образом светочувствительные соединения серебра, для которых характерен фотолиз с образованием металлических частиц. Фотохимия твердых солей серебра рассмотрена в [129—131]. Эти соединения могут находиться в фотослоях как в виде твердой фазы, так и в молекулярно-дисперсном состоянии. Показана возможность проявления в медном проявителе слоев на основе различных солей серебра: AgNO_3 , Ag_2SO_4 , $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, AgCl , AgBr [2, 20, 74—76]. При этом характерно, что галогениды серебра, нанесенные на бумажные подложки (без использования связующих), обеспечивают меньшую чувствительность по сравнению с другими серебряными солями. Кроме того, в случае этих солей особенно ярко выражен характерный для фотолитических частиц серебра легкий переход в неактивное состояние. Слой на основе AgI вообще не проявляется в медном проявителе [74—76]. Значительные трудности из-за перехода фотолитического серебра в неактивное состояние возникают при попытке проявления обычных галогеносеребряных слоев [60, 65, 75, 98, 132, 133]. Эти трудности, в частности, возникают при попытке использовать бессеребряное ФП для усиления серебряного изображения в слоях с уменьшенным количеством галогенида серебра. Причина такой инертности фотолитического и полученного при проработке перекисью водорода [132, 133] или гипохлоритом [134] удается превратить неактивное серебро в каталитически активное. Это же возможно осуществить за счет действия растворов PdCl_2 и AuCl_3 [98], а также за счет превращения Ag -частиц в частицы галогенида серебра, из которого при восстановлении образуются каталитически активные частицы Ag [60]. Необходимость использования операции активирования в известной мере затрудняет применение бессеребряного ФП в фотографическом процессе на обычных галогеносеребряных слоях.

Данные об использовании светочувствительных индивидуальных соединений других металлов в фотографическом процессе с бессеребряным ФП приведены в табл. 1. Заметим, что закономерности фотолиза всех этих соединений почти совсем не изучены.

Рассмотрим возможности получения ЦП при использовании светочувствительных систем второй и третьей группы приведенной выше классификации.

ЦП прежде всего могут образовываться в реакциях фотовосстановления, в которых в результате фотопереноса электрона или атома водорода образу-

Таблица 1

Светочувствительные системы, пригодные для получения фотографических изображений с использованием физического проявления^{*1}

Тип процесса	Светочувствительная система	Область спектральной чувствительности	Литература
Фотолиз индивидуальных соединений, приводящий к образованию металлических частиц	Неорганические соли серебра: AgNO_3 , Ag_2SO_4 , AgCl , AgBr , AgI	УФ	[2, 20, 60, 65, 74—76, 132, 133]
	Соли органических кислот серебра (оксалат, глютамат, акрилат, метакрилат, альгинат, цетинат и др.)	»	[20, 74, 75, 83, 85, 86]
	Комплексные соли палладия (оксалатные, малонатные, аминные, нитрильные и др.)	Не указана	[36, 39, 40, 50, 51, 56, 58, 60, 65]
	Комплексы Cu(II) с общей формулой $[\text{CuL}_n][\text{BAR}_m]_2$, где L — полидентатные лиганды, содержащие атомы N и O; Ar — арил; $n = 2 + 4$, например, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{BPh}_4)_2]$, где Ph — фенил	УФ	[118, 120]
Внутримолекулярный или межмолекулярный фотоперенос электрона ^{*2}	Комплексы Cu(I) : $\text{Cu}[\text{AsPh}_3]_2(\text{BPh}_4)$; $\text{Cu}[\text{AsPh}_3]_2\text{NO}_3$; $\text{Cu}[\text{P}(n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{Cl}$; $\text{Cu}[\text{P}(\text{OR})_2]_n\text{BCH}_3\text{CN}$, где $\text{R} = \text{C}_1 - \text{C}_4$ — алкил; $n = 1 + 3$; $\text{Cu}[\text{P}(\text{OR})_2]_4\text{BAR}_4$, где R — алкил или арил	$< 400 \text{ нм}$	[115—117, 119]
	CuSCN	УФ	[113]
	Гипофосфит меди(I)	Не указана	[5]
	PbO , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 ^{*2} , содержащие некоторые органические добавки	До 600 нм	[135—140]
	Комплексные и некомплексные соли Fe(III) (оксалат, цитрат и др.) + ионы Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Rh^{3+} , Ag^+ или Cu^{2+}	$< 430 \text{ нм}$	[1, 3, 5, 11—13, 24—26, 28—30, 32, 34, 35, 37, 39, 40, 47, 48, 50, 52, 60, 63, 89, 103—109, 123]
	$\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{Pd}^{2+}$	УФ	[24]
	$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{Pd}^{2+}$	»	[24]
	Ионы уранила + органический восстановитель + Ag^+	»	[141, 142]
	Гетерополиокислоты (фосфовольфрамовая, кремневольфрамовая, борвольфрамовая) + органические восстановители + $\text{Ag}^+(\text{Au}^{3+})$	Не указана	[143—145]
	Производные пиридина (N , N' -диметилпиридинийхлорид, N , N' -л-цианофенил-4,4'-ди-пиридинийдиметилсульфат) + Ag^+ , Pd^{2+} или Pt^{2+}	То же	[146, 147]

^{*1} В таблице приведены сведения о системах, где применялось как бессеребряное, так и серебряное ФП.

^{*2} Для галогенидов свинца характерно образование не только негативных, но и позитивных изображений.

^{*3} Во всех случаях восстанавливаемые ионы металла могут вводиться в слой и после его экспонирования.

Таблица 1 (продолжение)

Тип процесса	Светочувствительная система	Область спектральной чувствительности	Литература
Фотохимическое образование восстановительных центров	MgO, HgO, Al ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , CeO ₂ , GeO ₂ , ZnO, PbO, Nb ₂ O ₅ , MoO ₃ , WO ₃ , TiO ₂ ·xH ₂ O, ZrO ₂ ·xH ₂ O, Al(OH) ₃ с сорбированными ионами Ag ⁺ или Pd ²⁺ SiO ₂ +Ag ⁺	УФ, чувствительность к видимой области спектра не исследовалась До 1,8 мкм и более	[4, 20, 27] [148, 149]
	PbS+Ag ⁺ ; HgJ ₂ +Ag ⁺ ; CdS+Ag ⁺	Видимый свет из области собственного поглощения	[148, 151]
	Si+Ag ⁺ ; InAs+Ag ⁺ ; PbSe+Ag ⁺ TiO ₂	ИК < 430 нм	[151, 152] [4, 18—22, 43, 77, 153, 154]
	TiO ₂ , сенсibilизированная различными красителями (ализариновый хелатообразующий краситель, цианиновые красители и др.) Антрахиносulфонаты + Ag ⁺ , Pd ²⁺	Видимая область спектра < 420 нм	[155—172] [12, 13, 31, 33, 38, 179]
Фотодиссоциация	Азидовые, оксазидовые, тиазидовые, нитриды, нитроиды, нитроиды и нитриды красители + Ag ⁺ , Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺	Видимая область	[9, 10, 12, 13, 71, 97, 102, 141]
	Карбонилы Cr, Mo, W, Fe, Co + Ag ⁺	Не указана	[174, 175]
	Лейкоцианиды трифенилметановых красителей + Ag ⁺	УФ	[176]
	Производные аридиазония (п-дизетиламинобензодиазониум-бортетрафторид, 4-дизетиламинобензодиазониумхлорид и др.) + Ag ⁺	"	[12, 13, 87, 142]
Фотозамещение, сопровождаемая диссоциацией фотопродукта	Производные пиридина (1-метокси-2-3-анилинониридин-ридий-N-тозилат, 3-этил-1-метокси-2'-пиридокарбонилниридинхлорид, 1'-этокси-3-этил-2-цианинтетрафторборат, 1,1'-этилендиокси-бис-пиридинийбромид и др.) + Ag ⁺	"	[93, 94, 96, 97, 177—180]
	Замещенные бензодиазосульфоновые кислоты и их соли (3,5-дихлор-4-диметиламинобензодиазосульфоновая кислота и ее соль, 3-хлор-4-морфолинбензодиазосульфоновая кислота и ее Na-соль, п- или o-метоксибензодиазосульфоновая кислота и ее Ca, Mg и др. соли, антрахинон-2-сульфонат Na и др.) + (Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺)	До 450 нм	[12, 13, 53, 54, 63, 67, 90, 181—184]
	Замещенные бензодиазосульфиды (4-динитрофенилдиазот-трет-бутилсульфид, 2-метоксибензодиазотрифенилметилсульфид и др.) + (Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺)	До 450 нм	[12, 13, 17, 185, 186]
	Гидроксид (2-нитрофенил)ацетонитрил + (Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺)	УФ	[12, 13]

Таблица 1 (окончание)

Тип процесса	Светочувствительная система	Область спектральной чувствительности	Литература
Фотозамещение лиганда	Комплексные соли Co(III), Mo(III), Cr(III), Fe(III), Rh(III), W(IV): Co(C ₂ H ₄ N ₂ H ₄)SO ₃ Cl, K ₂ Mo(CN) ₆ ; K[Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	Не указана	[12, 13, 187]
Фотодиспропорционирование	Соли Hg ₂ ²⁺	УФ	[188]
Сенсибилизированное фотозамещение ионов металла	ZnO + Ag ⁺ TiO ₂ + Ag ⁺ TiO ₂ + Pd ²⁺ TiO ₂ + Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ TiO ₂ + Cu ²⁺ , Cu ⁺ TiO ₂ + Au ⁺ TiO ₂ + Hg ₂ ²⁺ ZnO	УФ- и частично видимая области спектра < 430 нм < 430 нм < 430 нм < 430 нм < 430 нм < 430 нм Не указана	[12, 20, 27, 189, 190] [12, 13, 14, 20, 22, 27, 43, 53, 78, 153, 190, 191] [12—14, 20, 27, 40, 49—51, 53] [12, 13, 49, 53, 65, 69, 192] [5, 12, 13, 23, 53, 103] [12, 13, 43, 53] [155] [18, 19, 153, 157, 159, 160, 163—166, 193]
	Оксиды: ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MgO, ThO ₂ , SiO ₂ , BeO, SnO ₂ , Ta ₂ O ₅ , GeO ₂ , Bi ₂ O ₃ , PbO, TeO ₂ , PbO ₂ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ Гидроксиды: TiO ₂ ·xH ₂ O, ZrO ₂ ·xH ₂ O, Zn(OH) ₂ Сульфиды: PbS, Sb ₂ S ₃ , CdS, ZnS	УФ " Не указана	[4, 18, 20, 153, 160, 163—165, 167] [4, 20, 97, 194] [18, 153, 157, 160, 165]
	Другие неорганические вещества различной природы: BaTiO ₃ , слюда, BN, Cd ₂ Br, CdSe, Zn ₃ (PO ₄) ₂ Некоторые органические вещества: оксидинолилат цинка, органические полупроводники (имидазолидиноны и др.) Производные целлюлозы (монокислотцеллюлоза и др.)	То же " УФ	[20, 195] [195] [93, 196] [197—201]

ется продукт с более низким ионизационным потенциалом, чем у исходного фотоактивного вещества, способный восстанавливать ионы металла, находящиеся в слое или вводимые в него после экспонирования. Реакции фотовосстановления в растворах подробно изучались на примере красителей [202], ароматических хинонов [203] и комплексных соединений [204]. Однако работы по изучению механизма и определению квантовых выходов этих реакций в полимерных системах почти отсутствуют.

Фотоперенос электрона происходит либо внутри молекулы, либо является межмолекулярным. В системах, содержащих ионы [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, которые представляют большой интерес для фотопроекторов с бессеребряным проявлением, происходит фотовосстановление железа до Fe²⁺ в результате фотопереноса электрона от лиганда, а ионы Fe²⁺ восстанавливают до металла ионы

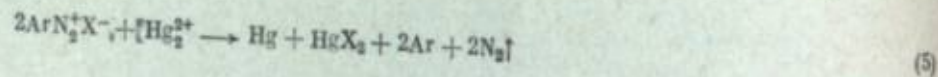
благородных металлов и могут также восстанавливать ионы Cu^{2+} . Слои, содержащие комплексы $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и ионы Pd^{2+} , чувствительны в спектральной области вплоть до 430 нм, в то время как слои, содержащие только комплексный оксалат палладия, чувствительны лишь в области спектра с $\lambda \approx 300$ нм и менее [50].

В тех случаях, когда в фотослое реализуется межмолекулярный фотоперенос электрона, донором последнего служит либо растворитель, либо дополнительное соединение, вводимое в светочувствительную композицию. В данном «фотографическом» варианте донор электрона не должен быть слишком сильным восстановителем: в противном случае ионы металла, присутствующие в исходном слое, могут восстанавливаться неизбирательно. Этому требованию в случае систем на основе тиазиновых красителей удовлетворяют алканолamines, а также трилон Б [9, 10, 71].

В ряде фотографических систем, использующих ФП, протекает реакция фотодиссоциации, сопровождающаяся выделением молекулярных продуктов, которые либо обладают восстановительной активностью по отношению к ионам благородных металлов, либо смещают равновесную реакцию диспропорционирования одновалентной ртути



в сторону образования металлической ртути, также ускоряющей реакцию (3) [12, 13, 185, 205—210]. В последнем случае первичным процессом является фотозомеризация некоторых арилдиазониевых солей; неустойчивый фотозомер распадается при контакте с водорастворимой солью одновалентной ртути, и этому процессу способствует образование комплекса двухвалентной ртути



$\text{X} = \text{CN}, \text{SR}, \text{SO}_3, \text{R}$ — алкил, Ar — арил.

В присутствии ионов Ag^+ возможно образование частиц амальгамы Ag_xHg_y , которые оказываются более эффективными ЦП по сравнению с частицами ртути.

Ионы, связывающие Hg_2^{2+} в комплекс и сдвигающие равновесие реакции (4) вправо, могут получаться также при фотозамещении лиганда в координационной сфере [12, 13, 187]. Имеется указание на то, что диспропорционирование ионов Hg_2^{2+} с образованием центров ФП может осуществляться и фотохимически [188].

Сведения о конкретных светочувствительных системах рассматриваемого типа приведены в табл. 1. Эти сведения главным образом основаны на патентной литературе и часто относятся к вариантам фотопроявления с использованием серебряного ФП. Рассмотренные системы, пригодные для получения ЦП, обеспечивая высокое качество изображения, не дают возможности достигать выходящую при использовании фотографических систем без усиления. Предельная достигнутая чувствительность в УФ-области этих слоев не превышает 10^{-4} — 10^{-3} Дж/см².

Использование сложных по составу светочувствительных систем, включающих такие составляющие компоненты, как некоторые красители и азосоединения, обеспечивает возможность получения изображений при действии света из видимой области спектра.

Однако проблема создания однородных слоев, чувствительных к длинам волн, существенно большим 400 нм, пока далека от полного решения. В этом отношении представляют интерес результаты, полученные при изучении свойств слоев: ионы Ag^+ — метиленовый голубой — трилон Б в омыленной триацетатцеллюлозе. При освещении гелий-неоновым лазером (6328 Å) и

использовании медно-формальдегидного проявителя пороговая чувствительность² этих слоев составляет $0,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/см².

Не отличаясь высокой чувствительностью, гомогенные слои, однако, характеризуются высоким разрешением. Слои на основе бензодиазосульфида позволяют получить разрешение более 2000 мм^{-1} [210]. Эти слои, а также гомогенные слои на основе других светочувствительных соединений можно использовать для изготовления микрофильмов при 400—500-кратном уменьшении [17, 81, 82, 185]. Разрешения того же порядка, по-видимому, можно достигнуть на любом гомогенном материале при определенном его составе и условиях проявления.

Выше указывалось на недостаток двухстадийного процесса образования ЦП в процессе с бессеребряным ФП. Здесь заметим, что использование светочувствительных систем на основе диазопроизводных как раз и рассчитано главным образом на такую методику получения изображений, что делает их недостаточно перспективными в плане сокращения расхода благородного металла в фотографическом процессе. Малая устойчивость при хранении систем светочувствительное вещество — соединение благородного металла препятствует их использованию в варианте одностадийного получения ЦП.

Из стабильных при хранении светочувствительных композиций, обеспечивающих сохранность фотослоев в течение года и более, заслуживают внимания системы соль палладия или меди — оксалат железа(III) (комплексный или некомплексный) [24—26, 50, 104, 105].

Из всего сказанного следует, что фотографические процессы с бессеребряным ФП не могут ориентироваться только на светочувствительные системы рассмотренного типа. Необходимы поиски других систем, которые обеспечили бы большую чувствительность. В этом отношении большой интерес представляют гетерогенные системы, включающие твердые, в основном неорганические сенсibilизаторы или носители фотографического эффекта памяти.

К настоящему времени уже накопилась достаточно большая информация относительно возможности и перспективности использования данных светочувствительных систем в фотографических процессах с ФП, хотя эта информация главным образом относится к серебряному проявлению. Отметим, что указание на возможность проявления слоев, содержащих твердый сенсibilизатор или носитель фотографической чувствительности, в серебряном проявителе означает и то, что эта система в принципе может использоваться и в варианте бессеребряного проявления, хотя методические трудности осуществления этого проявления могут быть довольно значительными, а светочувствительность фотослоев меньшей, чем при серебряном проявлении. Перечень известных сенсibilизаторов и носителей фотографического эффекта памяти приведен в табл. 1.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что подавляющая часть твердых сенсibilизаторов может быть использована и как носители фотографического эффекта памяти. Обратное заключение, по-видимому, должно быть тем более справедливым, что, в частности, вытекает из результатов работы [20], в которой установлено, что все изучавшиеся в этой работе вещества, оказавшиеся носителями фотографической памяти (более двадцати веществ различной природы — окислы, гидроокиси, соли) обнаруживают чувствительность и в варианте фотографического процесса, когда используются композиции, содержащие адсорбированные на этих носителях ионы Ag^+ . Более того, как установлено в [22], чувствительность слоев на основе $\text{TiO}_2 - \text{Ag}^+$ (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{2+}) практически не отличается от чувствительности слоев, содержащих чистую TiO_2 , при использовании серебряного ФП, хотя при медном ФП, чувствительность последних слоев меньше.

Хотя перечень известных сенсibilизаторов и веществ, для которых характерен эффект памяти, достаточно велик, однако в настоящее время под-

² Эти данные получены в лаборатории фотохимии ФХИ им. Л. Я. Карпова Ю. В. Ковалевым и Р. И. Милютинской.

робно изучены лишь свойства фотослоев на основе порошкообразной TiO_2 . Эти слои, содержащие TiO_2 и 10^{-3} д/см^2 ионов Ag^+ , при использовании двухстадийного проявления в медном ФП характеризуются пороговой чувствительностью в УФ-области $\sim 10^{-6}$ дж/см^2 . Такую же чувствительность они имеют и при серебряном ФП.

Существует возможность сенсibilизации слоев на основе TiO_2 к видимой области спектра, что достигается с помощью различных красителей [18, 161, 167—172]. Следует, однако, отметить, что даже несенсибилизированные слои $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$, проявляемые указанным двухстадийным способом, имеют пороговую чувствительность в видимой области до 10^{-2} — 10^{-3} дж/см^2 [78]. Значительный интерес как компонент фотослоев представляет ZnO . Пороговая чувствительность в УФ- и видимой области таких слоев², содержащих 10^{-3} д/см^2 ионов Ag^+ , при медном двухстадийном проявлении такая же, как и в случае слоев на основе TiO_2 . Сообщение о высокой чувствительности в видимой области спектра слоев на основе ZnO , сенсibilизированных красителями, приводится в работе [193]. Однако в этой работе отсутствуют сведения о проявителе³.

К сожалению, в настоящее время еще плохо изучены возможности управления различными свойствами слоев на основе TiO_2 и ZnO , в частности, их контрастностью.

Большой интерес представляет переход от непрозрачных слоев на основе окисла типа TiO_2 к полупрозрачным и прозрачным. Полупрозрачные TiO_2 -слои могут быть получены уменьшением количества содержащегося в них светочувствительного окисла и повышением степени его дисперсности [154]. Другой путь усовершенствования слоев на основе TiO_2 и ZnO состоит в использовании их прозрачных пленок. Возможность применения пленок TiO_2 для получения изображений при серебряном проявлении рассмотрена в [64, 157, 162]. Слой, представляющий собой прозрачные пленки TiO_2 , разработанные в Белорусском государственном университете В. Г. Соколовым и Г. А. Бражкиным, в варианте серебряного проявления позволяют получать пороговую чувствительность до 10^{-4} дж/см^2 при $\gamma \approx 5\text{—}7$ и оптической плотности изображения более 4. Разрешающая способность этих слоев превышает 1300 лж^{-1} . Недостатком подобных пленочных слоев является достаточно сложная технология изготовления, необычная для фотографической техники.

Пример технологического решения при применении фотоматериала на основе TiO_2 описан в [161]. В аппаратах, состоящих из секций экспонирования (ртутная лампа 200 см) и обработки, предусмотрена непрерывная подача материала со скоростью 30,5 л/мин . Вся обработка осуществляется последовательно в трех камерах (зарождение, проявление и фиксирование) и длится менее 2 мин. В данной технологической схеме использован стабилизированный серебряный проявитель, который может работать в таком аппарате несколько месяцев, не разлагаясь, что создает надежные предпосылки для автоматизации процесса. Очевидно, такая технологическая схема может быть использована и при бессеребряном ФП.

Заслуживают внимания результаты, рассмотренные в работах [148—152, 211], которые указывают на возможность получения проявляемого в серебряном проявителе сырого изображения на слоях на основе HgI_2 , PbS , CaSe , Si и других веществ при действии длинноволнового света вплоть до инфракрасной области спектра. Можно полагать, что эти слои удельно проявятся и в бессеребряных проявителях.

В настоящее время невозможно прогнозировать активность различных твердых веществ в качестве сенсibilизаторов и носителей фотографической памяти. Однако в литературе имеются достаточно обширные сведения о их

кономерностях фотохимических превращений ионов Ag^+ на поверхности подобного рода веществ и в особенности на поверхности окиси цинка [212—218]. Квантовый выход фотовосстановления ионов Ag^+ на поверхности ZnO может достигать 0,3—0,6, на поверхности же TiO_2 он заметно меньше 0,03—0,10 [218].

Установлено, что действие света приводит к параллельно протекающим процессам фотовосстановления и фотоокисления ионов Ag^+ соответственно до Ag_0 и Ag^{2+} и образованию окиси серебра(I). В зависимости от условий облучения и концентрации сорбированных на поверхности ионов Ag^+ в продуктах реакции преобладают либо металлическое серебро, либо окись Ag_2O , которая, вероятно, образуется в результате фотоокисления первично образующегося серебра [213, 215]. Аналогично происходят процессы при облучении системы TiO_2 —ионы Pd^{2+} , когда, наряду с основным продуктом фотолиза—металлическим палладием, образуется небольшое количество Pd^{4+} [20, 49].

Изучение обширной литературы по проблеме фотохимических превращений на поверхности полупроводниковых сенсibilизаторов позволяет предположить, что процесс восстановления ионов Ag^+ обусловлен улавливанием на поверхности кристаллов ZnO или TiO_2 фотоэлектронов, образующихся при поглощении света этими кристаллами, а окислительный процесс обязан улавливанию дырок. Выход реакции зависит от многих факторов, включающих вероятность рекомбинации электронов и дырок на одних и тех же поверхностных центрах, протекание конкурирующих реакций восстановления и окисления нескольких веществ, возможность взаимодействия между собой продуктов восстановления и окисления (например, Ag_0 и Ag^+) и др. Поэтому управление сенсibilизационной активностью и предсказание ее наличия у того или иного вещества является пока задачей, далекой от полного решения.

Механизм процессов, ответственных за фотографический эффект памяти, практически совсем не изучен. Однако можно полагать, что они сходны с протекающими при непосредственном фотовосстановлении ионов Ag^+ на поверхности кристаллов типа ZnO , но в данном случае электронные ловушки имеют другую природу, а локализованные на них электроны могут переходить к адсорбирующимся ионам Ag^+ и других легко восстанавливаемых металлов.

Наряду с обычными вариантами получения негативных фотографических изображений с использованием бессеребряного ФП, о которых речь шла выше, существует возможность создания прямопозитивных систем, использующих ФП. В настоящее время в лабораторных условиях реализовано достаточно большое количество различных вариантов такого процесса.

Не останавливаясь из-за недостатка места на существование каждого из рассмотренных вариантов, отметим лишь, что они могут быть отнесены к двум различным группам.

1. Прямопозитивные системы, основанные на возможности получения на экспонированных участках (непосредственно при экспонировании или в результате какой-либо обработки экспонированного слоя, например прогрева) малоактивных или неактивных частиц металла, которые не могут выполнять роль ЦП, в то время как на неэкспонированных участках слоя при действии проявляющего раствора образуются центры вуали [36, 39, 48, 50, 60, 63, 68, 70, 75, 83, 95, 97, 187, 219—221]. Возможность создания подобных систем обусловлена характерным для фотолитических частиц благородных металлов переходом из активного в неактивное состояние при достаточном увеличении размеров этих частиц. Эти системы можно использовать в варианте диффузионным переносом [60, 196].

2. Фотографические системы, основанные на дезактивации в облучаемых местах ЦП, созданных на стадии приготовления этого слоя (например, путем напыления металла). В простейшем варианте эта дезактивация может быть достигнута простым длительным облучением слоя металла, способного выполнять функции катализатора реакций, протекающих при ФП [48, 219]. В бо-

² Эти результаты получены в Белорусском государственном университете С. П. Гриб-иной и Н. Я. Купченко.
³ Работы о составе проявителя, автору [193] относятся к работе, в которой речь идет о серебряном ФП.

более перспективных с практической точки зрения вариантах в фотослое происходит фотохимический процесс, ведущий либо к разрушению ЦП [50, 222, 223], либо к понижению скорости взаимодействия облученной поверхности с какими-либо реагентами, приводящего к образованию ЦП [224]. Наиболее интересны в рассматриваемом отношении пленочные системы, состоящие из тонких слоев металла (серебра, меди и др.) и полупроводника (иодиды тяжелых металлов, халькогениды и др.), при освещении которых происходит фотохимическое взаимодействие металла с полупроводником, в результате чего частицы металла в экспонированных участках слоя теряют свою активность [222]. Для системы $\text{Ag}^+ - \text{PbJ}_2$ этот фотохимический процесс протекает с образованием фотолитического иода и его взаимодействием с металлическими частицами.

Чувствительность прямопозитивных систем существенно меньше предельно достигнутой чувствительности негативных систем. Энергия УФ-излучения, необходимая для получения качественного позитивного изображения, по-видимому, ни в одном из случаев не была меньше $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$. Возможность получения позитивных изображений при действии видимого света обнаружена только для систем на основе полупроводниковых пленок.

При изучении фотографического процесса в пленочных структурах металл-иодид тяжелого металла было установлено [225], что при малых экспозициях в системах $\text{Ag}(\text{Cu}) - \text{PbJ}_2$ дезактивации металлических центров предшествует активирование облученных участков пленки. Это приводит к увеличению скорости осаждения на них меди или серебра из растворов соответствующего проявителя. Это явление позволяет получать на данных пленочных структурах качественное негативное изображение, причем чувствительность слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ при медном проявлении достигает $10^{-1} \text{ лк}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Особенностью этих слоев является также и то, что они обеспечивают разрешение более 2000 мм^{-1} . К сожалению, слои $\text{Cu}(\text{Ag}) - \text{PbJ}_2$ пока не обладают достаточной сохраняемостью, и их свойства начинают существенно ухудшаться после хранения в течение 3 месяцев. Механизм фотохимического активирования рассматриваемых пленочных структур пока практически не изучен и здесь обсуждаться не будет.

ПРОЯВЛЯЮЩИЕ РАСТВОРЫ

Для бессеребряного ФП могут быть использованы различные реакции химического осаждения благородных металлов из водных растворов. Эти реакции должны удовлетворять следующим трем требованиям:

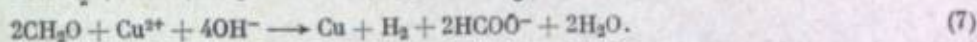
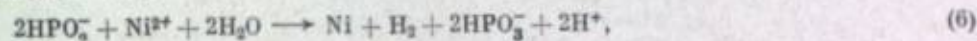
- 1) они должны быть кинетически заторможены и проходить с малой скоростью в системах, не содержащих катализаторов;
- 2) реакции должны катализироваться частицами металла, которые образуются при фотохимической реакции, протекающей в фотослое, или при контакте экспонированного слоя с раствором, содержащим способные к восстановлению ионы металла;
- 3) реакции должны носить автокаталитический характер, т. е. катализироваться твердым продуктом, осаждающимся на ЦП.

Важными характеристиками проявляющих растворов, определяющими их пригодность для практического использования, являются: возможность катализа реакции осаждения очень мелкими металлическими центрами; достаточная устойчивость проявляющего раствора и возможность работы с ним в контакте с воздухом; возможность проведения проявления с удовлетворительной скоростью при комнатной или лишь немного более высокой температуре (в противном случае возникают трудности, обусловленные возможным разрушением связующего фотослоев); малая скорость восстановления ионов благородных металлов или Cu^{2+} на неэкспонированных участках слоя, что позволяет избежать образования вуали без промывки слоя после экспонирования; длительная сохраняемость продукта восстановления, из которого формируется проявленное изображение; возможность получения высоко-

дисперсного металла, окрашенного в черный цвет; приемлемая стоимость компонентов проявляющего раствора.

В табл. 2 приведены сведения о составе различных проявляющих растворов и некоторые характеристики процессов проявления. Рецептура значительной части этих растворов заимствована из технологии получения покрытий из благородных металлов [226—228]. Заметим, однако, что далеко не всякий раствор, пригодный для получения металлического покрытия, может использоваться как проявляющий и обеспечить достижение чувствительности, характерной для слоев данного типа, и необходимое качество изображения. Поэтому приходится специально разрабатывать составы проявляющих растворов, удобные в обращении и отвечающие в максимальной мере перечисленным выше требованиям.

В настоящее время не известен ни один состав проявляющего раствора, который отвечал бы всем перечисленным требованиям. Очень удобны в эксплуатации и обеспечивают хорошие качества изображения никель-гипофосфитный (НГ) и медь-формальдегидный (МФ) проявители. Уравнения химических реакций, протекающие при проявлении в этих проявителях, могут быть записаны так:



Реакция (6) осложняется процессом



который приводит к осаждению с металлическим никелем фосфора (до ~10—15%).

Особенностью НГ-проявляющих растворов является то, что они пригодны лишь для проявления Pd-центров. Зато они удовлетворяют всем перечисленным общим требованиям к проявляющим системам, кроме первого: в НГ-проявителях происходит растворение мелких Pd-центров с размерами меньше 40—70 Å на начальной стадии проявления [41, 42]. До настоящего времени при использовании НГ-проявителя не удалось получить чувствительности фотослоев, превышающей 10^{-4} Дж/см^2 .

МФ-проявитель гораздо более универсален и может обеспечивать проявление центров различной природы. Кроме того, в нем более устойчивы мелкие палладиевые фотолитические центры, хотя серебряные центры с размерами менее 50—70 Å быстро растворяются [75, 76]. МФ-проявитель позволил получить несколько большую чувствительность по сравнению с НГ- при проявлении палладиевых слоев. Однако этот проявитель не удовлетворяет нескольким общим требованиям из перечисленных выше: при его использовании может возникать вуаль, если фотослой не промывался после экспонирования; проявленное изображение имеет удовлетворительную сохраняемость только при использовании специально подобранных составов МФ-проявителя; устойчивость активных составов этого проявителя недостаточно велика.

Следует отметить, что максимальная чувствительность фотослоев бессеребряного проявления была получена при использовании именно МФ-проявителя, однако при использовании достаточно сложных методик проявления с предварительным усилением ЦП в экспонированном слое. Так, большая чувствительность слоев на основе TiO_2 и ZnO , содержащих примесное количество ионов Ag^+ , была достигнута только при условии, что экспонированные слои предварительно обрабатывались медь-аскорбиновым проявителем, который, по-видимому, не агрессивен по отношению к малым фотолитическим частицам и обеспечивает осаждение на них продукта восстановления ионов Cu^{2+} . Однако этот процесс прекращается после достижения относительно малых плотностей изображения, что и обуславливает необходимость использования дополнительного проявления в МФ-растворе.

Таблица 2

Составы бессеребряных физических проявителей *1 и условия проявления

Состав проявляющего изображения	Восстановитель	Условия проявления	Центры проявления	Литература
Ni + P (3—15%)	Гипофосфит натрия	Ионы Ni^{2+} связаны в цитратные, тартратные и другие комплексы. Реакция обычно проводится в щелочной среде, но может идти и в кислой. Температура проявления — от комнатной до 70° С (в зависимости от состава раствора)	Pd	[3, 6—11, 24—26, 28, 30—40, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 56, 59, 61, 62, 64, 68—70, 80, 90, 95]
Ni	Гидразин (соли или гидроксид)	Ионы Ni^{2+} входят в состав цитратных, тартратных или других комплексов. Реакция идет только в щелочной среде при $pH > 12$. Температура проявления ~60—70° С. Проявление невозможно без промывания экспонированных слоев	Pd, Pt, Rh, Ag, Cu	[6—8, 20, 44, 58, 72, 121]
Ni + B	Боргидрид натрия	Ионы Ni^{2+} входят в состав различных комплексов. Реакция идет в сильнощелочной среде. Проявление невозможно без промывания слоя после экспонирования	Pd, Pt, Rh, Ag, Cu	[220]
	Замещенные бораны: диметиламиноборан, триметиламиноборан, пирридинборан, гидразинборан, диметилфосфинборан, диметиларсинборан и др.	Ионы Ni^{2+} связаны в различные комплексы. pH раствора ~8,5—9,5.	Pd, Pt, Ag, Cu	[60, 70, 89, 95]
Ni	Ионы Cr^{2+}	Соль никеля или кобальта восстанавливается в кислой среде в инертной атмосфере	Ag—Hg	[17, 18, 90]
Co + P (3—8%)	Гипофосфит натрия	Условия сходны с условиями проявления никелем, но процесс идет медленнее и только в щелочной среде при температуре 40—70° С	Pd	[6—8, 28, 32, 45, 47, 59, 61, 128]
Co	Гидразин	Условия проведения реакции те же, что и при проявлении никелем. Ионы Co^{2+} связаны в тартратные комплексы	Pd	[28]
	Боргидрид натрия и производные боранов	Условия сходны с условиями проявления никелем. Подробности в литературе не сообщаются	Pd, Ag	[60, 89]
Fe + P (3—4%)	Гипофосфит натрия	Условия сходны с условиями проявления никелем, но температура $\geq 90^\circ$ С. Скорость реакции мала, чувствительность слоя существенно меньше, чем при Ni- и Co-проявлении. При соосаждении с железом кобальта или никеля реакция идет в более мягких условиях (~50—60° С)	Pd	[28, 59, 61]

Таблица 2 (продолжение)

Состав проявляющего изображения	Восстановитель	Условия проявления	Центры проявления	Литература
Fe	Боргидрид натрия и производные боранов	Подробности относительно условий проявления не сообщаются	Pd	[58]
Cu	Формальдегид	Ионы Cu^{2+} связываются чаще всего в тартратные комплексы, реже в глицератные, цитратные и другие. Реакция идет при $pH > 11$. Pd-, Pt-, Rh-центры возможно проявлять без промывания слоя после экспонирования, Ag-центры проявляются в этих условиях без выали только при наличии в слое очень малого количества ионов Ag^+ (~ 10^{-8} г/см ²), сорбированных на сенсibilizаторах типа TiO_2	Pd, Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Fe^{3+}	[2—4, 11, 22, 23, 32, 43—46, 50, 51, 61, 72, 74—78, 95, 98, 103—108, 111, 112, 115, 116, 119, 121, 122]
	Боргидрид натрия, диметиламиноборан и другие производные боранов	Условия сходны с условиями проявления никелем	Ag, Pd	[118, 217]
Cu + $+Cu_2O$ *2	Метол, гидрохинон и его производные, пирогаллол, пирокатехин, n -фенилендиамин и другие органические восстановители	Восстановление ионов Cu^{2+} проводится при pH от 7 до 9,5 при комнатной температуре. Обычно получают изображения с малой плотностью	Ag, Cu	[79, 115]
	Аскорбиновая кислота	Восстановление ионов Cu^{2+} проводится из растворов, содержащих аскорбиновую кислоту и амины. pH раствора ~6. В некоторых случаях проявленное изображение имеет небольшую плотность. Поэтому целесообразно на него осаждать дополнительно медь из формальдегидного проявителя	Ag, Au, Cu, Pd, Pt	[78, 97, 124]
Cu	Ронгалит	Восстановление ионов Cu^{2+} проводится в аммиачном растворе. Слой промывают после экспонирования	Ag	[99]
	Сахароза	Восстановление ионов $Cu(II)$ -тартратного комплекса происходит в щелочном растворе при добавлении раствора, содержащего сахарозу, HNO_3 и метиловый спирт	Ag	[87]
	Ионы Ti^{3+} , V^{2+} , Fe^{2+}	Проявляющий раствор содержит ионы $Cu(NH_3)_2^+$, гидроксиды и комплекс Ti^{3+} , V^{2+} или Fe^{2+} с лимонной, нитридо-триуксусной кислотой или другими кислотами, pH раствора 8—9	Ag	[100]

Таблица 2 (окончание)

Состав проявляющего изображения	Восстановитель	Условия проявления	Центры проявления	Литература
Cu, Sn, Hg	Ионы Fe^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+}	Проявляющий раствор содержит восстанавливаемые ионы и комплексы ионов-восстановителей с ЭДТА, нитрилотриуксусной кислотой и др. pH от 3 до 6 для разных растворов	Ag—Hg	[93]
Cu	Ионы F^{2+}	Проявляющий раствор содержит соли Cu(II), Fe(II), Fe(III) и комплексообразующий реагент: фосфоновую кислоту (этилендиаминтетраметилфосфоновую, нитрилопропиондидиметилфосфоновую и др.), лимонную, винную, глюконовую кислоту. pH от 2 до 9 для разных растворов	Ag—Hg	[17, 84, 125]
In	Ионы Cr^{2+}	Реакция протекает в инертной атмосфере. Подробности методики в литературе не сообщаются	Ag—Hg	[80]
Pb	Ионы V^{2+}	Реакция восстановления соли Pb(II) протекает в кислой среде в инертной атмосфере	Ag—Hg	[80, 90]
Sn	Ионы Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{2+}	Реакция восстановления соли Sn(II) протекает в кислой среде в инертной атмосфере	Ag—Hg	[69, 80, 90, 101]
Hg	Метал	Реакция восстановления соли Hg(II) протекает в кислой среде	Ag	[9, 10, 71]

* Во всех случаях, кроме специально оговоренных, проявление с монет проводится при комнатной температуре без промывания слоев после экспонирования.

* Вопрос о составе продукта восстановления ионов Cu^{2+} в данном случае окончательно не решен.

В работе [77] рассмотрен второй способ получения медных изображений с использованием МФ-проявителя, обеспечивающий пороговую чувствительность фотослоев на основе TiO_2 до $0,5 \cdot 10^{-6}$ Дж/см². В данном случае фотослой после экспонирования вносится в раствор соли Ag^+ , затем в раствор, содержащий восстановитель этих ионов, далее тщательно промываются и проявление меди в котором катализируется обычно неактивными крупными частицами серебра.

В настоящее время выяснены некоторые стороны механизма реакций, протекающих при химическом осаждении никеля и меди соответственно из гипофосфитного и формальдегидного растворов, которые применяются при бессеребряном ФП [227, 229]. Этот материал представляет значительный интерес. К сожалению, однако, пока не выяснены полностью причины растворения мелких фотолитических частиц в растворах бессеребряного ФП. В этой связи заметим, что мелкие фотолитические частицы серебра растворяются и в обычных серебряных ФП [230], основной причиной чего, по-видимому, является их более отрицательный по сравнению с массивным металлом редокс-потенциал. Вполне возможно, что большая чувствительность слоев бессеребряного проявления на основе окислов TiO_2 и ZnO по сравнению с гомогенированными на поверхности окисла.

Сведения об особенностях ФП в других перечисленных в табл. 2 проявляющих системах более ограничены, и в настоящее время трудно надежно оценивать практическую перспективность использования каждого из этих растворов, тем более, что не все растворы испытывались в одинаковых условиях с использованием одних и тех же фотослоев.

Определенный интерес представляет бессеребряное проявление, сходное с химическим проявлением галогеносеребряных слоев, т. е. такое, когда ЦП образуются на поверхности кристаллов труднорастворимой соли, а рост ЦП происходит за счет реакции восстановления ионов, принадлежащих твердой фазе. Однако подобный вариант проявления, описанный как в большом количестве старых работ, так и в серии работ, выполненных недавно, в которых исследовались фотослои на основе оксалата меди(II) [110—112, 231], роданида меди(I) [113] и соединений ртути(I) [232], пока не обеспечил достижения удовлетворительной фотографической чувствительности.

Фотографический процесс с бессеребряным ФП за время своего короткого существования прошел большой путь развития. Здесь достаточно отметить, что чувствительность слоев бессеребряного проявления за восемь лет исследований удалось увеличить почти на четыре порядка. Появилось много новых вариантов светочувствительных систем, много новых методик проявления.

Трудно с определенностью сказать в настоящее время, какое место займут в будущем фотоматериалы, базирующиеся на ФП, хотя несомненно, что в ряде областей они имеют все основания найти широкое применение.

Так называемая «мокрая» обработка на стадии проявления не позволяет им конкурировать как с диазо-, так и с электрофотографическими материалами в традиционных областях применения последних. Там же, где галогеносеребряные материалы остаются пока незаменимыми (благодаря высокой чувствительности, высокому качеству изображения, возможности получения полутонов и относительно простому аппаратурному оформлению этапа обработки), некоторые из описанных систем могут оказаться вполне конкурентноспособными. Прежде всего это относится к материалам на основе полупроводниковых дисперсий в различных связующих, которые обеспечивают, с одной стороны, высокую чувствительность, а с другой — возможность получения полутонов, а также к пленочным материалам высокого разрешения (пленки TiO_2 и пленочные структуры $Cu(Ag)—PbJ_2$).

Не бесперспективны, по нашему мнению, и гомогенные слои, рассмотренные выше, несмотря на относительно более низкую их чувствительность. Высокая разрешающая способность этих слоев делает возможным их применение в микро- и ультрамикрочелюстировании, а чувствительность некоторых из них в видимом спектральном диапазоне позволяет рекомендовать их для различных вариантов записи информации с использованием лазерного излучения. Наконец, эти слои обеспечивают возможность получения качественных полутонов.

Прогнозируя будущее рассматриваемого здесь фотографического процесса, можно подчеркнуть, что до настоящего времени далеко не полностью выявлены все его потенциальные возможности. Как показал опыт исследований в этой области лабораторий авторов данной статьи, особенно большие возможности заложены в усовершенствовании проявления, которое пока страдает тем существенным недостатком, что мелкие металлические частицы не всегда могут выполнять функцию ЦП.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Л. П. Рогач. Авт. свид. СССР 274651 (1970); Бюлл. изобр., № 21 (1970).
2. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Г. П. Шевченко, М. И. Войтекан. Авт. свид. СССР 278416 (1970); Бюлл. изобр., № 35 (1971).
3. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Т. В. Лукина, Г. А. Браницкий. Авт. свид. СССР 318336 (1971); Бюлл. изобр., № 35 (1971).

4. В. В. Свиридов, Г. Н. Шевченко, Г. А. Браницкий. Авт. свид. СССР 387326 (1971); Бюлл. изобр., № 27 (1973).
5. Л. И. Степанова, В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, Н. И. Кунцевич, Л. П. Рогач, В. А. Зазулов, Б. И. Исаченко. Авт. свид. СССР 390495 (1973); Бюлл. изобр., № 30 (1973).
6. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Т. В. Луцкина, Л. П. Рогач, Г. А. Браницкий, Г. П. Шевченко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 294 (1972).
7. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция IV (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 129.
8. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Т. В. Луцкина, Л. П. Рогач, Г. А. Браницкий, Г. П. Шевченко. Сб. «Способы записи информации на бессеребряных носителях». Киев, «Вища школа», 1973, с. 26.
9. А. А. Титов, Ю. В. Смирнов, Ю. Ш. Машковский, Э. Д. Тамицкий, В. Н. Чурсин, Л. Л. Антонова, Т. С. Селицкая. Пат. США 3753717 (1973).
10. А. А. Титов, Ю. В. Смирнов, Ю. Ш. Машковский, Э. Д. Тамицкий, В. Н. Чурсин, Л. Л. Антонова, Т. С. Селицкая. Заявка ФРГ 2206150 (1973).
11. D. R. Callaby, M. Brotto. J. Photogr. Sci., 18, 8 (1970).
12. H. Jonker, C. J. Dippel, H. J. Houtman, C. J. G. F. Jansen, L. K. H. van Beek. Photogr. Sci. and Engng, 13, 1 (1969).
13. H. Jonker, L. K. H. van Beek, C. J. Dippel, C. J. G. F. Jansen, A. Molenaar, E. J. Spieritz. J. Photogr. Sci., 19, 96 (1971).
14. C. J. G. F. Jansen, H. Jonker, A. Molenaar. Plating, 58, 42 (1971).
15. J. Erperlein, B. Hoffman. J. Signal AM, 2, 5 (1974).
16. L. K. H. van Beek. Philips Techn. Rev., 33, 1 (1973).
17. L. K. H. van Beek. Photogr. Sci. and Engng., 20, 88 (1976).
18. E. Bergman. Photogr. Sci. and Engng, 13, 50 (1969).
19. G. L. McLeod. Ibid., p. 93.
20. Г. П. Шевченко. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1971.
21. В. В. Свиридов, Н. И. Кунцевич, Г. П. Шевченко, Т. В. Гаевская, Г. А. Браницкий, Г. А. Соколик, М. И. Ивановская, Г. И. Сердюк. Расширенные тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1975, с. 140.
22. В. В. Свиридов, Т. В. Гаевская, Г. П. Шевченко, Н. И. Кунцевич, Г. А. Браницкий, М. И. Ивановская, Г. А. Соколик. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 460 (1975).
23. Н. И. Кунцевич, Г. А. Соколик, В. В. Свиридов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 431 (1976).
24. Т. В. Луцкина. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1972.
25. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Е. М. Саржевская, В. Д. Сташова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 382 (1972).
26. Е. М. Саржевская, В. Д. Сташова, В. В. Свиридов. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция IV (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 194.
27. Г. П. Шевченко, В. В. Свиридов. Там же, с. 186.
28. Л. П. Рогач, Т. В. Луцкина, В. В. Свиридов, М. И. Ивановская, Г. А. Браницкий. Там же, с. 198.
29. Т. В. Луцкина, В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий. Там же, с. 202.
30. Е. И. Ерошкин, С. Н. Мальченко, В. В. Болдырев, А. В. Семешко, В. И. Горюнов. Там же, с. 206.
31. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин. Там же, с. 224.
32. В. В. Свиридов, Т. В. Луцкина, Л. П. Рогач, В. В. Болдырев. Деп. ВИНТИ, № 4647-72.
33. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 385 (1972).
34. Т. В. Луцкина, В. В. Свиридов. Изв. АН БССР, серия хим., № 3, 45 (1973).
35. В. В. Свиридов, Т. В. Луцкина, Л. П. Рогач. Деп. ВИНТИ, № 3164-74.
36. С. Н. Мальченко, В. В. Свиридов. Авт. свид. СССР 453658 (1973); Бюлл. изобр., № 46, 100 (1974).
37. В. И. Ерошкин, С. Н. Мальченко, В. В. Болдырев, А. В. Семешко, В. И. Горюнов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 258 (1974).
38. С. М. Баранов, Н. М. Бажин. Там же, с. 39.
39. С. Н. Мальченко, В. В. Свиридов. Вестник Белорусского гос. ун-та. Серия 2, № 1, 30 (1975).
40. С. Н. Мальченко, В. В. Свиридов. Деп. ВИНТИ, № 1243-75.
41. Т. Н. Воробьева, Г. А. Браницкий, В. В. Свиридов. Вестник Белорусского гос. ун-та. Серия 2, № 2, 3 (1975).
42. Г. А. Браницкий, В. П. Бобровская, Т. Н. Воробьева, В. В. Свиридов. Вестник Белорусского гос. ун-та. Серия 2, № 3, 3 (1975).
43. В. В. Свиридов, Н. И. Кунцевич, Т. В. Гаевская, Г. П. Шевченко, Г. А. Соколик, М. И. Ивановская, Г. И. Сердюк, С. П. Грибовская. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 67.
44. Г. А. Браницкий, В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, В. П. Бобровская, С. Н. Мальченко, Е. М. Данильченко. Там же, с. 133.
45. В. М. Андреев, В. И. Ерошкин, В. И. Горюнов, Л. Н. Косенко, О. П. Ступачко. Там же, с. 128.
46. В. И. Ерошкин, А. М. Маккаев. Там же, с. 129.
47. В. М. Андреев, В. И. Горюнов, В. И. Ерошкин, Л. Н. Косенко, А. М. Маккаев, О. П. Ступаченко, Е. П. Фомин. Автометрия, № 4, 94 (1976).
48. В. И. Горюнов, В. И. Ерошкин, А. В. Семешко. Там же, с. 99.
49. С. П. Грибовская, Н. И. Кунцевич, Р. М. Оришева, В. В. Свиридов, Г. А. Соколик, Г. П. Шевченко. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы. М., «Наука», 1976, с. 52.
50. С. Н. Мальченко. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1976.
51. С. Н. Мальченко, Т. В. Гаевская, В. В. Свиридов. Деп. ВИНТИ, № 2906-76.
52. В. В. Болдырев, А. Л. Картужанский, Ю. П. Ларионов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 219 (1976).
53. H. Jonker, C. J. G. F. Jhnsen, C. J. Dippel, T. P. G. U. Thijssen, L. Postma. Photogr. Sci. and Engng, 13, 45 (1969).
54. L. K. H. van Beek. Chem. weekbl., 69, N 1, 9 (1973).
55. F. Möllers, H. J. Tolle, R. Memming. J. Electrochem. Soc., 121, 1160 (1974).
56. Eastman Kodak Co. Франц. пат. 2006686 (1970).
57. Eastman Kodak Co. Заявка ФРГ 1772848 (1970).
58. Eastman Kodak Co. Пат. США 3597206 (1971).
59. Eastman Kodak Co. Пат. США 3598587 (1971).
60. Eastman Kodak Co. Пат. США 3650748 (1972).
61. Minnesota Min. Manufact. Co. Пат. США 3650747 (1972).
62. Minnesota Min. Manufact. Co. Англ. пат. 1263715 (1972).
63. Minnesota Min. Manufact. Co. Пат. США 3656952 (1972).
64. Eastman Kodak Co. Пат. США 3687668 (1972).
65. Eastman Kodak Co. Англ. пат. 1292458 (1972).
66. Itek Corp. Англ. пат. 1268844 (1972).
67. Minnesota Min. Manufact. Co. Пат. США 3666467 (1972).
68. Agfa-Gevaert. Англ. пат. 1316281 (1973).
69. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Заявка ФРГ 2224471 (1972).
70. Itek Corp. Заявка ФРГ 2165125 (1972).
71. А. А. Титов, Ю. В. Смирнов, Ю. Ш. Машковский, Э. Д. Тамицкий, В. Н. Чурсин, Л. Л. Антонова, Т. С. Селицкая. Англ. пат. 1383803 (1975).
72. Г. П. Шевченко, В. В. Свиридов. Вестник Белорусского гос. ун-та. Серия 2, № 1, 7 (1972).
73. В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Г. А. Браницкий. Авт. свид. СССР 454527 (1974); Бюлл. изобр., № 47 (1974).
74. Т. Н. Воробьева, В. В. Свиридов. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция IV (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 190.
75. Т. Н. Воробьева. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1973.
76. Т. Н. Воробьева, В. В. Свиридов. Деп. ВИНТИ, № 257-75.
77. В. В. Свиридов, Г. П. Шевченко, И. Г. Сердюк. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 48 (1976).
78. В. В. Свиридов, В. А. Кондратьев, М. И. Ивановская, Т. В. Гаевская, В. Н. Безугельская. Там же, с. 223.
79. А. А. Титов, В. Н. Безугельская, И. В. Исаченко. ЖФХ, 49, 1577 (1975).
80. H. Jonker, A. Molenaar, C. J. Dippel. Photogr. Sci. and Engng, 13, 38 (1969).
81. L. K. H. van Beek. Schweiz. techn. Z., 71, 553 (1974).
82. L. K. H. van Beek. Chem. weekbl., 69, № 2, 11 (1973).
83. H. Tabci, S. Nara, K. Matsuyama. J. Electrochem. Soc., 121, 67 (1974).
84. A. Molenaar, G. H. C. Heynen, J. E. A. M. van der Meerakker. Photogr. Sci. and Engng, 20, 135 (1976).
85. Nippon Telegraph and Telephone Publ. Co. Пат. США 3904783 (1974).
86. S. Nara, K. Matsuyama. Англ. пат. 1338497 (1974).
87. K. Matsumoto, K. Sugita, F. Yokoyama, S. Suzuki. Bull. Techn. Assoc. Graph. Arts. Japan. Overs., N 4, 7 (1974); РЖХим, 1975, 3Б1412.
88. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Англ. пат. 1064725 (1967).
89. Ferrania Soc. per azioni. Франц. пат. 1593570 (1970).
90. U. S. Philips Corp. Пат. США 3637386 (1972).
91. Itek Corp. Пат. США 3645736 (1972).
92. E. Calligaris, M. Rosello. Пат. США 3647450 (1972).
93. Itek Corp. Пат. США 3674489 (1972).
94. Eastman Kodak Co. Заявка ФРГ 2153350 (1972).
95. Itek Corp. Франц. пат. 2120852 (1972).
96. Eastman Kodak Co. Франц. пат. 2159715 (1973).
97. Eastman Kodak Co. Пат. США 3730721 (1973).
98. Fuji Photo Film Corp., Ltd. Пат. США 3822127 (1974).
99. Itek Corp. Пат. США 3830649 (1974).
100. Itek Corp. Пат. США 3843363 (1974).
101. Itek Corp. Пат. США 3893857 (1975).
102. Imperial Chem. Ind., Ltd. Англ. пат. 1414453 (1975).
103. В. В. Свиридов, Л. И. Степанова, Н. И. Кунцевич, Л. П. Рогач, В. А.

- Зазулов, Г. А. Браницкий. ДАН БССР, 18, 924 (1973).
104. Л. И. Степанова, В. В. Свиридов. Деп. ВИНТИ, № 6659-73.
 105. Л. И. Степанова. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1974.
 106. Л. И. Степанова, В. В. Свиридов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 142 (1974).
 107. Л. И. Степанова, В. В. Свиридов. Изв. АН БССР, серия хим., № 3, 38 (1974).
 108. Л. И. Степанова, В. В. Свиридов. Деп. ВИНТИ, № 500-75.
 109. В. В. Свиридов, Л. И. Степанова, Л. П. Рогач, Г. А. Браницкий, А. В. Капариза, Г. Л. Шуким. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 70.
 110. Л. П. Еремил. Там же, с. 131.
 111. Г. В. Ним, Л. Ф. Трушина, Г. Г. Савельев. Деп. ВИНТИ, № 1602-75.
 112. Л. П. Еремил, Г. Г. Савельев, Е. С. Новикова, Л. Ф. Трушина. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 376 (1975).
 113. Л. П. Еремил, А. П. Ильин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 221 (1976).
 114. Eastman Kodak Co. Заявка ФРГ 2426123 (1974).
 115. Eastman Kodak Co. Пат. США 3859092 (1975).
 116. Eastman Kodak Co. Пат. США 3860500 (1975).
 117. Eastman Kodak Co. Пат. США 3860501 (1975).
 118. Eastman Kodak Co. Пат. США 3880724 (1975).
 119. Eastman Kodak Co. Пат. США 3927055 (1975).
 120. Eastman Kodak Co. Франц. пат. 2249070 (1975).
 121. В. В. Свиридов, Л. П. Рогач, А. Л. Беланович. Деп. ВИНТИ, № 127774.
 122. С. П. Грибковская, Н. И. Кунцевич, Р. М. Оришева, В. В. Свиридов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 450 (1976).
 123. G. Dowidat, J. Erperlein. Пат. ГДР 101043 (1973).
 124. Itek Corp. Англ. пат. 1139419 (1969).
 125. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Франц. пат. 2262131 (1975).
 126. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Заявка ФРГ 2505437 (1975).
 127. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Заявка ФРГ 2505958 (1975).
 128. М. И. Ивановская, Г. А. Браницкий, В. В. Свиридов. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 10, 1757 (1974).
 129. В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, «Высшая школа», 1964.
 130. V. V. Sviridov. Festkörperchemie. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973, S. 442.
 131. В. В. Свиридов. Сб. «Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах». Минск, Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1970, с. 5.
 132. Agfa-Gevaert. Заявка ФРГ 2003142 (1971).
 133. Agfa-Gevaert. Франц. пат. 2076921 (1971).
 134. Horizons Research. Inc. Заявка ФРГ 2251674 (1973).
 135. Kodak S. A. Бельг. пат. 641136 (1964).
 136. Agfa-Gevaert. Пат. США 3684509 (1972).
 137. Agfa-Gevaert. Англ. пат. 1283038 (1972).
 138. Agfa-Gevaert. Англ. пат. 1317442 (1973).
 139. J. F. Reber, J. G. Fernandez-Garcia, R. Steiger, C. G. Boissonas. Photogr. Sci. and Engng, 18, 630 (1974).
 140. J. F. Reber, R. Steiger. Surface Sci., 49, 236 (1975).
 141. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Англ. пат. 717915 (1954).
 142. Hartford National Bank and Trust Co. Пат. США 2738272 (1956).
 143. L. Chalkey. J. Opt. Soc. Amer., 44, 699 (1954).
 144. L. Chalkey. Пат. США 2895892 (1959).
 145. L. Chalkey. Пат. США 2981622 (1961).
 146. Imperial Chem. Ind., Ltd. Заявка ФРГ 2057987 (1971).
 147. G. D. Short. In: Non-Silver Photographic Processes.—Proceedings of the Symposium, Oxford, 1973. Ed. R. J. Cox. London, 1975, p. 201.
 148. А. Д. Саблин-Яворский, В. М. Фридкин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 458 (1969).
 149. А. Д. Саблин-Яворский, В. М. Фридкин, Л. М. Беллев. Кристаллография, 15, 2 (1970).
 150. А. Д. Саблин-Яворский, Л. М. Беллев, В. М. Фридкин. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция Е. М., Внешторгиздат, 1970, с. 94.
 151. Л. В. Белаков, Д. Н. Горячев, Ж. Т. Дохолян, Л. Г. Парицкий, С. М. Рыжик. Там же, с. 90.
 152. Л. Г. Парицкий, С. М. Рыжик. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 184 (1970).
 153. Itek Corp. Англ. пат. 1043250 (1966).
 154. Itek Corp. Пат. США 3899333 (1975).
 155. Itek Corp. Заявка ФРГ 1903096 (1969).
 156. Itek Corp. Пат. США 3380823 (1968).
 157. Itek Corp. Пат. США 3409429 (1968).
 158. Itek Corp. Пат. США 3424582 (1969).
 159. Itek Corp. Пат. США 3471288 (1969).
 160. Itek Corp. Франц. пат. 1572007 (1969).
 161. Itek Corp. Заявка ФРГ 2363654 (1972).
 162. Eastman Kodak Co. Пат. США 3547635 (1970).
 163. Itek Corp. Пат. США 3551147 (1970).
 164. Itek Corp. Пат. США 3554749 (1970).
 165. Itek Corp. Пат. США 3558308 (1971).
 166. Itek Corp. Пат. США 3706560 (1972).
 167. Itek Corp. Англ. пат. 1281755 (1972).
 168. Eastman Kodak Co. Пат. США 3788853 (1974).
 169. Itek Corp. Пат. США 3888668 (1975).
 170. Eastman Kodak Co. Англ. пат. 1266394 (1972).
 171. Eastman Kodak Co. Англ. пат. 1292616 (1972).
 172. R. H. Sprague, J. H. Keller. Photogr. Sci. and Engng, 14, 401 (1970).
 173. G. Kögel. Пат. США 1843822 (1932).
 174. Itek Corp. Пат. США 3445230 (1969).
 175. Itek Corp. Англ. пат. 1137153 (1969).
 176. J. Kosar. Light-Sensitive Systems. New York, J. Wiley and Sons, Inc., 1965, p. 370.
 177. Eastman Kodak Co. Пат. США 3649275 (1972).
 178. Eastman Kodak Co. Англ. пат. 1373546 (1974).
 179. Eastman Kodak Co. Швейцарск. пат., 551640 (1974).
 180. Bell Telephone Lab. Inc. Пат. США 3506442 (1970).
 181. Itek Corp. Заявка ФРГ 1935948 (1970).
 182. U. S. Philips Corp. Пат. США 3615560 (1971).
 183. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Пат. Нидерландов 138863 (1973).
 184. U. S. Philips Corp. Пат. США 3595660 (1971).
 185. H. Jonker, L. K. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Klostermann, E. J. Spiertz. J. Photogr. Sci., 20, 53 (1972).
 186. U. S. Philips Corp. Англ. пат. 1227116 (1971).
 187. Hartford National Bank and Trust Co. Пат. США 2764484 (1956).
 188. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Пат. США 2057016 (1936).
 189. G. M. Schwab, S. Ehrenstoffer. Internationales Kolloquium über Wissenschaftliche Photographie, Sec. 4. (Zürich, 1961). Zürich, 1961, p. 645.
 190. Minnesota Min. Manufact. Co. Пат. США 3655383 (1972).
 191. Itek Corp. Заявка ФРГ 1946841 (1970).
 192. Eastman Kodak Co. Англ. пат. 1240705 (1971).
 193. А. Ф. Орлов, В. Н. Шипина. Труды Ленинградского ин-та кинофизики, 26, 141 (1975).
 194. Eastman Kodak Co. Пат. США 3615431 (1971).
 195. Itek Corp. Пат. США 3576631 (1971).
 196. Itek Corp. Пат. США 3825424 (1974).
 197. И. Н. Ермоленко, В. В. Комарь. Изв. АН БССР, серия хим., № 4, 33 (1970).
 198. И. Н. Ермоленко, В. В. Комарь, Г. Н. Савостенко. Авт. свид. СССР 244888 (1969); Бюлл. изобр., № 18 (1969).
 199. И. Н. Ермоленко, В. В. Комарь. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 222 (1975).
 200. В. В. Комарь, Г. Н. Савостенко, И. Н. Ермоленко. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 144.
 201. И. Н. Ермоленко, В. В. Комарь. ДАН БССР, 20, 134 (1976).
 202. А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., «Наука», 1967, с. 406.
 203. О. П. Студзинский, А. Л. Ельцов, Н. Н. Ртищев, Г. В. Фокин. Успехи химии, 43, 401 (1974).
 204. V. Balzani, V. Carassiti. Photochemistry of Coordination Compounds. London—New York, Acad. Press, 1970.
 205. C. J. Dippel, K. J. Kenning. Philips Techn. Rundschau, 9, 65 (1947).
 206. R. J. H. Alink, C. J. Dippel, K. J. Kenning. Ibid., p. 289.
 207. C. J. Dippel. Photogr. J., 90B, 34 (1950).
 208. C. J. Dippel, H. Jonker. In: Reprographie. I Internationales Kongress, Köln, 1963. Darmstadt, Helwich, 1964, S. 187.
 209. H. Jonker, C. J. Dippel, H. J. Houtman, A. Molenaar, E. J. Spiertz. Photogr. Sci. and Engng, 13, 33 (1969).
 210. H. Jonker, L. K. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Klostermann, E. J. Spiertz. J. Photogr. Sci., 19, 187 (1971).
 211. А. Д. Саблин-Яворский, Л. М. Беллев, В. М. Фридкин. ДАН СССР, 193, 1283 (1970).
 212. G. Tamman. Z. anorg. Chem. 114, 151 (1920); V. Kohlschütter, O. D. Almen-dra. Ber., 54, 1961 (1921); A. Goetz, E. Inn. Rev. Mod. Phys., 20, 131 (1948); W. A. Weyl, K. S. Förlland. Ind. Eng. Chem., 42, 257 (1950); K. S. Förlland. Proceedings of the International Symposium on Reactivity of Solids. Gothenburg, 1954, p. 291; W. C. Clark, A. G. Vondjidis. Nature, 203, 635 (1964); W. C. Clark, A. G. Vondjidis. J. Catalysis, 4, 691 (1965); Г. А. Корсунковский, ЖФХ, 39, 2163 (1965); Н. И. Кунцевич, В. В. Свиридов, Г. П. Шевченко. Сб. «Гетерогенные химические реакции». Минск, «Наука и техника», 1965, с. 162.
 213. Н. И. Кунцевич, В. В. Свиридов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 9, 854 (1966).
 214. Н. И. Кунцевич, В. В. Свиридов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 10, 8 (1967); Н. И. Кунцевич, В. В. Свиридов. Изв. АН БССР, серия хим., № 1, 25 (1968).
 215. Н. И. Кунцевич. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1968.
 216. В. В. Свиридов, Г. П. Шевченко, Н. И. Кунцевич, Л. В. Потанина, Г. А. Браницкий. Труды Межвузовской конференции по радиационной физике. Изд-во Томского гос. ун-та, 1970, с. 315; Л. В. Потанина, В. В. Свиридов. Сб. «Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах». Минск, Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1970, с. 62.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ИНФОРМАЦИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ

Еще в середине прошлого столетия было обнаружено, что соли хромовой кислоты светочувствительны в присутствии органических веществ [1, 2]. К этому же времени относится открытие первого бессеребряного материала на базе сенсibilизированной бихроматом калия желатины [1].

В дальнейшем в качестве полимерного связующего (коллоида) были использованы самые различные ВМС, такие, как альбумин, рыбий и животный клен, гуммиарабик, камеди, крахмал, декстрин, поливиниловый спирт (ПВС), эфиры целлюлозы, полиакриламид и др. [2—4]. Каждый из этих полимеров в качестве основы светочувствительного слоя имел свои недостатки и достоинства.

Сферой применения хромированных коллоидов (ХК) была и в значительной степени продолжает оставаться репродукционная техника (полиграфия) и технология плат печатного монтажа. В последнее время ХК представляют значительный интерес как носители в голографической записи информации. Несмотря на то, что хромированные коллоиды в последнее время вытесняются другими светочувствительными материалами, удельный вес их использования в полиграфии, радиоэлектронике и приборостроении весьма велик. В некоторых отраслях производства они остаются незаменимыми, как, например, пигментная бумага для изготовления форм глубокой печати.

На практике хромированные коллоиды применяются либо в виде растворов, либо в виде пленочных материалов.

Растворы ХК используются как фоторезисты в производстве плат печатного монтажа, при изготовлении форм высокой и офсетной печати, а также в качестве копировального материала при изготовлении трафаретных печатных форм. В большинстве случаев они представляют собой хромированный поливиниловый спирт (ХПВС), т. е. раствор ПВС с добавкой бихроматов и (в некоторых случаях) других добавок.

В виде пленочного материала применяется пигментная бумага, имеющая слой желатины с диспергированным в ней пигментом, например железным суриком. В композицию для производства пигментных бумаг вводят также поверхностно-активные вещества (ПАВ), пластификаторы и другие добавки.

При использовании хромированных коллоидов в виде раствора соль хромовой кислоты (в основном бихромат аммония) вводит непосредственно в раствор полимера. В желатиновый слой пигментных бумаг и пластинок для записи голограмм бихроматы вводят, погружая материал в их водные растворы. Бихроматы не удается вводить в связующее при изготовлении пленочных материалов. Дело в том, что в процессе хранения материала в присутствии солей хромовой кислоты происходит дубление, т. е. потеря растворимости полимера в воде. Важно иметь в виду, что темновые процессы в ХК играют не менее ответственную роль, чем фотохимические. Как известно, после облучения слой ХК, в котором образовалось скрытое фотографическое изображение, обрабатывают водой, что приводит к возникновению рельефного изображения благодаря вымыванию необлученных участков. Это изображение на поверхности медного цилиндра или пластины обрабатывают раствором хлорного железа, вследствие чего получают на них этот рисунок. Для получения кислотостойкого слоя хромированных коллоидов при использовании последних в качестве фоторезистов рельефное изображение обрабатывают водным раствором красителей, хромовой кислоты и других так называемых «дубителей», после чего нагревают (120—200° С).

Механизм фотохимических и темновых превращений, лежащих в основе возникновения, формирования и усиления изображения, полностью не вы-

217. Т. М. Пушкарева. Автореф. канд. дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1973.
218. F. D. Fleischauer, A. Kan, J. R. Shepard. J. Phys. Chem., 94, 283 (1972).
219. В. И. Ерошкин, А. В. Семешко. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Киев, 1975). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1975, с. 123.
220. А. В. Капариза, Л. П. Розач, Г. А. Браницкий, В. В. Свиридов. Вестник Белорусского гос. ун-та. Серия 2, № 2, 9 (1976).
221. Eastman Kodak Co. Заявка ФРГ 1957973 (1970); Minnesota Min. Manufact. Co. Англ. пат. 1277650 (1972).
222. J. Malinowski. Photogr. Sci. and Engng. 15, 175 (1971); J. Malinowski. Thin Solid Films, 13, 313 (1972); J. Malinowski. J. Signal AM, 5, 355 (1973); R. Stoycheva-Topalova, J. Malinowski. J. Photogr. Sci., 22, 262 (1974); Англ. пат. 1151310 (1969); Пат. США 3658540 (1972); И. П. Малиновский. Авт. свид. Болгария 12076 (1972); Заявка ФРГ 2235983 (1973); Англ. пат. 1376836 (1974).
223. Eastman Kodak Co. Англ. пат. 1064095 (1967); Eastman Kodak Co. Пат. США 3320064 (1967); J. H. Häfner, P. B. Gilman. Англ. пат. 1290372 (1972); Eastman Kodak Co. Заявка ФРГ 1956667 (1970); Eastman Kodak Co. Пат. США 3649272 (1972); Western Electric Co., Inc. Пат. США 3775121 (1973).
224. Itek Corp. Белг. пат. 655384 (1965). D. J. Sharp. Plating, 58, 786 (1971); J. F. D'Amico, M. A. de Angelo, J. F. Henrickson, J. T. Kenney, D. J. Sharp. J. Electrochem. Soc., 118, 1695 (1971); S. L. Chow, N. I. Hedgerock, M. Schlesinger, J. Rezek. J. Electrochem. Soc., 119, 1013 (1972); Western Electric Co., Inc. Пат. США 3776770 (1973); Kollimorg Corp. Англ. пат. 1338491 (1973); Ziafor pri BAN. Заявка ФРГ 2357114 (1974); Western Electric Co., Inc. Пат. США 3562005 (1971); Western Electric Co., Inc. Пат. США 3791340 (1974); Western Electric Co., Inc. Пат. США 3791939 (1974).
225. Г. А. Браницкий, В. В. Свиридов, С. К. Разванов, А. Л. Комаров, Г. А. Разойша. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы. М., «Наука», 1976, с. 48.
226. К. М. Горбунова, А. А. Никифорова. Физико-химические основы процес-
- са химического никелирования. М., Изд-во АН СССР, 1960; Г. И. Розенский, А. И. Вашкляс. Химическое меднение. Вильнюс, изд. Респ. ин-та научн.-техн. инф. и пропаг., 1966; М. Шалкаускас, А. И. Вашкляс. Химическая металлизация пластмасс. Л., «Химия», 1972.
227. К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Г. А. Садаков. Сб. «Электрохимия» (из серии «Итоги науки»). М., изд. ВИНТИ, 1968, с. 5.
228. К. М. Горбунова, М. В. Иванов, М. М. Мельникова, А. А. Никифорова. Сб. «Электрохимия» (из серии «Итоги науки»). М., изд. ВИНТИ, 1970, с. 112; К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Г. А. Садаков, В. П. Моисеев, М. В. Иванов. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования. М., «Наука», 1974; G. G. Gawrilov. Chemische Vernickelung. Saulgau/Würt., Eugen. Leutze Verlag, 1974.
229. P. L. Cavallotti, G. Salvago. Electrochim. metallorum, 3, 23, 239 (1968); W. Goldie. Metall Finish. J., 14, 364 (1968); А. Ю. Прокопчик, Ю. А. Шалкаускас. Труды АН ЛитССР, Б, № 3, 117 (1971); А. М. Луначас, И. К. Ганутене, А. Ю. Прокопчик. Там же, с. 123; G. Salvago, P. L. Cavallotti. Plating, 59, 665 (1972); E. B. Saubestre. Ibid., p. 563; F. M. Donahue. Oberfläche—Surface, 13, 301 (1972); D. Simpkins. Electroplating and Metal Finish., 26, 33 (1973); G. O. Mallory. Plating, 61, 1005 (1974); Г. П. Шамко, О. А. Суворова. Сб. «Химические науки», вып. 1. Алма-Ата, 1974, с. 73; А. Ю. Вашкляс, Г. А. Климантавичюте. Труды АН ЛитССР, Б, № 3, 3 (1975); С. Н. Минер. Electrodepos. and Surface Treat., 3, 261 (1975).
230. Е. А. Галашин, Е. П. Сенченко, К. В. Чибисов. ДАН СССР, 187, 124 (1969); Е. А. Галашин, Е. П. Сенченко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 339 (1971); Е. А. Галашин, К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 393 (1976).
231. Г. Г. Савельев, Л. П. Еремин, Е. С. Новикова, Л. Ф. Трушина. Авт. свид. СССР 473150 (1973); Бюлл. изобр., № 21, 125 (1975).
232. G. N. Flanagan. Photogr. Sci. and Engng. 13, 355 (1969); E. J. Du Pont de Nemours Co. Пат. США 3597205 (1971); K. Sugita, S. Suzuki. Polymer J., 2, 283 (1971); K. Sugita, M. Hase, S. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1921 (1972); K. Sugita, H. Muroga, S. Suzuki. Polymer J., 4, 351 (1973).

яснен [1, 2, 4, 5]. В последние годы наметились пути углубленного изучения окислительно-восстановительных реакций соединений хрома с различными степенями окисления, а также бурно развиваются такие области знаний, как координационная химия полимеров и фотохимия координационных соединений. Это дает основание надеяться, что принципиальные аспекты механизма фотоструктурирования хромированных коллоидов могут быть выяснены в ближайшем будущем. Это позволит существенно уменьшить эмпиризм, преобладающий в практике применения ХК.

Широко изучены и сами светочувствительные ХК. Работы проводятся как у нас в стране, так и за рубежом и сводятся к совершенствованию фоторезистов, копировальных слоев и носителей для голографической записи информации.

В настоящем обзоре поставлена цель осветить современное состояние вопроса и перспективы дальнейшего применения хромированных коллоидов в регистрации информации. Для этого рассмотрены последние данные по фотохимическим и темновым превращениям солей хромовой кислоты как в растворах, так и в жестких и полимерных матрицах. Нам представляется, что именно эти данные могут внести существенный вклад в выяснение механизма структурирования ХК, лежащего в основе возникновения фотографического изображения.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМИРОВАННЫХ КОЛЛОИДОВ ДЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Основные работы по созданию и совершенствованию рецептов ХК и технологии их применения были проведены в конце XIX и на протяжении первой половины XX в. Они достаточно полно освещены в обзорах [1—4].

Тем не менее за последние 10—15 лет число патентов и научно-технических статей по ХК не уменьшилось. Исследования и разработки в этот период можно систематизировать по следующим признакам.

Модификация коллоида или введение нового полимера. Ранее [1—4] в ХК был испытан ряд природных, искусственных, а также синтетических полимеров. В последние годы в качестве пленкообразователя в ХК главным образом использовались ПВС и его модификации. При этом исследования были направлены в основном на поиски повышения кислотоустойчивости. С этой целью были с успехом применены частично ацетилированные ПВС, например поливинилбутираль [6—12]. Правда, в этом случае возникает необходимость применения для проявления органических растворителей, например, метанола [8, 9], что нежелательно. С другой стороны, запатентованы жидкие светочувствительные составы, содержащие водорастворимую поливинилацетальную смолу, сенсibilизированную бихроматами. В состав таких хромированных коллоидов вводят термореактивные смолы, например, фенолформальдегидный, мочевино- и меламинаформальдегидные предконденсаты, а также продукт взаимодействия диизоцианата с предконденсатом мочевины, ПВС и формальдегида [13].

Водорастворимые полимеры, например ПВС, применяют в хромированных коллоидах в смеси с другими полимерами, например с эпоксидной смолой [14], поливинилацетатом [15]. При этом светочувствительный хромированный коллоид представляет собой эмульсию, стабилизированную ПАВ, например желатины и ПВС [14, 16, 17]. На основе такого хромированного коллоида удалось разработать практически важный копировальный материал для трафаретных печатных форм [17]. Вообще использование чисто коллоидных систем для ХК представляется весьма интересным как с точки зрения практического применения, так и с точки зрения выяснения влияния гетерогенности на протекание реакций с участием солей хромовой кислоты.

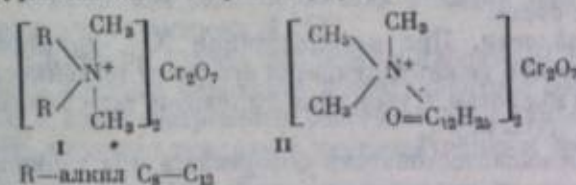
Для изготовления многослойных печатных пластин были предложены сенсibilизированные бихроматом различные синтетические полимеры, как, например, полиамиды, полистирол, поливинилхлорид [18].

Легковизуализируемые цветные изображения получают при использовании в ХК модифицированных полупродуктами красителей ПВС [19].

Очень заманчивым представляется метод совершенствования ХК путем введения в них виниловых мономеров [20—22]. Вопрос о том, инициируется ли полимеризация последних в этом случае фотохимически или термически еще однозначно не решен. В последние годы получены данные, подтверждающие, что при темновом окислении спиртов и кислот хроматами образуются свободные радикалы, которые могут вызывать полимеризацию акриламида и акрилонитрила [23—25]. С другой стороны, из данных работы [26] следует, что полимеризация акрилонитрила в водном изопропанолe инициируется хромовой кислотой фотохимически.

Замена или модификация соли хромовой кислоты. Сравнительные исследования хромированных коллоидов, сенсibilизированных натриевыми, калийными и аммонийными солями хромовой кислоты, были проведены еще до 40-х годов [2, 3]. Было найдено, что большей светочувствительностью (но зато и большей склонностью к темновым превращениям) обладают ХК, сенсibilизированные бихроматом аммония, а меньшей — натрий и калия. Поэтому на практике там, где требуется получить максимально контрастные изображения (фоторезисты), применяют бихромат аммония, а когда необходимо получать градиционную передачу изображения, применяют бихромат калия (в случае пигментной бумаги для глубокой печати). Интересно, что такое же соотношение наблюдается для скоростей образования пентавалентного хрома при фотовосстановлении соответствующих бихроматов гликолями [27].

В работе [8] вместо обычно используемых хроматов и бихроматов аммония или щелочных металлов было предложено вводить в ХК бихромат магния. Это делалось на основании того, что последний образует устойчивые при хранении растворы в органических растворителях, что важно, например, при использовании модифицированных ПВС. С такой же целью, а также для уменьшения темновой реакции, особенно при контакте с поверхностью меди, в раствор поливинилбутиральной смолы или модифицированного ПВС вводят вместо чисто неорганических бихроматов соли, содержащие органические остатки, например, диметилдиалкиламмонийбихроматы (I) [10] и триметиллауриламмонийбихромат (II) [29]



Это позволило значительно расширить круг использовавшихся полимеров, обеспечивающих получение более резистентных слоев.

Спектральная сенсibilизация. Использование различных солей хромовой кислоты (в том числе и бихроматов) существенно не изменяет спектральную чувствительность хромированных коллоидов, максимум которой находится при $\lambda = 370\text{—}390$ нм. Интересно, что в этой области находится полоса переноса заряда для системы гидрохромат-ион—изопропанол [29]. При использовании ХК в традиционных сферах (копировальные слои и фоторезисты) острой необходимости сдвига максимума спектральной чувствительности в длинноволновую область не было. Однако развитие голографии и лазерной техники и применение для записи голограмм ХК, в частности хромированной желатины, сделало такую задачу весьма актуальной. Однако работ в этом направлении еще мало.

В литературе имеются сведения о сенсibilизации фотовосстановления ионов некоторых металлов, в частности хромат-ионов, в длинноволновую область спектра [30] фотовосстанавливающимися красителями, например, метиленовым голубым, флуоресцеином и другими, в присутствии хелатообразующих агентов, обладающих электронодонорными свойствами. При этом

смесь желатин, бихромата этилендиаминотетрауксусной кислоты или нейтрализованного триэтиламина и красителя — метиленового голубого или эозина — становилась водонерастворимой при действии света лампы накаливания. С другой стороны, светочувствительность ХК при сенсibilизации триэтанол-амином и бенгальским розовым увеличивается в 4—5 раз, но при этом существенно возрастает и степень темнового дублирования [31].

Более эффективной сенсibilизирующей системой оказалась смесь метиленового голубого и амидов кислот, например диметилформамида. На хромированной желатине, сенсibilизированной таким образом, были записаны голограммы с использованием света гелий-неонового лазера ($\lambda = 630 \text{ нм}$) [32]. Решение проблемы спектральной сенсibilизации ХК имеет важное практическое и теоретическое значение. Несомненно, прогресс, достигнутый в изучении механизма восстановления хрома(VI), лежащего в основе получения изображения, будет способствовать развитию работ в этом направлении.

Повышение светочувствительности. С точки зрения технологии применения хромированных коллоидов в репродукционных процессах светочувствительность обычно используемых ХК вполне удовлетворительна. Более существенным является тот факт, что при увеличении светочувствительности путем увеличения концентрации соли хромовой кислоты возрастает также и степень темновых процессов, что приводит к вуалеобразованию. Поэтому проблема относительного повышения светочувствительности тесно связана со снижением степени темнового дублирования. С этой целью в слой ХК, например ХПВС, вводят полярные апротонные вещества [33]. Подавления темновых реакций достигают также регулированием кислотно-основных свойств исходного раствора в пределах рН 6,7—8,2 [34, 35].

Существует и другой путь сохранения светочувствительности высушенного слоя ХПВС, заключающийся в том, что в раствор ПВС вводят водорастворимые диазосоединения, подкисляют, а затем добавляют раствор бихромата [36]. При этом невольно возникает вопрос, какую роль играет здесь диазосоединение. Нам представляется наиболее вероятным, что образующиеся при фотоллизе диазосоединения радикальные продукты выступают в роли одноэлектронных окислителей-восстановителей, которые облегчают переходы между различными валентными состояниями атомов хрома как в темновых условиях, так и под действием света.

Повышение химической стойкости. При использовании ХК, например ХПВС, в качестве фоторезиста особо важным является его кислотостойкость к средам гальванических ванн и кислотам. С этой целью проводят так называемое термическое дублирование при 100—150° С.

Дополнительного улучшения кислотостойкости фоторезиста при термической обработке экспонированного и проявленного слоя добиваются либо нагреванием в солевых или восковых ваннах при 180—200° С [37], либо обработкой проявленного изображения 30%-ным раствором фенолметилсульфата натрия с последующим нагреванием до 150—160° С [38].

Повышения кислотостойкости достигают также путем дополнительного задубливания водорастворимыми фенолальдегидными смолами [39]. По-видимому, эту же цель преследуют, когда вводят в раствор ХПВС фенол [6].

Эти технологические приемы, надо полагать, смещают окислительно-восстановительный процесс преимущественно в сторону образования соединений хрома(III) и, по-видимому, ведут к замещению лигандов в промежуточных образующихся комплексах хрома.

ТЕМНОВЫЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА(VI)

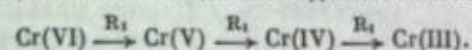
Фотохимические реакции, протекающие в хромированных коллоидах, сопровождаются в обычных условиях темновыми процессами. Кроме того, облученный ХК обычно подвергают различным технологическим операциям, что также способствует протеканию темновых процессов. По всем данным [40, 41] как темновые, так и фотохимические превращения в светочувстви-

тельных ХК связаны с изменением валентного состояния иона хрома. Большое число возможных форм существования хрома(VI), неустойчивость хрома(V) и хрома(IV), образование множества комплексов хрома(III) делают системы с участием солей хромовой кислоты чрезвычайно сложными.

В последние десятилетия достигнуты большие успехи в области изучения быстрых реакций в растворах, определения промежуточных радикальных продуктов, выделения комплексных соединений хрома(III). Это дало толчок к дальнейшим исследованиям тонкого механизма восстановления хрома(VI).

Соли хромовой кислоты легко окисляют многие органические и неорганические субстраты [42, 43]. Весьма интересным представляется вопрос о природе первичной реакции восстановления, т. е. о числе электронов, отнимаемых шестивалентным хромом от молекулы окисляемого субстрата.

Естественно, что в присутствии одноэлектронных восстановителей должна существовать такая последовательность стадий восстановления:

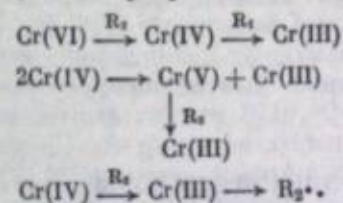


В большинстве случаев одноэлектронными восстановителями являются неорганические соединения. Однако свободные радикалы как стабильные, так и промежуточно образующиеся в реакциях также являются одноэлектронными окислительно-восстановительными агентами. Поэтому прямое определение радикалов, образующихся в ходе окисления органических субстратов, в присутствии эффективных одноэлектронных окислителей, таких, как Cr(VI), Cr(V), Cr(IV), весьма затруднено. На этом основании отрицалась возможность протекания одноэлектронных реакций при восстановлении хрома(VI) такими органическими соединениями, как спирты, альдегиды, амины, кислоты, тем более, что они обычно рассматриваются как двухэлектронные реагенты.

В последнее время получен ряд данных, свидетельствующих о протекании одноэлектронных процессов и с органическими субстратами [23]. Это дает основание предполагать, что в этом случае восстановление хрома(VI) в хром(III) — сложный процесс, включающий как двухэлектронные, так и одноэлектронные стадии.

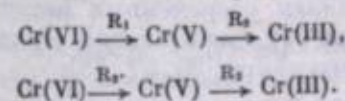
В принципе сама первичная реакция может быть как одноэлектронной, так и двухэлектронной [43].

Во втором случае первичным продуктом должен быть четырехвалентный хром, который переходит в трехвалентное состояние либо при взаимодействии с одноэлектронным реагентом (R_1), либо при диспропорционировании [44], либо при реакции с двухэлектронным восстановителем (R_2):



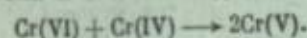
В последнем случае из окисляемого субстрата образуются свободные радикалы.

Процесс образования пятивалентного хрома в первичной стадии реакции может происходить при взаимодействии хрома(VI) с одноэлектронным восстановителем или с радикалом $R_2^{\cdot}$ [43, 45]:



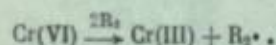
В течение почти двух десятилетий для окисления спиртов наиболее распространенной была схема, предложенная Вестхаймером [46], которая предусматривала в первой стадии реакции образование четырехвалентного

хрома и его взаимодействие с шестивалентными ионами хрома



В последние годы получены как прямые экспериментальные, так и кинетические доказательства в пользу того, что процесс диспропорционирования хрома(IV) более предпочтителен, чем его взаимодействие с хромом (VI) [43, 47—51]. Показано, что хром(VI) является весьма эффективной ловушкой радикалов, более эффективной, чем кислород и акрилонитрил. Именно поэтому долгое время для окисления спиртов хромовой кислоты был принят механизм Вестхаймера и, видимо, поэтому при фотоструктурировании ХК также пока не обнаружены радикальные продукты [40].

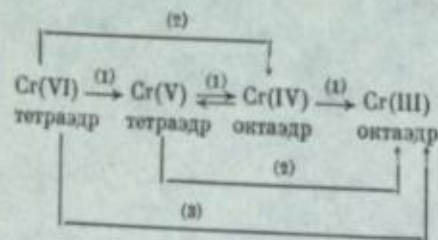
В последние годы рассматривается вопрос о возможности протекания трехэлектронных реакций при окислении с участием шестивалентного хрома, например, при соокислении третичных оксикислот и спиртов [47]. В этом случае также образуются свободные радикалы:



Известно, что в большинстве случаев хром(VI) и хром(IV) существуют в виде тетрагональных структур, в то время как хром(IV) и хром(III) — октаэдрических. Известно также, что при восстановлении $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ одноэлектронными восстановителями стадия $\text{Cr(V)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$ определяет скорость процесса [43]. Объясняется этот факт изменением симметрии комплекса хрома, причем активированное состояние при переходе $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(V)}$ тетрагональное, а при переходе $\text{Cr(V)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$, так же как и для восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$ двухэлектронными субстратами, октаэдрическое.

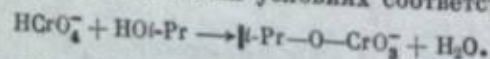
Часто комплексы хрома(VI) с двухэлектронными восстановителями активируются растворителем (например, молекулами воды) с образованием октаэдрических активированных состояний [44, 52]. Поэтому, естественно, возникает вопрос, не это ли влияние воды сказывается на изменении светочувствительности, скорости темнового структурирования, кислотостойкости и других характеристик ХК, наблюдаемом на опыте [41, 53].

Таким образом, окислительно-восстановительные переходы соединений хрома с одно- и многоэлектронными реагентами можно изобразить следующей диаграммой:



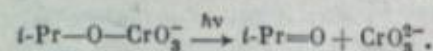
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ

Фотохимическое окисление различных соединений хромовой кислотой и ее солями исследовалось во многих работах [54—56]. Однако работы, выполненные в первой половине нашего века, носят описательный характер и для выяснения механизма фотовосстановления хрома(VI) ценности не представляют. В 60-х годах было проведено изучение фотохимического окисления изопропанола хромовой кислотой с использованием современных методов и был предложен механизм восстановления хрома(VI), включающий образование уже в темновых условиях соответствующего эфира [26, 57, 58]:



В последнем под действием поглощающего света происходит переход пары электронов с атома кислорода эфирного мостика на *d*-орбиталь атома хрома

с образованием соединения хрома(IV) [29]:



Дальнейшая схема превращения хрома(IV), по мнению Кленинга [58], должна протекать в темновых условиях по механизму Вестхаймера [43, 46], рассмотренному выше.

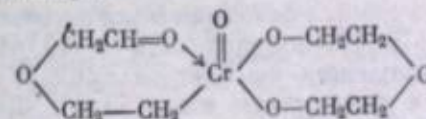
Нужно, однако, сказать, что факт фотопереноса двух электронов в одном элементарном фотоакте весьма маловероятен. Действительно, как показали исследования [27, 53, 59, 60], фотоокисление гликолей солями хромовой кислоты приводит к образованию промежуточного пятивалентного хрома, регистрируемого методом ЭПР [61, 62]. Этим методом можно идентифицировать также парамагнитные соединения хрома(III) [60, 63].

Тот факт, что в работах [57, 58] методом ЭПР не удалось зарегистрировать ни ионов хрома(V), ни свободных радикалов, по-видимому, связан с проведением опытов в водных растворах.

Цикл работ по изучению методом ЭПР фотовосстановления хрома(VI) в гликолях [27, 59, 60] вносит существенный вклад в понимание механизма реакций в ХК, в частности ХПВС, в которых при фотохимических и темновых превращениях образуются парамагнитные соединения хрома(V) и хрома(III) [40, 41]. Согласно работе [64], в первой стадии взаимодействия бихромата с гликолем образуется моноэфир, в котором при облучении происходит окислительно-восстановительный процесс, приводящий к образованию пятивалентного хрома [27]. В принципе возможны те же пути его образования, что и в реакциях, рассмотренных выше. В частности, наиболее простым путем образования хрома(V) является одноэлектронный переход при реакции с субстратом. Однако этот переход должен сопровождаться образованием свободных радикалов. Между тем присутствие последних в реакционной системе показать не удалось.

С другой стороны, при окислении спиртов одноэлектронным окислителем, каким является Ce^{4+} , наблюдалось образование свободных радикалов [27]. На основании этого и делался вывод, что первичной стадией является не одноэлектронный, а двухэлектронный фотоперенос при образовании комплекса пятивалентного хрома. Нужно, однако, сказать, что отсутствие сигнала ЭПР может быть связано с теми же вторичными процессами, о которых говорилось выше. Таким образом, вопрос о природе первичного фотохимического акта в реакциях фотоокисления соединениями хрома(VI) остается открытым.

Весьма интересными представляются данные, полученные в работах [27, 59, 60]. Квантовый выход образования хрома(V) составляет 0,46. В качестве первичного продукта фотоокисления диэтиленгликоля идентифицирован парамагнитный комплекс пятивалентного хрома Cr(V) (1), дающий синглетный сигнал ЭПР. Этот комплекс устойчив только в замороженной матрице. В растворе этот комплекс, как показано, переходит в комплекс Cr(V) (2) другого строения, характеризующийся спектром ЭПР с разрешенной сверхтонкой структурой. Для комплекса Cr(V) (2) предложена следующая структура:



К сожалению, отсутствие сверхтонкой структуры в спектре ЭПР комплекса Cr(V) (1) не позволяет сделать вывод о его строении. Тем не менее данные свидетельствуют о большой вероятности генерации пятивалентного хрома в элементарном акте в результате одноэлектронного фотопереноса.

Конечными продуктами фотоокисления гликолей являются карбоновые кислоты и комплексы хрома(III) с карбоновыми кислотами. Хром(III) дает

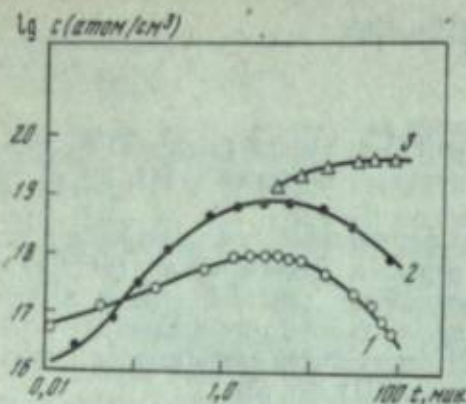


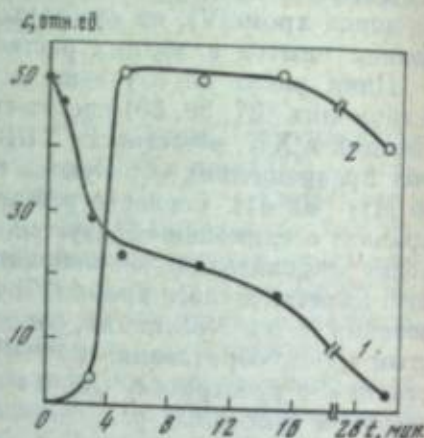
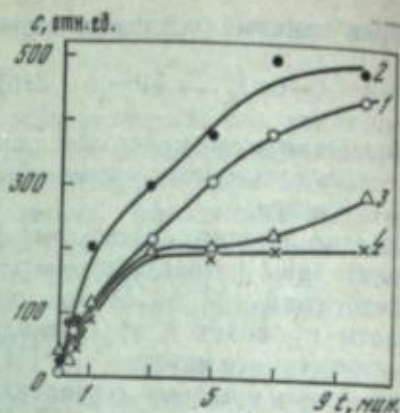
Рис. 1. Изменение концентрации парамагнитных ионов хрома в растворе бихромата в диэтилгликоле [64]

1 — Cr(V) (1); 2 — Cr(V) (2); 3 — Cr(III)

Рис. 2. Изменение концентрации парамагнитных ионов хрома(V) в пленках ХПВС с различным временем (час.) растворения ПВС

1 — 2; 2 — 4; 3 — 6; 4 — 10

Рис. 3. Изменение концентрации парамагнитных ионов хрома(V) (1) и хрома(III) (2) в экспонированных пленках ХПВС при выдерживании над водяным паром (относительная влажность 100%)



широкий синглетный сигнал ЭПР ($\Delta H = 300 \div 600$ Гс) в зависимости от природы лигандов и от вязкости среды. Кинетические кривые образования трех парамагнитных комплексов представлены на рис. 1. Интересно, что весьма близкие по характеру кинетические кривые накопления и расходования хрома(V) наблюдаются в пленках хромированных коллоидов (рис. 2). Хотя в последнем случае не наблюдается образования различных комплексов хрома(V), а образуются только комплексы, дающие синглетный сигнал в спектре ЭПР.

Следует иметь в виду, что это основное отличие в данных ЭПР хромированных коллоидов и систем гликоли-соль хромовой кислоты. Вторым существенным отличием является то, что в ХК фотохимическая реакция не доходит до образования соединений хрома(III), как это имеет место в жидких системах [65, 66].

Обращает на себя внимание тот факт, что в жидкой фазе стадия перехода пятивалентного хрома в трехвалентный также является светочувствительной и отношение $[Cr(V)] : [Cr(III)]$ изменяется в зависимости от спектрального состава света. Максимум спектральной чувствительности образования хрома(V) находится при 400—450 нм, а расходования его и образования хрома(III) — в области 270 нм [27, 64]. В ХК не удается фотохимически перевести хром(V) в хром(III) при использовании на практике экспозиций [40, 41].

Важным фактом, обнаруженным при изучении комплексов хрома(V) с гликолями, является чувствительность их к присутствию воды [53, 60]. Данные свидетельствуют о том, что вода разрушает эти комплексы. В свете рассмотренных выше представлений о структуре активированных состояний хрома, облегчают образование октаэдрического переходного комплекса.

Все данные говорят о том, что относительная реакционная способность хрома(VI) и хрома(V) в безводных средах примерно одинакова [50]. Из этого следует, что темновое дубление должно иметь сравнительные скорости как

в необлученных, так и в облученных участках слоев ХК. Однако это положение справедливо лишь в отсутствие воды в реакционной среде, поскольку в водных растворах большая часть хрома(VI) находится в виде кислого хромат-иона или бихромат-иона, в то время как большая часть хрома(V) — в виде афира, а окисление-восстановление проходит через стадию образования моно- или диэфира.

Возможно, что уменьшение изотопного эффекта восстановления хрома(V) ($k_H/k_D = 9,1$) в водном растворе также связано с разрушающим и дестабилизирующим действием воды на эфир пятивалентного хрома [50]. Есть основание думать, что в пленках ХК в присутствии молекул воды более предпочтительна реакция с восстановителем пятивалентного хрома, чем шестивалентного. Такое различие в реакционной способности этих двух валентных состояний хрома, по-видимому, приводит к тому, что темновое дубление в облученных участках слоя ХК (последоконтрольный эффект) идет с большей скоростью, чем темновые процессы в необлученных ХК [1—4].

Действительно, увлажнение облученной пленки ХК, содержащей только парамагнитные центры хрома(V), быстро приводит к появлению в темноте парамагнитных ионов хрома(III) (рис. 3). Такая же реакция имеет место при облучении увлажненных пленок ХК. В этом случае наблюдается образование как хрома(V), так и хрома(III). На стадии проявления (вымывания водой необлученных участков) наблюдается уменьшение концентрации пятивалентного хрома [41]. Эти факты вполне согласуются с обнаруженной ранее [1, 2] зависимостью технических свойств пленок ХК (светочувствительность, вуалеобразование, кислотостойкость и др.) от наличия влаги как в слое, так и в окружающей среде. К сожалению, эта зависимость не однозначна. Это можно видеть из обсуждения вопроса в работе [1], где описаны явно противоречивые наблюдения разных авторов.

Систематические исследования влияния влаги на процесс восстановления хрома(VI) в различных средах, в том числе и высокомолекулярных, еще не проведены. Несомненно, что такие работы должны пролить свет на механизм темнового и фотохимического восстановления хрома(VI) и связанного с ним структурирования (дубления) ХК, лежащего в основе возникновения изображения в этих слоях. Это в свою очередь поможет сознательно управлять этим процессом.

Автор выражает искреннюю благодарность доктору химических наук И. И. Дилунгу за ценные советы и внимание при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kosar. Light-Sensitive Systems. New York—London, J. Wiley and Sons, Inc., 1965, p. 46.
2. O. Vater. Световое дубление в теории и практике изготовления печатных форм. М., «Искусство», 1958.
3. Э. Руп. Химия и физика плоской печати. М., «Искусство», 1957.
4. Н. Н. Полянский, З. П. Гамазина. Копировальные процессы в высокой и офсетной печати. М., «Книга», 1967, с. 3, 42—53, 87.
5. E. Reckziegel. Chem.-Ztg., 96, 538 (1972).
6. Jones Graphic Products Co. Пат. США 2742358 (1956).
7. Jones Graphic Products Co. Пат. США 2880899 (1958).
8. Power Chemco. Inc. Заявка Нидерландов 6500753 (1965); С. А., 64, 207 (1966).
9. North-American Philips Co. Пат. США 2819164 (1958).
10. N. V. Philips. Японск. пат., 46-4604 (1967); Derwent Japan Pat. Rept., S, N 6 (1971).
11. N. V. Philips. Пат. ФРГ 1222372 (1966).
12. N. V. Philips. Пат. ФРГ 1572219 (1965).
13. Кабусики Кайся Кооса. Японск. пат. 43-4121 (1964); Бюлл. пат. заявок Японии, сер. VI, вып. 1106 (1968).
14. Gerb. Stork and Co's Apparatenfabrik N. V. Заявка Нидерландов 6501045 (1966); С. А., 67, 27598 (1967).
15. M. Ibert. Пат. США 3765894 (1973).
16. К. К. Юдн. Есида просес. Японск. пат. 4712641 (1972).
17. Е. Е. Сергиенко, Л. Г. Шепеленко, С. И. Буда, Л. И. Мартынюк. Труды ВНИИ полиграфии, 24, 75 (1976).
18. H. Hörner. Пат. ФРГ 1095665 (1959).

19. Ю. Цуда. Японск. пат. 17175 (1966); РЖХим, 1968, 12Н766.
20. Нишино пойнт. К. К. Японск. пат. 43-4567 (1964); Бюлл. пат. заявок Японии, сер. VI, вып. 1223, 21 (1968).
21. Мивако Ямаути. Японск. пат. 22206 (1968); РЖХим, 1972, 3С989.
22. А. М. Винникова, Л. Н. Шевчук. Авт. свид. СССР 446867 (1974); Бюлл. изобр., № 38 (1974).
23. E. Hasan, J. Roček. J. Amer. Chem. Soc., 94, 3181 (1972).
24. E. Hasan, J. Roček. Ibid., p. 9073.
25. R. K. Samal, B. C. Singh, T. R. Mohanty, R. L. Nayak. Makromol. Chem., 176, 2987 (1975).
26. U. K. Klänning, M. C. R. Symons. J. Chem. Soc., 1960, 977.
27. M. Mitewa, P. R. Bontchev, A. Malinowski, K. Kabassanov. Докл. Болг. АН, 29, 81 (1976).
28. Заявка Нидерландов 6412172 (1966); С. А., 65, 6572 (1966).
29. U. K. Klänning, M. C. R. Symons. J. Chem. Soc., 1961, 3204.
30. G. K. Oster, G. Oster. J. Amer. Chem. Soc., 81, 5543 (1959).
31. М. К. Керуцките, Л. М. Рабова, Б. А. Шашлов, В. Н. Шерстнев. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 8, 303 (1963).
32. М. Акаги. Photogr. Sci. and Engng, 8, 249 (1974).
33. Р. Дикстра (Н. В. Филипп Глайлампенфабрикен, Нидерланды). Пат. СССР 226571 (1968); Бюлл. изобр. № 29 (1968).
34. N. V. Philips Lampen Fab. Японск. пат. 4516604 (1970); Derwent Japan Pat. Rept. R, N 23 (1970).
35. Р. Дикстра (Н. В. Филипп Глайлампенфабрикен, Нидерланды). Пат. СССР 307593 (1971); Бюлл. изобр. № 20 (1971).
36. Кабусики Кайся Йосиба Сангё. Японск. пат. 46-4806 (1967); Derwent Japan Pat. Rept., S, N 6 (1961).
37. E. Hoerfner. Пат. ФРГ 1188165 (1965).
38. Г. И. Наумченко. Авт. свид. СССР 165644 (1964); Бюлл. изобр., № 19 (1964).
39. Е. Г. Акоева, Б. Ю. Гординский, М. Д. Химко. Авт. свид. СССР 165081 (1964); Бюлл. изобр., № 17 (1964).
40. В. Н. Бриллинец, А. И. Вепринская, Н. И. Дилун, С. А. Зубко, Л. Е. Мазур, В. П. Шерстюк. Полиграфия, № 12, 26 (1975).
41. В. П. Шерстюк, Л. Е. Мазур. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по фотохимии (Ростов н/Д, 1977). Изд-во МГУ, 1977, с. 173.
42. K. B. Wiberg. In: Oxidation in Organic Chemistry, pt A. Ed. K. B. Wiberg. New York, Acad. Press, 1965, p. 69.
43. J. K. Beattie, G. P. Haight. In: Inorganic reactions mechanism, pt. II. Ed. J. O. Edwards. New York—London, Interscience Publ., 1972, p. 93.
44. K. B. Wiberg, H. Schäfer. J. Amer. Chem. Soc., 91, 927 (1969).
45. M. Krumpolt, J. Roček. J. Amer. Chem. Soc., 98, 872 (1976).
46. F. H. Westheimer. Chem. Revs., 45, 419 (1949).
47. F. Hasan, J. Roček. J. Amer. Chem. Soc., 95, 5424 (1973).
48. J. Roček, A. E. Radkowsky. J. Amer. Chem. Soc., 90, 2986 (1968).
49. M. Poyle, R. J. Sveds, J. Roček. J. Amer. Chem. Soc., 95, 8352 (1973).
50. K. B. Wiberg, H. Schäfer. J. Amer. Chem. Soc., 91, 933 (1969).
51. G. P. Haight, Jr., T. J. Huang, H. Platt. J. Amer. Chem. Soc., 96, 3137 (1974).
52. G. P. Haight, Jr. Kém. közl., 45, 181 (1976).
53. W. De Boer. Nucl. Instrum and Meth., 107, 99 (1973).
54. J. Plotnikow. Allgemeine Photochemie. Berlin—Leipzig, Walter de Gruyter and Co., 1936.
55. N. R. Dhar. The chemical action of light. London, Blackie and Son Ltd., 1931, p. 194.
56. V. Balzany, V. Carassiti. Photochemistry of coordination compounds. London—New York, Acad. Press, 1970, p. 112.
57. U. K. Klänning. Acta chem. scand., 12, 807 (1958).
58. U. K. Klänning. Acta chem. scand., 13, 2152 (1959).
59. M. Mitewa, P. R. Bontchev, V. Bojinov. Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 8, 51 (1972).
60. P. R. Bontchev, A. Malinowski, M. Mitewa, K. Kabassanov. Inorg. chim. acta, 6, 499 (1972).
61. Н. С. Гарибянов, Б. М. Козырев, В. Н. Федотов. ДАН СССР, 178, 808 (1968).
62. Н. С. Гарибянов, Н. Ф. Усачева. ДАН СССР, 145, 565 (1962).
63. В. М. Авакумов, Н. С. Гарибянов, Б. М. Козырев, П. Г. Тишков. ЖЭТФ, 37, 1564 (1959).
64. M. Mitewa, A. Malinowski, P. R. Bontchev, K. Kabassanov. Inorg. chim. acta, 8, 17 (1974).
65. M. Sasaki, S. Kikuchi. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 70, 2107 (1967); С. А., 68, 118468 (1968).
66. M. Sasaki, S. Kikuchi, K. Honda. Доклады Международного конгресса по фотохимической науке. Секция Б. (Москва, 1970). М., Внешторгиздат, 1970, с. 149.

В. Д. Ермакова, А. В. Ваиников, А. Д. Гришина,
А. Ю. Брюков, М. И. Черкашин

ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Явление фотохромизма наблюдается у многочисленных классов органических соединений и в последние годы интенсивно исследуется в связи с широкими перспективами его применения. Это обусловлено рядом специфических свойств фотохромных систем, таких, как непосредственный эффект окрашивания, обратимость процесса, высокая разрешающая способность, записывания, обратимость процесса, высокая разрешающая способность, зависимость степени окрашивания от интенсивности действующего света и т. п. Фотохромные материалы могут использоваться для записи и хранения информации в ЭВМ, записи голограмм, в качестве светофильтров переменной плотности, автоматически изменяющих светопропускание в зависимости от уровня освещенности, в фотографии для фотографического маскирования. Широко применяются фотохромные системы в фотографии как обратимые фотоматериалы, в дозиметрии, полиграфии.

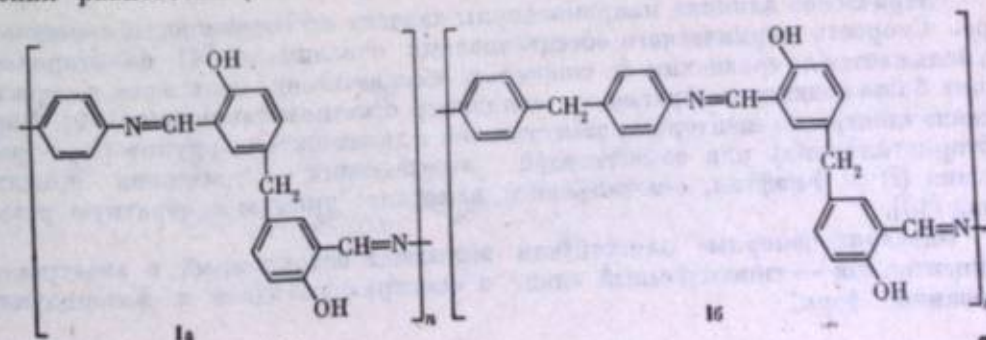
Сравнительно недавно появились работы по синтезу и изучению нового класса фотохромных соединений — полимеров, содержащих в главной или боковой цепи ковалентносвязанные фотохромные группы. Фотохромизм полимеров основан на тех же принципах, что и фотохромизм низкомолекулярных органических соединений, и обусловлен реакциями изомеризации, гетеролитическим и гомолитическим разрывом связей, таутомеризацией, окислительно-восстановительными реакциями. Различные аспекты фотохромии веществ изложены в ряде обзоров и монографий [1—6].

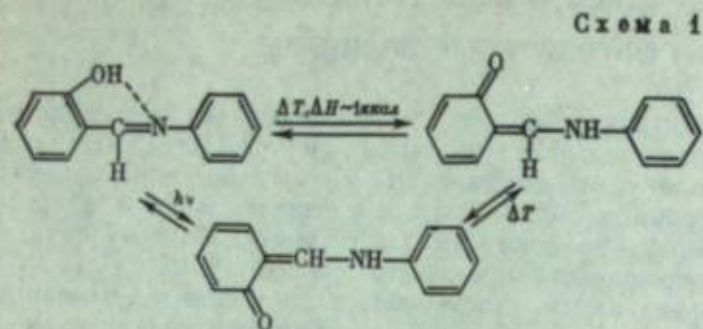
Особенность фотохромии полимеров связана с ограниченной подвижностью фотохромных групп, включенных в состав макромолекулы, с зависимостью их свойств от конформации полимерной цепи, с влиянием полярности сомономера.

В данном обзоре рассматриваются фотохромные свойства полимеров, содержащих ковалентносвязанные фотохромные группы в основной или боковой цепи макромолекулы. Анализируя влияние макромолекулы на поведение фотохромных звеньев, свойства полимеров сравнивают со свойствами низкомолекулярных фотохромных соединений (модельные соединения) и твердых растворов модельных соединений в полимерной матрице (матричные фотохромные полимеры). Обычно сополимеры, содержащие фотохромные группы в боковой цепи, получают радикальными сополимеризацией виниловых производных фотохромов с ненасыщенными мономерами или химическими реакциями на полимеры.

Для введения фотохромных групп в основную цепь полимера используют реакцию сополиконденсации.

Фотохромизм полиазометинов, содержащих салицилиденанильную группу в основной цепи полимера [7] (Ia, б), связан с внутримолекулярным переносом водорода от гидроксильного заместителя, находящегося в о-положении к азометиновой группировке, с образованием транс-кетотормы, которая изомеризуется термически в цис-кетоторму и в цис-енольную форму до установления равновесия (схема 1).

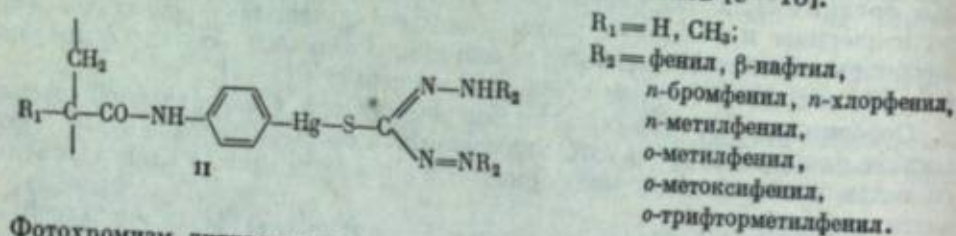




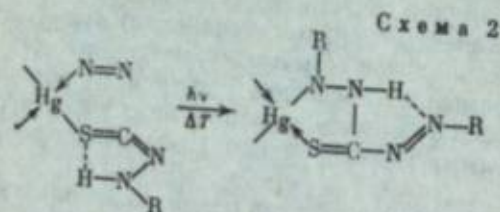
Полимеры Ia, б не фотохромны, для них наблюдается только термохромный переход, причем батохромный сдвиг при нагревании от 25 до 100° С составляет всего 20 нм.

Фотохромные полиазометины были получены также сополимеризацией стирола (Ст) и метилметакрилата (ММА) с ненасыщенными производными салицилиденанила [8].

Фотохромные переходы сополимеров Ст и ММА с ненасыщенными производными дитизонатов ртути (II) детально исследовались [9—13].



Фотохромизм дитизонатов металлов обусловлен геометрической изомеризацией лиганда вокруг связи C=N и переносом водорода (схема 2).



В сополимерах II исходная форма поглощает при $\lambda = 500$ нм, а фотоиндуцированная — в области 600 нм. Реакция фотоокрашивания и термическая реакция обесцвечивания описываются уравнением первого порядка. Скорость прямой и обратной реакций зависит от состава сополимера, от химической структуры заместителей в дитизонатной группе и от вязкости системы.

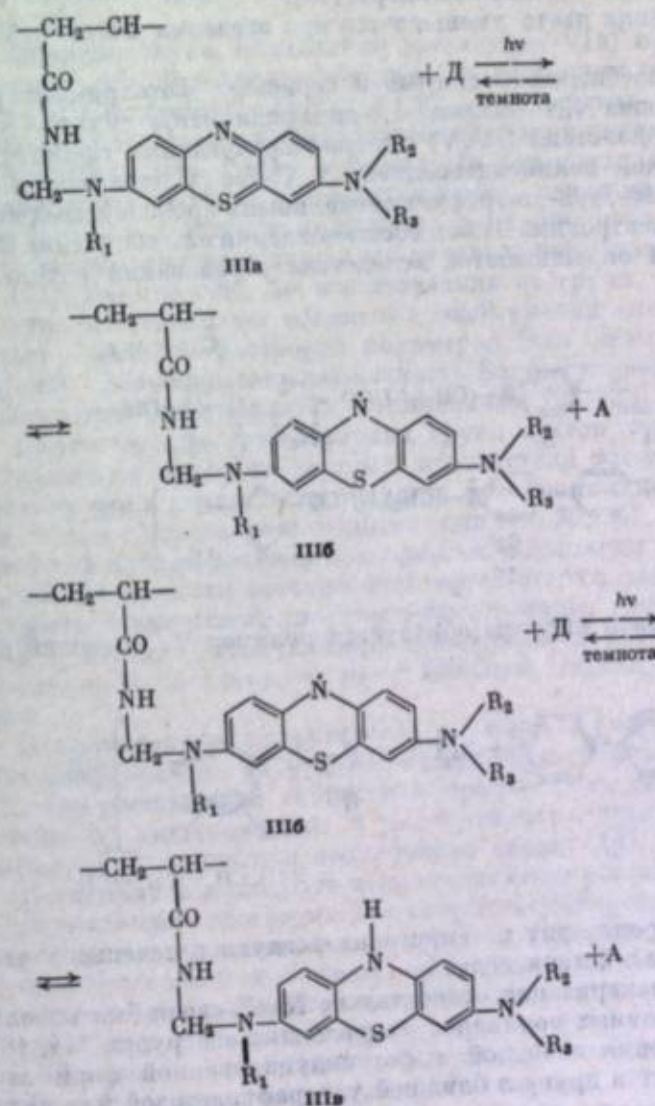
Стерическое влияние макромолекулы зависит от подвижности сомономеров. Скорость термического обесцвечивания сополимеров II со стиролом уменьшается по сравнению со скоростью обесцвечивания полимеров, содержащих более подвижные фрагменты (сополимер с метилметакрилатом) [9]. Введение электроноакцепторных заместителей в дитизонатную группу (R_2 - o -трифторметилфенил) или заместителей, вызывающих стерические препятствия ($R = \beta$ -нафтил, o -метилфенил), замедляет прямую и обратную реакции [10].

Электронодонорные заместители вызывают батохромный, а электроноакцепторные — гипсохромный сдвиг в спектрах исходной и фотоиндуцированных форм.

Скорости фотопревращения и обесцвечивания сильно уменьшаются в пленках сополимеров II из-за значительных пространственных затруднений *цис-транс*-изомеризации. Это подтверждается уменьшением в 50 раз полупериода темновой реакции сополимеров со стиролом при повышении температуры от 15 до 65° С, а также фактом, что с увеличением содержания бутилакрилатных групп понижается температура стеклования ($T_{ст}$) полимера и увеличивается скорость фотохромных превращений сополимеров [9].

Полимеры, фотохромизм которых основан на фотохимических окислительно-восстановительных реакциях (редокс-полимеры), получены сополимеризацией тионинового мономера с акриламидом [14], а также химическими реакциями на полимерах [14—16]. Синтезированы полимеры, содержащие фрагменты тионинных красителей и этаноламинные остатки [16]. Тионинные полимеры обратимо обесцвечиваются (уменьшение поглощения в области $\lambda = 600$ нм) при облучении видимым светом в твердом состоянии. Механизм этой реакции [15] обусловлен фотоактивированным восстановлением окрашенной формы тионина IIIa в присутствии донора электронов (Д) в бесцветную семихиноновую форму IIIб, которая быстро диспропорционирует в бесцветную лейкотионинную IIIв и окрашенную тионинную IIIа формы (схема 3)

Схема 3



Обратная реакция протекает в темноте и состоит из медленного окисления лейкотиина последовательно в семихиноновую и окрашенную тиониновую формы в присутствии акцепторов электронов (А).

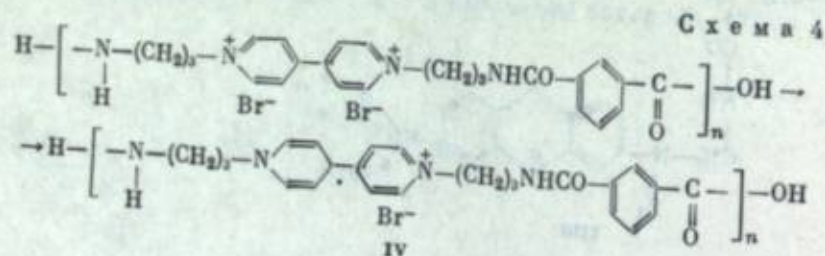
Полученные полимеры при введении в них электронодонорных компонент, таких, как ионы Fe^{2+} , поливиниловый спирт, этаноламины, некоторые ферменты (например, папаин), обладают значительной светочувствительностью. Однако механизм реакции (схема 3), вероятно, более сложен, так как фотохромное поведение тиониновых систем в значительной степени зависит от содержания влаги в полимерной пленке. Предполагается [15], что молекулы воды, адсорбированные на активных группах в полимере, так же как и кислород воздуха, принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях.

Увеличение концентрации донорной компоненты в полимерной цепи несколько повышает чувствительность к фотохромным реакциям, но этаноламинные остатки, включенные в полимерную цепь, по эффективности сравнимы с мономерными аналогами [16].

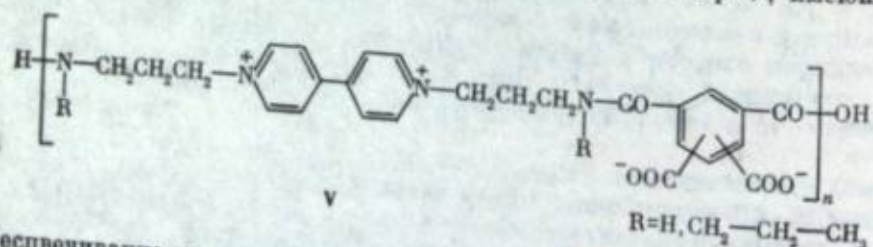
Некоторое влияние на скорость обесцвечивания оказывает способ получения тиониновых полимеров. Повышение кислотности полимерных пленок понижает электронодонорную способность этаноламинных остатков, что уменьшает скорость обесцвечивания полимера [16].

Скорость восстановления цвета уменьшается при введении солей карбоновых кислот [15].

Недавно появилось сообщение о синтезе и свойствах фотохромных редокс-полимеров, содержащих N,N' -диалкил-4,4'-дипиридиниевую группу (виологен) [17]. Новые поливиологены (IV, V) с пленкообразующими свойствами были получены межфазной поликонденсацией N,N' -бис-(аминоалкил)-4,4'-дипиридиниевых солей с ди-, три-, тетрафункциональными производными кислот. При химическом, электрохимическом восстановлении или облучении светом полимерные пленки окрашиваются вследствие образования радикала виологена (схема 4).



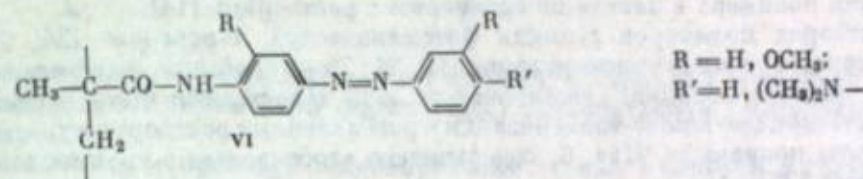
С хлоридом пиромеллитовой кислоты образуется полимер V, имеющий бетионинную природу.



Обесцвечивание пленок происходит в темноте на воздухе в течение 8 час. или в течение 1 мин. при действии воды.

Принцип *цис-транс*-изомеризации относительно $N=N$ -связи был использован для синтеза фотохромных полимеров, содержащих азогруппы [14, 18]. Обычно спектры поглощения исходной и фотоиндуцированной форм азогруппы лежат близко друг к другу в ближней ультрафиолетовой или видимой области.

На фотохромные свойства полимерных азосоединений сильное влияние оказывает конформация макромолекулы. Этот эффект особенно отчетливо проявляется в полиэлектролитах, содержащих азогруппу в боковой цепи (VI), [19, 20]. Конформационные переходы макромолекул полиэлектролита в зависимости от степени их ионизации влияют как на фотоиндуцированную, так и на темновую реакцию, поэтому длина волны изобестической точки в спектрах поглощения сополимеров акриловой кислоты и VI



Сомомеры: а) $CH_2=C(CH_3)-COOH$;
б) $CH_2=C(CH_3)-COON(CH_3)_2$;
в) $CH_2=C(CH_3)-COOH$ и $CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (50 : 50)

зависит от pH раствора и значительно уменьшается при повышении приведенной вязкости (pH 5—7) вследствие разворачивания цепей полиэлектролита [20].

Макромолекула полианиона (сополимер VIa) при pH < 8—9 свернута в клубок, что замедляет *цис-транс*-изомеризацию, и наоборот, когда макромолекула выпрямлена (pH > 8—9), этот переход облегчен. Минимальное значение константы скорости темновой реакции находится при pH 8—9.

Обратная зависимость наблюдается для поликатиона VIб, для которого минимальное значение константы скорости лежит при pH 5—6. Полиамфолит VIв близок к поведению модельного фотохромного соединения, для которого минимальное значение константы скорости наблюдается при pH 7.

С другой стороны, фотоизомеризация азогрупп, входящих в состав полиэлектролита, вызывает изменение конформации макромолекулы и, следовательно, вязкости растворов полимеров (так называемый фотовязкостный эффект). Это открывает возможность фоторегулировать конформацию полиэлектролита фотохромными соединениями [21—23].

Присоединение азобензольных групп к цепи полимера приводит обычно к появлению пространственных препятствий *цис-транс*-изомеризации, что проявляется в уменьшении скорости фотохромных переходов сополимеров по сравнению с модельными соединениями [14, 20, 24]. Стерическое влияние поперечной цепи на реакцию *цис-транс*-изомеризации проявляется также в зависимости скорости фотохромных переходов от подвижности макромолекулы. Скорость термической *цис-транс*-изомеризации сополимеров метилметакрилата с 4-винил-4-диметиламиноазобензолом в растворе бензола выше, чем сополимеров со стиролом из-за большей подвижности полиметилметакрилата.

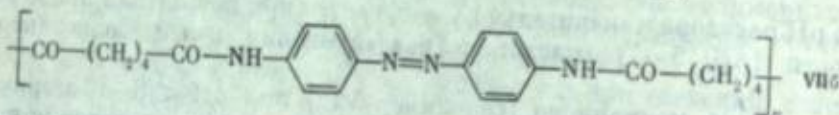
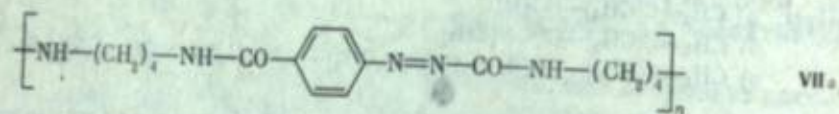
Макромолекула полистирола, имеющая в растворе бензола выпрямленную конформацию, затрудняет процессы изомеризации в боковых группах [5]. При уменьшении гибкости макромолекулы (полистирол и полиметилметакрилат по сравнению с полибутилакрилатом) скорость термической *цис-транс*-изомеризации сополимеров падает [14].

Поскольку подвижность макромолекулы в растворе зависит от взаимодействия полимера с растворителем, скорость фотохромных переходов зависит от параметра этого взаимодействия (χ). Рост χ полистирола по сравнению с полиметилметакрилатом в бензоле определяет константы скорости *цис-транс*-изомеризации винилдиметиламиноазобензола в сополимерах со стиролом по сравнению с метилметакрилатом [24]. Уменьшение констант реакции с увеличением содержания винилдиметиламиноазобензола в сополимере также объясняется ростом параметра χ . Отклонение от этой зависимости, наблюдавшееся при одновременном повышении содержания винилдиметиламина-

азобензола в сополимере и концентрации полимера в растворе, связано, по-видимому, с меж- и внутримолекулярным переносом энергии возбуждения [24].

Потеря подвижности макромолекулы в пленке приводит, как и ожидается, к значительному уменьшению скорости фотохромных переходов по сравнению с растворами, особенно если полимер имеет жесткую цепь [14, 25, 26]. Иногда наблюдается bathochromный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения полимера в пленке по сравнению с растворами [14].

В растворах полимеров реакции фотохимической *транс-цис*- [24, 25] и термической *цис-транс*-измеризации [19, 21, 25—27] обычно подчиняются кинетике первого порядка. Отклонение от этой зависимости было найдено при термической *цис-транс*-измеризации в разбавленных растворах муравьиной кислоты полиамида VIIa, б, содержащего азобензольные группы в основной цепи [26].

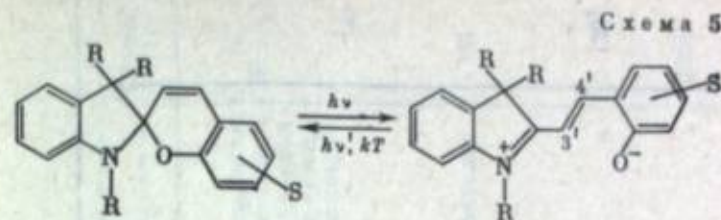


Кинетика реакции термического обесцвечивания описывается уравнением $c/c_0 = \alpha \exp(-k_1 t) + (1 - \alpha) \exp(-k_2 t)$, где c и c_0 — концентрация *цис*-изомера при временах t ; k_1 и k_2 — константы реакции *цис-транс*-измеризации азобензольных групп.

Константа реакции k_0 почти в три раза меньше, чем k_1 , и приближается к константе измеризации модельного соединения. Присутствие в полиамиде быстроизмеризующихся азогрупп связано, по-видимому, с их окислением в азоксипроизводные.

Исследование в пленке кинетики термической *цис-транс*-измеризации полимеров, содержащих азобензольные и азнафталиновые группы в боковой цепи, показало, что существует связь между температурой стеклования и отклонением от кинетики первого порядка [7]. В высокоэластичном состоянии реакция подчиняется кинетике первого порядка. Появление быстрого измеризующихся азароматических групп и связанное с этим отклонение от кинетики первого порядка наблюдается ниже $T_{\text{ст}}$. Такое аномальное поведение пленок полимеров связано, по мнению авторов работы [25], с неравномерным распределением свободного объема в полимере. Аналогичные результаты получены при исследовании твердых растворов 2,2-азонафталина или 4-этоксиназобензола в полистироле [28]. Содержание *цис*-изомеров, находящихся в фотостационарном равновесии, уменьшается с увеличением вязкости среды, а кинетика темновой реакции отклоняется от уравнения первого порядка при температурах ниже $T_{\text{ст}}$.

Фотохромизм полимеров, содержащих в полимерной цепи спиропирановые фрагменты, исследован наиболее подробно. Поэтому в дальнейшем будут рассматриваться только полимерные спиропираны (СПП), а также мономерные спиропираны, диспергированные в полимерной матрице, причем в тех случаях, когда можно проследить влияние полимерного состояния вещества на фотохромные характеристики. При анализе концентрационных зависимостей в качестве предельных случаев высокой концентрации СПП будут рассматриваться слои, полученные термическим напылением чистых спиропиранов. СПП под воздействием УФ-излучения испытывают диссоциацию связи С—О, в результате которой бесцветные фотохромные системы окрашиваются [29]. Обратное замыкание цикла происходит темновым путем или под действием видимого света в области поглощения мероцианиновой формы (схема 5).



В зависимости от структуры спиропирана и природы сомономера полосы поглощения окрашенной формы (λ_{max}) располагаются в интервале 470—600 нм.

Полимеры, содержащие спиропирановые звенья в боковой и главной цепи, приведены в табл. 1.

Кинетическое и спектральное поведение спиропирановых полимеров различается в зависимости от того, находится ли полимер в растворе или в твердом состоянии. С другой стороны, найдены отличия в поведении полимеров с химически введенными в них спиропирановыми группировками и полимеров с диспергированными фотохромными мономерами.

ФОТОХРОМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСТВОРЕ

В растворах сополимеров XI [32] между бесцветной (А) и окрашенной (В) формами спиропирана устанавливается термическое равновесие (термохромизм). Константа равновесия (K_p), положение λ_{max} полосы поглощения окрашенной формы зависят от заместителя в спиропиране, температуры и полярности растворителя [32]. В неполярных растворителях (бензол, CHCl_3) у сополимеров XIб—г обнаружена новая полоса поглощения 470—490 нм. Эта полоса не проявляется в растворах модели, что позволяет считать причиной ее возникновения стерические препятствия полимера. Предполагается, что основной вклад в поглощение 470—490 нм вносит *цис*-дисоидный стереоизомер, образующийся непосредственно после диссоциации спиро-С—О-связи. Стерическое и полярное влияние макроцепи на фотохромизм проявляется по-разному в зависимости от полярности растворителя [29, 40].

В сильнополярных средах сополимеры СПП обладают сильным отрицательным сольватохромизмом. Сильное взаимодействие формы В с растворителем значительно уменьшает влияние сомономера. Это приводит к тому, что λ_{max} сополимеров, константа скорости и энергия активации реакции темнового обесцвечивания сополимеров XIа—и модельного соединения 1-(β -изобутироилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-(2Н-1)бензопирана) (XIX) незначительно отличаются. Реакция термического обесцвечивания сополимеров подчиняется кинетике первого порядка (табл. 2) [41].

Отсутствие подвижности фотохромных групп при введении их в главную цепь олигомеров XVI и XVIII приводит к уменьшению скорости обесцвечивания в 2 раза по сравнению с соответствующими димерами. При этом реакция термического обесцвечивания отклоняется от кинетики первого порядка даже в полярных растворителях [3, 38, 39].

В растворителях низкой полярности (ацетон, дихлорметан, тетрагидрофуран) фотохромное поведение сополимеров VIII и IX значительно отличается от поведения модельного соединения [29, 30]. В таких растворителях заметно проявляется полярное влияние сомономера, выражающееся в увеличении гипсохромного смещения λ_{max} с ростом полярности сомономера [29, 30, 35]. Величина синего смещения λ_{max} в сополимерах XI увеличивается с ростом размера бокового заместителя в ряду: стирол < 2-винилнафталин < 9-винилантрацен, а также с увеличением содержания СПП в сополимерах. Наибольший синий сдвиг λ_{max} , наблюдающийся у полимеров 9-винилантрацена и гомополимера СПП с высокой концентрацией СПП в макроцепи, указывает на определяющее влияние концентрации фотохромных групп на

Таблица 1
Фотохромные сеполимеры на основе спиропиранов

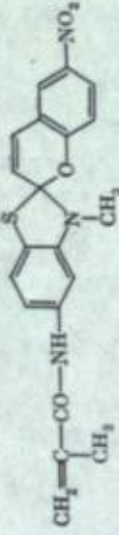
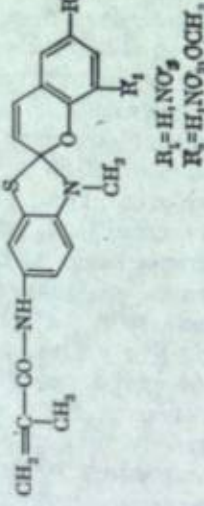
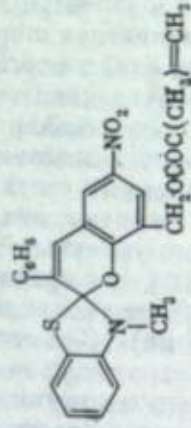
Шифр	Спиропирановый мономер	Сомономер или сомономерная смесь	Литература
VIII		ММА, Ст, метакрилонитрил, 1- или 2-винилнафталин	[29]
IX	 $R_1 = H, NO_2$ $R_2 = H, NO_2, OCH_3$	ММА	[30]
X		,	[3]

Таблица 1 (продолжение)

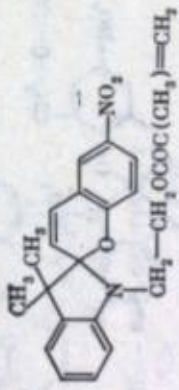
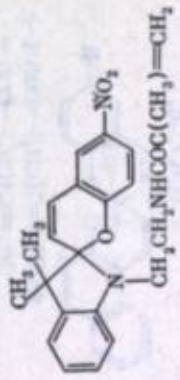
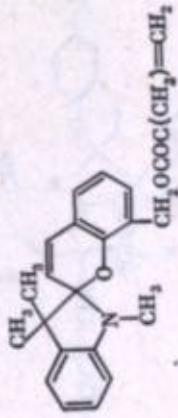
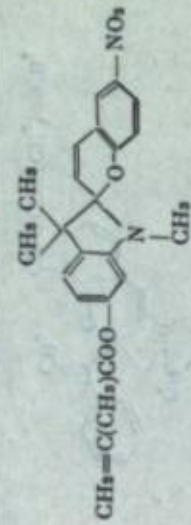
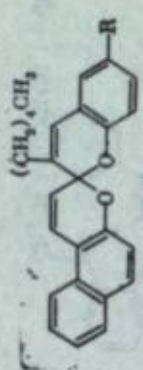
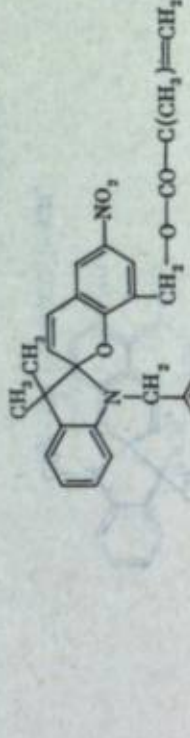
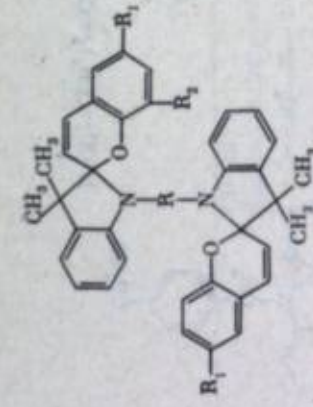
Шифр	Спиропирановый мономер	Сомономер или сомономерная смесь	Литература
XI		а) ММА; б) Ст; в) 2-винилнафталин; г) 9-винилантрацен; д) 2-метокси-5-метакрилонилбензальдегид; е) 4-винилпиридин; ж) акрилонитрил; з) монометакриловый эфир этиленгликоля; и) гомополимер	[3, 30-34]
XII		n-Пропил- или изобутилметакрилат	[3]
XIII		Ст., ММА	[35]

Таблица 1 (продолжение)

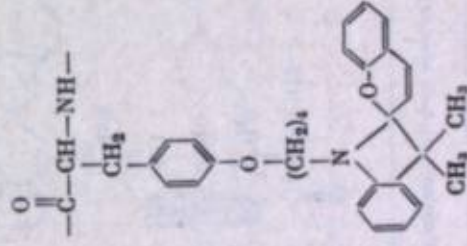
Шифр	Спиропирановый мономер	Сомономер или сомономерная смесь	Литература
XIV	 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$	MMA	[36]
XV	 $\text{R}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$	MMA	[37]
XVIa	 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2-$	MMA, этилакрилат	[3, 38]

XVIb

 $\text{R}_1 = \text{CH}_2-$ или отсутствует $\text{R}_2 = \text{H}, \text{NO}_2$ $\text{R} = \text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-$; $(\text{CH}_2)_m-$, $m = 4-10$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

[3, 39]

XVIIa



[40]

Таблица 1 (продолжение)

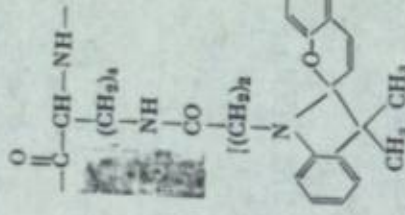
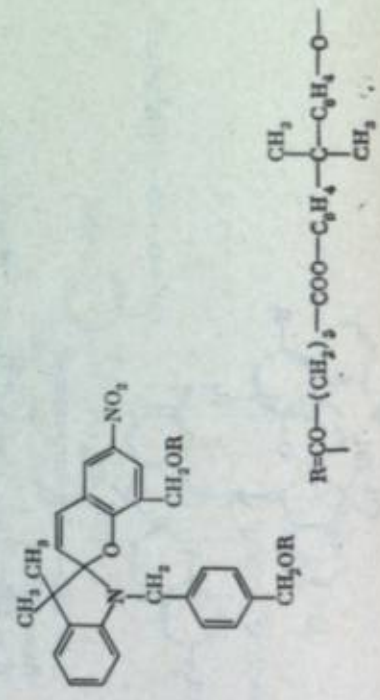
Шифр	Стиропиранильный мономер	Сомономер или сомономерная смесь	Литература
XVIIб		Без сомомера	[40]
XVIIа			[3, 38]

Таблица 1 (окончание)

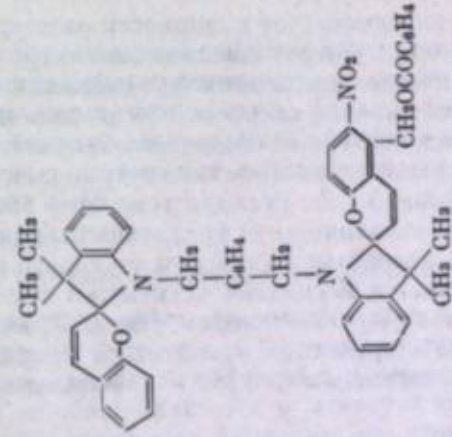
Шифр	Стиропиранильный мономер	Сомономер или сомономерная смесь	Литература
XVIIIб		Без сомомера	[3, 38]

Таблица 2

Величины λ_{max} , кинетические и фотохимические параметры сополимеров XI и модельного соединения XIX

Соединение	Растворитель	λ_{max} , нм	k , сек ⁻¹ (20° С)	E_a , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$	φ_A	φ_A'	φ_C	φ_A''	φ_T
XIX	Этанол	364, 546	0,59	22,8	4,6	0,15	0,07	0,008	0,07	0,004
XIa	»	364, 545	0,47	23,6	7,0	0,10	0,11	0,008	0,09	0,005
XIe	»	— 549	0,32	24,4	8,9	0,08	0,11	0,008	0,07	0,003
XIX	ДМФМ	368, 574	1,9	21,6	2,8	0,10	0,04	0,009	0,02	0,003
XIж	»	— 564	1,2	22,7	5,4	0,05	0,02	0,002	0,02	—
XId	»	— 568	2,1	19,3	-5,0	0,06	0,10	0,030	0,07	0,009
XIи	»	— 569	1,6	25,6	10,5	0,05	0,04	0,008	0,04	—
XIX	Толуол	376, 610	26	14,4	-16,3	1,0	0,90	0,06	—	—
XIб	»	375, 602	8,3	16,7	-10,9	0,9	0,8	0,055	—	—
XIв	»	376, 603	4,8	18,1	-7,4	0,9	0,8	0,6	—	—
XIг	»	375, 592	5,4	17,1	-10,3	0,8	0,5	0,05	—	—
XIг	»	374, 581	0,49	31,8	35,4	0,5	0,2	0,04	0,0020	0,0001
XIи	»	374, 573	0,31	33,1	38,6	0,4	0,2	0,03	0,001	—

Примечание. φ_A , φ_A' , φ_C — квантовые выходы окрашивания, обесцвечивания и разложения из формы А под действием УФ-света; φ_A'' , φ_T — квантовые выходы обесцвечивания и разложения из формы В под действием видимого света.

λ_{max} . Сильная зависимость от полярности растворителя наблюдается также для темновой реакции обесцвечивания сополимеров. Константа скорости (k) уменьшается симбатно гипсохромному смещению λ_{max} .

Найденное уменьшение скорости обесцвечивания в сополимерах по сравнению с низкомолекулярной моделью объясняется ограниченной подвижностью спиропирановых звеньев и внутримолекулярным взаимодействием с сомономером форм А и В. Реакция темнового обесцвечивания сополимеров XIв, г и в толуоле отклоняется от уравнения реакции первого порядка (рис. 1). Для объяснения аномальной кинетики темнового обесцвечивания полимеров СПП рассматривается несколько возможных гипотез. По одной из них существует несколько *транс*-изомеров формы В, находящихся в замедленном равновесии из-за стерических препятствий макроцепи и способных потому распадаться независимым путем [29, 40]. Кинетическое поведение описывается уравнением

$$D = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-k_i t),$$

где a_i — вклад каждого стереоизомера в оптическую плотность при $t = 0$. Методом флеш-фотолиза [42, 43] показано, что при фотовозбуждении сополимеров XIа—и в микросекундной—секундной области образуются различные по стабильности взаимопревращающиеся стереоизомеры окрашенной формы.

В отличие от модели спектр сополимеров со стиролом, 2-винилнафталином и 9-винилантраценом состоит из одного максимума (580—600 нм) и двух плечей (520—560 и 600—640 нм) (рис. 2), интенсивность которых перераспределяется во времени. Длинноволновое плечо быстро исчезает. Перераспределение спектральных полос заключается в изменении соотношения их интенсивностей и заканчивается в секундной области. Равновесие *транс*-изомеров модельного соединения (600 и 620 нм) устанавливается в милли-

секундной области. Замедление установления равновесия изомеров в сополимерах обусловлено их значительной стабилизацией вследствие стерического и полярного влияния макроцепи. С увеличением содержания СПП в полимере и размера сомономера происходит дальнейшая стабилизация стереоизомеров, что выражается в сильном замедлении их взаимопревращений.

Таким образом, образующиеся *транс*-изомеры не могут быть ответственны за аномальную кинетику спонтанного обесцвечивания.

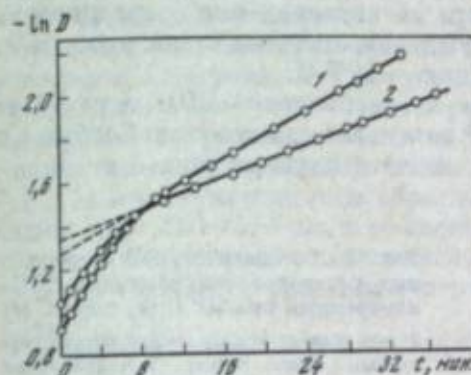


Рис. 1. Кинетические кривые темнового обесцвечивания сополимера 9-винилантрацена с XI (1) и гомополимера СПП XIи (2) в толуоле при 20° С (значения k см. в табл. 2)

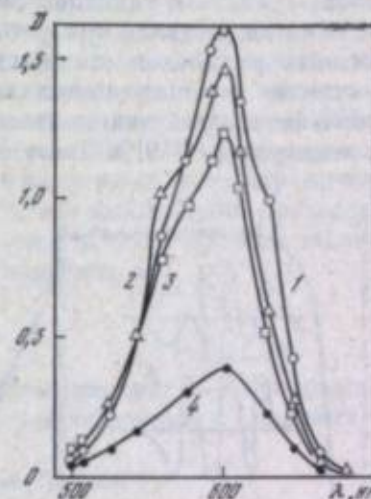


Рис. 2. Спектры поглощения раствора окрашенной формы сополимера XIб в зависимости от времени облучения

1 — 40 мсек; 2 — 0,66 мсек.; 3 — 0,1 сек; 4 — 15 сек.

Другие причины могут быть связаны с образованием различных ассоциатов окрашенной и бесцветной форм вследствие обнаруженного сильного взаимодействия спиропирановых фрагментов, близко расположенных в макромолекуле. Наличие значительного взаимодействия между спиропирановыми группами вследствие их высокой плотности в гомополимере СПП XIи подтверждено данными ЭПР.

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В СПИРОПИРАНАХ

Представление о межмолекулярном взаимодействии в спиропиранах, о характере фотовозбуждения, а также о структуре окрашенной формы можно получить при рассмотрении оптических и парамагнитных свойств. Как правило, спектр ЭПР не обнаруживается в растворах спиропиранов при комнатной температуре ни в темновых условиях, ни при освещении [6]. Это дало основание заключить, что возникающая при освещении окрашенная форма не является радикальной [4, 44, 45]. Исключение составляет слабая одиночная линия ЭПР с $g = 2,004$ и шириной 20,4 гс, обнаруженная в кристаллах окрашенной формы 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензопирана) (XX). Это дало основание для идентификации окрашенной формы как би-, так и ион-радикальной [46]. Однако при последующем подробном изучении окрашенной формы этого соединения было установлено [44], что свежеприготовленные образцы не имеют спектра ЭПР и что за слабый сигнал ответственны перекисные радикалы, образующиеся при хранении окрашенных кристаллов на воздухе.

Спектры ЭПР были обнаружены в охлажденных до -196° С спиртовом растворе [47] и монокристалле [48] спиропиранов при действии УФ-света. В обеих системах сигнал ЭПР отсутствовал, если образцы освещались при комнатной температуре. В замороженном спиртовом растворе спиропирана

сигнал ЭПР включает спектр с тонкой структурой, приписанный авторами работы [47] заселению при фотовоздействии триплетного уровня бензопиранового фрагмента, и пять линий СТС. Последние указывают на образование спиртового радикала. Это свидетельствует о переходе атома водорода от молекулы растворителя к возбужденному фрагменту. В монокристалле спиропирана под воздействием УФ-света при -196°C также возникает спектр с тонкой структурой, который приписывается [48] образованию либо радикальных пар после разрыва C—O-связей, либо ион-радикальных, соответствующих переходу электрона с азота в индолоиновой части на кислород еще до разрыва этой связи. В монокристалле при фотовозбуждении отмечено возникновение изолированных радикалов, стабильных при -196°C .

В отличие от приведенных систем в гомополимере СПП в результате сложного фотовоздействия сигнал ЭПР возникает при комнатной и более высокой температуре [49] и имеет форму, приведенную на рис. 3, а.

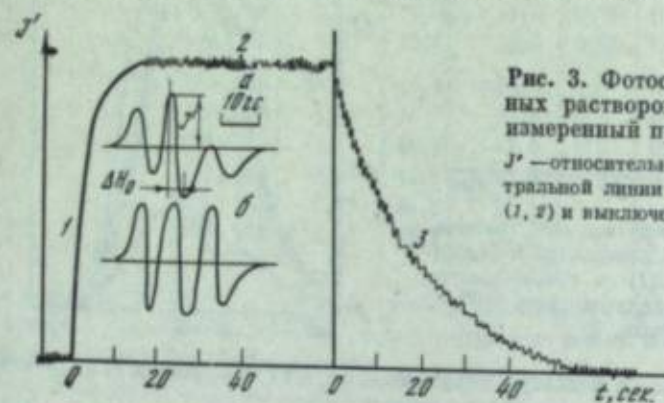


Рис. 3. Фотосигнал ЭПР бензольных растворов гомополимера СПП, измеренный при 20°C (а) и 95°C (б). J — относительное изменение высоты центральной линии спектра при включении (1, 2) и выключении (3) света

Зависимость параметров сигнала ЭПР от интенсивности и длины волны падающего света, от температуры, наличия кислорода в бензольных растворах гомополимера позволяет установить характер взаимодействий, приводящих к образованию парамагнитных центров под воздействием света [49].

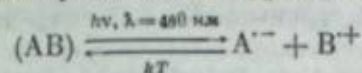
В растворах свежесинтезированного гомополимера сигнал ЭПР отсутствует в темновых условиях и не появляется при фотовоздействии только в УФ- или только в видимой области. Установлено [49], что в ходе УФ-облучения возникает образование, поглощающее свет с длинами волн 410–510 нм с $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм и что следствием фотовозбуждения этих образований является возникновение парамагнитных центров.

То, что чувствительный к свету с $\lambda_{\text{max}} \approx 480$ нм спектр ЭПР не обусловлен продуктами фоторазложения, вытекает из следующих двух фактов. Во-первых, в результате продолжительного (более часа) облучения, приводящего, как можно предположить, к значительному разложению гомополимера, сигнал ЭПР перестает возрастать при включении света с $\lambda_{\text{max}} \approx 480$ нм, а интенсивность темнового сигнала снижается в несколько раз по сравнению с максимальным значением. Во-вторых, низкой темновой концентрацией парамагнитных частиц и отсутствием фотосигнала характеризуются бензольные растворы, приготовленные из гомополимера, заметно разложившегося в результате нескольких месяцев хранения в темноте.

Было высказано предположение, что светочувствительными являются комплексы с переносом заряда между неокрашенными (А) и окрашенными (В) фрагментами, которые накапливаются в ходе УФ-облучения.

Обнаруженными парамагнитными частицами являются, по-видимому, продукты фотодиссоциации комплексов — ион-радикалы. Приведенные на рис. 3 спектры ЭПР характерны для азотсодержащих л-радикалов [50, 51]: трехкомпонентная СТС обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с одним ядром азота. Несимметричная форма спектра, ее изменение при повышении температуры (см. рис. 3, кривая б) свидетельствуют о том, что СТС-взаимодействие моделируется вращением азотсодержащей группы

[50–52]. Такая модуляция возможна, если неспаренный электрон сосредотачивается в бензопирановом фрагменте. Это указывает на формирование анион-радикалов из фрагментов А и катион-радикалов из В по фотореакции



Предположение о наличии продуктов полного переноса заряда между окрашенной и неокрашенной формами в спиропиранах было высказано в работах [53, 54] на том основании, что при помещении облучаемого раствора в электрическое поле окрашенная фаза перемещается в сторону положительно заряженного электрода. Авторы условно предположили образование частиц $A^{\cdot+}$ и $B^{\cdot-}$, однако отмечают, что экспериментальные результаты можно объяснить, приняв и противоположное направление перехода заряда [53]. Возрастания высоты центральной линии спектра ЭПР J' , пропорциональное $[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]$, в вакуумированных образцах при включении света, ограниченного длинами волн 420–510 нм, и ее снижение после выключения представлены на рис. 3. Приведенный ход временной зависимости интенсивности падающего света J соответствует уравнению первого порядка:

$$\frac{d[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]}{dt} = \phi J - \beta [A^{\cdot-} + B^{\cdot+}], \quad (6)$$

где ϕ — квантовый выход продуктов фотодиссоциации; t — продолжительность освещения; β — константа скорости рекомбинации в условиях освещения, при 20°C равна $0,39 \text{ сек}^{-1}$.

На участке 1 наблюдается линейная зависимость:

$$\ln \left(1 - \frac{[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]}{[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]_0} \right) = \beta t.$$

Показано, что на плато 2 при $d[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]/dt = 0$ концентрация $[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]_0$ пропорциональна J . В условиях опыта падающий свет почти полностью поглощается в образце.

Гибель ион-радикалов после выключения света также соответствует первому порядку, однако в темноте протекает с меньшей скоростью: при 20°C константа скорости $k = 0,06 \text{ сек}^{-1}$. Гибель ион-радикалов по уравнению реакции 1-го порядка свидетельствует о рекомбинации противоионов в парах. Одним из возможных механизмов, обуславливающих эффективную гибель ион-радикалов при освещении, может быть их рекомбинация через возбужденное состояние $(A^{\cdot-})^*B^{\cdot+}$ или $A^{\cdot-}(B^{\cdot+})^*$. Из температурной зависимости константы k , измеренной в диапазоне 20 – 96°C , оценено, что потенциальный барьер для рекомбинации ион-радикалов в паре составляет $\Delta E = 0,164 \text{ эВ}$.

Какой именно возбужденный уровень является диссоциативным — синглетный или триплетный — определено при изучении влияния молекулярного кислорода на квантовый выход продуктов фотодиссоциации. Эффективное участие O_2 в реакции дезактивации триплетной энергии [55] обуславливает значительное снижение квантового выхода в том случае, если диссоциативным является триплетный уровень.

Было установлено [49], что на воздухе также возникает сигнал ЭПР, изменение интенсивности при освещении и форма которого совпадают с приведенными на рис. 3. При этом $\beta_{O_2} \approx 0,8 \beta$, $k_{O_2} \approx 0,01 k$ и равновесная концентрация ион-радикалов (плато 2) $[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]_{0, O_2} = 1,4 [A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]_0$.

Как следует из уравнения (6), в условиях, когда $d[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]/dt = 0$, имеет место соотношение

$$\frac{[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]_{0, O_2}}{[A^{\cdot-} + B^{\cdot+}]_0} = \frac{\phi_{O_2}}{\phi} \frac{\beta}{\beta_{O_2}},$$

свидетельствующее с учетом экспериментальных данных о близости значений ϕ_{O_2} и ϕ . Это означает, что диссоциативным и, следовательно, соответ-

вующим достаточно полному разделению зарядов (A^+-B^{++}) является возбужденный синглетный уровень. Согласно развитой теории [56], эти комплексы являются контактными, так как имеют собственную полосу оптического поглощения ($\lambda_{\max} = 480 \text{ нм}$), но в них степень переноса заряда в основном состоянии близка к нулю.

Можно предположить, что накопление слабого темнового сигнала связано со значительным увеличением продолжительности жизни одного из нон-радикалов в результате распада пары из-за реакций с примесями второй ее компоненты.

Энергетическая схема комплекса (AB), построенная при учете полученных результатов, приведена на рис. 4. На схеме r_k — координата разделен-

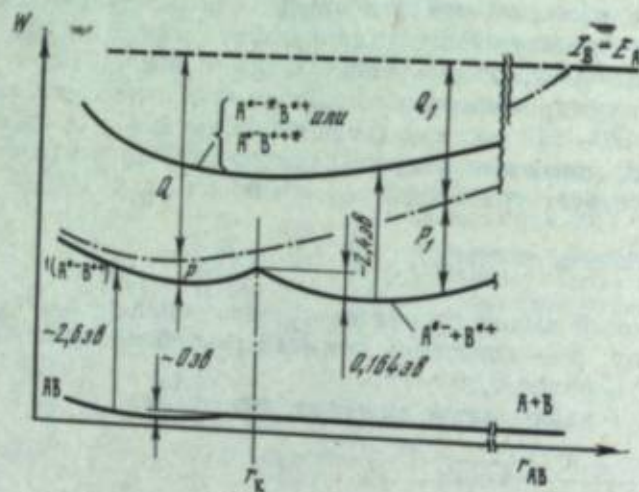


Рис. 4. Энергетическая схема комплекса

диполя (A^+-B^{++}) на два нон-радикала $A^+ + B^{++}$, Q и Q_1 — энергия кулоновского притяжения ионов в состоянии неразделенного диполя и в разделенной паре соответственно. Энергия поляризации

$$P \approx \frac{2(\epsilon' - 1)}{2\epsilon' + 1} \cdot \frac{e^2 A^+ B^{++}}{a^3}$$

и

$$P = \frac{2e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon'}\right),$$

где $\epsilon' = 2,6$ — диэлектрическая постоянная бензола, a^3 — радиус полости, поляризованной диполем $eA^+ B^{++}$, r — радиус нон-радикала.

ФОТОХРОМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В работах [35, 57, 58] установлено, что скорость темнового обесцвечивания пленок сополимеров и твердых растворов спиропирановых мономеров в полимерной матрице при температурах ниже $T_{ст}$ уменьшается в 100—500 раз. Реакция термического обесцвечивания пленок сополимеров при температуре выше $T_{ст}$ подчиняется кинетике первого порядка и отклоняется от нее ниже $T_{ст}$.

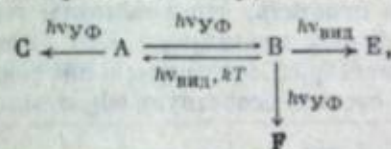
Такое поведение пленок согласуется с предположением, что существует два и более стереоизомеров, скорости взаимопревращения которых значительно различаются в зависимости от подвижности макромолекулы при температурах ниже и выше $T_{ст}$ [57].

При температурах выше $T_{ст}$ скорость взаимопревращений изомеров настолько высока, что наблюдается первый порядок обесцвечивания. Возможными причинами этого являются либо близкие значения констант темнового

обесцвечивания изомеров вследствие значительной стабилизации их макромолекулой, либо присутствие одного изомера окрашенной формы [58]. Ниже $T_{ст}$ наблюдается значительное уменьшение скорости изомеризации в реакции обесцвечивания может быть представлена в виде суммы двух или более параллельно протекающих реакций первого порядка, каждая из которых характеризуется различной константой и энергией активации [3, 58]. Отклонение от реакции первого порядка ниже $T_{ст}$ связывается также с неравномерностью распределения свободного объема в стеклообразном состоянии [59], что приводит к различным скоростям обесцвечивания отдельных фотохромных звеньев.

При температурах выше $T_{ст}$ образование окрашенной формы сопровождается обратимым изменением линейных размеров пленок, достигающим 2% [38].

Фотохромные превращения сополимеров спиропирана в пленках сопровождаются большими скоростями процесса фоторазрушения спиропиранов, чем в растворах. Это явление возникает в результате процессов разложения под действием УФ- и видимого света из бесцветной и окрашенной форм. В работах [34, 42] разработана схема фотохромных превращений сополимеров XI, которую можно представить в следующем виде:



где A и B — исходная и окрашенная формы спиропирана, а C, E, F — продукты фоторазрушения (см. табл. 2).

Квантовые выходы фотоокрашивания сополимеров в 3 раза меньше по сравнению с твердыми растворами спиропиранов в полимерной матрице. Этот эффект связан с торможением вращения частей молекулы спиропирана друг относительно друга, вызванным как высокой структурной вязкостью среды, так и прикреплением одной из частей молекулы фотохрома к полимерной цепи [34].

В пленках вследствие высокой структурной вязкости среды образуются только наиболее стабильные стереоизомеры окрашенной формы, причем эффективность их образования невысока [34, 42]. Промежуточный цис-цисидный изомер в пленках в отличие от растворов не распадается на транс-изомеры, а в основном переходит в бесцветную форму, что и обуславливает малую эффективность образования стабильных окрашенных изомеров [42, 60].

При воздействии на пленку XI6 импульсом УФ-излучения длительностью 20 мксек в полосе поглощения неокрашенной формы в интервале 320—400 нм в видимой части спектра возникает новая полоса поглощения ($\lambda_{\max} = 490 \text{ нм}$) с плечами при $\lambda = 540$ и $\lambda = 600 \text{ нм}$ (рис. 5) [60]. Время жизни короткоживущего поглощения при 490 нм ~ 10 мсек. Спустя 0,1 сек. после начала действия импульса УФ-излучения в спектре окрашенной формы остается лишь полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 600 \text{ нм}$, интенсивность которой падает со временем. В отличие от растворов сополимера в спектре пленок отсутствует поглощение при $\lambda = 640 \text{ нм}$ [43]. По-видимому, полоса при 640 нм отвечает менее стабильному изомеру, который в растворах быстро превращается в изомеры с $\lambda_{\max} = 560$ и $\lambda_{\max} = 600 \text{ нм}$. В пленке вследствие увеличения структурной вязкости образуются термически наиболее стабильные стереоизомеры [60].

Кинетика обесцвечивания пленки сополимера, измеренная в области поглощения наиболее стабильного стереоизомера, имеет сложный характер и состоит из трех участков: быстрого (до ~ 5 сек.), среднего (~ 40 сек.) и медленного. Последний отсутствует в растворах сополимера. Константа скорости реакции первого порядка на среднем участке равна $1,48 \cdot 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$, на

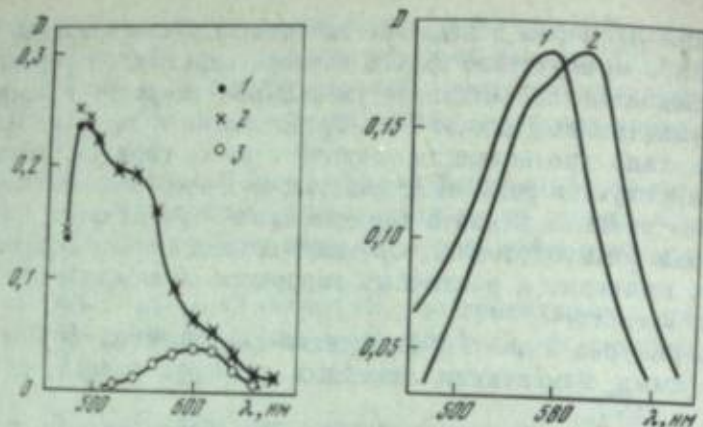


Рис. 5. Спектры поглощения пленки, содержащей окрашенную форму сополимера XI6, в зависимости от времени облучения

1 — 0,26 мсек.; 2 — 0,96 мсек.; 3 — 0,1 сек.

Рис. 6. Стационарный (1) и нестационарный (2) спектры поглощения СПП XX (R = Br)

медленном участке $1 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Необходимо отметить, что константы темнового и фотообесцвечивания окрашенной формы сополимера XI6 равны между собой в отличие от таковых в твердых растворах мономеров в полимерных матрицах, в которых действие видимого света способствует обратному превращению в бесцветную форму [61].

На рис. 6 (кривая 1) показан спектр поглощения полистирольной пленки (1% СПП), содержащей следы растворителя, через 35 мсек. после действия УФ-импульса ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ и плечо при 575 нм). Сравнивая этот спектр со стационарным, можно сказать, что плечо с $\lambda = 575 \text{ нм}$ отвечает наиболее термически стабильному изомеру, в который, по-видимому, превращается изомер с $\lambda = 600 \text{ нм}$. Фотохимический механизм реакции окрашивания был изучен на примере спиропирана XX в полиметилметакрилатной матрице [62]. Реакция образования окрашенной формы идет через триплетное состояние, что доказывается сенсibilизацией этого процесса донором триплетной энергии бензофеноном. Однако введение β -ацетона сенсibilизирует фосфоресценцию, но не реакцию окрашивания. Из этого следует, что низшее фосфоресцентное состояние не является реакционноспособным. Последнее является более высоковозбужденным, чем фосфоресцентное. Схема происходящих процессов дана на рис. 7.

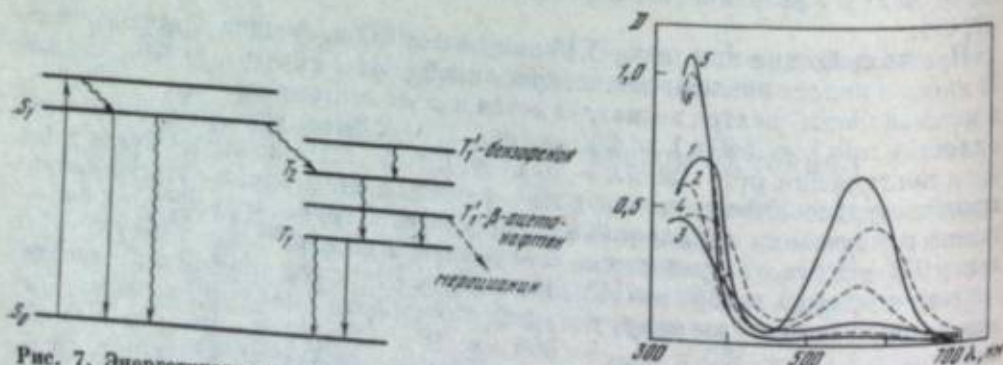


Рис. 7. Энергетическая диаграмма процесса фотоокрашивания спиропирана в полимерной матрице

Рис. 8. Спектры поглощения исходных (1, 3, 5) и фотониндуцированных (2, 4, 6) форм пленок спиропиранов

1 — СПП XXI (R = Br) в ПММА; 2 — та же пленка после облучения видимым светом; 3 — СПП XXI (R = Br) в ПС; 4 — та же пленка после облучения УФ-светом; 5 — СПП XXI (R = H) в ПММА; 6 — та же пленка после облучения УФ-светом

В рассмотренных выше примерах в неполярных матрицах, например полистирола, стабильной является форма А, пленки бесцветны в исходном состоянии и окрашиваются при воздействии УФ-излучения.

При введении спиропиранов 1-(β -оксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(2, 2'-индолин-[2H-1]бензопирана) (XXI) и N-метил-3-циклопентил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) (XXII), содержащих электроноакцепторные и электронодонорные заместители ($R = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{OCH}_3$) в положении 8', в полярные полимерные матрицы удается получить стабильную окрашенную форму В. В этом случае пленки, окрашенные в исходном состоянии, чувствительны к видимому свету, при воздействии которого обесцвечиваются. Процесс обратного перехода в форму В протекает в темноте за несколько часов и сильно ускоряется при нагревании. Понятие «стабильности окрашенной формы» относительно, так как обе формы спиропирана А и В в результате термического равновесия присутствуют и в окрашенных и в неокрашенных пленках ($A \rightleftharpoons B$). Однако в первом случае, в неполярных матрицах равновесие сдвинуто в сторону А, во втором — в сторону В (рис. 8).

Полярность полимерной матрицы оказывает сильное влияние на положение максимума поглощения окрашенной формы (табл. 3) [63].

Таблица 3

Положение λ_{max} и стабильность окрашенной формы спиропиранов с заместителями в положении 8'

Матрица	Диэлектрическая проницаемость	λ_{max} окрашенной формы спиропиранов					Стабильность окрашенной формы спиропиранов				
		XXI (R=Br)	XXI (R=H)	XXI (R=OCH ₃)	XXII (R=Br)	XXII (R=NO ₂)	XXI (R=Br)	XXI (R=H)	XXI (R=OCH ₃)	XXII (R=Br)	XXII (R=NO ₂)
Полистирол	2,6	580	580	595	600	575	—	—	—	—	—
Полиметилметакрилат	3,6	565	570	585	575	555	+	—	—	+	+
Полиакрилонитрил	6,5	545	550	575	550	535	+	—	+	+	+
Поливинилоловый спирт	—	545	550	575	550	535	+	—	+	+	+

Как видно из табл. 3, при увеличении полярности матрицы происходит гипсохромное смещение λ_{max} и переход к стабильной окрашенной форме (знак +) у спиропиранов с заместителем в положении 8'. У СПП с электронодонорным заместителем ($R = \text{OCH}_3$) наблюдается bathochromный сдвиг, а у СПП, содержащих электроноакцепторные заместители ($R = \text{NO}_2, \text{Br}$), — гипсохромный сдвиг λ_{max} по отношению к λ_{max} спиропирана ($R = \text{H}$), причем величина сдвига растет при увеличении дипольного момента заместителя ($\mu_{\text{NO}_2} = 4,01$; $\mu_{\text{Br}} = 1,57$).

Влияние полимерной матрицы оказывается не только на положении λ_{max} окрашенной формы, но и на квантовом выходе обесцвечивания видимым светом [63], значения которого приведены в табл. 4 для 1%-ных пленок спиропиранов.

В более полярных матрицах, где окрашенная форма более стабильна, квантовый выход фотообесцвечивания выше. Между тем окрашивание УФ-излучением идет менее эффективно. Это свидетельствует о том, что переходы как из формы В в А, так и из А в В осуществляются через одно и то же возбужденное состояние. У спиропирана ($R = \text{OCH}_3$) не происходит перехода в форму А при воздействии видимого света, вероятно, за счет химической стабилизации окрашенной формы.

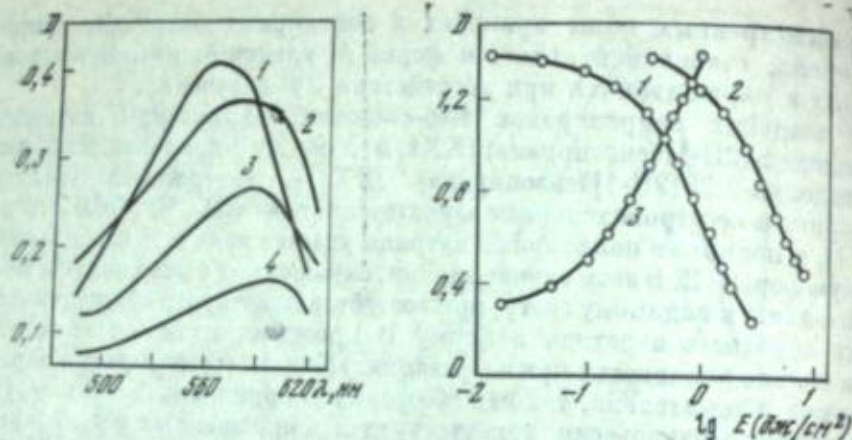


Рис. 9. Неравновесные спектры поглощения СПП XXI ($R = Br$) в пленке ПММА в процессе обесцвечивания

1 — стационарный спектр поглощения; 2 — через 1 сек. после начала обесцвечивания; 3 — через 6 сек.; 4 — через 21 сек.

Рис. 10. Характеристические кривые процесса фотообесцвечивания светом с $\lambda = 563$ нм (1), с $\lambda = 621$ нм (2) и кривая фотоокрашивания СПП XXI ($R = Br$) в ПММА (3)

Если образование стереоизомеров окрашенной формы в растворах спиропиранов не вызывает сомнения, то для СПП в полимерных матрицах предполагается лишь присутствие одного стереоизомера окрашенной формы [62]. Некоторые авторы считают, что присутствует смесь изомеров [38].

Квантовые выходы обесцвечивания ПММА-пленок, содержащих 1% СПП XXI ($R = Br$), в максимуме полосы поглощения окрашенной формы ($\lambda = 563$ нм) и на длинноволновом спаде ($\lambda = 621$ нм) различны и равны $1 \cdot 10^{-2}$ и $2,5 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Это говорит о том, что в случае стабильной окрашенной формы полоса поглощения имеет сложное строение и характеризуется по крайней мере двумя стабильными изомерами, которые находятся в равновесии и определяют окраску пленок.

На рис. 9 показаны неравновесные спектры поглощения пленки, записанные на скоростном спектрофотометре (модель 170) непосредственно в процес-

Таблица 4
Квантовый выход обесцвечивания спиропиранов с заместителями в положении 8'

Матрица	XXII ($R=NO_2$)	XXII ($R=Br$)	XXI ($R=Br$)	XXI ($R=OCH_3$)
Полиметилметакрилат	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—
Полиакрилонитрил	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
Поливиниловый спирт	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}

се обесцвечивания видимым светом. Запись каждого спектра продолжается в течение 1 мсек. в условиях, когда равновесные концентрации не успевают установиться. Приведен также стационарный спектр. Как видно из рисунка, максимум полосы поглощения в соответствии со значениями квантовых выходов в этом случае сдвинут в длинноволновую область по отношению к стационарному спектру. Приведенные результаты согласуются с измерениями в электрическом поле спектров поглощения XX в полимерных матрицах [64], которые показали, что константы скоростей взаимных превращений стереоизомеров составляют $0,2-0,7$ сек $^{-1}$. Таким образом, подбор полярной полимерной матрицы дает возможность получать СПП-системы, характеризующиеся стабильной окрашенной формой, испытывающей фотохромные превраще-

ния под действием видимого света. Это свойство аналогично эффекту обратного фотохромизма в растворах [65].

Свойства пленок с обратным фотохромизмом принципиально отличаются от фотографических свойств обычных фотохромных слоев. Во-первых, область спектральной чувствительности смещается в видимую часть спектра по сравнению с УФ-возбуждающим излучением для прямых фотохромов. Во-вторых, при экспонировании с позитива на слое формируется позитивное изображение по сравнению с негативным для обычных слоев.

На основании данных по фотообесцвечиванию были построены характеристические кривые фотообесцвечивания в разных участках полосы поглощения исходной формы В и кривая фотоокрашивания (рис. 10) [66]. Как видно из рисунка, характеристическая кривая, полученная при обесцвечивании монохроматическим светом с $\lambda = 563$ нм, находится в области меньших энергий, чем при облучении светом с $\lambda = 621$ нм, что вытекает из расчета квантовых выходов. Кроме того, характеристическая кривая фотоокрашивания смещена в область меньших энергий по сравнению с кривой обесцвечивания в максимуме, что указывает на большую квантовую эффективность окрашивания УФ-излучением.

Из результатов опытов по изучению применимости закона взаимозаместимости следует вывод о его соблюдении для пленок спиропирана XXI ($R = Br$) в исследованном интервале освещенностей [67]. Это связано с тем, что скорость конкурирующих темновых фотохромных превращений, приводящих обычно к невязности взаимозаместимости [68], незначительна по сравнению со скоростью процесса фотообесцвечивания.

Квантовый выход фотообесцвечивания зависит не только от длины волны обесцвечивающего излучения, но и от концентрации СПП, уменьшаясь при увеличении концентрации спиропирана в полимерной пленке. Это может быть вызвано образованием ассоциатов между формами А и В, существование которых подтверждалось ранее [41, 42].

При переходе от пленки ПАН, содержащей 0,5% СПП, к пленке с 5% СПП ($R = Br$) происходит уменьшение квантового выхода от $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ до $\sim 5 \cdot 10^{-3}$. В предельном случае максимальной концентрации для аморфной твердой пленки СПП, сублимированного на кварцевой подложке, квантовый выход составляет $\sim 10^{-3}$.

Слои спиропиранов, полученные термическим напылением в вакууме, практически не испытывают темновых фотохромных превращений. Квантовые выходы фотообесцвечивания и фотоокрашивания в 100 раз меньше, чем у полимерных пленок. Таким образом, при использовании больших экспозиций на таких слоях удается непосредственно получить стабильное в течение нескольких месяцев изображение. При напылении в вакууме на холодную подложку получаются бесцветные аморфные пленки, которые затем при нагревании до $\sim 100^\circ C$ интенсивно окрашиваются. Оптическая плотность при дальнейшем увеличении температуры до $120^\circ C$ не изменяется. В связи с этим можно предположить, что при $100^\circ C$ все молекулы спиропирана переходят в окрашенную форму. Это дает возможность непосредственно получить коэффициент экстинкции.

Для спиропирана XXI ($R = Br$) рассчитанное значение $\epsilon = 4,78 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ удовлетворительно коррелирует с известным в литературе значением ϵ для этого СПП, равным $3 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot cm^{-1}$.

При напылении в вакууме спиропирана XX ($R = Br$) получают как аморфные, так и кристаллические слои, причем последние бесцветны и не фотохромны. Аморфные пленки в течение нескольких часов переходят в кристаллические. Этот процесс во многом зависит от чистоты СПП и температуры [69].

Исследование электрофизических свойств напыленных слоев СПП показало, что ВАХ имеют одинаковый вид как для окрашенных, так и для неокрашенных форм и состоят из двух прямолинейных участков в двойном логарифмическом масштабе. При увеличении концентрации формы В увеличивается фоточувствительность СПП.

Между кинетикой обесцвечивания и исчезновением нестационарной температурной проводимости обнаружена корреляция. Нестационарная

12—человек; 41 человек; 21—человек; 160 человек; 21—человек; 22 человек.

Из этого становится ясно, что исследование в области полимерных фотокромных материалов, особенно сшитых, является перспективным. Это дает основание надеяться, что будут синтезированы полимерные СПИ, обладающие уникальными физико-химическими свойствами полимеров с фотокромными гетеростановыми фотокромными группами. Важной является проблема получения сополимеров с разными расположением фотокромных фрагментов, с разнотипным чередованием фотокромных звеньев с группами, формирующими структуру полимерной матрицы. Перспективно изучение полимерных матриц со специфическими свойствами, которые позволяют использовать для хранения информации, хранения и обработки информации, а также для создания устройств, обладающих свойствами, позволяющими использовать их для хранения информации.

Нами проводились измерения нестационарных спектров поглощения полистирольной пленки (1 % СПП), содержащей следы растворителя (рис. 11). Спектр имеет сложный, изменяющийся во времени характер с максимумом 600 нм и короткоживущим плечом (640 нм), что указывает на наличие в системе стереоизомеров окрашенной формы.

ного поглощения энергии возбуждающего света при действии электронной энергии происходит образование промежуточных активных продуктов при взаимодействии последних с молекулами с дикторами СНН XXI ($H = Br$) и в радиолитом [73], привели к выводу, что облучает две стадии: быструю (характеристическую с взаимодействием СНН с триплетно-образователями, и медленную (характеристическую ионизирующую в зависимости от энергии среды), образующую продукты разрыва диктора.

... что исследования в области полимерных
... синтетическая, интенсивно развиваются.
... будут синтезированы полимерные СПИ,
... химические свойства полимеров с фотосинте-
... тронными группами. Важной является пробле-
... расположением фототронными фраг-
... фототронных звеньев в гетерополи-
... терных цепях молекулярных, с выделением
... полимерной структуры. Перспективы хими-
... нических свойств, которые влияют на
... диффузия, в области полимеров
... двустороннюю реакцию, расширяя до-
...

1. В. А. Барачевский, М. Ю. Гальберштам, Ю. Е. Герасименко, Ю. Н. Гердайтис. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 85 (1974).
2. G. H. Dorton, A. F. Wiebe. Photochromism; Optical and Photographic Application. London, Focal Press, 1970.
3. G. Smets. Pure and Appl. Chem., 30, 1 (1970).
4. J. Vitri. Chim. et ind., 102, 1333 (1969).
5. S. Dahne. J. wiss. Photogr., 62, 189 (1968).
6. Photochromism. Technology of Chemistry, v. III. Ed. G. H. Broun. New York, Wiley — Interscience, 1971.
7. J. J. Laverty, Z. G. Gardlund. J. Polymer Sci., B7, 161 (1969).
8. J. Sovacic. Пат. США 3483162 (1969); РЖХим, 1971, 2С306П.
9. Н. Катогасава. J. Polymer Sci., A1, 9, 335 (1971).
10. Н. Катогасава, Н. Watanable. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1645 (1973).
11. Х. Камогаса. Японск. пат. 44355 (1972); РЖХим, 1973, 20С401П.
12. Х. Камогаса. Японск. пат. 44354 (1972); РЖХим, 1973, 20С281П.
13. Н. Катогасава. Kogyogijitsu, 4, 11, 16 (1973).
14. Н. Катогасава, М. Kato, Н. Sugiyama. J. Polymer Sci., A1, 6, 2967 (1968).
15. Н. Катогасава. J. Appl. Polymer Sci., 13, 1883 (1969).
16. Н. Катогасава, Н. Hasegawa. J. Appl. Polymer Sci., 17, 745 (1973).
17. M. S. Simon, P. T. Moore. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1 (1975).
18. Х. Камогаса, Като М. Японск. пат. 7897 (1972); РЖХим, 1973, 5С339П.
19. R. Lovrien, C. B. Waddington. J. Amer. Chem. Soc., 86, 2315 (1964).
20. H. Fink. Plaste und Kautschuk, 18, 645 (1971).
21. R. Lovrien. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 57, 236 (1967).
22. G. van der Veen, W. Prins. Photochem. and Photobiol., 19, 191 (1974).
23. G. van der Veen, R. Hoguest, W. Prins. Ibid., p. 197.
24. D. Braun, J. Berger. Makromol. Chem., 171, 83 (1973).
25. D. Tabak, H. Morawetz. Macromolecules, 3, 403 (1970).
26. C. S. Pack, H. Morawetz. Macromolecules, 5, 171 (1972).
27. M. Goodman, M. L. Falza. J. Amer. Chem. Soc., 89, 3863 (1967).
28. W. J. Priest, M. M. Sifain. J. Polymer Sci., A-1, 9, 3161 (1971).
29. F. Algolini, F. P. Gay. Macromolecules, 3, 349 (1970).
30. В. А. Кронгауз, Е. А. Зайцева и др. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессербренным и необычным фотографическим процессам. (Ки-ев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 176.
31. G. A. Dalzenne. Proceedings of the 3d International Congress on Reprographie (London, 1971). London, IPC Science and Technology Press, 1971.
32. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 2489.
33. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица. Высокомогл. соед., 8А, 831 (1976).
34. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мошнович. Высокомогл. соед., 16А, 390 (1974).
35. M. Kikuchi, T. Kakurai, T. Noguchi. J. Nippon Kagaku Kaichi, 8, 1323 (1972).
36. A. Poot, G. Dalzenne. Пат. ФРГ 1949715 (1970); С. А., 73, 25330 (1970).
37. S. Kimura, T. Kobayashi, S. Ishige. Пат. США 3666525 (1972); РЖХим, 1973, 7Н746П.
38. G. Smets, F. Blauwe. Pure and Appl. Chem., 39, 225 (1974).
39. G. Smets. Pure and Appl. Chem., 42, 509 (1975).
40. P. H. Vandewijfer, G. Smets. J. Polymer Sci., A1, 8, 2361 (1970).
41. В. Д. Арсенов, А. А. Паршуткин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица. Высокомогл. соед., 19А, 47 (1977).
42. В. Д. Арсенов. Канд. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1976.
43. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 2492.
44. E. Berman. J. Phys. Chem., 66, 2275 (1962).
45. I. B. Flannery. J. Amer. Chem. Soc., 90, 5660 (1968).
46. C. A. Heller, D. A. Fine, R. A. Henry. J. Phys. Chem., 65, 1903 (1961).
47. C. Balry, R. Santus, P. Douzon. Compt. rend., C262, 1311 (1966).
48. А. В. Зубков. ДАН СССР, 216, 1095 (1974).
49. Г. М. Чернов, А. Д. Гришина, В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов. Высокомогл. соед., 18А, 2192 (1976).
50. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман. Стабильные радикалы. М., «Химия», 1973, гл. 3 и 7.
51. Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практическое приложение метода ЭПР. М., «Мир», 1975.
52. G. K. Fraenkel. J. Phys. Chem., 71, 139 (1967).
53. А. А. Паршуткин, В. А. Кронгауз. Mol. Photochem., 6, 437 (1974).
54. А. А. Паршуткин, В. А. Кронгауз. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по фотохимии (Сухуми, 1974). Изд-во МГУ, 1974, с. 150.
55. С. Мак-Глинн, Т. Адзуки, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., «Мир», 1972, с. 35.
56. R. S. Mulliken, W. B. Person. Mole-

- cular Complex. New York, Wiley — Interscience, 1969.
57. Z. G. Gardland. *J. Polymer Sci.*, B6, 57 (1968).
 58. Z. G. Gardland, J. J. Laverty. *J. Polymer Sci.*, B7, 719 (1969).
 59. N. G. Lauri, A. M. North, *Eng. Polymer J.*, 9, 345 (1973).
 60. Е. Н. Меркулов, А. В. Ванников, Г. М. Черно, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермачков, М. Н. Черкашин, П. П. Никольский. Изв. АН СССР, серия хим., 1976, 706.
 61. M. Mame, J. C. Metras. *J. Chem. Phys.*, 64, 691 (1967).
 62. D. A. Rees, F. Wilkinson. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 11, 1381 (1973).
 63. А. Ю. Криков, А. В. Ванников, С. Н. Бешенко, В. Д. Ермачков, Е. Н. Меркулов, А. Ф. Лукин, М. Н. Черкашин. Высокотемп. соед., 19А, 1022 (1977).
 64. M. Krysinski, B. Nadolek. *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 13, 345 (1975).
 65. E. Inoue, H. Kokado, I. Shimizu, H. Kobayashi, Y. Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1951 (1972).
 66. А. Ю. Криков, А. В. Ванников,

- Б. Т. Ложкин, Е. Н. Меркулов, С. Н. Бешенко, В. Д. Ермачков, М. Н. Черкашин. Сб. «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 8. Киев, «Вища школа», 1977, с. 17.
67. А. Ю. Криков, А. В. Ванников, Б. Т. Ложкин, Е. Н. Меркулов, В. Д. Ермачков, С. Н. Бешенко, Б. А. Шашлов, М. Н. Черкашин. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 371 (1976).
68. В. А. Барачевский, В. Н. Коенков, Ю. Н. Герулайтис. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 161 (1974).
69. M. Krysinski. In: *Electrical Properties of Organic Solids*. Wroclaw, 1974, p. 44.
70. T. Nakayama, J. Shimizu, H. Kokado, E. Inoue. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 3203 (1971).
71. S. Ohno. *J. Photogr. Sci.*, 23, 140 (1975).
72. S. Ohno. *Photogr. Sci. and Engng.*, 19, 287 (1975).
73. А. Ю. Криков, А. В. Ванников, С. Н. Бешенко, В. Д. Ермачков, А. Ф. Лукин, М. Н. Черкашин. Изв. АН СССР, серия хим., 1978, 323.

Г. Н. Лашков

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ В РАЗРАБОТКЕ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Развитие современной техники и расширение круга задач регистрации и обработки оптической информации выдвигает ряд новых требований к разработке регистрирующих сред. Высокая чувствительность как критерий пригодности материала и практическому использованию уже не является определяющей. Это послужило причиной поиска и создания ассортимента светочувствительных сред, в которых не используются галогениды серебра. Многообразны принципы действия различных светочувствительных органических материалов, однако общим для них является то, что в качестве одного из основных элементов композиционного состава выбраны синтетические органические полимеры.

Полимерный компонент в конкретной регистрирующей среде должен обладать определенными свойствами, соответствующими его функциональному назначению (табл. 1).

Первичным процессом в перечисленных фотохимических регистрирующих средах является фотохимическая реакция, происходящая на мономолекулярном уровне, а градиент регистрирующих сред по чувствительности обусловлен как квантовым выходом первичной фотореакции, так и выбранным способом визуализации изображения с усилением результатов фотохимического воздействия или без него.

В настоящей работе в основном речь будет идти о специфике, вносимой полимерным веществом в кинетику мономолекулярных фотопродовов, протекающих с его участием. Мы остановимся также на описании оптических свойств наиболее широко используемых в качестве носителей и наиболее доступных в эксперименте полимеров акрилового ряда и полистирола.

Таблица 1

Необычные регистрирующие среды с использованием синтетических органических полимеров*

Светочувствительный материал	Функциональное назначение полимера	Свойство полимера
Галогениды серебра	—	—
Материалы для электрофотографии	Образование электростатического изображения	Фотопроводимость
Фотофлуорофоры	Растворение светочувствительного вещества	Оптические свойства; совместимость с органическими соединениями
Свободнорадикальные светочувствительные материалы	То же	То же
Фототермопластики	Деформация при нагревании в поле электростатического заряда	Фотопроводимость; наличие высокоэластического состояния
Фотополимеризационные материалы	Гелеобразование	Наличие пространственных сеток
Фотохромные материалы	Растворение светочувствительного вещества	Оптические свойства; совместимость с органическими соединениями
Везикулярные материалы	Образование при нагревании полостей, наполненных газом	Наличие высокоэластического состояния
Диазотипные материалы	Растворение светочувствительного вещества	Оптические свойства; совместимость с органическими соединениями

* Сенситометрические характеристики названных материалов приведены в работах [1—4].

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ — НОСИТЕЛЕЙ

При разработке регистрирующих сред для фотографического способа записи изображения предпочтение отдается объектам толщиной 5—15 мкм, поскольку разрешающая способность беззернистого материала возрастает с уменьшением его толщины. Это положение становится очевидным из рис. 1, а, где показано, как проецируется точка А на материал толщиной d при ее регистрации: чем больше d , тем больше диаметр круга, образованного поверхностью и апертурой проецирующего элемента.

Голографический способ записи изображен на рис. 1, б как взаимодействие двух когерентных пучков, падающих на поверхность регистрирующего объекта под углом θ к его нормали. При этом задача получения ярких (с большой дифракционной эффективностью η) трехмерных фазовых голографических изображений связана с максимизацией функции [5]:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \right).$$

При реально достижимых малых изменениях коэффициента преломления Δn под действием света с длиной волны λ возникает необходимость разработки регистрирующих сред с толщиной слоя d порядка сотен и тысяч микрометров.

Это означает, что взамен пленкообразующих полимеров следует искать блочные полимерные материалы с хорошими оптическими свойствами. Работа с пленками предопределяет возможность использования в качестве носителя полимерного вещества, макромолекулы которого «отмыты» от остатков мономера и инициатора. При изготовлении блоков путем полимеризации нужно быть готовым к тому, что практически невозможно достичь 100%-ной конверсии мономера в полимер. Действительно, из зависимостей глубины конвер-

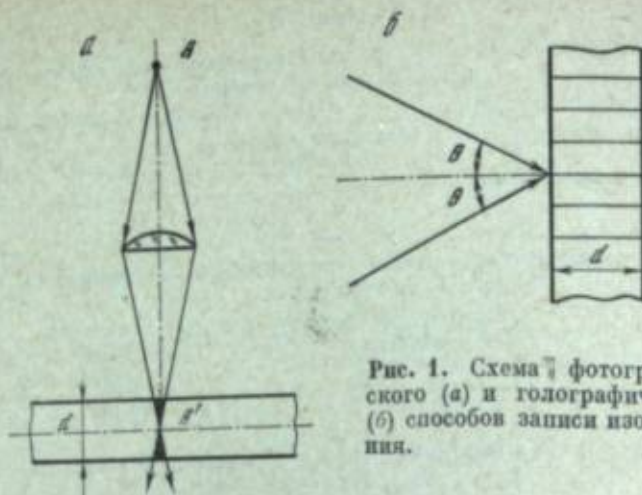


Рис. 1. Схема фотографического (а) и голографического (б) способов записи изображения.

сии от времени полимеризации (рис. 2) следует, что скорость полимеризации резко падает при 80—90%-ной степени конверсии мономера в полимер. Хотя и существуют методы проведения полимеризации до глубоких степеней превращения [6, 7], реально достижимые остаточные количества мономера в блоке составляют величины 1—3%.

Эти небольшие количества остаточного мономера в значительной степени определяют оптические и фотофизические свойства блочных полимеров. Спектры поглощения блочных образцов в УФ-области занимают промежуточное положение между спектрами мономеров (рис. 3, кривые 1) и спектрами полимерного вещества (кривые 2).

С изменением процентного содержания мономера меняется коэффициент преломления $n_D^{20^\circ\text{C}}$ объекта: от 1,414 для метилметакрилата до 1,491 для полиметилметакрилата; от 1,546 для стирола до 1,590 для полистирола. Изменение коэффициента преломления блочного полиметилметакрилата

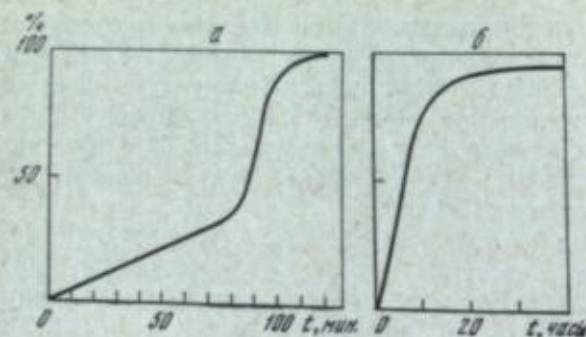


Рис. 2. Зависимость глубины конверсии мономера в полимер от времени полимеризации в блоке [6]

а — метилметакрилат, инициатор — динитрилазонизомасляная кислота (10 г/л), 60°С; б — стирол (без инициатора), 131°С

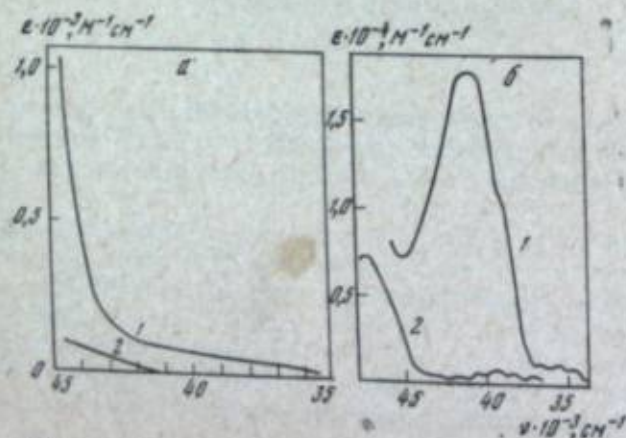


Рис. 3. Спектры поглощения растворов полимеров и мономеров в диоксане [8]

а — метилметакрилат (1), полиметилметакрилат (2); б — стирол (1), полистирол (2)



Рис. 4. Взаимное энергетическое расположение уровней S_{1G} и T_{1G} люминесцирующих добавок и остатков мономера T_{1P} в блочном полиметилметакрилате [10]

Ph — фосфоресценция; et — перенос энергии

вследствие фотополимеризации остатков мономера успешно используется для записи фазовых голограмм с $\eta = 80\%$ [9].

Даже при значительных (97—99%) степенях конверсии остаточное количество мономера составляет величину порядка 0,3—0,1 М, что соответствует среднему расстоянию R между молекулами мономера в блоке¹ соответственно 19,9—28,7 Å.

Таким образом, любые светочувствительные добавки в блочный полимер оказываются в окружении высокоактивных частиц мономера, склонных к ион-радикальным и радикальным реакциям. Кроме того, высоты возбужденных синглетных и триплетных состояний мономера гораздо ниже таковых для соответствующих полимеров (табл. 2). Молекулы мономера оказываются глубокими ловушками для возбужденных синглетных и триплетных состояний, возникающих как в полимере—носителе, так и в соответствующем светочувствительном соединении, введенном в него.

Показательны в этом отношении измерения температурных зависимостей квантового выхода фосфоресценции различных люминофоров, введенных в

Таблица 2

Высоты синглетных и триплетных состояний полимеров и мономеров

Вещество	E_{S_1} , см ⁻¹	E_{T_1} , см ⁻¹
Метилметакрилат	37 300	25 100
Полиметилметакрилат	—	—
Стирол	34 500	21 600
Полистирол	37 000	29 000

блочный полиметилметакрилат, в котором имеются следы мономера с высотой триплетного уровня T_{1P} , равной 25100 см⁻¹ (рис. 4) [10]. Если высота триплетного уровня добавки $E_{T_{1G}}$ больше $E_{T_{1P}}$ (бензол), то фосфоресценция добавки тушится благодаря экзотермическому переносу энергии от бензола на мономер. Если $E_{T_{1G}}$ меньше $E_{T_{1P}}$, имеет место температурное тушение фосфоресценции добавки, обусловленное эндотермическим переносом энергии. Процесс переноса энергии конкурирует с фосфоресценцией добавки, и константа

¹ Расстояние R вычисляется с использованием геометрических представлений о плотной упаковке по формуле $R = 13,3/\sqrt{c}$, где c — концентрация (М).

скорости эндотермического переноса k_{et} подчиняется обычной аррениусовской зависимости:

$$k_{et} = k_0 \exp(-\Delta E_{et}/kT),$$

$$\text{где } \Delta E_{et} = E_{T_{1P}} - E_{1G}.$$

Следует отметить также, что полимеры акрилового ряда, уступая по оптической прозрачности лишь кварцевому стеклу [11], могут быть использованы в качестве оптически прозрачных сред вплоть до $\lambda = 210$ нм. Винилароматические полимеры менее прозрачны, однако миграция энергии по синглетным и триплетным уровням полимера [12, 13], протекающая с эффективностью, промежуточной для молекулярных кристаллов и стеклющихся жидкостей, позволяет использовать их в качестве активных в фотопротексе сред [14]. В этом случае винилароматические полимеры могут выступать как в роли носителя светочувствительного вещества, так и сенсибилизатора фотореакций. Остатки мономеров в блочных образцах могут оказывать ингибирующее действие на реакции, развивающиеся из триплетных состояний, уже на стадии физической дезактивации энергии электронного возбуждения.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Комплекс физических свойств полимерного вещества обусловлен наличием в его структуре больших гибких цепных молекул, в которых мономерные звенья утратили свободу поступательного движения, сохранив способность к поворотной изомерии в пределах длин и углов ковалентных связей, объединяющих их в макромолекулу. Вследствие этого взаимное перемещение ближайших звеньев коррелировано. И только движение звена, отстоящего от принятого за начало отсчета на величину A , равную 10—15 мономерным звеньям (для гибкоцепных полимеров) [15, 16], можно считать независимым и изотропным (рис. 5, а). Параметр A называется кинетическим сегментом, а его величина является мерой гибкости макромолекул. Вследствие сегментальной подвижности макромолекулы в растворе существуют в виде постоянно меняющих свою форму статистически свернутых клубков. С увеличением размера кинетической единицы полимерной цепи, участвующей в движении и соответственно имеющей при этом меньшие длины смещения, растет время, необходимое для осуществления этого смещения.

Формирование твердого полимерного тела вызвано ван-дер-ваальсовым взаимодействием между отдельными цепными молекулами. Надмолекулярная структура аморфного полимерного вещества схематично приведена на рис. 5, б. В кружках обведены реализующиеся в полимере надмолекулярные образования типа складок, мицелл и глобул [17, 18].

При температуре ниже температуры стеклования полимера ($T_{ст}$) межзвеновое расстояние меньше, чем размер кинетического сегмента. По этой причине не может проявиться присущая макромолекулам гибкость, и при сжимаемых полимеров значительна [19]. Ситуация меняется при температурах выше $T_{ст}$, когда активизируется сегментальное движение и может появиться гибкость макромолекул: свернутые полимерные клубки могут менять свою форму под действием приложенных напряжений. Полимер переходит в высокоэластическое состояние, характеризующееся высокими значениями деформаций. Новая геометрия образца, приобретенная под нагрузкой, фиксируется путем понижения температуры ниже $T_{ст}$. Это свойство полимерных тел используется при визуализации изображения в везикулярном и термопластическом способах записи, где механические усилия создаются соответственно расширяющимися пузырьками газа или кулоновским притяжением зарядов.

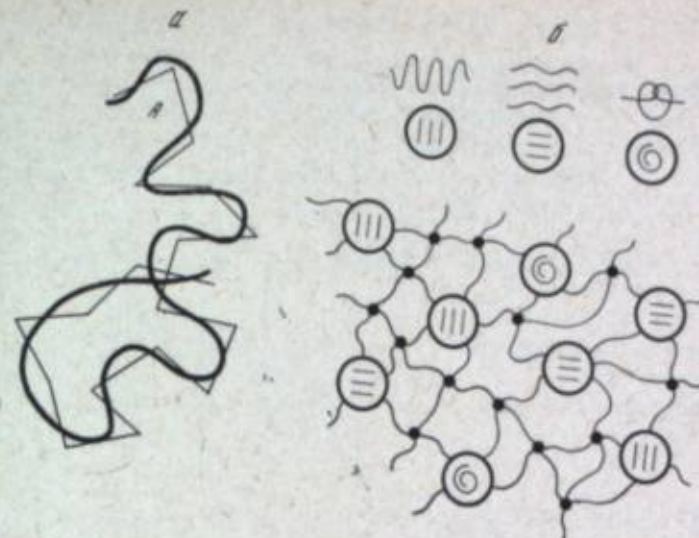
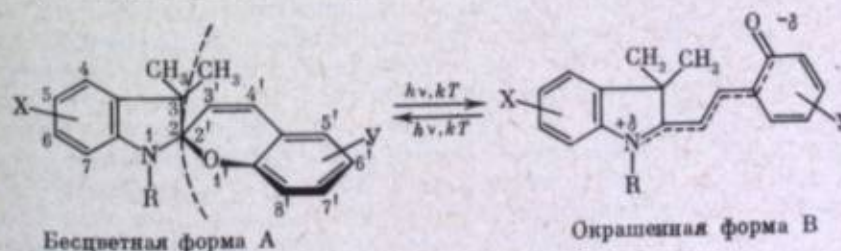


Рис. 5. Гипотетические структуры
а — макромолекула в растворе [15]; б — аморфное полимерное тело [17]

В релаксационном спектре при температурах ниже $T_{ст}$ практически отсутствуют крупномасштабные типы движения. Это приводит к тому, что неоднородность в надмолекулярной структуре аморфного полимера, имеющая флуктуационную природу, сохраняется длительное время, превышающее реальное время проведения фотохимического эксперимента. Этим полимеры как среда отличаются от жидкостей, в которых флуктуации плотности усредняются по всему объему за время эксперимента. Светочувствительное соединение, введенное в полимер, при температурах ниже $T_{ст}$ оказывается «замороженным» в различных микрообъемах полимера, отличающихся степенью упорядоченности и плотностью упаковки макромолекул в твердом теле. Поскольку нет динамического усреднения по состояниям введенных в неидентичные условия молекул, кинетика фото- и термохимических процессов отклоняется от первого порядка даже при мономолекулярном характере ожидаемых трансформаций светочувствительного соединения.

Проиллюстрируем это на примере фотохромных переходов в спиропиранах (СПП). Резкие обратимые изменения в спектрах поглощения СПП обусловлены фотохимическим переходом из неокрашенного спиро состояния (в котором атом углерода C_2 объединяет два взаимно ортогональных гетероцикла) в окрашенное биполярное состояние соединения с *транс*-конфигурацией



цией связи $C_3=C_4$. При таких глубоких стереоперестройках изменяется молярный объем соединения как в конечных состояниях А и В, так и в переходном состоянии. На стадии термического обесцвечивания 6'-нитро-8'-хлор-СПП (процесс $B \xrightarrow{kT} A$) четко проявляется кинетическая неоднородность твердых полимерных матриц. Действительно, мономолекулярный процесс термического обесцвечивания, протекающий в жидком растворителе с константой скорости $k = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$, в полимерах при температурах ниже $T_{ст}$ осуществляется по более сложному закону и может быть аппроксимирован по

Таблица 3

Константы скоростей термического обесцвечивания
1,3,3-триметил-6'-нитро-8'-хлорспиро(индолин-2,2'-(2Н-1)бензопирана)
в полимерных пленках и растворах

Среда	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$k_d \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$	$k_p \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$
Жидкий мономер метилметакрилат	Т.пл. —48,2	3,6	
Поли-н-бутилметакрилат	23	0,2	0,10
Поли-н-пропилметакрилат	43	0,2	0,03
Полициклогексилметакрилат	62	0,2	0,02
Полиэтилметакрилат	65	0,2	0,02
Полиизопропилметакрилат	88	0,2	0,02
Полиметилметакрилат	113	0,2	0,01

Примечание. Температура опыта 26,8° С.

Таблица 4

Квантовые выходы фотохимического окрашивания q_{AB}
и обесцвечивания q_{BA} фотохромных объектов, содержащих спиропиран

Фотохромный объект	q_{AB}	q_{BA}
Раствор фотохромного мономера в этилацетате	0,4	0,8
Раствор фотохромного сополимера в этилацетате	0,4	0,8
Фотохромный мономер в ПММА (пленка)	0,1	0,1
Фотохромный сополимер в ПММА (пленка)	0,015	0,05

крайней мере двумя мономолекулярными процессами, идущими параллельно и имеющими резко отличные константы k_α и k_β (табл. 3) [20].

Способ внедрения светочувствительного соединения в полимер также играет существенную роль в определении среднестатистических размеров микрополостей в твердых полимерных матрицах, в которых оно оказывается. Об этом свидетельствуют данные табл. 4. Из склонного к сополимеризации СПП, содержащего в положении 8' аллильную группу, был приготовлен сополимер с метилметакрилатом с молярным содержанием мономера 0,2–7% (мол. вес. 10^3 – 10^4). Фотохимическая чувствительность фотохромного мономера в растворе и пленке ПММА была сопоставлена с чувствительностью фотохромного сополимера в тех же условиях [21]. В жидких растворах квантовые выходы окрашивания q_{AB} и обесцвечивания q_{BA} мономера и сополимера не отличаются, что свидетельствует о полном отсутствии стерических препятствий для фотохромного цикла со стороны набухшего в растворителе полимерного клубка. При пленкообразовании резкое уменьшение числа степеней свободы в движении макромолекул приводит к тому, что эффективный размер внутренней полости, занимаемый молекулой фотохромного соединения, сокращается. Светочувствительные молекулы, вводимые в пленку путем совместного растворения фотохромного мономера и ПММА, оказываются более свободными, чем молекулы фотохромного соединения, присоединенные ковалентными связями к цепям макромолекул.

Анализ данных табл. 4 подсказывает совершенно очевидный путь к повышению чувствительности полимерных объектов: если растворение сополимера приводит почти к 30-кратному увеличению квантового выхода реакции (по окрашиванию), то частично набухшие в растворителе или содержащие

пластификаторы полимеры будут занимать промежуточное по чувствительности положение.

Возможность управления кинетикой фотопереходов с помощью пластификации продемонстрирована на примере *цис-транс*-изомеризации фотохромных азобензола и азонфталина [22], присоединенных ковалентными связями к боковым радикалам полиакрилатов. Введение в ПММА ди-*n*-октилфталата в количестве 30 % по весу увеличивало скорость термической изомеризации в 4 раза. При этом константы изомеризации совпадали с константами изомеризации в жидких растворах сополимеров в бутилацетате. В работах [23]

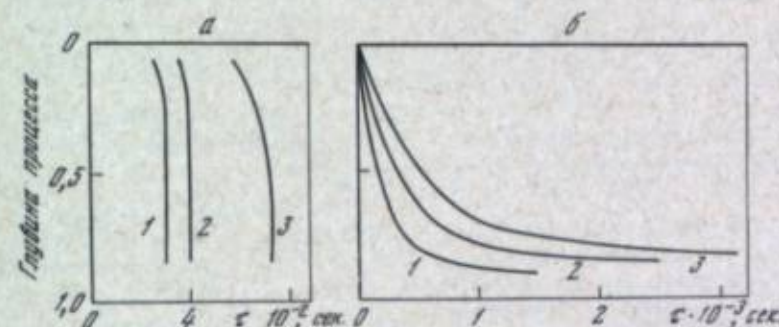


Рис. 6. Зависимость времени t термического обесцвечивания 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-(2Н-1)бензопирана) от глубины протекания реакции и температуры опыта в полимерных пленках [24]

а — полиметилметакрилат, $T_{ст} = 5^\circ\text{C}$; температура опыта, $^\circ\text{C}$: 1 — 40; 2 — 35; 3 — 31; б — полистирол, $T_{ст} = 105^\circ\text{C}$; температура опыта, $^\circ\text{C}$: 1 — 43; 2 — 36; 3 — 30

показано, как с помощью пластификаторов удается управлять кинетикой твердофазных химических реакций в полимерах.

Обогащение релаксационного спектра достигается как добавлением пластификатора, так и повышением температуры опыта выше $T_{ст}$. В обоих случаях полимерный объект оказывается в высокоэластическом состоянии, в котором кинетическая неоднородность твердого тела проявляется в гораздо меньшей степени. Проиллюстрируем это на примере термического обесцвечивания 6'-нитро-СПП, введенного в полиметилметакрилат с $T_{ст} = 5^\circ\text{C}$ и полистирол с $T_{ст} = 105^\circ\text{C}$ (рис. 6) [24]. При всех температурах опыта полиметилметакрилат находился выше $T_{ст}$ и время термического полубесцвечивания t не изменялось на всех стадиях термического обесцвечивания.

В полистироле температура опыта была ниже $T_{ст}$ и величина t изменялась в зависимости от глубины протекания процесса. Доля фотохромных молекул, имеющих определенную величину t по отношению к общему числу молекул, введенных в полимер, соответствует части общего объема исследуемого твердого тела, обеспечивающей наблюдаемое поведение молекул. Таким образом, фоточувствительные соединения можно рассматривать как индикатор в исследованиях надмолекулярной структуры твердого полимерного тела. Информативность фотохимического зондирования оказывается весьма высокой, поскольку в эксперименте получается не усредненная, а дифференцированная по состояниям картина твердого тела.

В заключение следует заметить, что сложная кинетика процессов, имеющая место при фото- и термических превращениях светочувствительных соединений в твердых полимерных матрицах, отражает неоднородность в надмолекулярной структуре и релаксационных характеристиках полимерных материалов. Разработка регистрирующих сред с заданными свойствами связана с исследованием влияния целого ряда структурно-химических факторов на протекание процессов в полимерных объектах. Такого рода исследования можно рассматривать, с другой стороны, как тестирование физического состояния полимерных тел фотохимическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шеберстов, К. В. Чибисов, В. И. Успенский, А. А. Слуцкий. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 61 (1969).
2. A. Zweig. Pure Appl. Chem., 33, 389 (1973).
3. M. R. V. Sahyun. J. Chem. Educ., 50, 88 (1973).
4. С. Г. Гренишин. Электрофотографический процесс. М., «Наука», 1970, с. 172.
5. К. К. Шарф, В. И. Готлиб, Я. Ж. Кристьянсон. Оптические регистрирующие среды. Рига, «Зинатне», 1976, с. 23.
6. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1966, с. 90, 329.
7. О. Марек, М. Томка. Акриловые полимеры. М.—Л., «Химия», 1966.
8. А. С. Виноградова, А. Я. Кальницкий, А. Н. Файдыш. Высокомолекуляр. соед., 15, 409 (1973).
9. R. A. Bartolini, A. Bloom, H. A. Weakliem. Appl. Opt., 15, 1261 (1976).
10. W. E. Graves, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn. J. Chem. Phys., 56, 1309 (1972).
11. И. Д. Торбин, Ю. Ф. Даминев. Оптико-мех. пром-ть, № 10, 72 (1974).
12. R. B. Fox. Pure Appl. Chem., 30, 87 (1972).
13. Г. И. Лашков, Л. С. Щацева, Е. Н. Буднов. Оптика и спектроскопия, 34, 106 (1973).
14. Г. И. Лашков. Автореф. канд. дисс. Ленинградский технологический ин-т, 1971.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964, с. 24.
16. В. Н. Цветков. Высокомолекуляр. соед., 16A, 944 (1974).
17. Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленов. Курс физики полимеров. Л., «Химия», 1976, с. 55.
18. С. А. Артаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов. Высокомолекуляр. соед., 15A, 1154 (1973).
19. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во МГУ, 1960, с. 38.
20. Z. G. Gardlund, J. J. Lavetty. Polym. Lett., 7, 719 (1969).
21. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мовшович. Высокомолекуляр. соед., 16A, 390 (1974).
22. H. Morawetz, Ch.-S. Paik. Macromolecules, 5, 171 (1972).
23. Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания. Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле (Минск, 10—13 сент. 1975 г.).
24. N. G. Lawrie, A. M. North. Europ. Polymer J., 9, 345 (1973).

В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Е. Д. Квасников

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ИЗЫСКАНИЯ ФОТОХРОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Среди многообразия оптических регистрирующих сред фотохромные материалы (ФХМ) выделяются необычными свойствами, которые представляют несомненный интерес для создания современных средств оптической регистрации и обработки информации, разрабатываемых на основе лазерной технологии. К числу таких свойств относятся получение позитивного или негативного изображения непосредственно под действием света; время хранения мени изображения на новое или его коррекция в реальном масштабе времени; многократное осуществление процессов перезаписи или коррекции на одном и том же образце; разрешающая способность на молекулярном уровне. Указанные свойства ФХМ обусловлены фотохромными превращениями многочисленных органических и неорганических веществ [1—6] и особенно фотохромизмом называют способность вещества обратимо, т. е. с последующим возвращением в исходное состояние, переходить под действием оптического излучения в фотоиндуцированное состояние, которое характеризуется появлением или изменением спектра поглощения вещества в видимом диапазоне.

В общем виде фотохромный процесс, условно обозначаемый как

$$A(\lambda_1) \xrightleftharpoons[h\nu_2, kT]{h\nu_1} B(\lambda_2),$$

закljučается в следующем. В исходном состоянии вещество А поглощает свет определенного спектрального состава (λ_1). Под действием этого излучения оно переходит в фотоиндуцированное состояние В, характеризующееся другим спектром поглощения (λ_2) и определенным временем жизни. Обратный переход из фотоиндуцированного состояния В в исходное А происходит самопроизвольно за счет тепловой энергии и может ускоряться при воздействии света, поглощаемого веществом в состоянии В, или при нагревании.

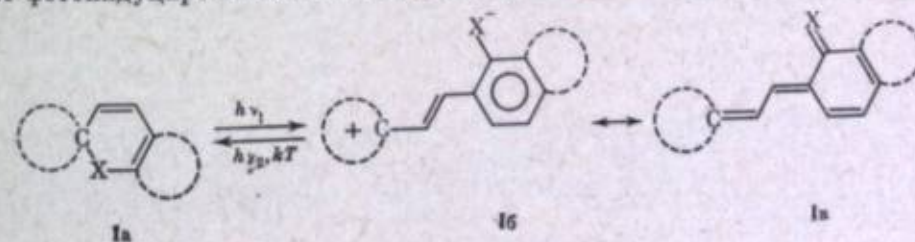
В основе фотохромизма органических материалов лежат как фотофизические процессы (триплет-триплетное поглощение, синглет-синглетное просветление), так и многочисленные обратимые фотохимические реакции органических соединений, сопровождающиеся перестройкой валентных связей (таутомеризация, диссоциация, димеризация, окислительно-восстановительные реакции) или изменением конфигурации атомов в молекулах (изомеризация).

Применение ФХМ для регистрации и оптической обработки информации основано на их светочувствительности, высокой разрешающей способности и обратимости регистрируемого изображения. К числу достоинств ФХМ, как и многих других бессеребряных регистрирующих сред, относится возможность получения изображения непосредственно под действием света без какой-либо дополнительной обработки материала.

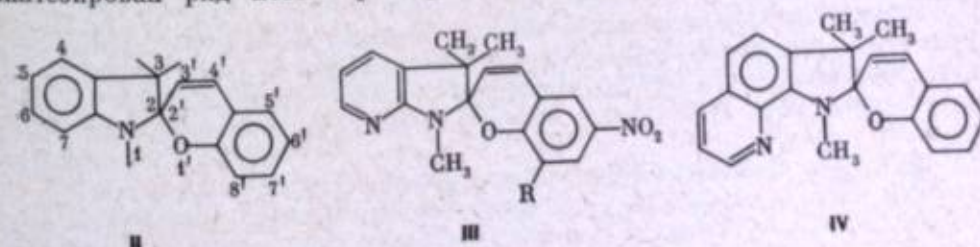
Свойства и область применения ФХМ, разработанных по 1975 г. включительно, подробно рассмотрены ранее [1, 3, 5, 7—9]. Цель настоящего обзора состоит в анализе результатов работ, опубликованных в последнее время как в области изыскания и исследования свойств фотохромных систем, так и в направлении разработки новых и совершенствования ранее созданных органических ФХМ. В обзоре с учетом наметившихся тенденций [10] рассмотрены в основном результаты тех работ, которые представляют непосредственный интерес для разработки материалов, пригодных для регистрации и обработки оптической информации.

ИЗЫСКАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОХРОМНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

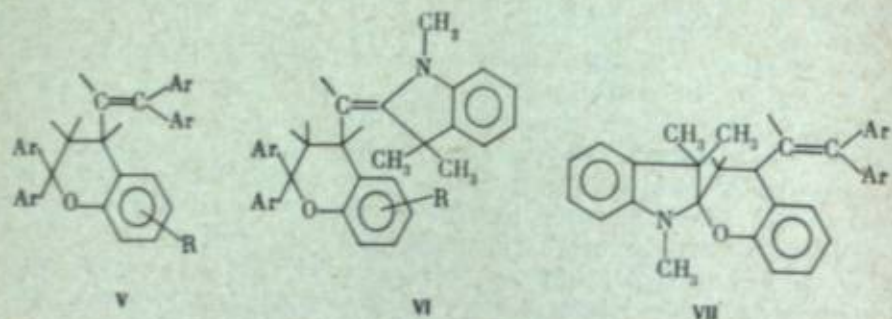
В последние годы дальнейшее развитие получили синтетические изыскания в классе спиропиранов, которые наиболее широко используются при разработке ФХМ по сравнению с фотохромными соединениями из других классов [1]. При воздействии УФ-излучения исходная бесцветная форма (Ia) этих соединений претерпевает фотодиссоциацию C—X-связи и последующую термическую изомеризацию, в результате чего соединение переходит в окрашенное фотоиндуцированное биполярное (Ib) или хиноидное (Iв) состояние



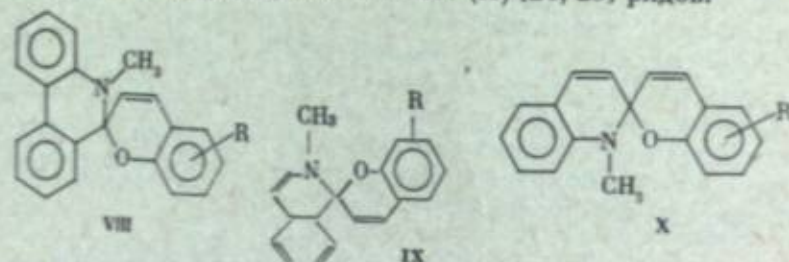
Синтезирован ряд новых фотохромных индолиновых спиропиранов (II):



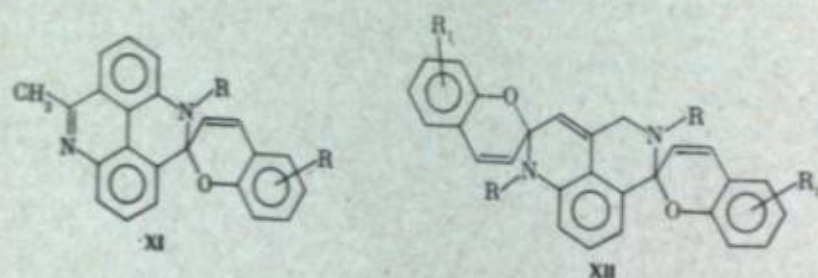
1,3,3-триметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-(2H-1)бензопираны) с 5-арилами, 3'-ацил- [12], 7'-фенил- [13], 1'- или 3'-n-гексадецил- [14] заместителями, а также производные с 1-(β-оксиэтил)- [15—17], 1-(β-метакрилооксиэтил)- [18] группами и их сополимеры с пиридиновым (III) [19] и ангулярно аннелированным пиридиновым (IV) [20] циклами в левой индолиновой части молекулы. Получены хромены (V, VI) и индолиновые дигидроспиropyпираны (VII) [21].



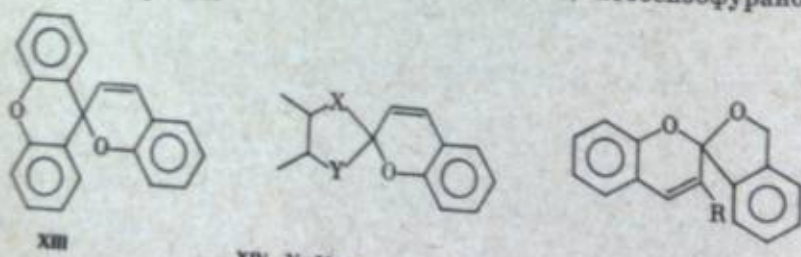
Синтезированы новые спиropyпираны фенантридинового (VIII) [22], 3,4-дигидрохинолинового (IX) [23], хинолинового (X) [24, 25] рядов.



На основе 5,10-диметил-4,9-дизапирина получены моно- (XI) и бис-спиropyпираны (XII) [26].



Синтетические изыскания проведены в классах ксантеновых (XIII) [27], бензодитиольных (XIV) [28] и бензооксатиольных (XV) [29], бензотиазольных (XVI) [30] и оксазолиновых (XVII) [31], изобензофурановых (XVIII) [32] спиropyпиранов.



XIV X=Y=S XVI X=S; Y=N
XV X=S; Y=O XVII X=O; Y=N

XVIII

Ряд индолиновых и бензотиазольных спиropyпиранов получен с 6'-арилазо-заместителем [33]. На основе индолиновых и бензотиазольных спиropyпиранов синтезированы также новые бис-спиropyпираны [34].

Несмотря на синтез большого числа новых спиropyпиранов, на их основе пока не удалось получить образцы, значительно превосходящие по своим характеристикам ранее созданные материалы. Однако синтез этих соединений позволил более глубоко исследовать зависимость эффективности фотохромных превращений спиropyпиранов от их структуры.

Проведено сравнительное изучение механизма и свойств фотохромных превращений индолиновых спиropyпиранов с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями в бензопирановой части молекулы [35, 36]. С учетом результатов предыдущих работ [1] установлена схема элементарных фотопроцессов для спиropyпиранов с электроноакцепторными заместителями, в фотоокрашивании которых существенную роль играет триплетное состояние исходной формы [35]. Вместе с тем в случае спиropyпиранов с электронодонорными заместителями и незамещенных спиropyпиранов в образовании фотониндуцированной формы принимает участие только синглетное возбужденное состояние [36]. Установленное различие в механизмах фотоокрашивания указанных спиropyпиранов позволило объяснить значительно более высокую устойчивость к необратимым фотохимическим реакциям последних соединений в вакуумированных растворах [37]. Намечившиеся пути создания устойчивых к необратимым превращениям ФХМ на основе индолиновых спиropyпиранов требуют, однако, решения проблем существенного увеличения времени жизни фотониндуцированной формы спиropyпиранов, не содержащих электроноакцепторных заместителей, и снижения эффективности фотоокисления мероксаниновой окрашенной формы этих соединений в обычных условиях.

С полученными данными согласуются результаты работ по исследованию фотостабильности недавно синтезированных спиropyпиранов фенантридинового ряда [38]. Методом импульсного фотолиза установлено, что процесс фотоокрашивания этих соединений также протекает в синглетном возбужденном состоянии. Именно с этим связывается обнаруженная высокая обратимость фотохромных превращений данных спиropyпиранов. Практическому их использованию, к сожалению, препятствуют низкий квантовый выход фотониндуцированной формы ($\phi = 0,004 \div 0,20$) и, как правило, высокая скорость термического обесцвечивания ($k = 5 \div 430 \text{ сек}^{-1}$).

В связи с необходимостью стабилизации фотохромного изображения на ФХМ, применяемых для регистрации оптической информации, все большее значение приобретает исследование свойств фотохромных полимеров и влияния полимерной матрицы на характеристики фотохромного процесса [18, 39—44]. Замечено [39], что в отличие от растворов мономерных индолиновых спиropyпиранов, фотониндуцированная форма которых обесцвечивается под действием видимого излучения, константы темнового и фотообесцвечивания окрашенной формы сополимера спиropyпирана со стиролом являются одинаковыми. В результате сравнительного исследования кинетики термического обесцвечивания полимерных растворов ряда спиropyпиранов и фотохромных полимеров показано, что основное влияние на скорость термического обесцвечивания оказывает молекулярный размер фотохромного соединения (рис. 1) [41].

Синтезированные производные 1-(β-оксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-(2H-1)бензопирана) представляют интерес для разработки (ФХМ, окрашенных в исходном состоянии и чувствительных к видимому излучению [16, 17] (рис. 2). Однако квантовые выходы реакции фотообесцвечивания этих сополимеров в полимерном носителе пока не превышают $\phi = 0,025$ [17].

В связи с проблемой повышения светочувствительности фотохромных систем на основе спиropyпиранов заслуживают внимания результаты недавнего исследования зависимости квантового выхода большого числа индолиновых

спиропиранов от их структуры [45] и эффективности фотохромных превращений хроменов от природы и положения низших возбужденных состояний [46]. Полученные результаты согласуются с ранее сделанными выводами [47], согласно которым при фотоокрашивании спиропиранов с участием триплетного состояния его эффективность наибольшая у нефлуоресцирующих молекул со следующим относительным расположением уровней: S_0 , $T_{\text{пл}^*}$, $T_{\text{пл}^*}$, $S_{\text{пл}^*}$, $S_{\text{пл}^*}$ или S_0 , $T_{\text{пл}^*}$, $T_{\text{пл}^*}$, $S_{\text{пл}^*}$, $S_{\text{пл}^*}$.

Стремление существенно увеличить светочувствительность фотохромных систем привело к предложению нового фотографического процесса [48],

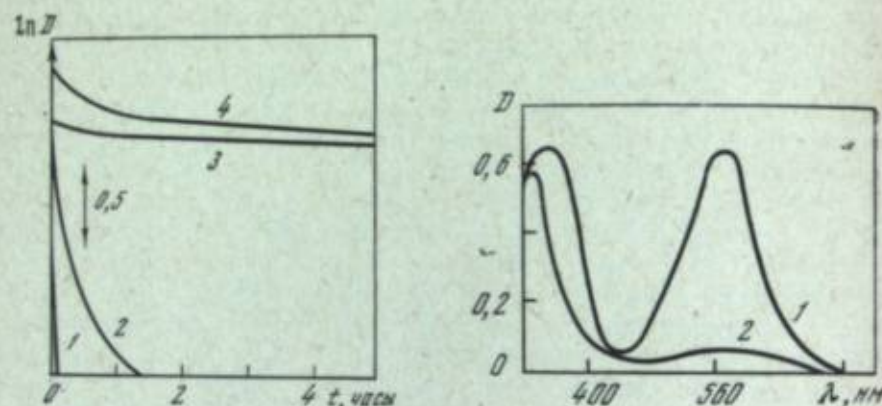
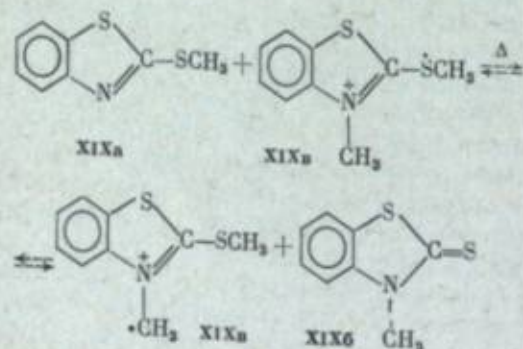


Рис. 1. Кинетика обесцвечивания в полистирольной матрице при 25° С

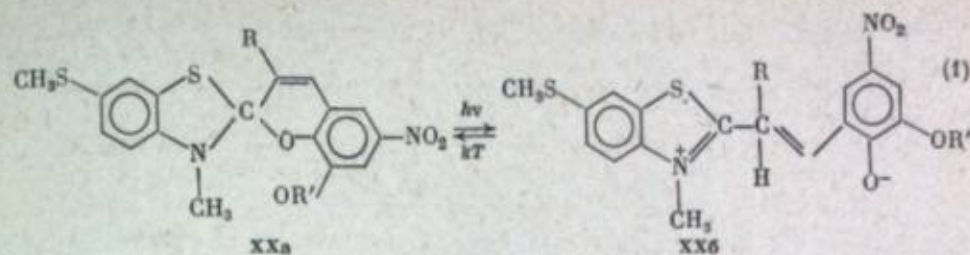
1 — 1-бензил-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-(2Н-1)бензопиран) — А. Производные соединения А: 2 — бис-пропионат; 3 — олигомер; 4 — полиэфир

Рис. 2. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм 1-(β-оксипропил)-3,3-диметил-6'-нитро-8'-бромспиро(индолин-2,2'-(2Н-1)бензопирана) в пленке полиметилметакрилата

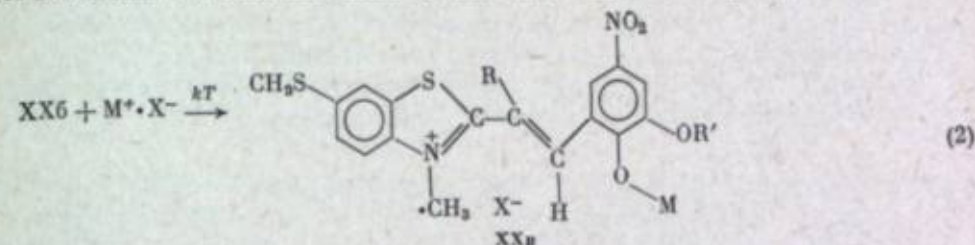
в котором используется ионная или термическая цепная реакция, катализируемая фотоиндуцированной формой спиропиранов, содержащих активированную метильную группу. В качестве цепной реакции предложена реакция термической перегруппировки алкилтио-2-азола (XIX):



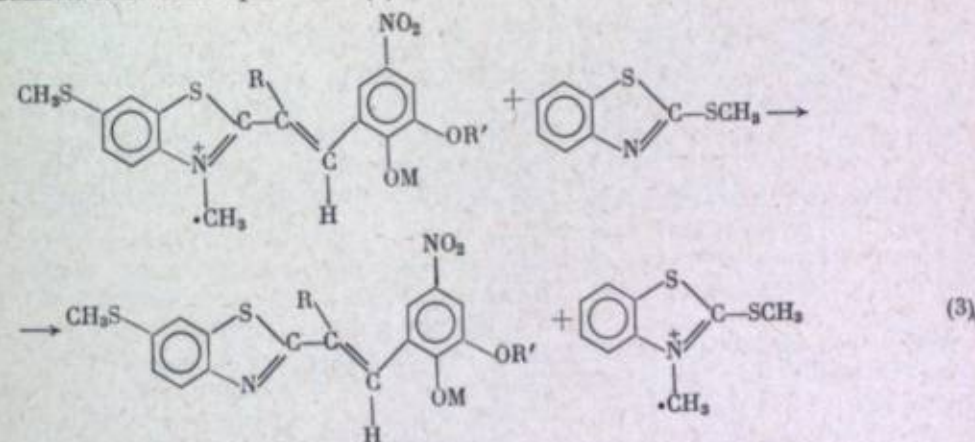
Благодаря высокой энергии активации этой реакции ($\Delta E = 12$ ккал/моль) она протекает с нормальной скоростью только при относительно высоких температурах и, следовательно, может управляться. Конечный продукт этой реакции (XIXd) превращается в окрашенный комплексобразованием с ионами металлов. Для превращения этой реакции в светочувствительную вводят спиропиран, способный в фотоиндуцированном состоянии превратить соединение XIXa в катализатор XIXb. Процесс образования этого катализатора под действием света заключается в фотоизомеризации бензотиазолинового спиропирана XXa в окрашенную мероцианиновую форму XXb (1),



в стабилизации мероцианиновой формы, согласно реакции (2), с помощью солей металлов ($M^+ \cdot X^-$), облегчаемой участием OR' -группы, которая способствует появлению катиона металла вблизи пиранового кислорода,



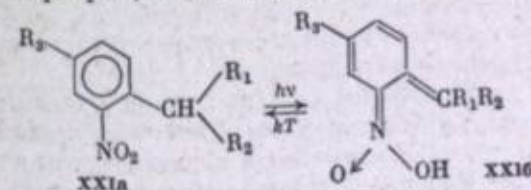
в метилировании XIXa с помощью стабилизированной формы XXb с образованием катализатора XIXb (3).



Такая светочувствительная цепная реакция может осуществляться как в растворе, так и в адсорбированном состоянии.

Следует отметить, что при облучении светом полимерных пленок с индолиновыми спиропиранами было обнаружено явление электрохромизма [49], новыми спиропиранами было обнаружено явление электрохромизма [49], а также нестационарной проводимости фотохромных пленок сополимера стирола с индолиновым спиропираном [50].

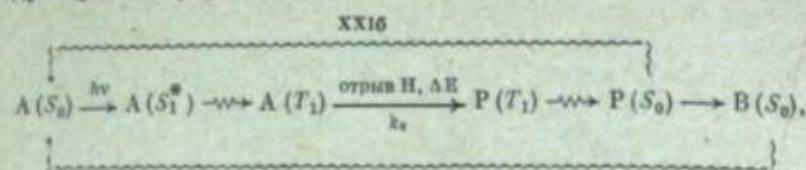
В последнее время снова возрос интерес к исследованию фотохромных систем на основе *o*-нитробензилпроизводных (XXI), испытывающих фотохромные превращения вследствие обратимого фотопереноса протона [51]:



Синтезирован ряд новых соединений этого класса [52—55].

Квантовохимическое исследование реакции фотоокрашивания простейших соединений — нитро- и динитротолуола — позволило предположить,

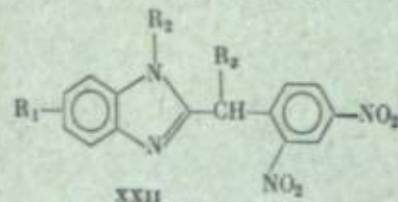
следующую схему фотореакции [56]:



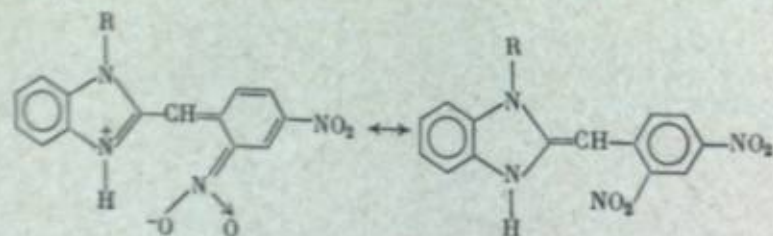
где A, B — исходная и фотоиндуцированная формы соединений; P — промежуточное состояние, близкое к форме B; S_0 , S_1^* , T_1 — основное, электронно-возбужденное синглетное и триплетное состояния соответственно.

Низкий квантовый выход соединений этого типа связывается с существованием активационного барьера приведенной реакции и с возвращением части молекул из формы P (S_0) в исходное состояние A (S_0). Активационный барьер фотореакции может быть снижен выбором подходящих заместителей.

В связи с этим интересны результаты исследования фотохромных свойств недавно синтезированных производных бензимидазола (XXII). Для некото-



рых из этих соединений ($R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$; $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$) квантовые выходы фотоиндуцированной окрашенной формы ($\phi \approx 0,4$) значительно превосходят соответствующие значения как для других соединений этого типа, так и для 2-(2,4-динитробензил) пиридина ($\phi \approx 0,1$) [57]. Однако для производных бензимидазола предполагается [57], что фотоиндуцированная форма в нейтральном спирте находится в виде сопряженных диттер-ионов:

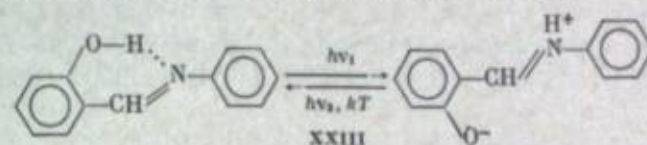


Замена пиридинового цикла бензимидазольным привела, кроме того, к уменьшению квантовых выходов продуктов необратимых фотохимических реакций, образующихся как из исходной, так и фотоиндуцированной формы [58]. В отличие от нитробензилпроизводных с хиноидной структурой окрашенной формы [59] скорость термического обесцвечивания бензимидазольных производных значительно ниже [57]. Это делает возможным наблюдение их фотохромных превращений в полимерной матрице при обычных условиях фотоактивации.

Одной из важнейших задач практического совершенствования фотохромных систем на основе соединений этого типа является смещение области спектральной чувствительности в длинноволновую сторону.

Фотоперенос протона лежит и в основе фотохромизма анилов, среди которых α -салицилиденанилин выделяется уникальной устойчивостью к необратимым фотохимическим реакциям. В связи с этим на его основе созданы поликристаллические слои, обладающие высокой циклическостью перезаписи информации [60]. Однако они имеют недостаточную светочувствительность, поэтому необходимы дальнейшие изыскания и исследования механизма фотохромных превращений соединений этого типа.

В ходе недавних исследований [61, 62] получены данные, свидетельствующие в отличие от предполагаемой ранее хиноидной формы в пользу биполярной структуры фотоиндуцированного состояния XXIII.



Спектрально-кинетическое исследование фотохимических и термических реакций в широком диапазоне температур (113–273° K) привело к предположению о более сложном механизме фотохромных превращений соединений этого типа [63]:

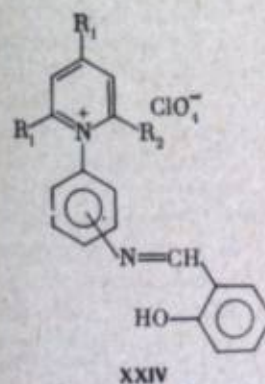


где C и D — стереоизомеры исходной формы без водородной связи, поглощающие в УФ-области спектра, причем C, существующий при $T < 113^\circ \text{ K}$, является плоским изомером, а D, наблюдаемый при более высоких температурах, имеет неплоскую конфигурацию. Последний изомер энергетически более выгоден, так как n -электроны атома азота сопряжены с π -системой N-фенильного кольца.

Эффективность фотохромных превращений при фотоактивации растворов в диапазоне температур 77 — 133° K излучением с $\lambda = 313$ и 365 нм характеризуется максимальным квантовым выходом формы B ($\phi = 0,02$), который падает с понижением температуры. В тех же условиях максимальные значения квантовых выходов стереоизомера D и фотообесцвечивания формы B составляют $\phi \approx 0,065$ и $\phi \approx 0,085$ соответственно.

Для водно-спиртовых растворов салицилиденанилина и его производных характерно эффективное фоторазложение [64]. Как установлено [65], их необратимое превращение обусловлено фотогидролизом фотоиндуцированной формы, которая, как видно из изложенного выше, отличается от исходной большей полярностью и реакционной способностью.

К числу новых соединений из класса анилов относятся перхлораты N-бензальминофенилпиридиния (XXIV) [66, 67], в которых пиридиниевые катионы обладают сильными электроноакцепторными свойствами, близкими к свойствам нитрогруппы. Фотохромные свойства проявляются как в кристаллическом состоянии при обычной температуре, так и в замороженных растворах.



Эффективность фотохромных превращений зависит от природы заместителей. Для соединения с $R_1 = R_2 = CH_3$ фотоперенос протона осуществляется более эффективно, чем для соединения с $R_1 = R_2 = C_6H_5$, у которого ско-

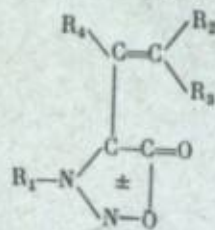
*c1ccc(cc1)C

Chemical reaction scheme showing the photochemical equilibrium between two isomers of a quinoline-phenylhydrazine derivative. The left isomer is a quinoline ring connected to an NH group, which is part of a hydrazine chain (-NH-NH-C(=O)-) attached to a phenol ring. The right isomer is a quinoline ring connected to an NH group, which is part of a different hydrazine chain (-NH-N=N-C(=O)-) attached to a phenol ring. The reaction is reversible, indicated by double arrows with $h\nu$ above and kT below.

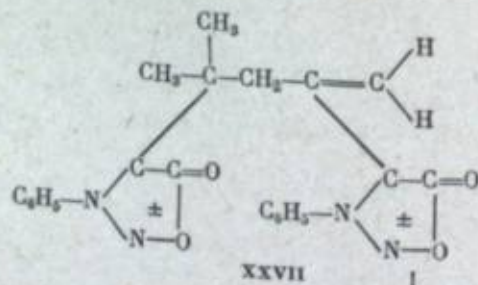
XXVa ($\lambda = 360 \text{ m}\mu$)XXV6 ($\lambda = 400$ nm)

В последние годы вновь повысился интерес к фотохромным соединениям (XXVI), в которых обратимые спектральные изменения сопровождаются фотоэлектрическими эффектами [1, 3]. Механизм фотохромных превращений этих соединений до сих пор остается неясным. Согласно одной из гипотез [71], фотоиндуцированная голубая окраска кристаллов связывается с образованием окрашенных центров типа F- и F'-центров щелочногалоидных кристаллов. Исходя из результатов радиолиза, импульсного фотолиза и спектральных исследований, предложен также механизм, основанный на фотообразовании межмолекулярных комплексов с переносом заряда [72]. Синтезировано пять новых соединений, в которых фотохромные превращения

Синтезирован ряд новых сиднонов, представляющих собой мономеры (XXVI) и димеры (XXVII) [73—75].



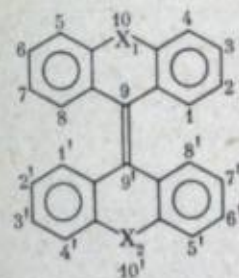
XXVI



XXVII

Палево-желтые кристаллы XXVIa ($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = CH_3$) и XXVII при облучении светом с $\lambda < 470$ нм приобретают голубую ($\lambda = 635$ нм) и голубовато-зеленую ($\lambda = 750$ нм) окраску соответственно [73]. После облучения исходная окраска восстанавливается. Для соединения XXVIa процесс релаксации в исходное состояние характеризуется $\tau_{1/2} = 750$ сек. при $20^\circ C$, а для XXVII — $\tau_{1/2} = 100$ сек. при $10^\circ C$. Восстановле-

Среди фотохромных соединений этого типа интенсивные исследования ведутся в классе диантронов и их производных:



диантрон (XXVIII): $X_1 = X_2 = CO$;
 дисантилиден (XXIX): $X_1 = X_2 = O$;
 ксантилиденантрон (XXX): $X_1 = CO$; $X_2 = O$;
 дитиоксантен (XXXI): $X_1 = X_2 = S$;
 диметилдиакридин (XXXII): $X_1 = X_2 = NCH_3$;
 дигидродиантрилиден (XXXIII): $X_1 = X_2 = CH_2$.

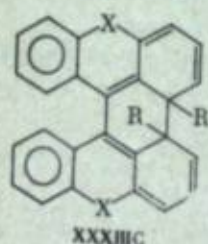
Кроме изомера В в случае метилпроизводных диантрона в полярных растворителях [77], обескислороженных растворов диксантилидена при 0° С

Таблица 1

Спектрально-кинетические характеристики прямого и сенсибилизированного фотопревращения диантрона и его производных

Соединение	Прямая фотореакция		Сенсибилизированная фотореакция	
	λ_{max} , нм	k , сек ⁻¹	λ_{max} , нм	k , сек ⁻¹
Диантрон (XXVIII)	660	4,2	600	4,9
2,2'-Диметилдиантрон	670	3,9	670	2,9
2,2'-Дибромдиантрон	680	3,3	680	3,1
4,4'-Диметилдиантрон	660	11,3	660	16,3
Диксантилиден (XXIX)	620	$2,7 \cdot 10^4$	620	$2,3 \cdot 10^4$
Ксантилиденантрон (XXX)	720	49	720	45,7

[80], а также их метоксипроизводных [78] образуются изомеры С (XXXIIC): Эти изомеры возникают из синглетного возбужденного состояния и являются основным источником необратимых продуктов типа дегидрогелиантрона [82] или гелиоксанта [78]. Помимо указанных изомеров, наблюдается ряд других изомеров (D, P, F), обнаруживаемых в определенных условиях.



Фотохромные превращения соединений типа XXXI [83], XXXII и XXXIII [84] представляют меньший интерес в связи с образованием изомеров E, в которых части исходной формы сдвинуты относительно четырех одинарных связей, примыкающих к связи 9—9'. Эти изомеры поглощают в УФ-области спектра, а их квантовый выход является низким.

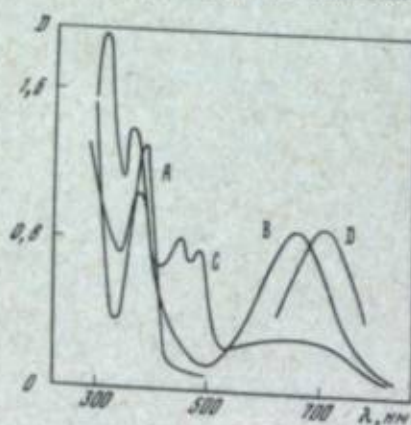


Рис. 3. Спектры поглощения исходной формы (A) и фотоизомеров 1,8'-диметилдиантрона в триацетоне

В и С при -70°C , D при -78°C

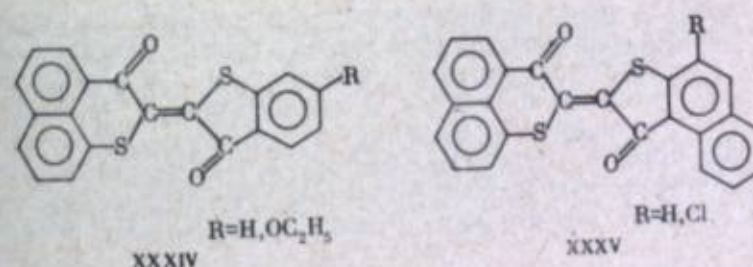
В связи с проблемой увеличения светочувствительности фотохромных систем на основе диантронов и их аналогов обращают на себя внимание результаты исследования увеличения квантового выхода фотоизомеров с помощью добавок, в частности, молекулярного кислорода, этилиодида, CS_2 , способст-

вующих выходу фотовозбужденных молекул в триплетное состояние [78, 81, 83, 84]. Квантовый выход фотоизомера В увеличивается в 100 раз при переходе от обескислороженного раствора 2,4,2',4'-тетраметилдиксантилидена в смеси метилциклогексана и 2-метилпентана (1 : 1) к раствору, насыщенному кислородом, и в 270 раз — при замене растворителя на CS_2 [78].

Благодаря значительно более высокой стабильности фотоиндуцированной формы все большее внимание привлекают фотохромные системы на основе индигоидных красителей, испытывающих *транс-цис*-фотоизомеризацию [10].

Недавно получены новые данные, заставляющие пересмотреть ранее установленные [85] представления о механизме фотохромных превращений тиоиндигоидных красителей. Это вызвано тем, что для тиоиндиго и его 6,6'-диэтоксипроизводного обнаружено участие в процессе фотоокрашивания триплетного состояния *транс*-формы [86]. В отличие от этого процесса *цис-транс*-фотоизомеризация осуществляется, по-видимому, через синглетное возбужденное состояние или через более короткоживущее триплетное состояние, которое имеет настолько малое время жизни, что влияние кислорода на его эффективность не обнаруживается. Существование триплетных состояний *транс*-формы ряда ди-*n*-гексилокси-, диалкилтиоиндигоидных и диэтилселеноиндигоидных красителей доказано путем измерения спектров *T*—*T*-поглощения и времени жизни триплетных состояний при 77°K и обычной температуре методом импульсного фотолиза [87]. Увеличение квантового выхода *цис*-изомера 6,6'-диэтокситиоиндиго ($\phi = 0,45$) по сравнению с тиоиндиго ($\phi = 0,11$) связывается с более эффективным заселением триплетного состояния при введении этоксигруппы [86].

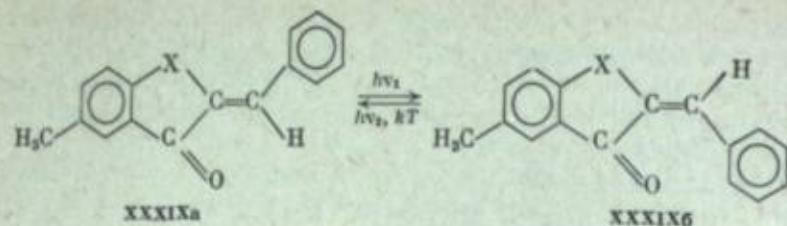
Сравнительное исследование спектров поглощения *транс*-формы и квантовых выходов *цис*-формы ряда индигоидных красителей [88] показало возможность варьирования положением полосы поглощения *транс*-формы в широких пределах путем изменения структуры вещества. Однако максимальные значения квантовых выходов не превышали $\phi \approx 0,1$. Наибольшим цветовым контрастом *транс*- и *цис*-форм обладают несимметричные тиоиндигоидные красители из классов 2-перинафтпентиофен-2'-тионафениндиго (XXXIV)



[89] и 2-перинафтпентиофен-2'-(5,6'-бензтионафен)индиго (XXXV) [90] как в растворе, так и в полимерных пленках ($\Delta\lambda = 108-115\text{ нм}$).

К числу соединений этого класса с высоким цветовым контрастом относятся и производные нафто-[1,8-*bc*]тиопиран-3-(2H)-она [91], но они обладают низким квантовым выходом *цис*-формы [92]. Недавно удалось синтезировать низкое соединение этого типа 2,3-оксонафто-[1,8-*bc*]тиопиранилидено-2-бензоное соединение этого типа [93]. При сохранении высокого цветового контраста ($\Delta\lambda = 124\text{ нм}$) оно характеризуется квантовыми выходами $\phi_{\text{ти}} = 0,1$, $\phi_{\text{ит}} = 0,96$, превосходящими в несколько раз значения для сериого аналога, тиоиндиго и селеноиндиго [93].

С целью выявления зависимости величины цветового контраста от структуры молекул проведено исследование ауранов (XXXVI), тиоиндогенидов (XXXVII) и селеноиндогенидов (XXXVIII), испытывающих фотоиндуцируемые превращения из Z- (XXXIXa) в E-изомер (XXXIXb) [94], где X = O (XXXVI); X = S (XXXVII); X = Se (XXXVIII).



В отличие от индигоидных красителей фотоиндуцированный E-изомер поглощает более длинноволновое излучение, причем положение максимума полосы его поглощения смещается в ряду XXXVIII > XXXVII > XXXVI.

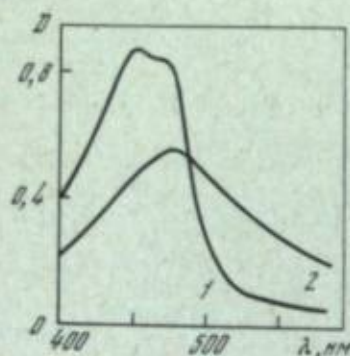
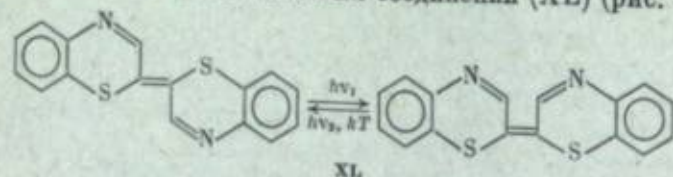


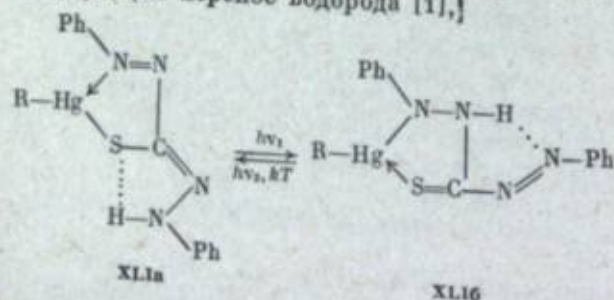
Рис. 4. Спектр поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм $\Delta^{2,2'}$ -ди-(2Н-1,4-бензотиазина) в диоксане

Аналогичный характер спектральных изменений наблюдается в случае фотоизомеризации бензотиазиновых соединений (XL) (рис. 4) [95].



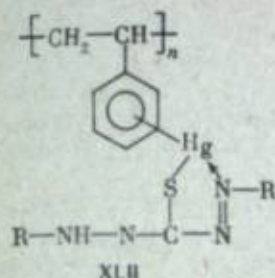
В плане исследования новых свойств фотохромных веществ, испытывающих обратимую фотоизомеризацию, представляют интерес результаты электровосстановления *цис*- и *транс*-форм тиоиндиго [96]. *транс*- и *цис*-Изомеры при электровосстановлении превращаются в анион-радикалы. Изомеризация анион-радикалов *цис*-формы в *транс*-форму и их димеризация осуществляются значительно быстрее, чем для *транс*-изомера. При дальнейшем восстановлении или в присутствии бензойной кислоты образуются протонированные дианионы, которые, как и димерные дианионы, могут окисляться до *транс*-формы.

Дальнейшее изыскание фотохромных соединений из класса дитизонатов металлов XLI, испытывающих фотоизомеризацию относительно C=N-связи и последующий перенос водорода [1],

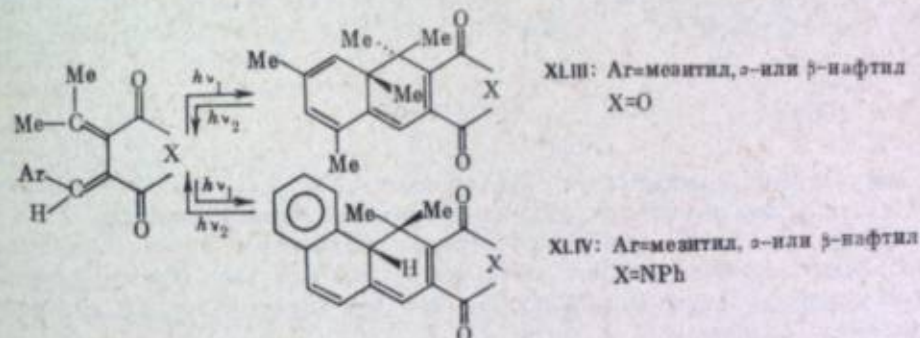


привело к получению ряда сополимеров диарилтиокарбазонов ртути, полистирола и сополимеров стирола с метакриловой кислотой или метилметакрилатом (XLII) [97]. Синтезированные соединения обеспечивают получение

фотохромных систем с временем жизни фотоиндуцированной формы более суток.

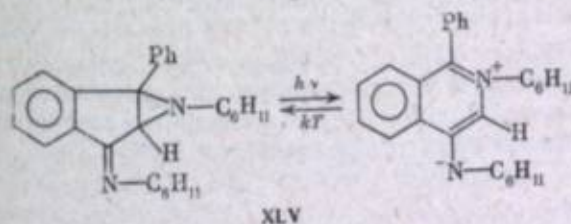


Поиск фотохромных соединений с длительным временем жизни фотоиндуцированной формы и высокой устойчивостью к необратимым фотореакциям позволил получить ряд фульгидов и фульгимидов, испытывающих валентную фотоизомеризацию, сопровождающуюся переходом из желтой формы в красную под действием УФ-излучения и обратно при облучении видимым светом [98—100]. Фотохромизм соединений этого класса известен давно [1], однако ранее синтезированные вещества не обладали приемлемой светостойкостью [100]. В этом отношении ангидриды (XLIII) и N-фенилимиды (XLIV), испытывающие фотохромные превращения согласно схеме

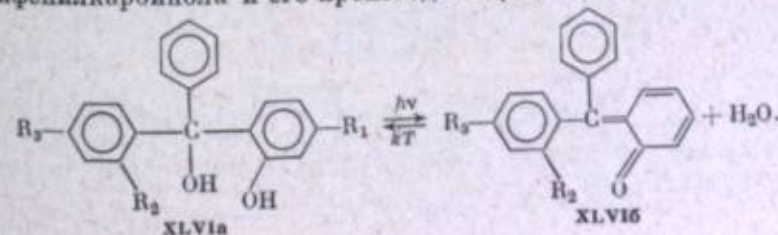


в кристаллическом состоянии, в полимерных пленках и в растворах, выгодно отличаются от других органических фотохромных соединений [98]. Кроме того, такие фотохромные системы обладают высокой устойчивостью к термическому обесцвечиванию.

Продолжаются исследования свойств растворов фотохромных азиридинов (XLV), приобретающих при облучении красную окраску, исчезающую в темноте вследствие обратимой валентной таутомеризации [101].

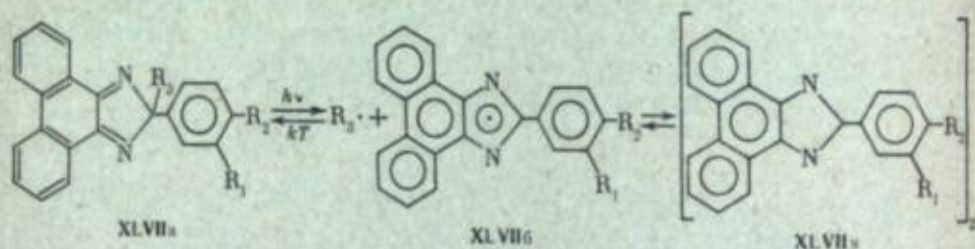


В последнее время обнаружены фотохромные превращения 2-гидрокси-трифенилкарбинола и его производных (XLVI) [102—104]



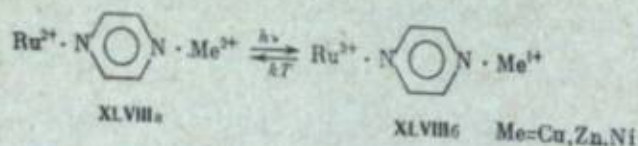
Фотохромизм проявляется как в растворах, так и в кристаллическом состоянии. Для производного с $R_1 = R_2 = R_3 = H$ в ацетонитриле $\phi = 0,62$ [103]. Как видно, механизм фотохромных превращений этих соединений существенно отличается от фотоионизации известных трифенилметановых производных [1], в частности, трифенилметановых лейкокарбониллов [104]. Процесс образования окрашенной фотоиндуцированной формы гидрооксипроизводных карбониллов не зависит от концентрации и интенсивности излучения, что свидетельствует об одноквантовом характере процесса фотохимических реакций.

Среди фотохромных процессов, основанных на обратимой фотодимеризации органических соединений, интерес к которым возрос в связи с изысканием ФХМ для голографии [10], необходимо отметить фотодимеризацию 9-фенилантрацена, катализируемую диенами [105], 9-алкилантраценов с заместителями различной природы в положениях 1—8 [106], фотоциклизацию бис-(9-антрил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана [107]. Особый интерес, по-видимому, представляют фотохромные системы на основе арилфенантренимидазолов (XLVII), испытывающих обратимые превращения по схеме [108]

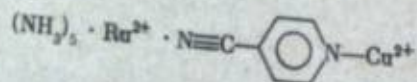


При облучении бесцветные растворы окрашиваются ($\lambda_{\max} = 570 \div 655$ нм), а в темноте вследствие рекомбинации радикалов обесцвечиваются.

Успешно проводятся изыскания металлоорганических систем, в которых осуществляется фотоиндуцированный меж- [109] или внутримолекулярный [110] обратимый перенос электрона. В последнем случае в водных растворах осуществляется процесс



В зависимости от типа металла исходная форма поглощает в различных областях видимого диапазона ($\lambda_{\max}^{Cu^{2+}} = 508$ нм, $\lambda_{\max}^{Zn^{2+}} = 489$ нм, $\lambda_{\max}^{Ni^{2+}} = 493$ нм). Исходная окрашенная форма обесцвечивается под действием импульсного излучения, но в темноте переходит в первоначальное состояние. Подобные фотохромные превращения испытывает комплекс [110]



Фотохромизм обнаружен у растворов бромида и три-N,N-дибензилдитиокарбамата никеля(IV), причем квантовый выход фотопродукта достигает $\phi \approx 0,19$ [111].

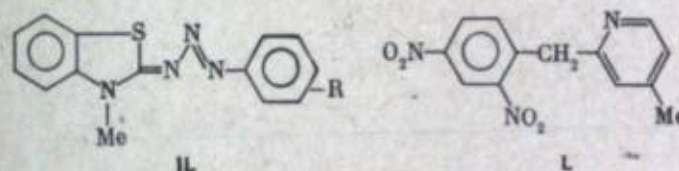
Таким образом, из изложенного выше видно, что изыскание органических фотохромных соединений и систем на их основе, исследование их свойств ведутся неослабевающими темпами, но они все в большей степени приобретают практическую направленность.

РАЗРАБОТКА ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Органические ФХМ для регистрации и оптической обработки информации изготавливают, как правило, в виде полимерных пленок, аморфных и полукристаллических слоев на жесткой или гибкой, прозрачной или непрозрачной (например, бумажной) подложке, а также в виде органических стекол или гелеобразных слоев [1]. Такие материалы создаются на основе различных фотохромных соединений, испытывающих фотохромные превращения различного типа. Однако по совокупности характеристик наибольшее применение в указанной области находят ФХМ на основе спиропиранов, дитизонатов металлов, α -салицилиденанилина [7,9]. В последнее время в связи с решением задач создания амплитудных (поглощающих) ФХМ с высокой циклическостью перезаписи информации, термически стабильных в фотоиндуцированном состоянии и с неdestructивным считыванием изображений, внимание исследователей привлекли ФХМ с тиониндигонидными красителями, α -дикетонами, фотодимеризующимися веществами, с феноксиафтаценхинонами [10].

Основные характеристики ряда ФХМ, получивших наибольшее распространение для регистрации и обработки оптической информации, приведены в табл. 2.

Недавно предложен ряд новых полимерных ФХМ на основе синтезированных соединений из класса триазенов (IL) [126], 2-(2,4-динитробензил)-4-пиколина (L) и полиуретанов [127], ангидридов и N-фенилимидов (XLIV) [128].



Высококочувствительные ФХМ с большим временем жизни фотоиндуцированной формы (около 5 дней при обычной температуре) получены на основе тетраметил- и диметил-N-фенилендиамин и бензидиновых производных [129]. ФХМ с производными бензидина позволяют считывать информацию не только за счет поглощения, но и интенсивной фосфоресценции фотоиндуцированной формы [130]. Композиции на основе цианидов триарилметановых красителей, тетрацианхинодиметана и этилцеллюлозы обеспечивают получение пленок, которые приобретают стабильную голубовато-зеленую окраску под действием излучения в $\lambda = 313$ нм и обесцвечиваются при облучении светом с $\lambda = 365$ нм [131].

Разработаны полимерные ФХМ с ароматическими аминами, испытывающими обратимую двухквантовую ионизацию [132].

На основе нескольких спиропиранов получены аморфные фотохромные слои [133]. Практическое применение находят созданные образцы фотохромной бумаги [52, 134]. Бумага французской фирмы «ISSEC» [134] поступила в широкую продажу.

Анализ свойств разработанных ФХМ показывает, что большинство из них чувствительно к излучению в ограниченном спектральном диапазоне ($\Delta\lambda \approx 200$ нм). Фотоиндуцированная окраска обусловлена примерно такой же шириной полос поглощения фотоиндуцированной формы. Однако вследствие разнообразия спектральных характеристик исходного и фотоиндуцированного состояния области спектральной светочувствительности и фотоактивированного поглощения могут располагаться практически в любом диапазоне УФ- и видимого излучения. Более того, поскольку фотоиндуцированная форма, как правило, термически нестабильна, ФХМ позволяют записывать информацию под действием ИК- и даже СВЧ-излучения.

Таблица 2
Органические фотохромные материалы и их характеристики

Тип фотохромного материала	$\Delta\lambda$, нм	$\lambda_{\text{пик}}^{\text{в}}$, нм	$\lambda_{\text{рав}}^{\text{в}}$, нм	S_{λ}^{-1} , Дж/см ² (при $\Delta D=1,0$)	$\eta_{\text{пик}}$, %	Экспозиция для дости- жения $\eta_{\text{пик}}$, Дж/см ²	Число циклов	$t_{\text{хр}}$, мин.	Литература
Полимерные ФХМ на основе синтропранов									
пленка ФП-АС-4 ($l \approx 15$ мкм)	300—400 520—650	590	366 632,8	0,04 1,6	1,7	1,2	>25	20	[112]*
пленка ФП-АСН-11 ($l \approx 15$ мкм)	300—400 520—650	570	366 632,8	0,06 0,8	5	1,0	20	20	[112]
пленка ФП-Н-11 ($l \approx 15$ мкм)	300—400 520—650	560	366 632,8	0,08 1,2	10	2,0	20	60	[112]
пленка АС-43-540 («American Cyanamid Com- pany»)	300—400 520—620	590	300—400	0,1	—	—	20	10	[9]
пленка АС-51-142 («American Cyanamid Com- pany»)	300—400 520—650	590	325 366 390 1060	0,2 0,05 1,0 2,0	—	—	20	20	[9, 114] [114] [114] [115a] [115b]
Органическое стекло ФХС-504Ф ($l = 1,0$ мм)	300—400 520—650	600	94 Гц 366 632,8	0,1 1,2	1,3	0,4	>100	10	[116]
Полимерные ФХМ на основе диэтилов урути									
пленка ФП-ДП-379 ($l = 20$ мкм)	300—560 500—650	600	441,6	2—3	1	5	>600	10—15 час.	[117]

Таблица 2 (окончание)

Тип фотохромного материала	$\Delta\lambda$, нм	$\lambda_{\text{пик}}^{\text{в}}$, нм	$\lambda_{\text{рав}}^{\text{в}}$, нм	S_{λ}^{-1} , Дж/см ² (при $\Delta D=1,0$)	$\eta_{\text{пик}}$, %	Экспозиция для дости- жения $\eta_{\text{пик}}$, Дж/см ²	Число циклов	$t_{\text{хр}}$, мин.	Литература
пленка АС-63-071 («American Cyanamid Com- pany») ($l = 15$ мкм)	400—500	600	441,6	3	—	—	—	—	[113]
Поликристаллические слои α -салицилденанилина ($l = 10$ мкм)	300—400 440—465	475	488 370 475	0,5—1,7 0,1	—	—	20	30	[118]
Полимерные ФХМ на основе трифенилметановых красителей									
гельобразный слой ($l = 0,1$ —2 мкм)	550—650 400—450	590 420	632,8 441,6	0,4 0,25	0,8	4	>250	0,5 час.	[120]
слой в эпоксиной смоле ($l = 1$ мкм)	460—500 410—470	455	514,5	0,9 ($\Delta D=0,3$)	—	—	100	Недели	[121]
Полимерные ФХМ на основе феноксинафтаценхинона	350—450 450—520	480	366 441,6	0,06 1,0	1 0,1	1,3 1,3	>100	Месяцы	[122]
ФХМ на основе флуоресценца и борной кислоты ($l = 0,1$ мкм)	380—500	490,615	488	0,2	$(\lambda_{\text{св}} = 632,8 \text{ нм})$ 0,01—5,0	—	>100	0,1 сек.	[123]
Полимерные ФХМ на основе α -дикетон	360—500	420—460	441,6	—	76 63	60 170	>100	Годы Минуты	[124]
Полимерные ФХМ на основе фотодимеров	<450	<450	325 364	—	0,1	0,1	10 ⁴	Сутки Месяцы	[125]

* С учетом последних данных авторов.

В связи с задачей создания органических ФХМ с высокой чувствительностью к видимому излучению недавно разработаны полимерные слои на основе индолиновых спиропиранов и нитроцеллюлозы, которые в отличие от большинства известных материалов этого типа окрашены в исходном состоянии [135, 136]. Ранее для получения ФХМ, окрашенных в исходном состоянии, использовались окси- и карбоксизамещенные индолиновые спиропираны [137]. Аналогичными свойствами обладают нитрозамещенные индолиновые спиропираны в поливинилхлориде [138]. Экспозиция, необходимая для получения фотоиндуцированного перепада оптической плотности таких ФХМ ($\Delta D = 1,0$) под действием видимого излучения, достигает $0,2 \text{ Дж/см}^2$, а время восстановления исходной окраски при 74°C составляет около 1 часа. Полимерные ФХМ на основе индолиновых спиропиранов, чувствительные к видимому излучению и обеспечивающие получение стабильных в темноте изображений, могут быть получены при нагревании оранжево-красных комплексов фотохромных соединений с галогенидами металлов второй группы (Cd, Zn, Hg) [139].

В силу одноступенчатого характера процесса получения изображения, при котором квантовый выход фотоокрашивания, как и в случае большинства фотохимических реакций, $\phi < 1$, светочувствительность разработанных ФХМ не превышает $S_{\lambda}^{-1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$ для $\Delta D = 1,0$. Эта величина на два порядка меньше расчетного значения для «идеального» ФХМ [1] и на 4–7 порядков ниже светочувствительности большинства галогеносеребряных фотографических материалов. Однако при использовании современных лазерных источников излучения низкая светочувствительность ФХМ, обладающих разрешающей способностью на молекулярном уровне, может быть в значительной степени скомпенсирована уменьшением размеров записываемого изображения, которое сохраняет высокое качество. Вместе с тем проблема повышения светочувствительности ФХМ остается весьма актуальной, поскольку ее решение позволит расширить области применения этих материалов.

Поиски путей повышения эффективной светочувствительности органических ФХМ привели к созданию систем, состоящих из фотохромного слоя, нанесенного на неорганические (окислы металлов Zn, Ti, Sn, Pb, Al [140–142], в том числе с присадками [143]) или органические [144, 145] фотополупроводники. В качестве фотохромных соединений используются бесцветные или окрашенные в исходном состоянии спиропираны [146].

В простейшем случае система может представлять собой слой фотохромных соединений, адсорбированных на поверхности ZnO [140]. При облучении исходной бесцветной формы спиропиранов УФ-светом образуется окрашенная форма, поглощающая видимое излучение и являющаяся сенситизатором фотопроводимости ZnO. Освещение фотоокрашенного слоя видимым светом приводит к появлению зарядового изображения на фотополупроводнике. Это изображение проявляется так же, как и в процессе электрофотокатализа. Это изображение проявляется так же, как и в процессе электрофотокатализа. Теоретически эффективный квантовый выход фото процесса может достигать $\Phi_{\text{эфф}} = 10^4 - 10^6$. Однако практически из-за фотообесцвечивания активированной светом формы спиропирана, из-за рассеяния и перепоглощения активирующего излучения изображение усиливается в $10^3 - 10^4$ раз. В зависимости от окраски фотоиндуцированной формы спиропиранов можно получать негативное или позитивное изображение. Растворы нитрозамещенного индолинового спиропирана в алифатических углеводородах, облученные УФ-светом, приобретают на поверхности заряженной ZnO черную окраску и используются для размножения копий [147].

Подобный процесс фотосенсибилизации использован в системах фотосенсибилизированных пигментов типа TiO_2 и SnO_2 , диспергированных в полимере [140]. Отличие этой системы от предыдущей заключается в том, что участки экспонированного слоя TiO_2 или SnO_2 при погружении в раствор нитрата серебра окисляются с образованием серебряного изображения. Если соль серебра нанесена с помощью полимерного связующего на слой TiO_2 с адсор-

бированным спиропираном, то усиление изображения достигается простым нагреванием, что практически более приемлемо.

Спектральная сенсибилизация фотополупроводниковых слоев на основе, например, поливинилкарбазола может осуществляться не фотоиндуцированной формой спиропирана, а его солями, получаемыми в результате реакции фотохромных соединений с органическими или неорганическими кислотами [145]. Сенсибилизирующая способность солей спиропиранов оказалась выше, чем у самих фотоактивированных молекул.

На основе фотопроводящей смолы и индолиновых спиропиранов разработан электрофотографический процесс [114], согласно которому сначала на фотополупроводнике получают скрытое изображение под действием света, не поглощаемого спиропираном. Затем полученное изображение проявляют тонером. Дальнейшее облучение слоя УФ-светом благодаря взаимодействию окрашенной формы спиропирана с тонером приводит к появлению окрашенного изображения, которое отличается от окраски спиропирана без тонера.

Таким образом, объединение фотохромного процесса с электрографическим является реальным путем существенного повышения светочувствительности органических ФХМ. Другим перспективным путем представляется реализация рассмотренной ранее идеи фотокатализа химических превращений [48].

Одной из важнейших характеристик ФХМ, предназначенных для регистрации информации, является время хранения полученного изображения. Вследствие термической нестабильности фотоиндуцированной формы фотохромного соединения оно существенно зависит от температуры. В частности, фотохромные пленки со спиропиранами, сохраняющие записанную информацию в течение 0,5–6 час. при 25°C , при понижении температуры до -6°C обеспечивают повышение стабильности изображения на два порядка [112]. Увеличение термической стабильности фотоиндуцированной формы достигается также применением соединений, механизм фотохромных превращений которых способствует снижению скорости возвращения ФХМ в исходное состояние. Превращение феноксинафтаценхинонов в полимерной матрице под действием света из исходной парахиноидной в фотоиндуцированную структуру обеспечивает сохранение записанной информации в течение нескольких месяцев [122]. Такая же высокая термическая стабильность фотоактивированной формы характерна для ФХМ с тиюиндигоидными красителями, испытывающими обратимую *транс-цис*-фотонизомеризацию [120, 121, 148]. В этом случае повышение термической стабильности фотоиндуцированного *цис*-изомера обусловлено влиянием вязкости полимера на термический процесс *цис-транс*-изомеризации. При этом одновременно решается задача неструктивного считывания записанной информации, поскольку с вязкостью матрицы меняются квантовые выходы прямой и обратной реакций.

В таких материалах процессы записи — стирания информации осуществляются при повышенных температурах, а ее хранение и считывание — при нормальной температуре, когда полимерная матрица препятствует фотохромным и термическим превращениям красителя. Сравнение характеристик ФХМ с характеристиками тиюиндигоидных красителей на основе твердой эпоксидной смолы и полимерных гелей [120] показывает, что при обычных температурах гели характеризуются более высокой светочувствительностью к излучению гелий-неонового лазера ($S_{\lambda}^{-1} = 0,2 - 0,4 \text{ Дж/см}^2$), но из-за значительной диффузии молекул красителя изображение сохраняется не более 30 мин. При тех же температурах светочувствительность ФХМ на основе эпоксидной смолы крайне низкая ($S_{\lambda}^{-1} = 50 \text{ Дж/см}^2$), однако увеличивается более чем на два порядка при повышении температуры до 80°C .

Высокой устойчивостью к считывающему излучению обладают ФХМ на основе дитизонатов металлов, что обусловлено значительно меньшим квантовым выходом обратной фотореакции по сравнению с прямой [117, 118].

Разработан ряд способов обратимой и необратимой стабилизации изображений, основанных на способности определенных реагентов химическим путем взаимодействовать с исходной или фотоиндуцированной формой фотохромного соединения. Преимуществом такого способа записи информации перед необратимым получением изображения является то, что до момента фиксации изображения может быть скорректировано или перезаписано с использованием фотохромного эффекта.

В качестве таких реагентов для ФХМ со спиропиранами используются, в частности, ангидриды органических и неорганических кислот [149—151]. Стабильные желтые комплексы образуются также при взаимодействии окрашенной формы спиропиранов с парами кислот типа HCl или HBr [150]. Эти комплексы могут быть либо разрушены в результате обработки фотохромных слоев парами аммиака с восстановлением исходной формы ФХМ [150], либо превращены в необратимые продукты в результате обработки 10%-ным водным раствором нитрата серебра и последующего проявления [151]. В необлученных местах такой слой остается фотохромным, но теряет светочувствительность после промывания этиловым спиртом. Серебряное изображение имеет высокое разрешение, поскольку оно не содержит микрокристаллов серебра.

Простой способ получения термически стабильных нечувствительных изображений на полимерных или аморфных слоях фотохромных спиропиранов основан на обработке экспонированного слоя парами NO₂, которые, взаимодействуя с окрашенными молекулами, образуют термически устойчивое, но обратимое слабое желтое изображение [152]. После прогрева при 110° С это обратимое изображение приобретает необратимую красную окраску. Применение процесса предварительной обработки ФХМ парами HCl позволяет использовать в его составе спиропираны, которые в обычных условиях не являются фотохромными.

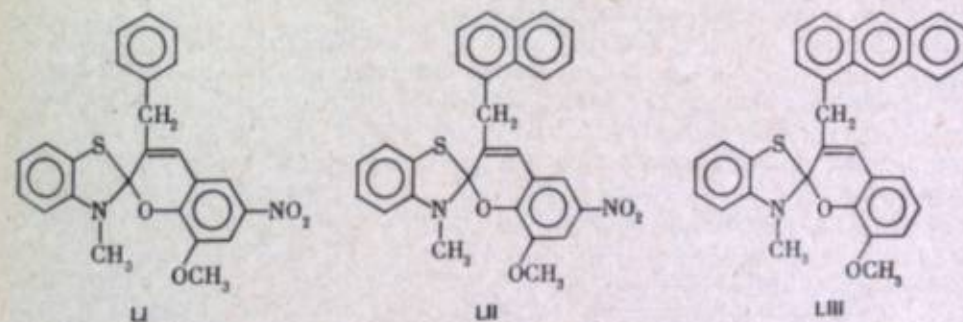
Эффективным методом необратимой стабилизации фотохромного изображения является вымывание из светочувствительного слоя одной из двух форм фотохромного соединения, различающихся растворимостью в выбранном растворителе [153]. Для спиропиранов такими растворителями могут служить алифатические углеводороды, с помощью которых вымывается исходная бесцветная форма, не принимавшая участия в образовании изображения.

Кроме химических методов стабилизации фотохромного изображения используются физические методы. Они основаны на различии смачивающих свойств [154, 155], размеров молекул [156] и поверхностного натяжения [157—159] двух форм соединения. Согласно первому способу, ФХМ после облучения обрабатывается проявляющим раствором, содержащим полимер, несовместимый с ФХМ. После испарения растворителя образуется светорассеивающее изображение [155]. Во втором способе для получения изображения облученный фотохромный слой размягчается путем нагревания или воздействия паров растворителя. После остывания слоя или испарения растворителя на поверхности ФХМ возникает рельефно-фазовое изображение. Аналогичное изображение образуется и при использовании третьего способа. Перед записью поверхность ФХМ заряжается электрически коронным разрядом [158]. Затем получается фотохромное изображение, слой нагревается. После остывания слоя реализуется рельефное необратимое изображение. Стадию зарядки поверхности ФХМ можно исключить, если для деформации разогретого полимерного фотохромного слоя использовать фотоиндуцированное изменение электропроводности фотохромных соединений [159].

Продолжаются поиски методов стабилизации фотоиндуцированной формы ФХМ путем введения фотохромных фрагментов в полимерную цепь [40—44] или изменения компонентного состава полимерных пленок [44, 160, 161]. Константа скорости реакции темнового обесцвечивания уменьшается при увеличении размера молекул фотохромных соединений [44, 160], зависит от природы полимерной матрицы и ориентации молекул в ней [44]. Время жизни

фотоиндуцированной формы возрастает при введении в композицию гидрооксипроизводных бензола и бензофенона [161], поверхностно-активных веществ [162], соединений, содержащих уреидную группировку [163]. Стабильность фотохромных изображений к свету и теплу повышается при введении в полимерную матрицу типа поливинилацетата полярных добавок [164]. На основе спиропиранов, солей металлов оксibenзойной или оксинаф-ФХМ, обеспечивающих получение изображения, устойчивого к свету и влаге [165]. Значительная стабильность фотоактивированного состояния достигается при использовании в составе полимерных ФХМ спиропиранов, испытывающих фотохромные превращения только в растворах [166]. Запись изображения на таких материалах осуществляется при увлажнении ФХМ растворителями высокой полярности. После испарения растворителя изображение сохраняется длительное время и может быть перезаписано после повторного увлажнения.

Практический интерес для создания ФХМ на непрозрачной, например бумажной, подложке, представляют результаты исследования фотохромных превращений фотохромных соединений из класса спиропиранов, адсорбированных на поверхности фотополупроводника [140]. В качестве полупроводниковых адсорбентов использовались анатаз, рутил, ZnO. Молекулы этих соединений адсорбируются на поверхности адсорбента таким образом, что одна плоскость молекулы параллельна поверхности, а другая — перпендикулярна к ней. Данные ИК-спектроскопии показали, что молекула спиропирана адсорбируется индолиновой частью. При облучении УФ-светом бензопирановая часть после разрыва C—O-связи и разворота становится копланарной с левой индолиновой частью и тоже связывается через бензольное кольцо с поверхностью фотополупроводника. Это затрудняет возвращение окрашенной молекулы в исходное бесцветное состояние, и, следовательно, стабилизирует полученное фотохромное изображение. Поскольку молекулы адсорбируются бензольными кольцами, то время жизни фотоиндуцированной формы возрастает с числом бензольных колец, в частности, в ряду соединений LI — LIII



Применение полупроводниковых адсорбентов позволяет увеличивать время жизни фотоактивированной формы спиропиранов при наложении электрического поля (рис. 5) [140]. Из рис. 5 видно, что стабильность окраски возрастает с увеличением приложенного напряжения. Это связано с тем, что при наложении электрического поля на одной стороне полупроводника возрастает плотность электронов, а на другой — плотность дырок. В результате увеличивается адсорбционная способность полупроводника.

Стабилизация фотохромного изображения, образуемого адсорбированными молекулами спиропирана, может быть достигнута также путем дополнительной химической обработки слоя [140]. Один из таких способов основан на восстанавливающих свойствах меропианиновой формы спиропирана. Если облученный образец погрузить в раствор нитрата серебра, то изображение превращается из окрашенного в серебряное. Другой более практиче-

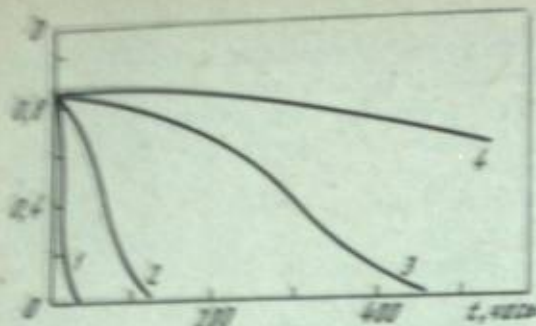
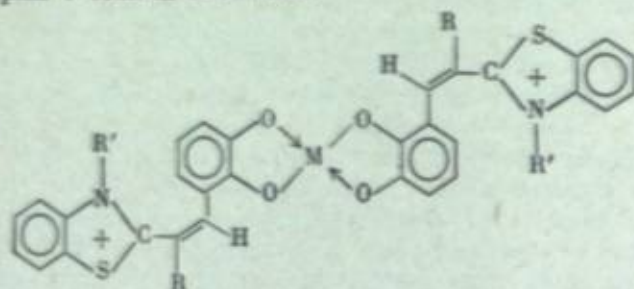


Рис. 5. Влияние электрического поля на время жизни фотохромного изображения, образованного молекулами спиропирана, адсорбированными на поверхности ZnO
1 — 200; 2 — 400; 3 — 600; 4 — 1000.

ски применяемый способ заключается в нанесении на поверхность адсорбента связующего слоя с ионами серебра, который при размытии обеспечивает диффузию ионов серебра к фотоактивированным молекулам.

Подобно процессам, происходящим в термографических слоях [167], для стабилизации фотоиндуцированного состояния адсорбированных спиропиранов можно использовать явление комплексообразования мероцианиновой формы с солями металлов:



Большинство органических ФХМ, представляющих собой твердые растворы или поликристаллические слои, обладают высокой разрешающей способностью (более 3000 мм^{-1}), а пленки α -салицилиденанилина — практически неограниченной циклическостью. Как видно из табл. 2, приемлемую циклическость имеют также ФХМ на основе дитизонатов ртути, феноксиафтаценхинонов и тиноиндигонидных красителей.

В связи с разработкой новых средств голографической регистрации и обработки оптической информации особое значение приобрело исследование голографических свойств органических ФХМ [10]. Для голографии наиболее пригодны регистрирующие среды, обеспечивающие запись голограмм с высокой дифракционной эффективностью (ДЭ), характеризующей яркость восстановленного с голограммы изображения. ДЭ определяется отношением интенсивности излучения восстановленного изображения к интенсивности света, падающего на голограмму. Величина η зависит от механизма записи голограмм в регистрирующей среде. Если под действием света среда изменяет только показатель преломления, то реализуется запись амплитудных голограмм, для которых теоретическая величина ДЭ достигает 3,7%. При фотоиндуцированном изменении показателя преломления может обеспечиваться запись фазовых голограмм с $\eta = 100\%$. Одновременное изменение показателей преломления и преломления приводит к записи амплитудно-фазовых голограмм, характеризующихся промежуточным значением ДЭ.

В органических ФХМ, обладающих селективными полосами поглощения фотоиндуцированной формы, при фотоокрашивании или фотообесцвечивании наблюдается аномальное изменение показателя преломления, поэтому в них могут записываться амплитудно-фазовые голограммы. ДЭ таких голограмм оцениваются по формуле [125]

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 = \exp \left\{ -\frac{2,3D}{\cos \theta} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta} \right) + \text{sh}^2 \left(\frac{2,3D_1}{4 \cos \theta} \right) \right] \right\},$$

где η_1 и η_2 — фазовая и амплитудная составляющие ДЭ голограммы; D —

среднее значение оптической плотности; D_1 и n_1 — амплитуда модуляции оптической плотности и показателя преломления, соответственно; d — толщина слоя; λ — длина волны излучения; θ — угол падения считывающего излучения относительно нормали к плоскости голограммы.

Величины D_1 и n_1 связаны дисперсионным соотношением Крамерса — Кронига [168]

$$n_1(\lambda_0) = 1 - \frac{1,151\lambda_0^2}{\pi^2 d} \int_0^\infty \frac{D_1(\lambda)}{\lambda^2 - \lambda_0^2} d\lambda.$$

Из этого соотношения следует, что наибольшее изменение показателя преломления достигается при длинах волн, соответствующих полуширине полосы поглощения.

Максимальное значение ДЭ, полученное для голограмм, зарегистрированных на ФХМ со спиропиранами при записи и восстановлении излучением гелий-неонового лазера, может превышать 10% [7]. В случае полимерных образцов с феноксиафтаценхиноном [122] и поликристаллических слоев α -салицилиденанилина [169] голограммы, записанные излучением гелий-кадмиевого и азотного лазеров соответственно, восстанавливались в свете гелий-неонового лазера, не поглощаемом фотоиндуцированной формой ФХМ. При этом ДЭ голограмм, обусловленная чисто фазовыми эффектами, составляла 0,1 и 0,8% соответственно. Как видно из табл. 2, наиболее высокие значения ДЭ получены для систем на основе α -дикетонов. К сожалению, светочувствительность этих систем оказалась весьма низкой.

Максимально высокие значения светочувствительности и ДЭ голограмм достигнуты в случае ФХМ на основе спиропиранов и фотополимеризующихся композиций [170]. С помощью фотохромного спиропирана на первом этапе фотопротекста образуется фотоиндуцированная окрашенная форма, которая на втором этапе при облучении ФХМ излучением гелий-неонового лазера служит сенситизатором фотополимеризации акриламидной системы. После прекращения облучения окрашенная форма спонтанно обесцвечивается. В результате записываются голограммы с $\eta = 80\%$, что соответствует изменению показателя преломления среды $\Delta n = 1 \cdot 10^{-2}$. Для записи таких голограмм излучением гелий-неонового лазера затрачивается всего лишь $0,1 \text{ Дж/см}^2$.

Фотохромные спиропираны и их соли используются также для катионной фотополимеризации композиций на основе эпоксидной смолы [171] и ненасыщенных этиленовых соединений [172].

Анализ свойств разработанных органических ФХМ показывает, что созданный ассортимент материалов обеспечивает возможность их применения не только в традиционных областях фотографии, но и для создания новых средств регистрации и оптической обработки информации. Особый интерес представляет их применение в лазерных системах, работающих в реальном масштабе времени, т. е. в таких устройствах, для которых особое значение имеет быстроедействие и необходимость перезаписи информации. К их числу относятся системы отображения динамической информации, скоростной обработки оптических и электрических сигналов, элементы полупостоянной и оперативной памяти ЭВМ. Высокое разрешение обеспечивает их применение в системах микрофильмирования и микрозаписи. Дальнейшее развитие получил метод фотомаскирования, в котором с помощью ФХМ создаются корректирующие спектральные и контурные маски непосредственно при экспонировании. ФХМ используются в оптоэлектронике, дозиметрии, актиометрии, при разработке оптических затворов, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от уровня освещенности, а также в других областях необычной фотографии и обработки оптической, в том числе голографической информации.

Успехи, достигнутые в разработке и использовании органических ФХМ, стимулируют их усовершенствование и расширение областей применения в науке и технике, в том числе фотографической и голографической.

1. В. А. Барачевский, Г. И. Ланков, В. А. Барачевский. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
2. В. А. Барачевский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 423 (1974).
3. Photochromism, v. III. Ed. G. N. Brown. New York, Wiley-Interscience, 1971, 853 p.
4. В. А. Барачевский, М. А. Гальберштам, Ю. Е. Герасименко, Ю. Н. Герасименко. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 85 (1974).
5. J. Hyperlein, B. Hofmann, K. Storz. J. Signal AM, 4, 155 (1976).
6. E. Fischer. Chem. univers Zeit, 9, 85 (1975).
7. В. А. Барачевский, В. М. Косенков, Ю. Н. Герасименко. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 161 (1974).
8. G. H. Dorlan, A. F. Weibe. Photochromism: Optical and Photographic Application. London, Focal Press, 1970, 121 p.
9. G. Japton. Opt. acta, 16, 1 (1969).
10. В. А. Барачевский. Успехи науч. фотогр., 18, 34 (1977).
11. М. А. Гальберштам, Н. М. Пржилаговская, Н. В. Лазаренко, В. С. Конюхова, Н. Н. Суворов. Химия гетероцикла. соед., № 4, 407 (1976).
12. М. А. Гальберштам, Н. Н. Артамонова, Н. Н. Сакойдзе. Химия гетероцикла. соед., № 2, 197 (1975).
13. Е. В. Брауде, М. А. Гальберштам. Химия гетероцикла. соед., № 2, 200 (1976).
14. I. Granda, R. M. Leblanc. Canad. J. Chem., 54, 576 (1976).
15. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кислица. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 452.
16. K. Nambu, S. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1323 (1975).
17. А. Ю. Крюков, А. В. Ванинко, Б. Т. Ложкин, Е. Н. Меркулов, В. Д. Ермакова, С. Н. Вешенко, Б. А. Шаплов, М. И. Черкашин. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 371 (1976).
18. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кислица. Высокомолекуляр. соед., 18A, 831 (1976).
19. К. Г. Джанаридзе, Д. П. Майсурадзе, Г. Г. Гачечиладзе, Ш. А. Ахобадзе. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по фотохимии (Сухуми, 1974). Изд-во МГУ, 1974, с. 164.
20. М. А. Гальберштам, Н. Б. Лазаренко, Н. М. Пржилаговская, Ж. Ф. Сергеева, Н. Н. Суворов. Химия гетероцикла. соед., № 6, 815 (1976).
21. D. J. Zwanenburg, Th. A. M. Mals. Rec. J. Royal Netherland. Chem. Soc., 94, 8, 215 (1975); H. M. van der Bogaert, D. J. Zwanenburg, Th. A. M. Mals. Ibid., p. 218.
22. Э. Р. Захс, В. П. Мартынова, Л. С. Эфрос. Химия гетероцикла. соед., № 6, 756 (1976).
23. Е. В. Башутская, Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос. Химия гетероцикла. соед., № 7, 1004 (1974).
24. Е. В. Башутская, Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос. Химия гетероцикла. соед., № 12, 1697 (1975).
25. Э. Р. Захс, Е. В. Башутская, Л. С. Эфрос. Химия гетероцикла. соед., № 6, 815 (1976).
26. Э. Р. Захс, Р. Н. Плещинский, Л. С. Эфрос. Химия гетероцикла. соед., № 1, 321 (1976).
27. Н. Д. Давыдов, Н. Л. Бесид, Р. М. Либман, Т. Д. Паканов, Ю. Е. Герасименко. ЖОрХ, 11, 139 (1975).
28. P. Appriou, R. Guglielmetti. Bull. Soc. chim. France, N 3-4, 510 (1974); P. Appriou, R. Guglielmetti, F. Garnier. Compt. rend. Acad. sci. Paris, 276, 973 (1974); P. Appriou, J. Guillen, F. Garnier, R. Guglielmetti. Helv. chim. acta, 58, 2553 (1975).
29. P. Appriou, F. Garnier, R. Guglielmetti. Helv. chim. acta, 58, 2563 (1975).
30. J. Kister, A. Blanc, E. Damin, J. Metzger. Bull. Soc. chim. France, N 3-4, 2297 (1975); A. Samat, J. Elie, F. Garnier, J. Metzger, R. Guglielmetti. Bull. Soc. chim. France, N 11-12, 2627 (1975); M. Maguer, J. Poirier, R. Guglielmetti. Compt. rend. Acad. sci. Paris, 281C, 567 (1975).
31. M. Maguer, J. Poirier, R. Guglielmetti. Compt. rend. Acad. sci. Paris, 281C, 599 (1975).
32. J. W. Clark-Lewis, E. J. McElroy. Austral. J. Chem., 28, 1145 (1975).
33. J.-C. Le Duc, F. Garnier, R. Guglielmetti. Compt. rend. Acad. sci. Paris, 282C, 691 (1976).
34. Я. Н. Малкин, В. А. Крюков, Г. И. Дядюша, А. Н. Ботулаевская, Ф. А. Михайленко. Изв. АН СССР, серия хим., 1976, 555.
35. В. А. Мурин, В. Ф. Манджиян, В. А. Барачевский. Оптика и спектроскопия, 37, 378, 1174 (1974).
36. В. А. Мурин, В. Ф. Манджиян, В. А. Барачевский. Оптика и спектроскопия, 42, 79 (1977).
37. В. А. Мурин, В. Ф. Манджиян, В. А. Барачевский. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по фотохимии (Ростов-н/Д, 1977). Изд-во МГУ, 1977, с. 141.
38. Я. Н. Малкин, В. А. Крюков, В. П. Мартынов, Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 2159.
39. Е. Н. Меркулов, А. В. Ванинко, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кислица. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 2489.
40. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кислица. Там же, с. 2492.
41. G. Smets, J. Thoen, A. Aerts. J. Polymer. Sci., Polymer. Symp., N 51, 119 (1975).
42. G. Smets. Pure and Appl. Chem., 42, 509 (1975).
43. G. Smets. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 2223 (1975).
44. G. Smets. Polymer Preprints, 16, N 2, 174 (1975).
45. А. С. Холманский, А. В. Зубков, Н. Я. Каспарова, М. В. Лосева, Д. А. Дранкина. Химия высоких энергий, 9, 473 (1975).
46. P. Appriou, J. Brellvet, C. Trebaul, R. Guglielmetti. Photochem. and Photobiol., 6, 47 (1976).
47. Н. Л. Белайц, Т. Д. Платонова. Оптика и спектроскопия, 35, 218 (1973).
48. J. Metzger. In: Non-Silver Photographic Processes. — Proceedings of the symposium, Oxford, 1973. Ed. R. J. Cox. London, 1975, p. 155.
49. M. Kryszewski, B. Nadolski. J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed., 13, 345 (1975).
50. Е. Н. Меркулов, А. В. Ванинко, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кислица. Изв. АН СССР, серия хим., 1976, 706.
51. E. Klemm, D. Klemm. Wiss. Z. F.-Schiller-Universität Jena, Math.-naturwiss. R., 22, 887 (1973).
52. D. Klemm, E. Klemm. Z. Chem., 15, 47 (1975).
53. D. Klemm, E. Klemm. Ibid., p. 61.
54. D. Klemm, E. Klemm, S. Winkelmann, H.-H. Hörhold. J. Prakt. Chem., 317, 761 (1975).
55. А. В. Ельцов, Э. Р. Захс, Т. И. Фролова. ЖОрХ, 12 (1976).
56. В. М. Рабой, В. П. Базов. Теор. и эксперим. химия, 12, 178 (1976).
57. А. М. Сергеев, Т. И. Фролова, В. П. Базов, Э. Р. Захс, А. В. Ельцов. ЖОрХ, 12, 2436 (1976).
58. А. А. Паршуткин, В. П. Базов, В. А. Кронгауз. Химия высоких энергий, 4, 131 (1970).
59. В. М. Рабой, В. П. Базов. Теор. и эксперим. химия, 11, 585 (1975).
60. D. S. Lo. Appl. Opt., 13, 861 (1974).
61. О. И. Бетин, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Н. И. Чернова. ДАН СССР, 227, 126 (1976).
62. Р. Н. Нурмухаметов, О. И. Бетин, Д. Н. Шигорин. ДАН СССР, 230, 146 (1976).
63. А. П. Симонова, Р. Н. Нурмухаметов, А. Л. Прохода. Там же, с. 900.
64. M. Ottolenghi, D. S. McClure. J. Chem. Phys., 46, 4613 (1967).
65. А. П. Симонова, А. Л. Прохода, В. П. Базов, В. А. Кронгауз. Химия высоких энергий, 10, 191 (1976).
66. Ю. П. Андрейчиков, М. И. Княжанский, Я. Я. Тыманский, Г. Ю. Трухан, Г. Н. Дорофеев. Химия гетероцикла. соед., № 6, 801 (1974).
67. М. И. Княжанский, Я. Р. Тыманский, Ю. П. Андрейчиков, Т. Е. Трухан, Г. Н. Дорофеев. ЖОрХ, 12, 203 (1976).
68. М. И. Княжанский, Ю. П. Андрейчиков, Г. Е. Трухан, Г. Н. Дорофеев. Ж. прикл. спектроскопии, 25, 297 (1976).
69. M. F. Zady, F. N. Bruscato, J. L. Wong. J. Chem. Soc., Perkin Trans., pt I, N 20, 2036 (1975); J. L. Wong, M. F. Zady. J. Org. Chem., 40, 2512 (1975).
70. М. Б. Стрюков, М. И. Княжанский, О. А. Шупакина, Т. М. Стульнева, В. А. Брень, В. И. Минкин, В. С. Орезовский. ЖОрХ, 49, 2924 (1975).
71. T. Mill, A. Van Roggen, C. F. Wahling. J. Chem. Phys., 35, 1139 (1961).
72. A. Mitsui, N. Ehara. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 327 (1973).
73. M. Sorm, S. Nešporek. Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 1534 (1975).
74. M. Sorm, S. Nešporek. Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 3459 (1975).
75. S. Nešporek, M. Sorm. Czech. J. Phys., 25B, 1051 (1975).
76. R. Korenstein, K. A. Muskat, S. Sharafy-Ozeri. J. Amer. Chem. Soc., 95, 6177 (1973).
77. T. Bercovici, R. Korenstein, G. Fischer, E. Fischer. J. Phys. Chem., 80, 108 (1976).
78. R. Korenstein, K. A. Muskat, E. Fischer. Photochem. and Photobiol. 5, 447 (1976).
79. T. Bercovici, E. Fischer. Helv. chim. acta, 56, 1114 (1973).
80. H. H. Richtol, R. L. Strong, L. J. Dombrowski. Isr. J. Chem., 12, 791 (1974).
81. R. Korenstein, K. A. Muskat, M. A. Slifkin, E. Fischer. J. Chem. Soc., Perkin Trans., pt II, N 4, 438 (1976).
82. R. Korenstein, K. A. Muskat, E. Fischer. Helv. chim. acta, 59, 1826 (1976).
83. R. Korenstein, K. A. Muskat, E. Fischer. J. Photochem., 5, 345 (1976).
84. R. Korenstein, K. A. Muskat, E. Fischer. Chem. Phys. Lett., 36, 509 (1975).
85. G. M. Wyman, B. M. Zarnegar. J. Phys. Chem., 77, 831 (1973).
86. A. D. Kirach, G. M. Wyman. J. Phys. Chem., 79, 543 (1975).
87. D. Schulte-Frohlinde, H. Herrmann, G. M. Wyman. Z. phys. Chem. Neue Folge, 101, 115 (1976).
88. Г. Хауке, М. Эрлер, Р. Петцольд, А. Б. Демьяшечин, М. Г. Кузьмин. Вестник МГУ. Химия, № 2, 190 (1976).
89. З. В. Жидкова. Ж. прикл. спектроскопии, 22, 861 (1975).
90. З. В. Жидкова. Ж. прикл. спектроскопии, 25, 315 (1976).
91. Г. М. Оксенгендлер, Э. П. Гендриков. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 233 (1960).
92. М. А. Мостославский, В. В. Ядрихинский, О. Н. Ядрихинская. ЖОрХ, 44, 2979 (1970).
93. М. А. Мостославский, Г. А. Юзай, В. В. Ядрихинский. ЖОрХ, 12, 1837 (1976).
94. Г. А. Юзай, М. А. Мостославский

ПОЗИТИВНЫЕ И НЕГАТИВНЫЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

В основе формирования изображения в пленках фоторезистов лежит фотохимический процесс фотодимеризации, фотоструктурирования и фотолитографии. В результате воздействия активничного излучения облученные участки пленки начинают растворяться в некоторых растворителях — так happens при использовании фоторезистов — или, наоборот, скорость растворения облученных участков становится гораздо большей, чем необлученных. В первом случае фоторезисты называются негативными, во втором — позитивными. В зависимости от типа фоторезиста процесс фотоструктурирования можно разделить на два класса — фоторезисты на основе поливинилпирролидонов (ПВП) и фоторезисты на основе циклоакрилатов.

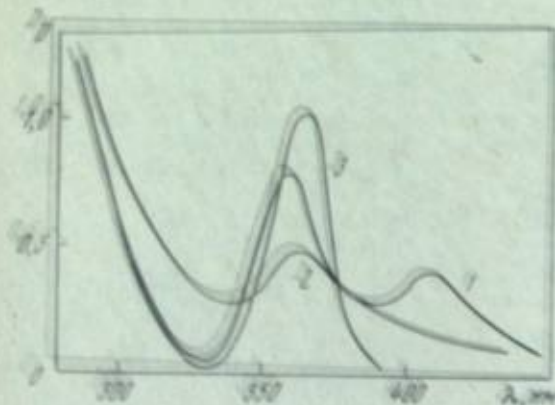


Рис. 1. Спектры поглощения фоторезистов
1 — КРР; 2 — КРР-2; 3 — КРР-4

В фоторезистах КРР, КРР-2, КРР-4 [8], ФН-5ТК, ФН-4ТВ в качестве пленкообразующей компоненты используется поливинилпирролизон — продукт этерификации поливинилового спирта коричной кислотой [8]. В процессе облучения пленки фоторезиста происходит реакция фотодимеризации, приводящая к повышению молекулярного веса и потере растворимости облученных участков в смеси растворителей хлорбензол — циклогексанон, взятых в определенном соотношении. Для повышения чувствительности к излучению с длиной волны 365 и 405 нм применяются оптические sensibilizatory — кетон Михлера [9] и тиазолы [10].

В фоторезистах КМЕР, КТФР, Isopofu, ФН-11К и других в качестве пленкообразующего компонента используются различные модификации циклоакрилатов. Нерастворяющиеся участки пленки образуются в результате реакции фотоструктурирования. В качестве фотоструктурирующих агентов используются бис-азиды [3, 8].

Формирование изображения в пленках позитивных фоторезистов AZ-111, AZ-1350, AZ-1350H, ФП-383, ФП-РН-7 и других основано на реакции фотолитографии светочувствительного компонента фоторезиста — нафтохинондиазид [11]. Образующаяся в процессе реакции инденкарбоновая кислота приводит к резкому увеличению скорости растворения облученных участков пленки в щелочных растворителях.

На рис. 1 приведены спектры поглощения фоторезистов различных классов. Максимумы поглощения на длине волны 365 нм определяются наличием кетона Михлера — sensibilizatora КРР (кривая 2) и бис-азид — фотоструктурирующего агента КМЕР (кривая 3). Из рис. 1 видно, что фоторезисты чувствительны к ультрафиолетовому излучению и коротковолновому видимому свету. Поэтому для экспонирования фоторезистов используют ртутные лампы высокого и сверхвысокого давления, ксеноновые лампы, дуговые фары. Наряду с этим для голографической записи информации и изготовления дифракционных решеток используют гелий-кадмиевый ($\lambda = 334,0$ и $434,0$ нм) и аргонные (453,9 и 448,0 нм) лазеры.

Фотографические характеристики фоторезистов. Выбор оптимальных условий экспонирования и, следовательно, получение защитного рельефа

необходимой геометрии определяются знанием фотографических характеристик фоторезистов.

Свойства фоторезистов, как и свойства стандартных галогеносеребряных фотографических материалов [12], описываются интегральной и спектральной чувствительностью и разрешающей способностью.

При использовании фоторезистов в качестве сред для голографической записи информации, для описания свойств фоторезистов используют дополнительно частотно-контрастную характеристику (ЧКХ) материала, коэффициент контраста [13, 14].

Для определения светочувствительности фоторезистов разработан ряд методик, позволяющих установить связь изменения толщины пленки после

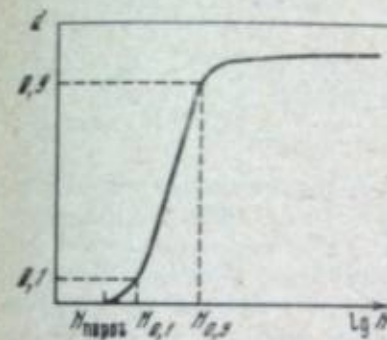


Рис. 2. Характеристическая кривая негативного фоторезиста

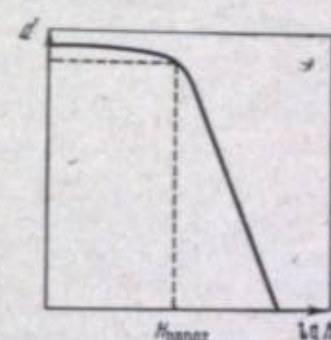


Рис. 3. Характеристическая кривая позитивного фоторезиста

проявления с энергией, затраченной на экспонирование фоторезиста [15-17]. Суть их заключается в облучении различных участков пленки определенными дозами энергии с помощью секторного диска и построении характеристической кривой фоторезиста (рис. 2, 3).

За критерий светочувствительности принимают величину, обратно пропорциональную логарифму экспозиции, необходимой для того, чтобы после проявления толщина d оставшейся (в случае негативного фоторезиста) или удаленной (в случае позитивного фоторезиста) пленки составляла 0,9 (0,1) исходной толщины [2].

$$S_{0,9(0,1)} = \frac{1}{\lg H_{0,9(0,1)}}$$

Для определения спектральной чувствительности параметры характеристической кривой определяют для ряда спектральных линий, выбранных в диапазоне спектра поглощения фоторезиста [16].

В работе [18] предложен метод оценки чувствительности фоторезиста по полноте сшивания или удаления пленки фоторезиста на участках с различной экспозицией. Сообщается о методах оценки светочувствительности пленок позитивных фоторезистов по изменению окраски фоторезиста после экспонирования, вызванному введением в пленку индикаторного красителя [19], и зависимости скорости проявления пленки от энергии облучения [20].

Следует отметить, что величины светочувствительности, получаемые по перечисленным выше методикам, не являются объективными характеристиками фоторезиста. Толщина нерастворенной или вымытой пленки определяется не только энергией облучения, но и энергетическим спектром источника активничного излучения (при определении интегральной светочувствительности), интенсивностью активничного излучения, спектром поглощения пленки фоторезиста, свойствами подложки и проявителя, используемого для обработки пленки после экспонирования.

Отмеченные выше методики могут, по-видимому, с достаточной степенью надежности использоваться лишь для сравнительной оценки светочувстви-

тельности фоторезистов одного класса (при стандартизации условий обработки).

Поэтому в фотолитографии для определения необходимого времени экспонирования используется метод последовательного копирования контактной штриховой миры при различных временах экспонирования. За оптимальное время экспонирования принимают время, при котором получается минимальный уход размеров воспроизводимых элементов.

Характеристики фоторезистов

Фоторезист	Чувствительность, мДж/см ²	Разрешающая способность, мкм ⁻¹	Литература	Фоторезист	Чувствительность, мДж/см ²	Разрешающая способность, мкм ⁻¹	Литература
AZ-1350	20 (441,6 нм)	>1000	[21]	KPR-2	50 (365,0 нм)	200	[3,18]
ФП-383	50 (441,6 нм)	>1000	[7]	KTFR	6,4 (365,0 нм)	250	[3,18]

Наиболее распространенным методом оценки разрешающей способности фоторезистов (таблица) является метод контактного или проекционного копирования штриховой миры на пленке фоторезиста. Метод имеет ряд существенных недостатков, поскольку получаемые результаты зависят от полноты контакта шаблона и пленки, плоскостности шаблона и подложки, дифракционных ограничений [22]. Поэтому в последнее время для характеристики фоторезистов используют практическую разрешающую способность [23] — минимальный размер воспроизводимого элемента, получаемый при определенных условиях экспонирования и проявления.

Представляет интерес оценка разрешающей способности фоторезиста по ЧКХ. В работе [13] предложен метод определения ЧКХ фоторезиста AZ-111, в соответствии с которым ЧКХ строится в таких координатах: пространственная частота — относительная (%) глубина проявленной пленки.

При использовании фоторезиста в фотолитографическом процессе его разрешающая способность определяется предельной пространственной частотой, при которой пленка проявляется полностью (100%). Для фоторезиста AZ-111 она составляет 1000 мкм⁻¹ [13].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОРЕЗИСТОВ

Фотолитографические процессы. Основное назначение фоторезистов — использование в качестве технологического материала в фотолитографических процессах изготовления различных изделий современной электроники и микроэлектроники. Главное преимущество использования фотолитографического процесса при изготовлении интегральных схем и полупроводниковых приборов заключается в том, что он позволяет одновременно изготавливать на поверхности одной подложки до 1000 структур. Это существенно повышает производительность процесса, выход годных изделий и воспроизводимость параметров приборов [22].

Фоторезисты на основе ПВЦ применяются в основном для изготовления печатных плат. В зависимости от способа нанесения фоторезиста на подложку (центрифугирование, окунание, вытягивание, распыление, валковое нанесение) используются различные модификации фоторезиста: KPR, KPR-2, KPR-4 (фирма «Eastman Kodak Co.»), ФН-4ТВ, ФН-5ТК (отечественные). Помимо этого они находят применение при изготовлении полупроводниковых приборов массового выпуска. Фоторезисты этого класса ограничено стойки к щелочным травителям.

Фоторезисты на основе циклоаучуков используются в фотолитографических процессах изготовления пассивных интегральных схем на различных (Au, Al, Ni, Cr) металлических пленках, а также для химического фрезерования металлов и сплавов (сталь, ковар). Эти фоторезисты являются стойкими

как к щелочным, так и к кислотным средам с pH от 1 до 14. Недостатком фоторезистов этого класса является пониженная адгезия к основным материалам, применяемым для изготовления активных полупроводниковых приборов и схем, Si и Ge.

Кроме того, у них отмечается значительный кислородный эффект, заключающийся в уменьшении толщины пленки после проявления, если пленка фоторезиста в процессе экспонирования не была защищена от воздействия кислорода [24].

Общим недостатком негативных фоторезистов является необходимость применения для их проявления растворителей типа хлорбензол, циклогексанон, уайт-спирит. Это вызывает дополнительные трудности в обеспечении безопасности технологии применения.

Позитивные фоторезисты на основе нафтохинондиазидов предназначены для использования в самых различных технологических процессах: для изготовления печатных плат (AZ-119), полупроводниковых приборов и схем (AZ-1350, AZ-111, AZ-340, AZ-1350H, ФП-383, ФП-РН-7), фотошаблонов (AZ-1350, ФП-РН-7, ФП-383, ФП-617). Универсальность их применения основана на том, что позитивные фоторезисты обладают достаточной адгезией к большинству материалов, требуемой стойкостью к кислотным травителям, высокой разрешающей способностью (см. таблицу). Кроме того, для проявления фоторезистов используются водные щелочные растворы с pH 12—13. Область применения позитивных фоторезистов несколько ограничена их нестойкостью к щелочным средам.

По данным работы [22], стандартный фотолитографический процесс с применением операций контактного и проекционного экспонирования может найти применение для получения интегральных схем с размерами элементов до 1 мкм. Дальнейшее повышение разрешающей способности процесса практически невозможно из-за резко возрастающих требований к плоскостности подложки, фотошаблона и качеству объектива. Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные исследования в области создания процессов, в которых для экспонирования резистов могли бы применяться более коротковолновые излучения: электронно-лучевое экспонирование (электронами с энергией 10—30 кэВ, $\lambda = 0,1$ Å) [25] и экспонирование рентгеновским излучением (длина волны 4—8 Å) [26].

Интересный результат получен в работе [27]. Для экспонирования полиметилметакрилатной пленки толщиной 1,78 мкм было применено экспонирование УФ-излучением с длиной волны 2000—2600 Å через кварцевый фотошаблон. Размер проявленного элемента составил 0,25 мкм при времени экспонирования ~5 мин.

Голографическая запись информации. Среда для голографической записи информации должна характеризоваться высокой дифракционной эффективностью, низкими шумами, высокой чувствительностью, а также большой емкостью и удобством хранения [29].

Преимущества фоторезистов перед традиционно применяемыми материалами на желатиновой основе, заключающиеся в высокой разрешающей способности и отсутствии искажения линейных размеров в процессе экспонирования и проявления [28], вызывают значительный интерес исследователей, работающих над проблемами голографической записи информации [13, 21, 28].

Опубликованные к настоящему времени работы по применению фоторезистов в качестве сред для голографической записи информации выполнены с использованием коммерческих фоторезистов, в основном типа AZ [29], KOR [30], ФП-383 [31], предназначенных для проведения стандартных фотолитографических процессов.

Основное требование к фоторезисту в фотолитографическом процессе — воспроизведение элемента с минимальным искажением размеров. Участок пленки, подвергшийся облучению при дозах выше пороговой, должен быть полностью проявлен (позитивный фоторезист), либо сохранен (негативный

При использовании фоторезиста в качестве среды для голографической записи информации основным требованием к фоторезисту является

В работах [14, 30] исследовалось влияние условий протекания негативных фотопроцессов на вид минерализирующей толщины пленки от экспонирования.

$$P(Z_{\tau}) = R_{Z_0} \left(1 - \exp \left[-\beta \left(\frac{Z_{\tau}}{Z_0} - 1 \right) \right] \right).$$

Установлено, что оптимальная толщина пленки из чувствительного к переработке при соответствующем выборе параметров.

В настоящее время ведутся работы по созданию (табл. 1, 2) таких приборов, позволяющих ускорить экспонирование и проявление пластинок с АРД изображения с соотношением $0 < E < 1,5 \cdot 10^4$ л. и получить тонкое изображение [16]; (E — количество энергии на единицу площади и линейной переклади). Из результатов работ, приведенных выше, следует, что для практического применения фоторезистов в качестве сред для голографических записей и процессов их проявления. Такие работы в настоящее время проводятся как в рублеме [24], так и в СССР [33].

В настоящее время получены практические результаты при использовании для получения пористых структур [5, 6, 34, 35]. Эти материалы в ряде случаев применяются при изготовлении различных устройств. Так, уже давно применяются в основном полимерные пенопласты. Для их получения используют в качестве исходного сырья полимеры, содержащие функциональные группы, способные к образованию пористой структуры. В настоящее время для получения пористых структур используют полимеры, содержащие функциональные группы, способные к образованию пористой структуры. В настоящее время для получения пористых структур используют полимеры, содержащие функциональные группы, способные к образованию пористой структуры.

Метод одновременного проявления и экспонирования рекомендуется использовать для получения фотолитографического изображения на поверхности полупроводниковой пластины (при проекционном экспонировании).

Высокая разрешающая способность фоторезистов, отсутствие искажений линейных размеров в процессе экспонирования и проявления позволяют рассматривать их как перспективные материалы для голографической записи информации и получения тонких периодических структур (с периодом до 0,2 мкм). Успех применения фоторезистов для этих целей связан с постановкой специальных исследований в области разработки фоторезистов целевого назначения и технологии их применения.

1. Ю. С. Бокор и др. Фоторезисты. Обзоры по электронной технике. Материалы, вып. 56 (125). М., изд. ЦНИИ «Электроника», 1969.
2. Ф. П. Пресс. Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1968.
3. K. G. Clark. Electron. Components, 14, N 16, 711 (1973).
4. K. G. Clark. Electron. Components, 14, N 17, 754 (1973).
5. Л. Н. Дерюгин, С. А. Гуров и др. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть 2 (Киев, 1975). Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, с. 83.
6. S. Austin, F. T. Stone. Appl. Opt., 15, N 9, 1071 (1976).
7. В. М. Козенков и др. Материалы VII Всесоюзной школы по голографии (Ленинград, 1975). Изд. Ленинградского ин-та ядерной физики, 1975, с. 455.
8. K. G. Clark. Solid State Technol., 14, N 6, 52 (1971).
9. E. M. Robertson. J. Appl. Polym. Sci., 2, 308 (1959).
10. К. С. Ляликов, Г. Л. Газза. Успехи научн. fotogr., 16, 34 (1972).
11. K. G. Clark. Solid State Technol., 14, N 9, 48 (1971).
12. Б. А. Шаплов. Теория фотографического процесса. М., «Книга», 1971, с. 85.
13. R. I. Brandes, R. K. Curran. Appl. Opt., 10, 2101 (1971).
14. L. H. Torres. Opt. acta, 22, 963 (1975).
15. К. С. Ляликов, Ю. Э. Кириш и др. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 10, 200 (1965).
16. К. С. Ляликов, Г. Л. Газза. Труды ЛИКИ, 12, 147 (1967).
17. А. Г. Вагилев. Вопросы радиоэлектроники. серия общетехническая, 22, 91 (1972).
18. M. S. Htoo. Photogr. Sci. and Engng. 12, 160 (1968).
19. А. В. Лубашевская, Л. А. Бобров. Электронная техника. Научн.-техн. сборник. Микроэлектроника, № 3, 64 (1968).
20. А. Г. Горон, Ю. С. Бокор. Электронная техника. Научно-техн. сборник. Микроэлектроника, № 5, 36 (1971).
21. Г. Шуман. Основные возможности и ограничения методов фотолитографии и электролитографии. Обзоры по электронной технике. Полупроводниковые приборы, вып. 8 (307). М., изд. ЦНИИ «Электроника», 1975.
22. K. R. Dunham. Solid State Technol., 14, N 6, 41 (1971).
23. K. G. Clark. Solid State Technol., 18, N 8, 47 (1975).
24. E. I. Gordon, D. R. Herriot. IEEE Trans. Electron Devices, 22, N 7, 371 (1975).
25. B. J. Lin. J. Vac. Sci. and Technol., 12, N 6, 1317 (1975).
26. H. I. Smith, S. E. Bernacki. Ibid., p. 1321.

17. B. G. Zaslavskii, Appl. Opt., 12, 282 (1973).
18. M. J. Sandy, J. G. Gaultier, Appl. Opt., 9, 2719 (1970).
19. F. Latta, A. Tsuruta, Appl. Opt., 12, 1227 (1973).
20. J. P. Lee, G. L. Tullner, Appl. Opt., 11, 2347 (1972).
21. B. E. Grinnell, C. M. Perry, M. Dr. Thesis, University of Illinois, Urbana, Ill. (1973); J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 1091 (1973).
22. J. A. Bartleson, Appl. Opt., 11, 1075 (1972).
23. M. E. Kabanov, C. M. Perry, M. Dr. Thesis, University of Illinois, Urbana, Ill. (1973); J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 1091 (1973).
24. W. T. Lang, S. Wang, Appl. Phys. Lett., 25, 1586 (1974).
25. W. T. Lang, S. Wang, J. Vac. Sci. Technol., 12, 1336 (1975).
26. J. P. Lee, Appl. Opt., 11, 1429 (1972).

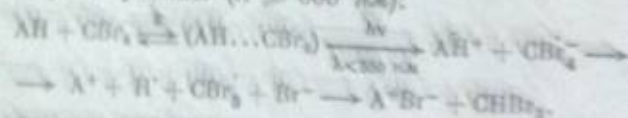
В. М. Давыдов, Н. П. Минин, В. А. Лазаревский

СВЕТООТВЕТСТВЕННЫЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

Органические свободнорадикальные системы — чувствительные, способные к фиксации и термическому разложению фиксированного изображения, обладающие светочувствительностью, сравнимой с чувствительностью фотоэмульсионных фотографических галогеносеребряных материалов и высокой разрабатываемостью, представляют несомненный интерес для создания регистрационных, хранения и обработки оптической информации [1].

Основными компонентами данных материалов являются фотообразующие вещества, галогеносодержащие соединения (источники свободных радикалов) и связующий полимер. Для повышения сохранности и обеспечения светочувствительности материала при термической фиксации изображения (для предотвращения появления мутлы) в композицию вводят ингибиторы свободных радикалов (например, трифенилметил) и антиоксиданты (соединения в классе фенолов). С целью сенсibilизации слоев и дальнейшего увеличения количества красителя [2], растворителями обычно служат бензол или толуол. Толщина сухой пленки, как правило, составляет 3—15 мкм [1].

Светочувствительность свободнорадикальных материалов обусловлена фотохимическими окислительно-восстановительными реакциями компонентов. Центрами светочувствительности, как предполагается [1], являются комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся между молекулами фотообразующего вещества, например лейкооснования красителя (АН), и галогеносодержащими соединениями (например, CBr_4 , CH_3I) в растворах с большими концентрациями исходных компонентов. Фотолиз светочувствительного комплекса под действием излучения с длиной волны, лежащей в области его поглощения (обычно $\lambda < 350$ нм), приводит к образованию небольшого количества молекул красителя, формирующих скрытое (латентное) изображение и обеспечивающих локальную оптическую сенсibilизацию слоев к длинноволновому излучению ($\lambda > 600$ нм):



Сырое изображение усиливается при равномерном облучении пленки светом, спектральный состав которого совпадает с полосой поглощения образованного красителя. Коэффициент усиления достигает величины 10^2 — 10^3 [4]. Видимое изображение можно сформировать и без использования процесса оптического проявления, т. е. непосредственно под действием акти-

вирующего излучения (режим так называемой прямой печати), однако светочувствительность материалов при этом значительно ниже [3—9].

Механизм формирования и оптического усиления скрытого изображения изучен недостаточно. Предпринимались попытки объяснить происходящие процессы с помощью схемы, представленной на рис. 1 [1, 10]. Предполагалось, что в процессе первоначального экспонирования пленки излучением, несущим информацию об объекте, при поглощении КПЗ коротковолнового кванта света $h\nu_n$ происходит его возбуждение в синглетное состояние S_n' . Затем в результате безызлучательной конверсии энергии возбуждения КПЗ переходит в долгоживущее триплетное состояние T_n' , из которого развиваются

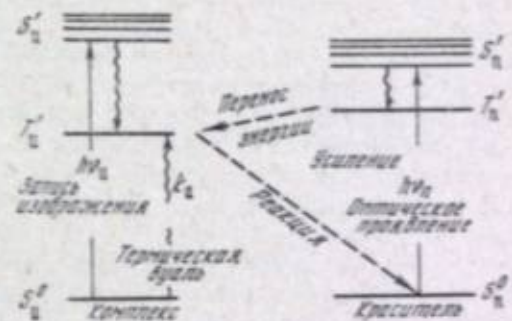


Рис. 1. Схема формирования и оптического проявления латентного изображения

последующие темновые реакции с образованием конечного продукта — красителя.

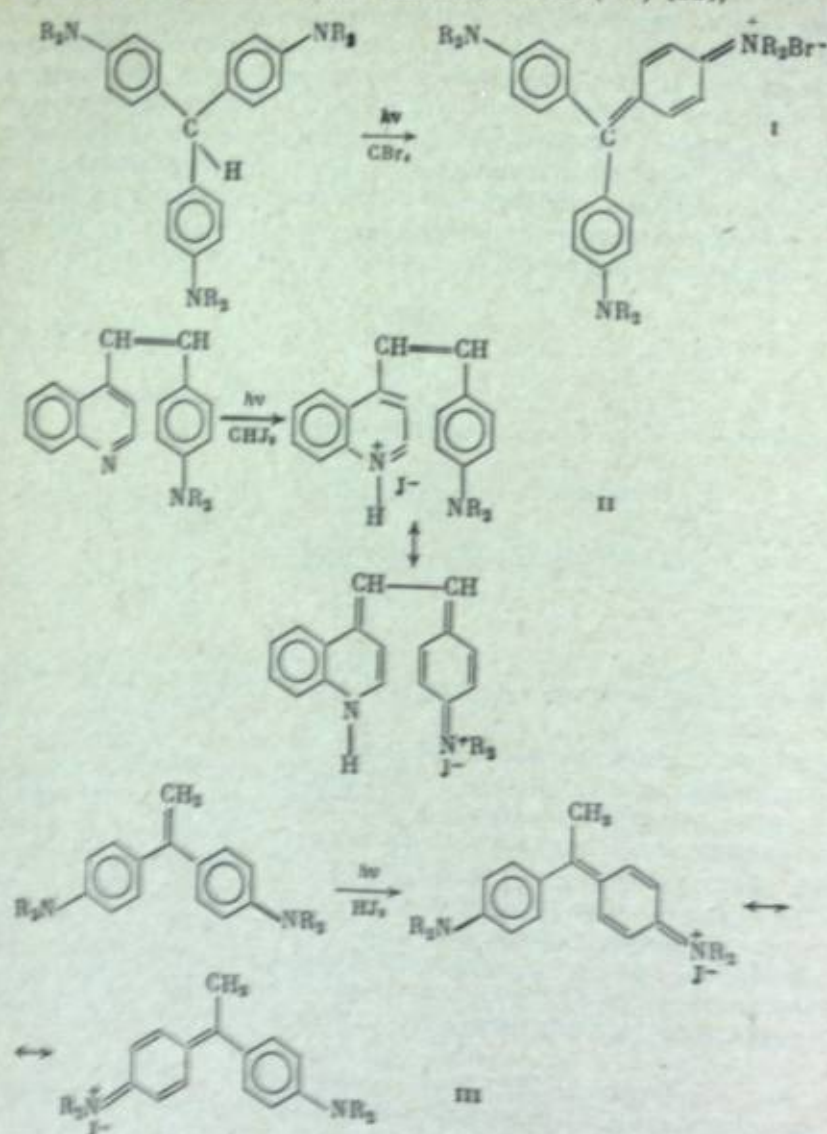
При проявлении изображения длинноволновым светом образовавшиеся на первой стадии молекулы красителя, поглощая квант света $h\nu_n$, возбуждаются в синглетное состояние и затем переходят в триплетное состояние T_n' . Далее, в результате межмолекулярного триплет-триплетного ($T-T$) переноса энергии передается на уровень T_n' комплекса. Конечным результатом этого процесса является образование вследствие дальнейшей локальной сенсibilизации красителя, способных осуществлять дальнейшую локальную сенсibilизацию слоя. Следовательно, процесс формирования изображения на стадии оптического проявления носит лавинообразный характер, в результате которого фотондущированная оптическая плотность возрастает с временем проявления.

Однако, как отмечалось [11], возможность $T-T$ -переноса энергии с молекулы красителя на КПЗ предусматривает наличие у последнего низколежащего диссоциативного триплетного уровня, что является предметом дискуссии. При детальном исследовании свободнорадикальных систем было бы ни в одном случае не было зафиксировано свечение, которое можно было бы отнести к КПЗ. Кроме того, используемый в системе CBr_4 сам является эффективным тушителем триплетных состояний. С учетом этого предлагается [11] более вероятный механизм оптического проявления, который заключается в том, что в результате безызлучательной дезактивации возбужденных молекул красителя в микрообъеме происходит выделение энергии, достаточной для разложения комплекса. Это подтверждается тем, что разложение комплексных и появление окраски может происходить и при нагревании образцов.

Фиксация изображения на свободнорадикальных пленках осуществляется прогревом слоя до 120 — 170°C (лучше с обдувом). Время фиксации колеблется в зависимости от состава пленки и режимов тепловой обработки от нескольких секунд до минут. При этом происходит термическое разложение КПЗ, удаление галогидного производного из пленки и, следовательно, потеря светочувствительности слоя.

Известные в настоящее время свободнорадикальные материалы можно разделить на три типа в соответствии с классами красителей: трифенилмета-

новые (I), стирильные (II) и винилиденовые (III) [12];



В результате выполненных фирмой «Horizon Res.» (США) исследований и разработок созданы два типа пленок с оптическим проявлением на основе стирильных и винилиденовых красителей [13, 14], чувствительных к излучению аргонового ОКГ ($\lambda = 488 \text{ нм}$). Экспозиция достигает 25 эрг/см^2 (для $\Delta D = 1,0$), но могут быть получены образцы, обеспечивающие фотоиндуцированное изменение оптической плотности $\Delta D = 1,0$ при экспозициях 10 эрг/см^2 . В режиме прямой печати для получения того же эффекта требуются значительно большие экспозиции [13, 14]. Пленки на основе стирильных красителей имеют величину $S_1^{-1} = 4 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2$ (для $\Delta D = 1,0$) при $\gamma \approx 3$ и 4 соответственно [15]. Сенсибилизация пленок рубеном позволяет получить более высокое значение чувствительности материалов $S_1^{-1} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ (для $\Delta D = 1,0$) к излучению с $\lambda = 441,6 \text{ нм}$ [16]. Описана композиция пленки типа PH-2000 характеризуется $S_1^{-1} \approx 40-100 \text{ мДж/см}^2$ и $\gamma = 1,4$ печати.

На светочувствительность свободнорадикальных пленок существенное влияние оказывает кислород. Вследствие ингибирующего эффекта образую-

щихся бирадикалов, которые легко тушат свободнорадикальные реакции, кислород увеличивает индукционный период появления изображения [1]. Материалы на основе стирильных и винилиденовых производных и лейкооснований трифенилметановых красителей, приготовленные и испытанные в инертной среде (рис. 2, кривые 1, 2, 3 соответственно), имеют светочувствительность в 7—10 раз выше, чем на воздухе (рис. 2, кривые 4, 5, 6 соответственно), при активации излучением с $\lambda = 436 \text{ нм}$ и обычной температуре.

В присутствии кислорода увеличение индукционного периода сопровождается возрастанием энергии оптического проявления с одновременным повышением коэффициента контрастности.

Область спектральной чувствительности винилиденовых пленок находится в пределах 350—500 нм и постепенно падает при $\lambda > 540 \text{ нм}$ [13]. Стирильные пленки чувствительны до $\lambda = 510 \text{ нм}$, а материалы на основе трифенилметановых красителей, например, с кристаллическим фиолетовым и CBr_4 — в области 350—500 нм с максимумом при 400 нм (рис. 3, кривая 1) [12].

Сенсибилизаторы, вводимые в состав композиций светочувствительных материалов, позволяют расширить область спектральной чувствительности до $\lambda = 700-800 \text{ нм}$ [11]. Такие материалы пригодны для записи информации без оптического проявления, так как при этом отсутствует индукционный период, и окрашивание пленок происходит пропорционально экспозиции. Пленки со стирильными производными и нейтрально поглощающим сенсибилизатором имеют почти одинаковую светочувствительность ($\sim 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$) в спектральной области 340—700 нм. Вводи в состав пленок фталоцианины металлов, можно обеспечить сенсибилизацию свободнорадикальных материалов к излучению рубинового ($\lambda = 694 \text{ нм}$) и неодимового ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$) ОКГ [11].

Характеристические кривые фотоокрашивания пленок с лейкооснованием трифенилметанового (кристаллического фиолетового) красителя и со стирильными производными, измеренные при $\lambda = 632,8 \text{ нм}$, приведены на рис. 4 [18]. Образцы облучались светом с $\lambda = 365$ и 436 нм соответственно. Оптическое проявление осуществлялось излучением лампы накаливания через светофильтр КС-13. Плотность излучения в плоскости образца составляла 2 Вт/см^2 . Термическое закрепление проводилось в термостатируемом шкафу с обдувом образца воздухом при 140°C в течение 7 мин. Видно, что экспозиция, необходимая для получения фотоиндуцированного перепада оптической плотности $\Delta D = 1,0$, составляет около $5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$.

Экспериментально установлено, что увеличение температуры окружающей среды при экспонировании материала приводит к увеличению чувствительности более чем на порядок (рис. 5) [18]. С повышением температуры возрастает также чувствительность к проявляющему излучению.

Спектр поглощения винилиденового красителя, получаемого в пленке при формировании изображения, имеет максимумы в области 620 и 820 нм, что допускает возможность использования для считывания как гелий-неонового, так и полупроводниковых ОКГ.

На рис. 3 (кривая 2) представлен спектр поглощения пленки на основе кристаллического фиолетового и CBr_4 после оптического проявления и фиксации [12]. Следует отметить, что после фиксации (в результате термического разложения КПЗ) неэкспонированные участки пленки становятся прозрачными. В аналогичных условиях пленки со стирильным красителем в необлученных местах сохраняют желтую окраску. Для некоторых типов материалов в процессе фиксации наблюдается возрастание оптической плотности изображения [12].

Режим оптического проявления (спектральный состав проявляющего излучения и его плотность, время и температура проявления) существенно влияет на основные характеристики материалов (D_{max} , скорость появления, γ , уровень вуали и др.).

Поскольку процесс оптического проявления свободнорадикальных слоев является фотокаталитическим, для них могут быть достигнуты очень высокие

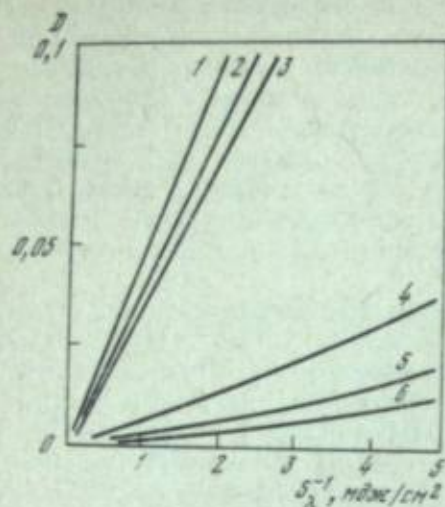


Рис. 2. Влияние кислорода на светочувствительность свободнорадикальных материалов

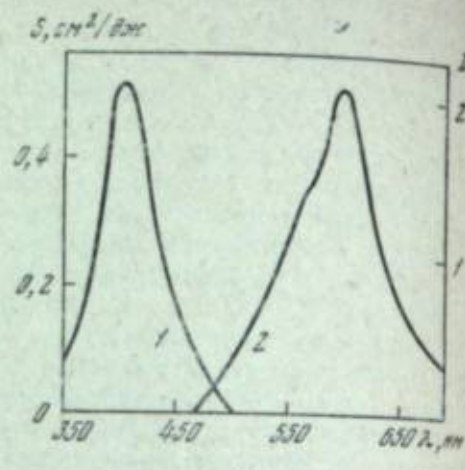


Рис. 3. Спектральная чувствительность свободнорадикальной пленки с лейкооснованием кристаллического фиолетового [12] (1) и спектр поглощения после оптического проявления и термической фиксации в течение 7 мин. при 140 °С (2)

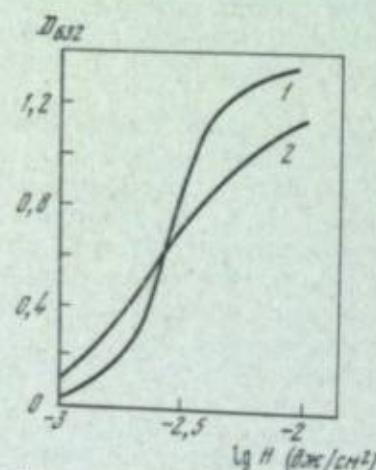


Рис. 4. Характеристические кривые свободнорадикальных пленок со стиральным пропаноидом (1) и с лейкооснованием трифенилметанового красителя (2)

Рис. 5. Зависимость светочувствительности пленки с лейкооснованием кристаллического фиолетового от температуры. Толщина 10 мкм; $\lambda_{\text{зав}} = 436 \text{ нм}$

значения светочувствительности. Ее предельная величина ограничивается образованием вуали в неэкспонированных местах при проявлении. Источником вуали могут быть минимальные количества примесей, поглощающих проявляющее излучение и сенсibilизирующих образование красителя в неэкспонированных местах, а также молекулы красителя, возникающие в результате термических реакций (см. рис. 4), протекающих в процессе хранения [19]. Некоторое влияние может оказать и расширение длинноволновой границы спектра поглощения КПЗ в область оптического проявления [1]. Чем дальше сдвинута коротковолновая граница проявляющего излучения в ИК-область спектра, тем меньший уровень вуали получается при проявлении [14]. Описаны материалы, проявляемые излучением в области 700—750 нм, с чувствительностью $S_{\lambda}^{-1} \approx 65 \text{ мдж/см}^2$ (для $\Delta D = 1,0$) [20]. Стирилхинолиновые слои могут иметь спектральную область проявляющего

излучения 0,75—3 мкм [6]. Энергия проявления не превышает нескольких джоулей на 1 см².

Скорость проявления существенно зависит от температуры. Ее изменение на 1°С может привести к изменению скорости проявления на 10%, тогда как изменение энергии проявления на 1% приводит к изменению скорости на 2—3% [12]. Для винилиденных пленок возрастание температуры на 10°С увеличивает скорость проявления в 2,5 раза [20]. Время проявления свободнорадикальных пленок на основе лейкооснования кристаллического фиолетового уменьшается с 50 сек. при 50°С до 9 сек. при 140°С [12].

Температурная зависимость времени оптического проявления сложна. Если температура проявления ниже температуры стеклования полимерной

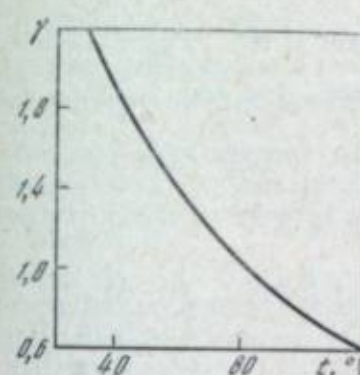


Рис. 6. Зависимость коэффициента контрастности γ от температуры

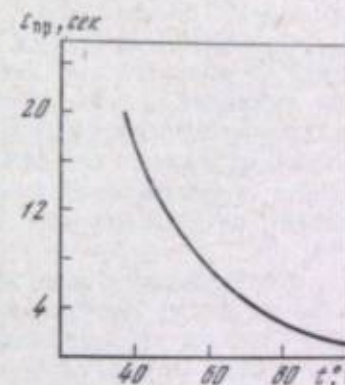


Рис. 7. Зависимость времени оптического проявления от температуры

матрицы, процесс переноса энергии поглощенного кванта света с молекулы красителя на КПЗ определяется внутренними процессами. При обратном отношении большое значение имеет диффузия активных частиц в пленке [1]. Нагрев пленки при оптическом проявлении до 130°С позволяет проводить одновременно проявление и фиксацию [19].

Коэффициент контрастности γ свободнорадикальных материалов также зависит от температуры проявления. При ее изменении от 40 до 80°С этот коэффициент уменьшается от 1,9 до 0,9, причем время проявления сокращается от 17 до 2 сек. (рис. 6, 7) [21].

Режим оптического проявления характеризуется существенным отклонением от закона взаимозаместимости. Так, при четырехкратном уменьшении плотности проявляющего излучения (от 120 до 30 мвт/см²) время проявления возрастает в 6—7 раз [21]. Вместе с тем при использовании аргонового ОКГ не наблюдается заметного отклонения от данного закона в области времен экспонирования от 100 до 10⁻⁸ сек. и даже 10⁻⁹ сек. [12].

Свободнорадикальные пленки на основе трифенилметановых красителей фиксируются при 110—150°С путем удаления активатора (CBr₄) из слоя. При 140°С время фиксации равно 20 сек., а при 120°С увеличивается до 180 сек. С увеличением температуры время фиксации сокращается, но при этом разрешающая способность может падать из-за диффузии красителя [12]. Известен метод устранения вуали при термической фиксации [23].

Термическая фиксация изображений на свободнорадикальных пленках имеет ряд неудобств, связанных с токсичностью удаляемых продуктов (CBr₄, CCl₄). В связи с этим разрабатываются методы десенсибилизации слоя путем его обработки химическим способом [24, 25], в частности аммиаком [24], без удаления токсичных продуктов из слоя [26, 27] при 90—150°С [28]. Предложен «мокрый» способ фиксации изображения с обработкой пленки смесью этилацетата и бензола (3:17) [6] или петролейного эфира и ацетона (4:1) в течение 30 сек.

Свободнорадикальные материалы приблизительно на порядок более светостойки к выцветанию под действием света после фиксации по сравнению с диазопленками и в 4—6 раз более устойчивы к механическим повреждениям по сравнению с фотографическими слоями [22].

Материалы чувствительны не только к УФ- и видимому излучению, но и к электронному излучению с энергией ~ 20 кэв. При этом заряд $1 \cdot 10^{-9}$ кул/см² после оптического проявления [19] обеспечивает перепад оптической плотности $\Delta D = 1,5-2,2$.

Чувствительность к рентгеновскому излучению соизмерима с чувствительностью обычных рентгеновских пленок, применяемых в медицине. При хранении пленок в течение 3 месяцев при комнатной температуре их чувствительность падает в 2 раза [1,19].

Свободнорадикальные пленки чувствительны к прохождению через них электрического тока, что позволяет в принципе создавать материалы, чувствительные практически к любой области спектра, если совмещать их с соответствующим фотопроводниковым слоем [19].

Несомненный интерес свободнорадикальные материалы, в частности на основе лейкооснования кристаллического фиолетового, СВг₄, полистирола и ингибитора, представляют для голографии и оптической обработки информации [29, 30].

Голографические характеристики слоев толщиной 5—15 мкм изучались путем записи простых дифракционных решеток излучением гелий-неонового (ЛГ-38, $\lambda = 632,8$ нм) и гелий-кадмиевого (ЛГ-31, $\lambda = 441,6$ нм) ОКГ в режиме прямой печати. Запись голограмм проводилась на пространственных частотах $\omega = 1400$ и 1000 мм⁻¹. Дифракционная эффективность η голограмм измерялась с помощью гелий-неонового ОКГ ($\lambda = 632,8$ нм) [30].

На рис. 8 приведена зависимость η от энергии экспонирования этих голограмм, записанных излучением с $\lambda = 632,8$ нм при средней интенсивности 50 мвт/см² [30]. Особенностью этой зависимости является наличие индукционного периода, в течение которого величина η практически равна нулю. Длительность индукционного периода уменьшается при предварительном облучении пленки УФ- или видимым излучением. Полученная максимальная величина $\eta = 12,5\%$ свидетельствует об амплитудно-фазовом характере записи голограмм на этих материалах.

Регистрация голограмм на исследованных образцах является в значительной степени нелинейной; голограммы, записанные при отношении интерферирующих пучков 1:1, дают высшие дифракционные порядки до 6-го включительно.

На рис. 9 представлена зависимость величины η от интенсивности интерферирующих пучков I_1/I_2 при записи голограмм гелий-неоновым ОКГ на пространственной частоте 1000 мм⁻¹. Видно, что при изменении соотношения I_1/I_2 в 6,6 раза величина η падает более чем в 30 раз.

Зависимость величины η от энергии экспозиции голограмм, записанных на образце стиральной свободнорадикальной пленки фирмы «Horizon Res.», показана на рис. 10 [31]. Запись производилась на частотах от 300 до 1000 мм⁻¹.

Разрешающая способность свободнорадикальных материалов высока, так как светочувствительными центрами являются отдельные молекулы. Их концентрация обычно составляет $5 \cdot 10^5$ см⁻² при среднем расстоянии между центрами 18 Å [1], поэтому в слое практически отсутствует рассеяние света, а отношение сигнал/шум ограничивается только нелинейностями. Согласно имеющимся данным [14], свободнорадикальные пленки по разрешающей способности не уступают липмановским фотографическим эмульсиям. Разрешение превышает 1300 мм⁻¹ [13] и даже 2300 мм⁻¹ [12].

На рис. 11 приведена зависимость дифракционной эффективности голограмм, записанных на свободнорадикальной пленке с помощью гелий-кадмиевого ОКГ, от пространственной частоты. Голограммы фиксировались в течение 7 мин. при 140° С. Видно, что функция передачи модуляции, которая

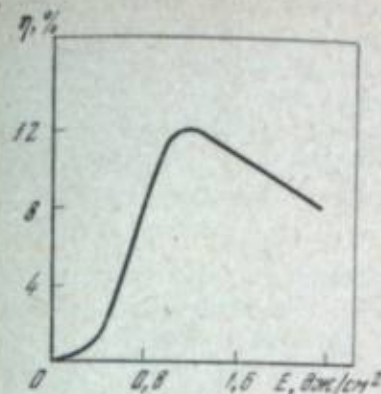


Рис. 8. Зависимость дифракционной эффективности (η) голограмм, записанных на образце свободнорадикальной пленки, от средней энергии экспозиции E

$\lambda_{\text{зап}} = \lambda_{\text{чит}} = 632,8$ нм; $\omega = 1000$ мм⁻¹

Рис. 9. Зависимость дифракционной эффективности от соотношения интенсивностей интерферирующих пучков

Рис. 10. Зависимость дифракционной эффективности (η) голограмм, записанных на стиральных пленках фирмы «Horizon Res.» от экспозиции

Пространственная частота записи (мм⁻¹): 1 — 1000; 2 — 600; 3 — 300

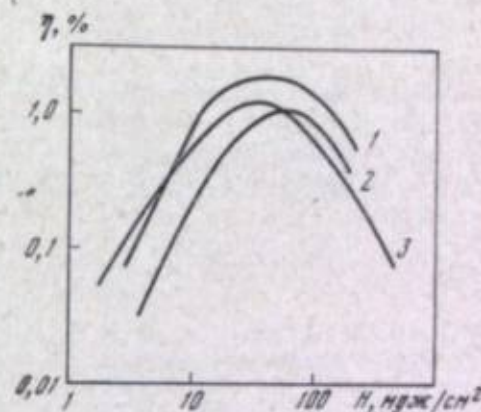
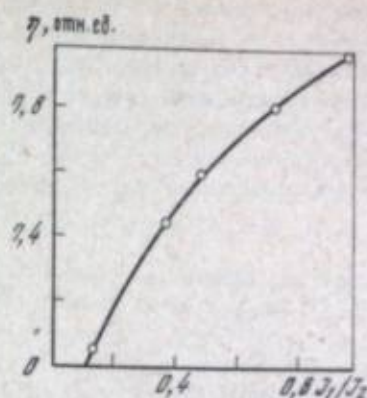
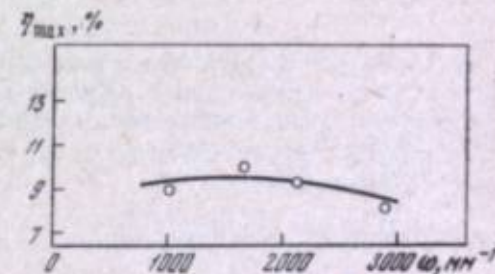


Рис. 11. Зависимость η_{max} голограмм, записанных на образце свободнорадикальной пленки, от пространственной частоты

$\lambda_{\text{зап}} = \lambda_{\text{чит}} = 632,8$ нм

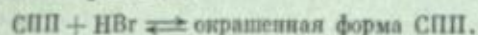


почти совпадает с зависимостью $\eta = f(\omega)$, не имеет завала до частот более 2800 мм⁻¹. Кроме того, на этих слоях можно записывать высококачественные голограммы диффузных объектов по схеме Ю. Н. Денисюка с разрешением более 5000 мм⁻¹.

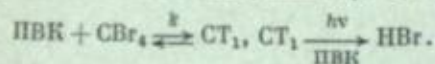
Свободнорадикальные системы с оптическим проявлением имеют существенный недостаток — быстрый спад чувствительности и появление вуали вследствие образования красителя при хранении материалов в нормальных условиях. Основная причина образования красителя в темноте — окисление исходных соединений кислородом. Этот эффект можно исключить при хранении и использовании светочувствительных слоев в вакууме или инертной среде [32]. Однако такие условия мало приемлемы для практических целей.

Разработаны материалы с оптическим проявлением, сохраняющие чувствительность материалов к излучению гелий-неонового и аргонового ОКГ около двух месяцев при 22° С и более года при 6° С [12]. Предложены композиции, термически стабильные при комнатной температуре в течение 1,5—2 лет [32, 33]. Описан ряд других стабильных свободнорадикальных композиций [4,34,35].

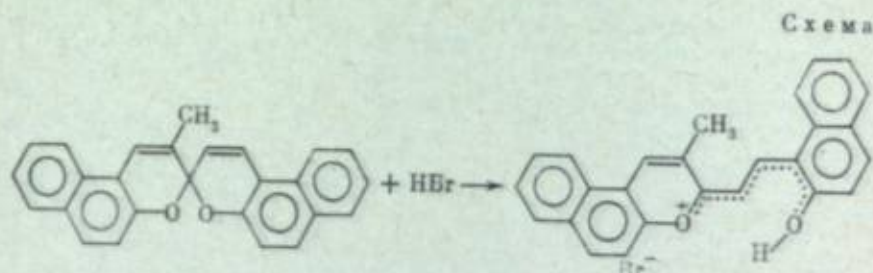
В последнее время начата разработка свободнорадикальных материалов на основе фотохромных соединений из класса спиропиранов (СПП) [36—38]. В основе светочувствительности этих систем лежит взаимодействие бесцветных молекул спиропиранов, не испытывающих при обычных условиях облучения фотохромных превращений, с кислотой, возникающей в результате фотодиссоциации ряда соединений, в частности 2,2,2-трибромэтанола [37], согласно реакции



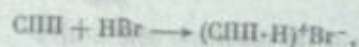
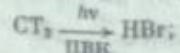
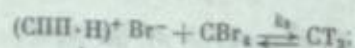
В качестве полимерного связующего используются полиметилметакрилат (ПММА) [37], поливинилкарбазол (ПВК) [38]. В последнем случае полимерная матрица участвует в фотообразовании кислоты вследствие разложения комплекса CT_1 между ПВК и активатором (например, CBr_4) под действием коротковолнового излучения ($\lambda < 405 \text{ нм}$)



Образование кислоты под действием света происходит и при фоторазложении комплекса CT_2 между молекулами СПП и CBr_4 , однако вклад этого процесса намного меньше, чем в случае комплекса CT_1 . Взаимодействие кислоты с определенно выбранным спиропираном (схема)



приводит к появлению латентного изображения, которое может быть усилено оптическим проявлением. Процесс оптического проявления заключается в фотообразовании кислоты при воздействии видимого излучения в диапазоне 500—700 нм, поглощаемого образующимся комплексом CT_2 между спиралевидной солью и CBr_4 :



Процесс оптического проявления наиболее эффективно происходит при температурах 120—130°C.

В результате взаимодействия кислоты накапливается значительное количество красителя, что приводит к существенному усилению первоначального латентного изображения. При этом фотондуцированная оптическая плотность возрастает в сотни раз, т. е. эффективная экспозиция для таких систем может достигать 10^{-4} Дж/см^2 . Исследованная система характеризуется квантовыми выходами окрашенного фотопродукта на стадии записи и оптического проявления одного порядка, однако не является оптимальной, так как их величина не превышает $\phi = 0,15$ и существенно зависит от концентрации активатора.

Таким образом, рассмотренные выше свободнорадикальные системы на основе цветообразующих веществ при использовании процесса оптического проявления по своей эффективной светочувствительности значительно превосходят известные бессеребряные фотографические материалы, поэтому перед ними открываются широкие перспективы применения в тех областях,

где использование галогеносеребряных фотографических материалов экономически нецелесообразно. Вместе с тем нестабильность разработанных высокочувствительных образцов при хранении до получения изображения резко ограничивает области применения этих материалов. Существенное их усовершенствование, по-видимому, невозможно без глубокого изучения механизма фотохимических и термических реакций, происходящих в свободнорадикальных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Fotland. J. Photogr. Sci., 18, 33 (1970).
2. R. W. Tripp. Пат. США 3612976 (1970).
3. Пат. США 3708296 (1973).
4. E. Wainer. Пат. США 3042518 (1962).
5. H. L. Fichter. Пат. США 3493376 (1970).
6. E. Wainer. Пат. США 3486898 (1969).
7. E. Wainer. Пат. США 3042516 (1962).
8. E. Wainer. Пат. США 3042515 (1962).
9. E. Wainer, R. A. Fotland. Пат. США 3147117 (1964).
10. C. R. Bird. Photogr. Sci. Engag., 17, 261 (1973).
11. Н. Н. Машталир, Е. А. Кузьмина, А. А. Панкратов. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 93.
12. R. A. Fotland. Laser Focus, Juli, 6, 38 (1970).
13. V. P. Petro, A. C. Hazy. Society of Photographic Scientists and Engineers, 3d Symposium. Unconventional Photographic Systems (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 47.
14. A. C. Hazy, V. P. Petro. Laser Focus, 8, 32 (1972).
15. W. H. Low. Society of Photographic Scientists and Engineers, 3d Symposium. Unconventional Photographic Systems (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 45.
16. V. P. Petro, I. R. Cable, E. Wainer. Пат. США 3578456 (1971).
17. V. P. Petro, R. A. Fotland. Пат. США 3558317 (1971).
18. Н. Н. Машталир, В. А. Барачевский, В. М. Козенков и др. Тезисы II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 90.
19. R. A. Fotland, H. L. Fichter. Пат. США 3510300 (1970).
20. Пат. США 3732098 (1973).
21. R. A. Fotland, L. F. N. Robertson, I. M. Lewis. Пат. США 3573046 (1968).
22. D. R. Schaller. Society of Photographic Scientists and Engineers, 3d Symposium. Unconventional Photographic Systems (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 43.
23. E. A. Hackmann, R. Moraw, I. Munder. Пат. США 3361563 (1968).
24. Y. Yamada, S. Mandre, T. H. Garland. Пат. США 3503742 (1970).
25. Horizons Incorp. Англ. пат. 1073345 (1967).
26. P. Manos. Пат. США 3390995 (1968).
27. K. Itano, S. Hoshino, A. Kato. Пат. США 3630735 (1971).
28. A. MacLachlan. Пат. США 3383212 (1968).
29. В. М. Козенков, В. А. Барачевский, Н. Е. Гапоненко. Материалы VII Всесоюзной школы по голографии (Ленинград, 1975). Изд. Ленинградского ин-та ядерной физики, 1975, с. 455.
30. В. М. Козенков, В. В. Белов, Н. Е. Гапоненко и др. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция I (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 160.
31. R. L. Kurts, R. B. Owen. Opt. Eng., 14, 393 (1975).
32. L. A. Cescon. Пат. США 3598592 (1971).
33. L. Ramins. Пат. США 3697272 (1972).
34. Пат. США 3512977 (1970).
35. A. MacLachlan. Пат. США 3390998 (1968).
36. G. Paol. Z. Naturforsch., 29B, 389 (1974).
37. H. P. Vollmer. Z. Naturforsch., 30A, 1425 (1975).
38. G. J. Smets, J. Thoen, A. Aerts. J. Polym. Sci., 54, 119 (1975).

II. ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОРЕАКЦИИ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

М. В. Алфимов, О. Б. Якушева

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЯ БЕССЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Среди многообразных проблем современной фотографической науки центральное место занимают поиск высокоэффективных светочувствительных материалов, прогнозирование свойств и оценка предельных значений их основных характеристик. Свойства и возможности отдельных химических бессеребряных материалов рассмотрены в обзорах, посвященных конкретным фотографическим материалам: фотохромным [1—21], с физическим проявлением [22—30], светочувствительным полимерам [31—34], фотополимеризационным [34—43], диазотипным [44—52], везикулярным [53—55], свободнорадикальным [56—63] и в обзорах общего характера [64—78].

Для решения основных проблем фотографии — поиска высокоэффективных светочувствительных материалов и оценки предельных значений их основных характеристик — необходимо установить связь между фотографическими характеристиками светочувствительных материалов и физико-химическими свойствами исходных светочувствительных веществ.

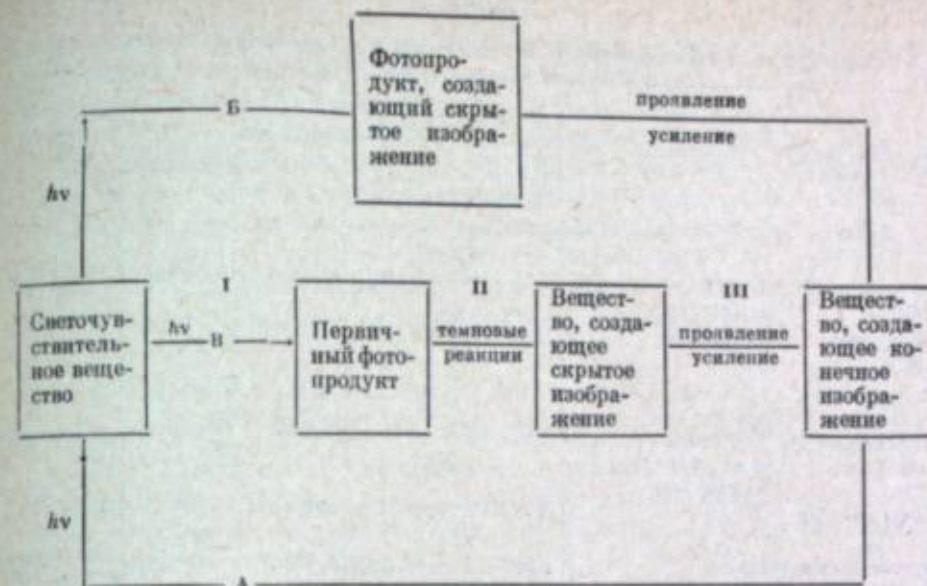
Рассмотрим схему получения изображения при фотохимических процессах регистрации информации.

Как видно, регистрация информации включает несколько стадий. Первая стадия (I) — это фотохимическая реакция с образованием первичного продукта. В отдельных случаях (А) первичный продукт представляет собой уже готовое изображение. Как правило, первичный фотопродукт (В) нестабилен и на второй стадии (II) инициирует дальнейшие темновые реакции с образованием стабильного центра скрытого изображения, а в ряде случаев и видимого изображения. В результате третьей стадии (III) происходит проявление (или усиление) скрытого изображения и получение конечного изображения. Иногда (Б) первичный фотопродукт является стабильным центром скрытого изображения, и в этом случае отсутствует вторая стадия получения изображения.

Свойства получаемого изображения определяются всеми тремя стадиями, поэтому установление связи между фотографическими характеристиками светочувствительных материалов и физико-химическими свойствами исходной светочувствительной системы является сложной задачей и включает анализ каждого этапа.

Провести полный анализ всей совокупности процессов в общем виде в настоящее время не представляется возможным. Настоящая работа посвящена анализу первой стадии процесса получения изображения — первичной фотохимической реакции. Вторая и третья стадии получения изображения (темновые реакции и процессы усиления) в работе не рассматриваются.

Группа необычных способов регистрации информации очень обширна и включает фотохимические реакции в бессеребряных светочувствительных материалах на основе органических и неорганических соединений, процессы в полупроводниках и т. д. Выделим из этой обширной группы процессов те,



которые представляют собой фотохимические превращения в молекуле, т. е. являются мономолекулярной или бимолекулярной реакцией в исходных органических или неорганических соединениях, и определим их как фотохимические процессы регистрации информации. В данной работе основное внимание уделяется органическим соединениям.

Анализ работы известных светочувствительных материалов показал, что к подклассу фотохимических бессеребряных фотографических процессов на молекулярных реакциях могут быть отнесены процессы в следующих четырнадцати типах материалов: диазотипных, везикулярных, светочувствительных полимерах (позитивных и негативных), фотохромных, фотополимеризационных, материалах с физическим проявлением, свободнорадикальных, хромированных коллоидах, фотодеформационных, фототермополимеризационных, цианотипных, люминесцентных и биофотографических.

Прежде чем перейти к анализу первичных фотохимических процессов в светочувствительных материалах рассмотрим свойства и фотографические характеристики перечисленных выше четырнадцати типов материалов.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ БЕССЕРЕБРЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ

В сводной табл. 1 представлены основные характеристики перечисленных выше четырнадцати типов материалов: способ проявления скрытого изображения, область спектральной чувствительности, максимальные значения энергетической светочувствительности и разрешающей способности, число циклов перезаписи и тип регистрации (литературные данные).

Как видно, применяются химические бессеребряные светочувствительные материалы с различными способами проявления: обработка газом, «мокрое» проявление (обработка в соответствующем растворе), тепловое, оптическое. Диапазон спектральной чувствительности материалов 200—700 нм. Энергетическая светочувствительность S_h^{-1} определяется как минимальное количество энергии (в Дж/см²), вызывающее определенный фотографический эффект — оптическую плотность изображения (для фотохромных) и [свободнорадикальных материалов $\Delta D = 1$, а для материалов с физическим проявлением $\Delta D = 0,2$] или глубину рельефа (для фотодеформационных и фотополимеризационных материалов соответственно 0,1 и 0,2 мкм). Для данных материалов энергетическая светочувствительность лежит в пределах $10^{-1} - 10^{-7}$ Дж/см². Разрешающая способность $R = 400 - 5000$ мкм⁻¹ часто более

Таблица 1

Фотографические характеристики химических бессеребряных материалов

Светочувствительные материалы	Проявление (усиление)	Область спектральной чувствительности, нм	Энергетическая светочувствительность, Дж/см ²	Разрешение, мм ⁻¹	Число циклов перезаписи	Тип регистрации
Диазотипные [46, 79, 80]	Обработка в парах аммиака	300—500	10^{-1} [46]	1500 [80]	Однократно	Амплитудная
Везикулярные [81—83]	Тепловое	300—500	10^{-2} * [83]	600 [82]	»	Фазовая
Светочувствительные полимеры						
негативные [69, 84—86]	Промывка в соответствующем растворе	250—400	$5 \cdot 10^{-3}$ [86]	500 [84]	»	Рельефно-фазовая
позитивные [69, 87—89]	То же	250—480	$3 \cdot 10^{-1}$ [89]	1400 [88]	»	То же
Фотохромные материалы [1—21]	Нет	250—700	10^{-2} [4, 6]	3500 [6]	10^4 [4]	Амплитудная, фазовая, фазово-амплитудная
Фотополимеризационные [35—43, 90—91]	Промывка в соответствующем растворе	280—700	10^{-2} [91]	1000 [90]	Однократно	Рельефно-фазовая
Материалы с физическим проявлением [22—30, 92, 93]	Физическое	300—700	10^{-2} [92]	1200 [93]	»	Амплитудная
Свободнорадикальные [56—63]	Оптическое, $\lambda > 500$	300—500	$4 \cdot 10^{-2}$ [57]	5000 [56]	»	»
Хромированные коллоиды [71, 94—96]	Промывка в воде	250—580	$2 \cdot 10^{-2}$ [71, 95]	4000 [96]	»	Рельефно-фазовая
Фотодеформационные [97—99]	Тепловое	250—400	10^{-4} [97]	1000 [98, 99]	»	То же
Фототермополимеризационные [100]	»	220—260	$2 \cdot 10^{-2}$ [100]	500 [100]	»	»
Цианотипные [75, 101, 102]	Нет	280—400	—	—	»	Амплитудная
Люминесцентные [103—106]	Оптическое	250—380	10^{-4} [106]	400 [105]	Несколько раз	—
Биофотографические [107]	—	—	—	—	—	—

* Расчет из [85] по рис. 1 для $\Delta D_{\text{проект}} = 0,3$.

чем достаточно для большинства технических применений данных материалов. Число циклов перезаписи $1 - 10^4$, материалы допускают амплитудную, фазовую и фазово-амплитудную регистрацию.

Вопросы применения материалов в работе не рассматриваются, с ними можно ознакомиться в обзорах и монографиях [3, 4, 15, 32, 36, 73].

Таковы реальные свойства материалов этого класса. Следует отметить, что лишь по разрешающей способности эти материалы удовлетворяют всем требованиям практики. По таким важным характеристикам, как область спектральной чувствительности и светочувствительность, эти материалы значительно уступают галогеносеребряным и могут заменять последние лишь в ограниченном числе случаев.

Этот разрыв между реализованными и требуемыми параметрами ставит вопрос о возможности их улучшения. Например, знакомый всем диазотипный материал обладает светочувствительностью $S_{\lambda}^{-1} = 10^{-1}$ Дж/см². Пре-

дельное ли это значение или возможно повышение светочувствительности и расширение области спектральной чувствительности?

Как уже отмечалось выше, первой стадией получения изображения для рассматриваемых материалов является фотохимическая реакция. Известно, что такие фотографические свойства материалов, как светочувствительность и область спектральной чувствительности, определяются именно первичной стадией. Отвечая на вопрос, в какой мере первичная фотореакция определяет свойства светочувствительного материала, следует, вероятно, прежде всего установить конкретную фотореакцию, использованную в данном материале, и классифицировать материалы по первичным фотореакциям.

КЛАССИФИКАЦИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ПЕРВИЧНЫМ ФОТОХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

Проведем классификацию материалов и сопоставим характеристики материалов внутри каждой группы¹. С этой целью для перечисленных в табл. 1 светочувствительных материалов были проанализированы первичные фотореакции и результаты представлены в табл. 2. Оказалось, что во всех материалах этой группы при записи изображения протекают четыре первичные фотохимические реакции: фотоприсоединение, фотоперегруппировка, фотоперенос электрона, фотодиссоциация.

Как видно из табл. 2, наиболее распространенной реакцией при получении изображения является фотодиссоциация. На этом первичном фотопроцессе работают девять типов светочувствительных материалов: диазотипные, везикулярные, светочувствительные полимеры (негативные и позитивные), фотодеформационные, фотохромные, фотополимеризационные, фототермополимеризационные, материалы с физическим проявлением.

Из табл. 2 видно, что только фотохромные материалы используют при образовании изображения все четыре элементарных фотопроцесса. Это и естественно, так как в фотохромных материалах используется свойство, общее для всех фотореакций — обратимость.

В материалах с физическим проявлением используются три элементарные фотореакции: фотоперегруппировка, фотоперенос электрона и фотодиссоциация. Особенностью этих материалов является то, что для усиления первичного действия света используется различие в окислительно-восстановительных свойствах исходных соединений и первичных продуктов фотолитизации.

Фотополимеризационные материалы работают на двух элементарных фотопроцессах: фотопереносе электрона и фотодиссоциации. На реакциях фотоприсоединения и фотоперегруппировки нельзя создать материалы данного типа (в указанной выше схеме процесса). Действительно, известны два типа фотополимеризации: ионная и радикальная. Для иницирования полимеризации необходимо, воздействуя светом, получить радикалы или ионы, которые невозможно получить в реакциях фотоприсоединения и фотоперегруппировки.

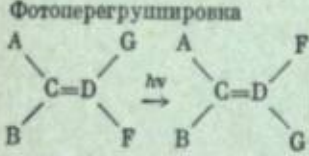
В табл. 2 представлены также основные характеристики, достигнутые для материалов на каждой элементарной фотореакции.

Как видно из анализа этих величин, разрешающая способность R велика для всех первичных фотореакций, а энергетическая светочувствительность S_{λ}^{-1} — только для реакций фотопереноса электрона и фотодиссоциации. Это связано с тем, что именно в результате этих реакций образуются продукты (реакционные частицы), для которых известны физические или химические процессы, способные иницировать различные физические или химические процессы. Например, образующиеся при фотодиссоциации радикалы могут иницировать процессы полимеризации, а ионы — окислительно-восстановительные реакции.

¹ Классификация неорганических светочувствительных материалов по первичным фотохимическим реакциям без анализа предельных характеристик проведена в работах [74, 75].

Таблица 2

Классификация химических бессеребряных процессов в светочувствительных материалах по типу первичной фотореакции

Процесс	Светочувствительный материал	Фотографические характеристики
Фотоприсоединение $A + B \xrightarrow{h\nu} AB$	Светочувствительные полимеры (негативные) Фотохромные материалы Фотодеформационные материалы Люминесцентные материалы	$R = 200-3000 \text{ мм}^{-1}$ $q = 10^{-1} \rightarrow 1$ $N = 1$ $S_{\lambda}^{-1} = 10^{-1} \rightarrow 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$
Фотоперегруппировка 	Фотохромные материалы Материалы с физическим проявлением	$R = 2000 \text{ мм}^{-1}$ $q = 10^{-1} \rightarrow 1$ $N \geq 1$ $S_{\lambda}^{-1} = 10^{-1} + 5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$
Фотоперенос электрона $A + B \xrightarrow{h\nu} A^+ + B^-$	Цианотипные материалы Хромированные коллоиды Материалы с физическим проявлением Фотополимеризационные материалы Фотохромные материалы Свободнорадикальные материалы	$R = 400 \rightarrow 5000 \text{ мм}^{-1}$ $q = 10^{-1} \rightarrow 1$ $N \geq 1$ $S_{\lambda}^{-1} = 10^{-1} - 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$
Фотодиссоциация $AB \xrightarrow{h\nu} A + B$, где A, B — радикалы, ионы, молекулы	Диазотипные материалы Везикулярные материалы Светочувствительные полимеры (негативные) Светочувствительные полимеры (позитивные) Фотодеформационные материалы Фотохромные материалы Фотополимеризационные материалы Материалы с физическим проявлением	$R = 50-5000 \text{ мм}^{-1}$ $q = 10^{-1} \rightarrow 1$ $N \geq 1$ $S_{\lambda}^{-1} = 10^{-1} + 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$

Для первичных реакций фотодиссоциации квантовые выходы достигают единицы, а так как образующиеся продукты допускают усиление действия света, инициируя темновые реакции со значительным коэффициентом усиления, то материалы этого класса имеют довольно высокую энергетическую светочувствительность $S_{\lambda}^{-1} \approx 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$. Материалы, использующие реакцию фотопереноса электрона, имеют еще большую чувствительность — до 10^{-7} Дж/см^2 для материалов с физическим проявлением.

Конкретные фотохимические реакции — фотоприсоединение, фотоперегруппировка, фотоперенос электрона, фотодиссоциация, — используемые или предлагаемые для использования в светочувствительных материалах, приведены в табл. 3—6.

Возможны по крайней мере два подхода к анализу вопроса о том, являются ли достигнутые параметры фотографических материалов предельными. Первый подход состоит в анализе возможностей конкретных фотореакций, приведенных в табл. 3—6, и имеет тот недостаток, что анализ проводится в кругу известных систем.

Таблица 3
Светочувствительные материалы, использующие реакцию фотоприсоединения

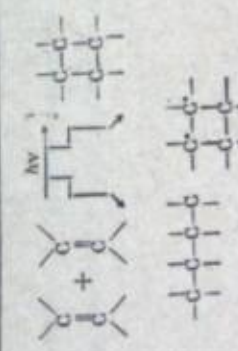
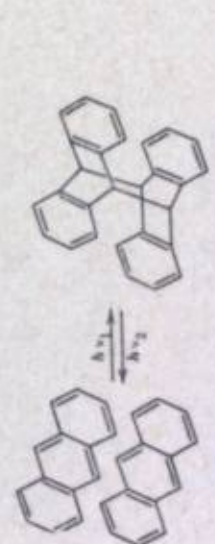
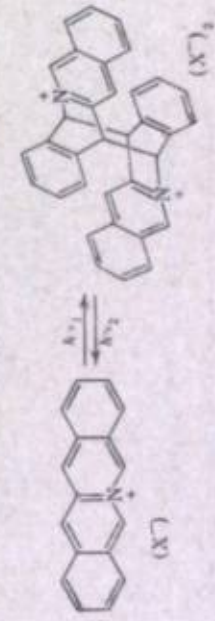
Светочувствительные материалы	Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектральной чувствительности λ_{max} , нм	Тип реакции
Светочувствительные полимеры (негативные)	Прозводные циннамовой кислоты [31, 33, 69, 85, 108—110] $R_1C(CH=CH)_2-R_2$ 		275	Фотодимеризация по двойной oleфиновой связи
Фотохромные	R_1 — полимерная цепь $x = 1, 2, \dots$ <i>trans</i> -Циннамона кислота [111, 112] Антрацен [113—115]		Исходная — 300 Конечная — 300 Исходная — 380 Конечная — 280	То же
	Акридиновые и бензакридиновые соли [113]		Исходная — 500 Конечная — 360	Фотодимеризация ароматических углеводородов Фотодимеризация ароматических гетероциклов

Таблица 3 (окончание)

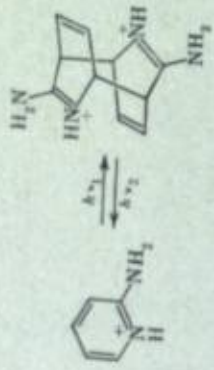
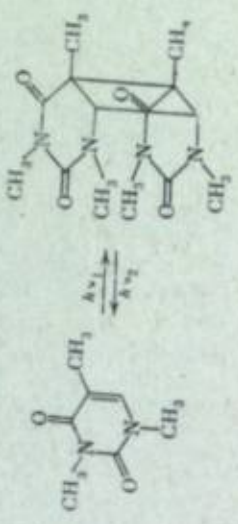
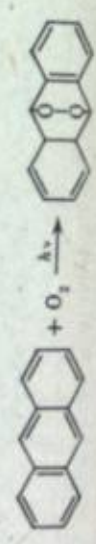
Светоусветительные материалы	Светоусветительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектрально-чувствительности λ_{max} , мкм	Тип реакции
Фотоформационные	2-Аминопиридин [113]		Исходная — 310 Конечная — 240	То же
	1,3-Диметилтимин [113]		Исходная — 278 Конечная — 240	•
Люминесцентные	Канфоль [116, 117] Абетиновая кислота [88, 99]	Замена двух двойных сопряженных связей одинаридами Фотосенсибилизированный перенос кислорода	УФ •	— —
	Антрацен [103—106]		•	Фоторисоединение кислорода

Таблица 4. Светоусветительные материалы, использующие реакцию фотоперегруппировки

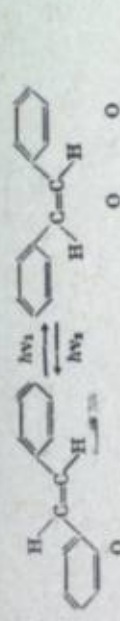
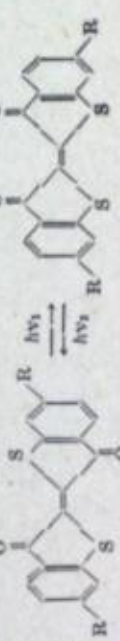
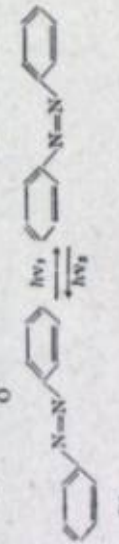
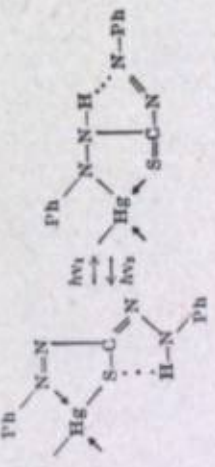
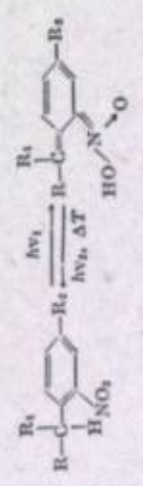
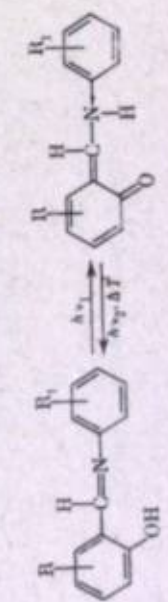
Светоусветительные материалы	Светоусветительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектральной чувствительности λ_{max} , мкм	Тип реакции
Фотохромные	Замещенные этилены [2, 9, 11, 12, 14, 16]		Исходная — 295 Конечная — 280	транс-цис-Изомеризация
	Индигонные соединения [2—4, 9, 118]		Исходная — 510 Конечная — 450	То же
	Азосоединения [2, 11, 14]		Исходная — 319 Конечная — 324	•
	Дитизонаты металлов [2, 4, 119, 120]		Исходная — 490 Конечная — 600	Таутомеризация с переносом водорода
	Нитробензилпроизводные [2, 14]		Исходная — УФ Конечная — 600	То же
Анилины [2, 4, 9, 16]			Исходная — УФ Конечная — 500	•

Таблица 4 (окончание)

Светоуствительные материалы	Светоуствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектральной чувствительности λ_{max} , м	Тип реакции
Фотохромные	Радикалы прилипания водорода к ароматическим углеводородам		Исходная — 335 Конечная — 385	Таутомеризация с переносом водорода
	2,4,2',4'-Тетраметил-биантрон [2, 11, 16]		Исходная — УФ Конечная — 650	Валентная таутомеризация
Материалы с физическим проявлением	Ароматические углеводороды [2] Бензодиазосульфиды, бензодиазосульфаты, бензодиазацианиды [24, 29]		Исходная — 600	То же
		$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X} \xrightarrow{h\nu} \text{Ar} \cdot + \text{N}=\text{N}-\text{X} \cdot$ $\text{X} = \text{SO}_2, \text{SR}, \text{CN}$	Исходная — УФ Конечная — видимая <450	T — T-поглощение транс-цис-Изомеризация

Таблица 5
Светоуствительные материалы, использующие реакцию фотопереноса электрона

Светоуствительные материалы	Светоуствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектральной чувствительности λ_{max} , м	Тип реакции
Цианотипные	Оксалат железа [75, 101, 102]	$2\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{CO}_2$	УФ	Фотоокисление
Хромированные коллоиды	Хромированная желатина [71, 94—96]	$\text{Cr}^{3+} + \text{коллоид} \xrightarrow{h\nu} \text{Cr}^{4+} + \text{коллоид}, \text{ окисленный спитый}$	<380	Окислительно-восстановительная реакция
Материалы с физическим проявлением	Соли Fe^{3+} органических кислот + соли Pd, Pt, Rh, Ag, Au, Hg, Cu [24, 121, 122]	$\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_2$ $2\text{Fe}^{3+} + \text{Rd}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Rd}^{4+}$	<400	Фотоокисление
Фотополимеризационные	2,7-Антрахинондисульфат [24, 123—125] Метиленовый голубой [24] Красители: розовый бенгалский, азюин и др. [76, 90, 126, 127] Перекиси Fe^{3+} [76]	$\text{AQ} + \text{BH} \xrightarrow{h\nu} \text{AQH}(\text{AQN}) + \text{BH}(\text{B})$ $\text{D} + \text{BH}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{DH}(\text{DH}_2) + \text{BH}(\text{B})$ $\text{A} + \text{RH} \xrightarrow{h\nu} \text{AH} + \text{R}$	УФ Видимая область То же	• • •
Фотохромные	Красители: тиазиновые, оксазиновые [2]	$\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{3+}; \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO} \cdot + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ $\text{A} + \text{H}_2\text{B} \xrightarrow{h\nu} \text{HA} + \text{B}$	УФ Исходная — видимая область	Фотоокисление Фотоокисление
Свободнорадикальные	Производные нафталин-1-дианина [128] Лейкоформа красителей (трифенилметановые, птапиновые) + CBT_4 [56—63]		Исходная — УФ Конечная — видимая область 300—500	Фотоокисление

Таблица 6
Светочувствительные материалы, использующие реакцию фотолиссоциации

Светоувствительные материалы	Светоувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектральной чувствительности λ_{max} , нм	Тип реакции
Диазотипные	Соли диазония [44—46, 129, 130]		300—500	Гетеролитический, гомолитический
Везикулярные	То же [81]		300—500	То же
	Диазосоединения [44, 46, 49]	$RC=N=N^+ \xrightarrow{h\nu} RC^+ + N_2$	<500	Гомолитический (молекула — бирадикал)
	Ароматические и гетероциклические азиды [131]	$R-N=N=N \xrightarrow{h\nu} R-N^+ + N_2$	250—400	То же
	бис-Азиды [132—135]	$N_3-R-N_3 \xrightarrow{2h\nu} 2N_2 + N-R-N^+ \xrightarrow{SO_2} SO_2N^+ + N_2$	250—400	
Светоувствительные полимеры негативные	Арилсульфонилазидная группа [86]		240—290	Гомолитический (молекула — бирадикал)
	Азидные полимеры [136]	$[CH_2-CH(N_3)] \xrightarrow{h\nu} [CH_2-CH(N_2)] + N_2$	300	То же
копирование	Нафтохинондиазиды [87—89]		~420	

Фотодеформационные

Азиды [137]	$R-N=N=N \xrightarrow{h\nu} R-N^+ + N_2$	250—400	
Триазены [97]	$R_1-N=N-NH-R_2 \xrightarrow{h\nu} R_1 + N_2 + NH-R_2$	285—400	
Бинимидазолы [2, 4]		Исходная — 365 Конечная — 351, 574	Гомолитический (радикал — радикал)
β -Тетрахлоркетоидгидро-нафталин [2]		Исходная — УФ Конечная — 550	То же
Спиропираны [2, 4]		Исходная — 400 Конечная — УФ	Гетеролитический (ион — ион)
Производные триарилметановых красителей [2]	$(CH_3)_3N-Ph-C(Ph)_2-Ph \xrightarrow{h\nu} M^+ + CN^-$	Исходная — 313 Конечная — 430, 625	То же
Фотополимеры акрилатов, акридинеиловых и бензакридинеиловых солей, 2-аминопиридина, 1,3-диметилпиперидина	(см. фотоприсоединение)		Гомолитический (молекула — молекула)

Таблица 6 (окончание)

Светоувствительные материалы	Светоувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Область спектральной чувствительности, нм	Тип реакции
Фотополимеризационные	Карбонилы [73, 76] Перекиси [76] Органические соединения серы [76] Азосоединения [76]	$\text{OH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH} \xrightarrow{h\nu} \text{OH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}^\bullet$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_5 \xrightarrow{h\nu} 2\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^\bullet$ $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_2-\text{C}(\text{CN})_2-\text{N}_3 \xrightarrow{h\nu} 2\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_2-\text{N}_3^\bullet$	~390 <320 ~340	Гомолитический (радикал — радикал) То же
Фототермополимеризационные	Полибутилметакрилат, сополимер БМА с метакриловой кислотой [100]	Предположительно фотоприсоединение фрагмента полимерной цепи	~370	Гомолитический (молекула — радикал)
Материалы с физическим проявлением	Соли диазония [29, 52] Лейкодианнды трифенилметановых красителей [24]	$\text{ArN}_2^+ \xrightarrow{h\nu} \text{Ar}^\bullet + \text{N}_2$ $\text{Ar}^\bullet + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{ArOH} + \text{N}_2 + \text{H}^\bullet$ $\text{Ar}^\bullet-\text{CN} \xrightarrow{h\nu} \text{Ar}^\bullet\text{C}^\bullet + \text{CN}^\bullet$	380—420 УФ	Гомолитический (радикал — радикал)

Второй подход состоит в анализе не конкретной фотореакции, а возможностей, заложенных в данном типе фотопроявления — фотоприсоединении, фотоперегруппировки и т. д. Для реализации второго подхода необходим анализ механизмов фотопроявления. Этому и посвящены последующие обзоры.

ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. Н. Герулайтис. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция IV (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 108.
- В. А. Барачевский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 423 (1974).
- В. А. Барачевский, М. А. Гальберштам, Ю. Е. Герасименко, Ю. Н. Герулайтис. Там же, с. 85.
- В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. Н. Герулайтис. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 161 (1974).
- В. А. Барачевский. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Киев, 1975). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1975, с. 85.
- В. М. Козенков, В. А. Барачевский. Труды НИКФИ, 65, 89 (1972).
- В. А. Цехомский. Оптико-мех. пром-сть, № 7, 58 (1967).
- М. В. Савостьянова. Оптико-мех. пром-сть, № 5, 31 (1966).
- G. H. Brown, W. G. Shaw. Revs Pure and Appl. Chem., 11, 2 (1961).
- S. D. Cohen, G. A. Newman. J. Photogr. Sci., 15, 290 (1967).
- S. Dähne. Z. wiss. Photogr., 62, 183 (1968).
- R. Dessauer, I. P. Paris. Adv. Photochem., 1, 275 (1963).
- G. H. Dorton. Society of Photographic Scientists and Engineers. 2d Symposium Unconventional Photographic Systems (Washington, 1967). Washington, D. C., 1967, p. 98.
- G. H. Dorton, L. Weissbein. Discovery, 24, 32 (1963).
- G. H. Dorton, A. F. Wiebe. In: Photochromism, Optical and Photographic Application. London, Focal Press, 1970.
- R. Ezelby, R. Grinter. Chem. Rev., 65, 247 (1965).
- E. Fischer. Fortschr. chem. Forsch., 7, 605 (1967).
- G. Jackson, Opt. acta, 16, 1 (1969).
- «Photochromism», v. III. Ed. G. H. Brown, New York, Wiley-Interscience, 1971.
- A. Bertrand. Rev. Inst. franç. pétrole, 21, 1009 (1966).
- H. Schwab, R. C. Bertelson. Society of Photographic Scientists and Engineers. Symposium Unconventional Photo-
- graphic Systems (Washington, 1964). Washington, D. C., 1964, p. 94.
- В. В. Сеуридов, В. В. Болдырев. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, секция IV (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, с. 181.
- В. В. Сеуридов, В. В. Болдырев, Т. В. Луцкина и др. Сб. «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 4. Киев, «Вища школа», 1973, с. 26.
- H. Jonker, C. J. Dippel, H. J. Houtman, C. J. G. F. Janssen, L. H. van Beek. Photogr. Sci. and Engng, 13, 1 (1969).
- H. Jonker, C. J. Dippel, H. J. Houtman, A. Molenaar, E. J. Spiertz. Ibid., p. 33.
- H. Jonker, A. Molenaar, G. J. Dippel. Ibid., p. 38.
- H. Jonker, C. J. G. F. Janssen, C. J. Dippel, Th. P. G. W. Thijssens, L. Postma. Ibid., p. 45.
- H. Jonker, L. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Klosterman, E. J. Spiertz. J. Photogr. Sci., 19, 187 (1971).
- H. Jonker, L. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Klosterman, E. J. Spiertz. J. Photogr. Sci., 20, 53 (1972).
- H. Jonker, L. H. van Beek, C. J. Dippel et al. J. Photogr. Sci., 19, 96 (1971).
- К. С. Ляликов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 71 (1969).
- Сб. «Современное развитие фотографических процессов». Под ред. Н. И. Кириллова. М., «Искусство», 1960, с. 302.
- В. А. Явичевский, В. В. Маздинец. Сб. «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 5. Киев, «Вища школа», 1974, с. 54.
- M. J. Michiels. Proceedings of the 10th Symposium on Photographic Science (Paris, 1965). Paris, 1967, p. 86.
- В. И. Глембоцкий, О. И. Сонова, В. М. Гремут. Сб. «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 3. Киев, «Вища школа», 1971, с. 91.
- Н. И. Кириллов. Проблемы фотографии. М., «Искусство», 1965, с. 36.
- Сб. «Современное развитие фотографических процессов». Под ред. Н. И. Кириллова. М., «Искусство», 1960, с. 300.
- P. Walker, V. J. Webers, G. A. Thommes. J. Photogr. Sci., 18, 150 (1970).
- G. Oster, N. L. Yang. Chem. Revs, 68, 125 (1968).

40. D. W. Woodward, V. C. Chamber, A. B. Cohen. *Photogr. Sci. and Engng.*, 7, 360 (1963).
41. A. B. Cohen. *Society of Photographic Scientists and Engineers. 2d Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1967). Washington, D. C., 1967, p. 122.
42. G. Delzenne. *Ind. chim. belge*, 24, 739 (1959).
43. S. Levin. *Society of Photographic Scientists and Engineers. Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1964). Washington, D. C., 1964, p. 145.
44. М. С. Динабург. Светоувствительные диалозоединения и их применение. М.—Л., «Химия», 1964.
45. М. М. Орешин, Т. А. Ткачева, Н. Ф. Меньшикова, Е. Н. Петрова. *Труды ГосНИИХИМФотопроекта*, 9, 14 (1972).
46. Н. Ф. Меньшикова, Е. Н. Петрова, В. С. Халютин, Л. П. Юнина, М. М. Орешин. Там же, с. 54.
47. М. М. Орешин, В. И. Успенский, М. С. Бородин. Там же, с. 4.
48. А. А. Сергунин. Сб. «Репрография, оперативная полиграфия, промышленная фотография». Материалы семинара. М., изд. МДНТП, 1969, с. 52.
49. P. D. Habib. *Society of Photographic Scientists and Engineers. 2d Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1967). Washington, D. C., 1967, p. 4.
50. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов, В. П. Тихонов, М. С. Бородин, В. И. Успенский. Сб. «Репрография, оперативная полиграфия, промышленная фотография». Материалы семинара. М., изд. МДНТП, 1969, с. 71.
51. D. P. Habib, G. R. Hodging. *Society of Photographic Scientists and Engineers. Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1964). Washington, D. C., 1964, p. 113.
52. P. de Moira. *J. Photogr. Sci.*, 22, 187 (1974).
53. Н. И. Левков, В. Д. Майборода, В. И. Назорный, В. И. Успенский, В. И. Шеберстов. *Успехи научн. fotogr.*, 16, 18 (1972).
54. В. И. Назорный, В. И. Шеберстов. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 11, 384 (1966).
55. V. L. Wagner. *Image Technol.*, 15, N 5—6, 14 (1973).
56. Н. Н. Машталир, В. А. Барачевский, В. М. Козенков и др. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бес-серебряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 90.
57. R. A. Fotland. *J. Photogr. Sci.*, 18, 33 (1970).
58. R. A. Fotland, E. B. Noffsinger. *Laser Focus*, 6, N 7, 38 (1970).
59. E. Wainer. *Society of Photographic Scientists and Engineers. 3d Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 39.
60. R. H. Sprague, H. L. Fichter, E. Wainer. *Photogr. Sci. and Engng.*, 5, 98 (1961).
61. R. H. Sprague, M. Roscow. *Photogr. Sci. and Engng.*, 8, 91 (1964).
62. R. H. Sprague, H. L. Fichter. *Ibid.*, p. 95.
63. R. H. Sprague, J. Urbancik, J. Stewart. *Photogr. Sci. and Engng.*, 9, 133 (1965).
64. В. И. Шеберстов. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 7, 394 (1962).
65. В. И. Шеберстов, К. В. Чибисов, В. И. Успенский, А. А. Слуцкий. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 14, 61 (1969).
66. В. И. Шеберстов, А. А. Слуцкий, В. И. Успенский, И. А. Черный. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 16, 452 (1971).
67. В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, М. С. Бородин. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 20, 3 (1975).
68. О. Я. Коршак, Л. М. Панасюк. *Труды по физике полупроводников*, вып. 3. Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1971, с. 165.
69. Т. А. Юрре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 19, 412 (1974).
70. В. И. Симцов. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 15, 298 (1970).
71. В. И. Симцов. Материалы III Всесоюзной школы по голографии (Ленинград, 1972). Изд. Ленинградского ин-та ядерной физики, 1972, с. 386.
72. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов. *Полиграфия*, № 10, 28 (1968).
73. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1971.
74. J. Erpperlein, V. Hoffmann. *J. Signal AM*, 1, 395 (1973).
75. J. Erpperlein, V. Hoffmann. *J. Signal AM*, 2, 5 (1974).
76. J. Kosar. *Light-sensitive systems*. New York, J. Wiley and Sons, Inc., 1965.
77. J. D. Margerum. *Society of Photographic Scientists and Engineers. 3d Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 54.
78. M. R. Tubbs. *Phys. Educ.*, 6, 227 (1971).
79. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1978, с. 25.
80. A. Alfaua. *Photogr. Sci. and Engng.*, 6, 259 (1962).
81. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1971, с. 37.
82. P. W. Howerton. *National Microfilm Association. Proceedings of the 11 Annual Meeting and Convention*. Washington, 1962, p. 21.
83. N. T. Nolley. *Photogr. Sci. and Engng.*, 10, 3 (1966).
84. Ф. П. Пресс. Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1968, с. 35.
85. Ф. П. Пресс. Там же, с. 22, 35, 51.
86. F. A. Stuber, H. Ulrich, D. V. Rao, A. A. R. Syigh. *Photogr. Sci. and Engng.*, 17, 446 (1973).
87. Ф. П. Пресс. Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1968, с. 36.
88. Ф. П. Пресс. Там же, с. 46.
89. К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, И. Т. Березина, Л. М. Озерова. *Труды Ленинградского ин-та киноинженеров*, вып. 16, 47 (1970).
90. J. D. Margerum, L. J. Miller, J. B. Rust. *Photogr. Sci. and Engng.*, 12, 177 (1968).
91. D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. G. Brault, F. J. McClung. *Appl. Phys. Lett.*, 14, 159 (1969).
92. В. В. Свиридов, Г. П. Шевченко, Г. И. Сердюк. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 21, 48 (1976).
93. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1971, с. 37.
94. L. H. Lin. *Appl. Opt.*, 8, 963 (1969).
95. R. G. Brandes, E. E. Francois, T. A. Shankof. *Ibid.*, p. 2346.
96. Sosnowski T. P., H. Kogelnic. *Appl. Opt.*, 9, 2186 (1970).
97. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Назорный, В. Я. Починков и др. Доклады Международного конгресса по фотографической науке. Секция E (Москва, 1970). М., Внешторгиздат, 1970, с. 121.
98. Н. Г. Кувшинский, П. А. Костюк, Н. И. Соколов, И. М. Почерняев. Сб. «Проблемы голографии», вып. 3, 1973, с. 161.
99. Н. И. Соколов, Н. Г. Кувшинский, А. А. Костюк, Н. Г. Чуприн, И. М. Почерняев. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бес-серебряным и необычным фотографическим процессам (Кишинев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 236.
100. Н. Г. Назорный, Н. Г. Кувшинский, Ю. А. Шевляков и др. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 13, 359 (1968).
101. Suzuki Sh., Matsumoto K., Narada K., Tsubura E. *Photogr. Sci. and Engng.*, 12, 2 (1968).
102. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1971, с. 47.
103. М. В. Курик, Г. А. Санду. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по бес-серебряным и необычным фотографическим процессам, секция III (Кишинев, 1975). Изд-во Кишиневского гос. ун-та, 1975, с. 104.
104. Г. А. Санду, М. В. Курик. Доклады Международного конгресса по фотографической науке. Секция E (Москва, 1970). М., Внешторгиздат, 1970, с. 146.
105. П. А. Кондратенко, М. В. Курик, Г. А. Санду. Сб. «Способы записи информации на бес-серебряных носителях», вып. 5. Киев, «Вища школа», 1974, с. 81.
106. A. Zweig. *Society of Photographic Scientists and Engineers. 3d Symposium Unconventional Photographic Systems* (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 79.
107. И. В. Березин. *ДАН СССР*, 193, 932 (1970).
108. Г. Л. Гаева, К. С. Ляликов. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 16, 282 (1971).
109. К. С. Ляликов, Г. А. Гаева. *Труды Ленинградского ин-та киноинж.*, вып. 12, 147 (1967).
110. К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, Т. П. Казбан. *Успехи научн. fotogr.*, 16, 31 (1972).
111. J. Rennert. *Photogr. Sci. and Engng.*, 15, 60 (1971).
112. J. Rennert. *International Congress Photographic Science, Sek. 5* (Tokyo, 1967), 1967, S1.
113. W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, R. L. Fork, C. A. Pryde, A. Lamola. *Appl. Opt.*, 11, 533 (1972).
114. см. [108], с. 243.
115. А. С. Черкасов. Сб. «Молекулярная фотоника». Л., «Наука», 1970, с. 244.
116. Н. Г. Назорный, Н. Г. Кувшинский, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 14, 41 (1969).
117. Н. Г. Кувшинский, Ю. А. Шевляков. *Укр. фил.*, 14, 696 (1969).
118. А. А. Ястребов, В. А. Барачевский, В. В. Белов и др. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть I (Киев, 1975). Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, с. 51.
119. В. И. Белый, О. А. Гудачев, А. Н. Потапов, И. А. Фекина. Там же, с. 47.
120. В. М. Козенков, В. А. Барачевский, В. В. Белов и др. Там же, с. 48.
121. В. В. Свиридов. Автореф. докторской дисс. Минск, Белорусский гос. ун-т, 1973.
122. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Т. В. Луцкина и др. Сб. «Способы записи информации на бес-серебряных носителях», вып. 4. Киев, «Вища школа», 1973, с. 26.
123. С. М. Баранов, Н. М. Бажин. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 19, 39 (1974).
124. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 17, 385 (1972).
125. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бес-серебряным и необычным фотографическим процессам (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 224.

26. J. B. Rust. Opt. Spectra, 2, 41 (1968).
27. J. A. Jenney. J. Opt. Soc. Amer., 69, 1155 (1970).
128. См. [12], с. 296.
129. W. E. Lee, J. G. Calvert, E. W. Malmberg. J. Amer. Chem. Soc., 83, 1928 (1961).
130. M. R. Mizianty, E. A. Fitzgerald, G. H. Kimber. Photogr. Sci. and Engng, 15, 331 (1971).
131. В. Н. Скопенко, Л. Ф. Абраменко, В. Я. Починков, В. Ф. Приходько, Н. Е. Слюбова. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессерверным и необычным фотографическим процессам (Киев, 1972). Изд-во Киевского гос. ун-та, 1972, с. 153.
132. А. Г. Васильев. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 15, 421 (1970).
133. А. Г. Васильев. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 13, 411 (1968).
134. А. В. Олейник, В. М. Треушников, Н. В. Фролова. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 19, 139 (1974).
135. Т. А. Юрре, Л. С. Эфрос. Сб. «Способы записи информации на бессерверных носителях», вып. 2. Киев, «Вища школа», 1970, с. 45.
136. R. Sano, K. Naseda. Photogr. Sci. and Engng, 15, 309 (1971).
137. Н. Г. Кушинский, Н. Г. Назоджа. Сб. «Физические основы электрофотографии». Вильнюс, 1969, с. 193.

В. А. Смирнов, М. В. Алфимов

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Согласно классификации, приведенной выше [1], бессерверные светочувствительные материалы можно разделить на четыре класса по первичным фотохимическим процессам. В основе практически всех химических бессерверных фотографических материалов лежат следующие первичные процессы: фотодиссоциация, фотоперенос электрона, фотоперегруппировка и фотоприсоединение. В данном обзоре будет рассмотрена элементарная реакция фотодиссоциации, которая объединяет большое число светочувствительных материалов: диазотицины, везикулярные, негативные и позитивные светочувствительные полимеры, фотодеформационные, фотохромные, фотополимеризационные и фототермополимеризационные материалы, материалы с физическим проявлением. В табл. 6 обзора [1] представлены материалы, использующие реакцию фотодиссоциации, светочувствительные вещества и первичные фотохимические реакции в них, области спектральной чувствительности и тип реакции диссоциации.

Как видно из работы [1], представленные реакции фотодиссоциации можно разделить на гомолитические и гетеролитические с образованием следующих продуктов: радикал — радикал, молекула — бирадикал, ион-радикал — ион-радикал. В данной статье будет рассмотрена лишь гомолитическая диссоциация.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ

В фотохимических экспериментах обычно известны либо конечные продукты реакции, либо пути и первичные акты процесса. Часто бывает важно построить модель и изучить детальный механизм фотодиссоциации, чтобы осуществлять направленный поиск оптимального процесса. Основные вопросы, на которые должна ответить теория диссоциации, следующие:

1. Какие электронные уровни ответственны за диссоциацию и какова природа взаимодействия, приводящего к разрыву связи?
2. Какова вероятность диссоциации?
3. Каковы кинетические закономерности развития процесса во времени?
4. Разрыв каких связей будет происходить в первую очередь после возбуждения молекулы?

5. Как объяснить разрыв связи в каком-то молекулярном фрагменте, если возбуждение локализовано на другом фрагменте?

В настоящее время отсутствует какая-либо единая теория, которая могла бы ответить на все вышеперечисленные вопросы. Данный обзор посвящен в основном рассмотрению природы взаимодействия, приводящего к диссоциации, но это часто позволяет ответить и на ряд других вопросов.

Различные подходы к диссоциации молекул можно классифицировать, основываясь на построении электронных термов молекулы, т. е. зависимости потенциальной энергии (E) молекулы от реакционной координаты (r). В этом разделе рассмотрим основные модели диссоциации:

- а) диссоциация в континуум;
- б) диссоциация из связанного состояния;
- в) преддиссоциация;
- г) фотодиссоциация сложных молекул.

Такое подразделение несколько условно, но оно позволит нам классифицировать модели и подходы к описанию диссоциации.

Диссоциация в континуум. Электронные термы, соответствующие диссоциации в континуум, приведены на рис. 1. При разрешенном переходе с терма 1 на терм 2 после поглощения кванта света молекула распадается в течение одного колебания, т. е. за время $\sim 10^{-13}$ сек. Примерами таких молекул могут служить галоидоводороды [2], которые обладают сплошным спектром поглощения и имеют квантовый выход диссоциации $q \cong 1$. Сечение фотодиссоциации соответствует сечению поглощения и будет определяться лишь дипольным переходом с терма 1 на терм 2. Возбужденные орбитали таких молекул являются разрыхляющими, поэтому для некоторых молекул, подвергающихся фотораспаду, рассмотрение структуры орбиталей возбужденных состояний может дать ответ на вопрос, по какому пути пойдет реакция. Такой подход был реализован в работе [3] для насыщенных молекул углеводородов (этана и метана), где были построены возбужденные молекулярные орбитали и из конфигурации этих орбиталей по наличию узлов в узловых плоскостях были сделаны выводы, из каких состояний может происходить отрыв атомарного или молекулярного водорода.

Однако такие процессы наблюдаются лишь в простых молекулах, да и то в тех случаях, когда в конденсированной фазе имеется слабая связь этих молекул с матрицей или друг с другом. В сложных молекулах дипольный переход с молекулярной орбитали основного состояния на отталкивательный терм отдельной связи, как правило, запрещен, особенно при небольших энергиях возбуждения ($E < 5$ эв). Например, в молекуле толуола возбуждается π -система кольца, а разрывается σ — $\text{H}-\sigma$ связь метильного заместителя, в то время как прямой $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переход запрещен.

Диссоциация органических веществ в светочувствительных материалах происходит под действием света даже в самой длинноволновой области поглощения этих веществ. Как следует из табл. 6 [1], светочувствительные вещества — это сложные органические молекулы (ароматические или содержащие гетероатомы), длинноволновая область спектра поглощения которых соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ - или $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Эти полосы нельзя приписать переходу в континуум.

Диссоциация из связанного состояния. Этот процесс можно представить следующим образом. После поглощения кванта света молекула переходит из основного состояния (рис. 2, терм 1) в некоторое возбужденное состояние на связанном терме 2, причем возбуждение либо делокализовано по всей молекуле, например по π -системе, либо локализовано на каком-то фрагменте, например на карбонильной группе. Вопрос заключается в следующем: как например на карбонильной группе. Вопрос заключается в следующем: как например на карбонильной группе. Вопрос заключается в следующем: как например на карбонильной группе. Вопрос заключается в следующем: как например на карбонильной группе.

Можно представить два принципиально различных механизма диссоциации из связанного состояния [4]. В одном случае электронная энергия безызлучательно переходит в колебательную энергию всей молекулы, распределя-

ясь более или менее равномерно по всем степеням свободы. Далее эта колебательная энергия некоторым флуктуативным образом сосредотачивается на одной связи, которая и претерпевает разрыв. Такой механизм диссоциации в дальнейшем будем называть квазиравновесным.

Второй механизм подразумевает неравномерное распределение колебательной энергии по степеням свободы при превращении электронной энергии в колебательную. Такие переходы происходят под действием оператора неадиабатичности, поэтому механизм диссоциации будем называть неадиабатическим. Остановимся более подробно на каждом механизме.

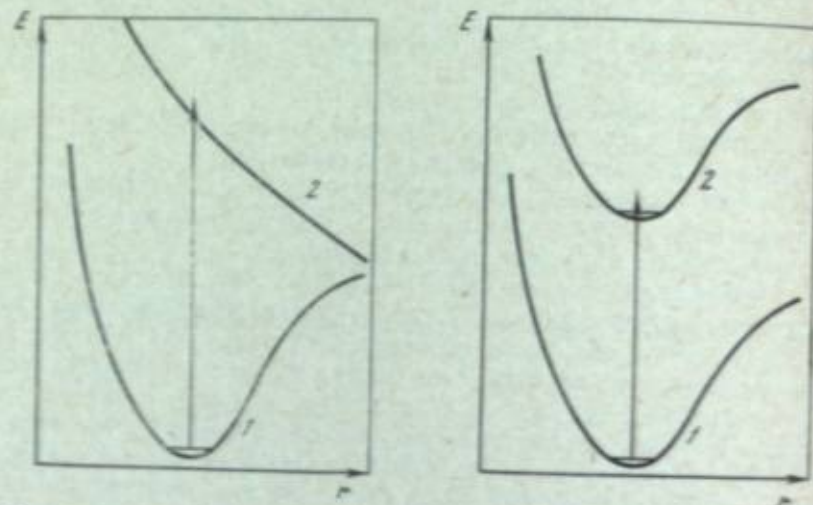


Рис. 1. Электронные термы, соответствующие фотодиссоциации в континуум 1 — терм (основное состояние молекулы); 2 — отталкивательный терм (возбужденное состояние молекулы)

Рис. 2. Электронные термы, соответствующие фотодиссоциации из связанного состояния

Квазиравновесная диссоциация. Пусть молекула возбуждена в некоторое связывающее состояние (терм 2, рис. 2), из которого она может безызлучательно перейти в основное состояние, т. е. электронная энергия переходит в колебательную и равномерно распределяется по всем степеням свободы. Эта энергия через некоторый промежуток времени, более длительный, чем колебательная релаксация, флуктуативным образом сосредотачивается на отдельной связи, приводя к ее разрыву. Такой процесс аналогичен термической диссоциации [5—7] молекулы, а константа скорости диссоциации может быть записана в обычном виде для активированной молекулы:

$$k_d = \nu e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (1)$$

где ν — частотный фактор ($10^{11} - 10^{13} \text{ сек}^{-1}$); E_a — энергии активации разрыва связи, а температура (T) соответствует энергии возбуждения, приходящейся на одну степень свободы. Посмотрим, какая константа скорости диссоциации может получиться в такой модели.

Пусть в молекуле типа дифенила 50 степеней свободы. Тогда при энергии возбуждения 5 эв ($\lambda \sim 250 \text{ нм}$) на одну степень свободы приходится энергии $kT = 0,1 \text{ эв}$. При этом, если энергия активации $E_a = 2 \text{ эв}$ и $\nu = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, то константа скорости диссоциации

$$k_d = 10^{12} e^{-\frac{2}{0,1}} = 10^4 \text{ сек}^{-1}.$$

Такая константа позволяет ожидать квантовый выход диссоциации $10^{-2} - 10^{-4}$.

Для процессов фотодиссоциации существует дополнительный метод исследования механизма — изотопический эффект. Изотопическим эффектом называется отношение скорости реакции частицы, содержащей легкий изотоп, к скорости реакции частицы, содержащей тяжелый изотоп [6]. Для простоты рассмотрим отрыв атома водорода или дейтерия. Изотопический эффект в случае квазиравновесной диссоциации можно выразить той же формулой, что и для термической диссоциации:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\nu_H}{\nu_D} e^{-\frac{E_a^H - E_a^D}{kT}} = \sqrt{2} e^{\frac{h\nu_H}{kT}}. \quad (2)$$

Конечный результат в этой формуле получен при учете того, что частоты колебаний ν_H и ν_D обратно пропорциональны корню квадратному из приведенной массы, а энергии активации отличаются на разницу нулевых колебательных энергий. Как следует из формулы (2), изотопический эффект в основном будет обусловлен понижением нулевой энергии при замене водорода на дейтерий, а при больших значениях энергии возбуждения, т. е. большие значения T в формуле (2), изотопический эффект стремится к $\sqrt{2}$.

Однако квазиравновесная теория распада молекул не описывает большинства экспериментальных фактов. Согласно этой теории, скорость распада должна экспоненциально уменьшаться с увеличением числа колебательных степеней свободы системы [5,7]. Отсюда можно сделать вывод, что устойчивость молекул будет возрастать по мере роста их молекулярного веса, т. е. полимерные молекулы должны быть самыми устойчивыми. Этот вывод находится в противоречии с экспериментальными данными [2,8].

С другой стороны, квазиравновесный механизм распада предполагает флуктуативное сосредоточение колебательной энергии на одной связи, но в таком случае процесс будет зависеть от скорости диссипации колебательной энергии. Однако квантовый выход мономолекулярной фотодиссоциации в газовой фазе практически не зависит от давления, влияющего на скорость диссипации, для многих типов молекул [9,10]. Для реакций фотодиссоциации в конденсированной фазе квазиравновесный механизм распада молекул еще менее вероятен, поскольку время жизни колебательно-возбужденных многоатомных молекул крайне мало — 10^{-12} сек . И, наконец, введение некоторых заместителей в соли диазония увеличивает светочувствительность и уменьшает их термостабильность одновременно [11]. Этот факт указывает на то, что в диссоциации участвуют электронно-возбужденные уровни и фотодиссоциация протекает путями, отличными от терморазложения.

Неадиабатическая диссоциация. Электронная энергия, локализованная вначале по молекуле, может превращаться в колебательную энергию неадиабатическим образом, т. е. некоторые колебания будут возбуждаться существенно сильнее — вплоть до разрыва связи. В первую очередь будет происходить разрыв связей, обладающих меньшей энергией и большим ангармонизмом. Превращение электронной энергии в колебательную происходит за счет электрон-колебательного взаимодействия и описывается с помощью оператора неадиабатичности, поэтому и диссоциация по такому механизму называется неадиабатической [4,12].

Вероятность неадиабатического перехода из возбужденного состояния $|f(S)\rangle$, $|i(n)\rangle$, которое будем считать начальным, в континуум состояний $|f(S)\rangle$, соответствующий разрыву связи, в первом порядке теории возмущений дается выражением

$$k_d = \frac{2\pi}{h} \left| \frac{1}{\mu} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| f \right\rangle_{x=0} \left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s \right\rangle \right|^2, \quad (3)$$

где $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — электронные, а $|n\rangle$ и $|s\rangle$ — колебательные волновые функции; μ — приведенная масса; x — координата того осциллятора, разрыв которого рассматривается.

В работе [12] теоретически рассмотрен фотоотрыв атома водорода от молекулы углеводорода по неадиабатическому механизму, а ниже приведены значения логарифма константы скорости отрыва в зависимости от энергии связи (D) при условии, что энергия возбуждения превышает энергию диссоциации на 2,7 эВ.

D , эВ	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$\lg k_d$ (сек $^{-1}$)	10,7	9,3	7,8	6,3	4,8	3,3	1,7

При энергиях связи 2 эВ скорость отрыва атома водорода превышает излучательную скорость в молекуле и приближается к скорости колебательной релаксации, а квантовый выход распада может быть близок к единице.

Изотопический эффект в случае неадиабатического механизма диссоциации, как и при квазиравновесном механизме, при малых энергиях возбуждения может иметь значительные величины, а при увеличении энергии возбуждения изотопический эффект должен монотонно уменьшаться, в то время как скорость диссоциации монотонно увеличиваться (в данном случае предполагается, что энергия возбуждения соответствует электронному уровню, с которого происходит диссоциация).

Преддиссоциация. Для случая преддиссоциации можно построить адиабатические в Борн-Оппенгеймеровском приближении пересекающиеся термы, как показано на рис. 3. Связывающий терм 2 соответствует устойчивому возбужденному состоянию молекулы, когда электронное возбуждение делокализовано по всей молекуле или по какому-то ее фрагменту, например по π -системе. Терм 3 — отталкивательный электронный терм разрываемой связи. При энергиях, близких к точке пересечения, может происходить взаимодействие этих термов и переход системы с терма 2 на терм 3. Это означает, что электронная энергия, делокализованная вначале по всей молекуле, локализуется на одной связи, приводя к ее разрыву. Такой механизм распада молекулы называется преддиссоциацией [13].

В случае преддиссоциации электронная энергия, делокализованная вначале по всей молекуле, превращается в электронную энергию отдельной связи, в то время как по неадиабатическому механизму делокализованная электронная энергия превращается в колебательную энергию одной связи.

Для примера можно рассмотреть преддиссоциацию C—H-связи в молекулах углеводородов [14]. Отталкивательный терм 3 C—H-связи является триплетным, поэтому, если начальное делокализованное состояние является также триплетным, то взаимодействие носит обменный характер и по теоретической оценке константа скорости может составлять величину 10^{11} сек $^{-1}$. Если же начальное состояние является синглетным, то переход на отталкивательный терм происходит под действием более слабого спин-орбитального взаимодействия, и такой переход аналогичен интеркомбинационной конверсии. Отсюда следует важный вывод, что распад с отщеплением атома водорода (и вообще радикальный распад) с большой вероятностью может происходить только из триплетных состояний молекулы. Константа скорости отрыва атома водорода из триплетного состояния молекулы записывается выражением

$$k_d = \frac{2\pi}{h} \left| \langle i | \frac{e^2}{r} | f \rangle \right|^2 |\langle n | s \rangle|^2 \quad (4)$$

Скорость распада максимальна, если отталкивательный терм 3 пересекает связывающий терм 2 в минимуме, и уменьшается, если связывающий терм лежит выше или ниже отталкивательного терма. В этом случае распад носит подбарьерный туннельный характер.

Преддиссоциация объясняет, как энергия возбуждения с одного фрагмента переходит на разрываемую связь — перенос электронного возбуждения. Процессы межмолекулярного и внутримолекулярного переноса электрон-

ной энергии хорошо изучены и их можно с успехом применить для изучения преддиссоциации.

Преддиссоциация малоатомных молекул хорошо изучена по уширению линий люминесценции [15]. Однако в сложных молекулах этот метод не пригоден из-за большой ширины люминесцентных полос, а во многих случаях и из-за отсутствия люминесценции. Преддиссоционный механизм фотоотрыва атома водорода от метильной группы молекулы трифенилметана был доказан в работе [16]. В этой работе изучался изотопический эффект отрыва атома водорода или дейтерия от центрального атома углерода трифенилметана — отношение скоростей отрыва k_H/k_D в зависимости от энергии возбуждения

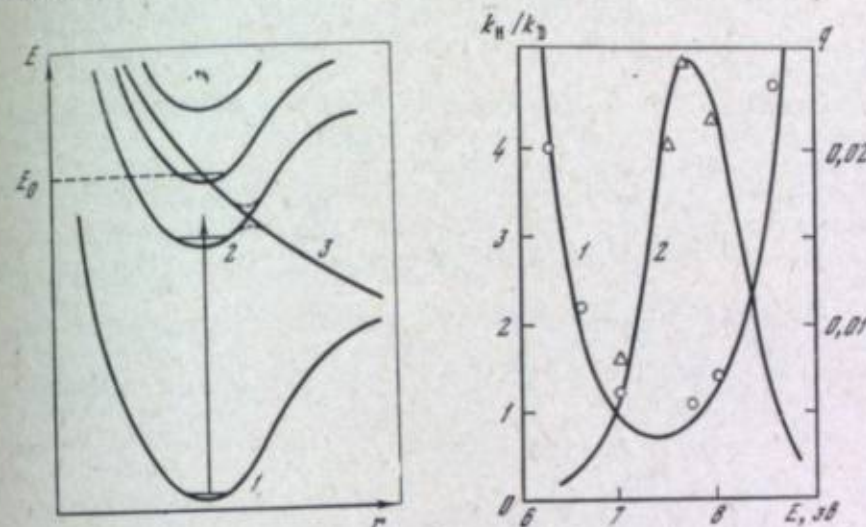


Рис. 3. Электронные термы, соответствующие преддиссоциации

Штрихами показан вид термов при учете их взаимодействия. E_0 — энергия нулевого колебательного состояния электронного терма

Рис. 4. Зависимость изотопического эффекта (1) и квантового выхода (2) разрыва центральной C—H-связи молекулы трифенилметана от энергии возбуждения

Энергия возбуждения равна сумме энергий нижнего триплетного состояния (3,6 эВ) и второго кванта

при двухступенчатом возбуждении. Было показано, что изотопический эффект имеет минимум при энергии 7,4 эВ, который может наблюдаться, если отрыв водорода или дейтерия происходит по преддиссоционному механизму (рис. 4). Минимум изотопического эффекта соответствует пересечению отталкивательным термом связывающего терма в его минимуме; скорости отрыва водорода и дейтерия в этом случае равны. Если же энергия возбуждения больше или меньше энергии вертикального перехода на отталкивательный терм (E_0), т. е. если связывающий терм находится выше или ниже отталкивательного, то изотопический эффект будет увеличиваться, так как при туннельном переходе перекрытие колебательных волновых функций будет существенно меньше у дейтерия, чем у водорода. Зависимость изотопического эффекта от энергии возбуждения можно записать выражением

$$\frac{k_H}{k_D} = A e^{\frac{a(E-E_0)^2}{F^2}}, \quad (5)$$

где A , a и F — константы вблизи E_0 .

На рис. 4 приведена теоретическая зависимость изотопического эффекта от энергии возбуждения и экспериментальные данные для диссоциации центральной связи C—H в молекуле трифенилметана [16]. Зависимость квантового выхода диссоциации в этой области спектра должна иметь максимум, как показано на рис. 4 (кривая 2).

Фотодиссоциацию сложных молекул иногда трудно описать лишь в рамках приведенных выше моделей, так как эти модели не всегда позволяют ответить на вопрос: по какому пути и на каких электронных состояниях пойдет фотохимическая реакция. Например, фотохимическое поведение солей диазотилевого азота зависит от природы среды [17], а фотоотрыв молекулярного азота из молекулы бензотриазина [18] происходит через стадию образования цитрат-ионной формы. Такая особенность поведения обусловлена, по-видимому, большим вкладом в возмущенное состояние конфигураций с переносом заряда.

Способный подход к классификации фотохимических реакций сложных молекул — это рассмотрение в явном виде [19]. Авторы предлагают проводить построение корреляционных диаграмм для каждой фотохимической реакции по следующим правилам:

1. Исходное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

2. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

3. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

4. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

5. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

6. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

7. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

8. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

9. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

10. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

11. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

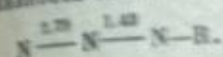
12. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

13. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

14. Конечное состояние молекулы — триплетное, синглетное и двойное состояние молекулы (оба синглетные);

рителях отличается от поведения $n \rightarrow \pi^*$ -полосы карбонильной группы других молекул.

Прочность разрываемой N—N-связи в азидах по теоретическим оценкам [24] составляет 31 ккал/моль (при образовании нитрена в основном триплетном состоянии). Эта энергия значительно меньше, чем энергия двойной N=N-связи — 63,7 ккал/моль [25], и не намного больше, чем энергия одинарной N—N-связи — 20,8 ккал/моль [26]. Оцененная теоретически диссоциативная энергия атомов азота в азидах такова [24]:



Авторы работы [27] делают вывод, что наиболее вероятно фотоотщепление атома азота в азидах происходит в колебательно-возбужденном основном электронном состоянии после безызлучательной релаксации электронного возбуждения из возбужденного электронного состояния, т. е. предполагается квантовый выход диссоциации. Как упоминалось выше, квантовый выход диссоциации в конденсированной фазе жидкостей, так как колебательная релаксация происходит за время, меньшее чем 10^{-12} сек. Более того, как отмечают авторы этой работы, квантовый выход диссоциации не уменьшается, а даже увеличивается с увеличением размера молекулы азида, что также противоречит классическому механизму.

Диссоциация в континуум, т. е. переход из основного состояния на отдаленный энергетический уровень, процесс маловероятный. Действительно, в длинноволновой области 1-азидонафталина проявляется колебательная структура, что не соответствует электронному переходу в континуум. Если бы диссоциация, например, фенилазида в области 345 мкм соответствовала переходу в континуум, то энергия этого перехода мало зависела бы от ароматического заместителя, поскольку возбуждение было бы сильно локализовано на разрываемой связи. Однако для азидов с более тяжелыми ядрами (дифенил, нафталин и т. д.) спектр поглощения сильно сдвигается в длинноволновую область и облучение светом в этой области спектра приводит к диссоциации. Этот факт также противоречит диссоциации в континуум.

Рассмотрим теперь возможность неадиабатической диссоциации азидов и для грубой оценки будем их сравнивать с диссоциацией углеводородов [16], предполагая такую же ангармоничность и другие параметры осциллятора для N—N- и C—H-связей. Энергия разрываемой связи N—N для фенилазида составляет $\sim 1,5$ эв (положение синглетного уровня нитрена неизвестно, но можно предположить, что он незначительно выше триплетного), а энергия первого возбужденного синглетного уровня азида $\sim 3,5$ эв. Следовательно, энергия возбуждения превышает энергию связи на 2 эв. Предположим, что зависимость константы диссоциации от этой энергии такая же, как для углеводородов, тогда константа скорости диссоциации N—N-связи составит $\sim 10^9$ сек $^{-1}$. Излучательная экстинкция 10^3 — 10^4 M $^{-1}$ ·см $^{-1}$ составлений типа S_{int} с коэффициентом квантового выхода диссоциации будет близок к единице, а квантовый выход флуоресценции должен стремиться к нулю, что для азидов наблюдается экспериментально. Таким образом, диссоциация азидов может быть описана неадиабатическим механизмом.

Распаду азидов не противоречит и механизм преддиссоциации, хотя ничего неизвестно о положении синглетного или триплетного S_{int} разрываемой N—N-связи. Из теоретических расчетов известно, что в состоянии S_{int} разрываемая N—N-связь удлиняется на 0,03 Å, следовательно, связывающий терм (терм 2, рис. 3) сдвинут вправо. Тогда его пересечение с отталкивающим термом может происходить при меньших энергиях, т. е. вблизи минимума связывающего терма. Согласно теоретическим оценкам [14] и экспериментальным результатам [16], константа скорости преддиссоциации атома водорода в молекулах углеводородов составляет 10^9 — 10^{10} сек $^{-1}$, и если отрыв азота в азидах сравнить с отрывом водорода, то квантовый выход преддиссоциации азота будет близок к единице.

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ АЗИДОВ

В качестве примера для рассмотрения механизма диссоциации приведем экспериментальные данные по фотодиссоциации азидов, поскольку эти соединения находят все большее применение как в фоторезистах, так и в органических фотоматериалах.

Рассмотрим природу длинноволновых полос поглощения азидов. Теоретическое рассмотрение и экспериментальное исследование алкилазидов показывают [21], что за длинноволновое поглощение в этих молекулах (~ 287 мкм) ответствен переход $\pi_u \rightarrow \pi_g$, где u и g — оси координат, перпендикулярные оси N—N—N-связей. Так как орбитали π_u и π_g перпендикулярны, то переход $\pi_u \rightarrow \pi_g$ запрещен и имеет малый коэффициент экстинкции $\epsilon = 20$ — 40 M $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

В спектрах поглощения арилазидов наблюдается слабая длинноволновая полоса в области 300—500 мкм [22, 23], приписываемая $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, хотя, как отмечают авторы [22], эта полоса по своему поведению в различных раство-

При распаде по любому механизму должно выполняться правило сохранения спина, т. е. продукты диссоциации азидов из синглетного состояния должны образовываться также в синглетном состоянии. Действительно, экспериментальные данные указывают, что при прямом фотолизе азидов образуются нитрены в синглетном состоянии [28—30], хотя триплетное состояние нитренов и является основным [31]. Образование некоторого количества триплетных нитренов при прямом фотолизе [28] можно объяснить либо конверсией азидов в триплетное состояние и их распадом, либо конверсией образовавшихся нитренов из синглетного состояния в триплетное. Фотолиз азидов, сенсibilизированный триплет-триплетным переносом энергии, также приводит к распаду азидов и образованию нитренов в триплетном состоянии [30].

Увеличение квантового выхода распада при увеличении размера молекулы связано либо с уменьшением энергии разрываемой связи, поскольку образованная пара электронов нитрена более делокализована по молекуле большего размера, либо с уменьшением вероятности обратной рекомбинации осколков.

Рассмотрим, какие же механизмы диссоциации могут реализоваться в веществах, применяемых в светочувствительных материалах. Такими веществами являются ароматические соединения или сложные органические молекулы, диссоциация которых происходит с большим квантовым выходом при возбуждении в длинноволновой области спектра поглощения этих веществ [1]. За длинноволновое поглощение в данных молекулах ответственны $n \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, а это означает, что молекулы возбуждаются и диссоциируют из связанного состояния.

Следовательно, диссоциация светочувствительных веществ, применяемых в бессеребряных фотоматериалах, происходит из связанного состояния, а в конденсированной фазе наиболее вероятными являются либо неадиабатическая диссоциация, либо преддиссоциация. Для выбора между этими механизмами в некоторых случаях можно, например, изучить зависимость изотопического эффекта и квантового выхода диссоциации от энергии возбуждения. Изучение ангармонизма разрываемой связи, т. е. изменение колебательных частот с увеличением номера колебательной гармоники, также может дать полезную информацию при оценке скорости диссоциации по неадиабатическому механизму.

Мультиплетность возбужденного электронного состояния, из которого происходит диссоциация, может быть установлена сравнением прямого и сенсibilизированного фотолиза светочувствительных веществ, а также изучением мультиплетности продуктов диссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Алфимов, О. Б. Якушева. Успехи научн. фотогр., 19, 152 (1978).
2. Дж. Калверт, Дж. Питс. Фотохимия. М., «Мир», 1968, с. 159.
3. D. Peters. J. Chem. Phys., 41, 1046 (1964).
4. В. Г. Плотников, А. А. Овчинников. Успехи химии, 47, 444 (1978).
5. L. S. Kassel. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 16, 358 (1930).
6. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.
7. N. B. Slater. Theory of Unimolecular Reactions. New York, Cornell. Univ. Press, 1959, p. 270.
8. В. В. Воеводский. Физика и химия элементарных химических процессов. М., «Наука», 1969.
9. B. Mahan, R. Mandel. J. Chem. Phys., 37, 207 (1962).
10. P. S. Engel, C. Steel. Accounts Chem. Res., 6, 275 (1973).
11. Т. А. Юппе, В. В. Шабуров, А. В. Елцов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 29, 412 (1974).
12. А. А. Овчинников, В. Г. Плотников. Chem. Phys., 21, 349 (1977).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика нерелятивистской теории. М., «Наука», 1974, с. 396.
14. В. Г. Плотников. Оптика и спектроскопия, 27, 596 (1969).
15. Г. Герцберг. Электронные спектры

- многочисленных молекул. М., «Мир», 1969, с. 469.
16. В. А. Смирнов, В. Г. Плотников, Ю. А. Завьялов, М. В. Алфимов. Оптика и спектроскопия, 33, 230 (1972).
17. Von M. Breitenbach, K.-H. Heckner, D. Jäkel. Z. phys. Chem., 244, 377 (1970).
18. G. Ege. Chem. Ber., 101, 3079 (1968).
19. W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro. Accounts Chem. Res., 8, 41 (1975).
20. M. Sukigara, K. Honda. J. Photogr. Sci., 18, 38 (1970).
21. W. D. Closson, H. B. Gray. J. Amer. Chem. Soc., 85, 290 (1963).
22. A. Reiser, G. Bowes R. J. Horne. Trans. Faraday Soc., 62, 3162 (1966).
23. A. Reiser, H. M. Wagner, R. Marley, G. Bowes. Trans. Faraday Soc., 63, 2403 (1967).
24. Н. Е. Кругляк, Ю. А. Кругляк, Ф. Иберти, П. В. Починок. Препринт ИТФ-76-105Р. Киев, 1976.
25. G. E. Coates, L. E. Sutton. J. Chem. Soc., 1948, 1187.
26. Т. Компреа. Прочность химических связей. М., ИЛ, 1956, с. 237.
27. A. Reiser, R. Marley. Trans. Faraday Soc., 64, 1806 (1968).
28. A. Reiser, L. J. Leyshon. J. Amer. Chem. Soc., 93, 4051 (1971).
29. A. Reiser, L. J. Leyshon, L. Johnston. Trans. Faraday Soc., 67, 2389 (1971).
30. J. S. Swenton, T. J. Ikeber, B. H. Williams. J. Amer. Chem. Soc., 92, 3103 (1970).
31. E. Wasserman. In: Nitrenes. Ed. W. Lwowski. New York, Interscience Publ., 1970, p. 215.

Т. М. Григорьева, М. Г. Кузьмин

ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКАЯ ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛМЕТАНОВ

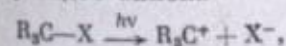
Диссоциация лейкопроизводных трифенилметановых красителей¹ (ТФМК) на ионы при облучении УФ-светом была обнаружена Лифшицем и Ноффе около 60 лет назад [1—3]. Через несколько лет эта реакция была предложена для измерения небольших интенсивностей света в УФ-области [4, 5]. Лейкопроизводные ТФМК часто применяются в качестве химических активаторов [6]. Были уточнены их абсолютные квантовые выходы [7] и разработаны новые методики актинометрии [8]. В 60-е годы интерес к производным арилметанов возрос в связи с их фотохромными свойствами. Сейчас известно большое число фотохромных систем на основе лейконитрилов, лейкобисульфитов и других производных ТФМК. Такие фотохромные системы находят применение в фотографических и копировальных процессах, цветной печати и т. п., а также при создании материалов для защиты от мощных световых импульсов. При использовании способности лейкосоединений диссоциировать под действием света методом импульсного фотолиза удается получать нестабильные ионы и изучать их химические свойства.

Фотохромные свойства разнообразных систем на основе лейкопроизводных ТФМК подробно рассмотрены в обзорах [9, 10]. В данном обзоре сконцентрировано внимание на механизме и кинетике первичной стадии фотодиссоциации производных арилметанов, на зависимости квантового выхода от структуры соединений и свойств среды.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

При облучении лейкопроизводных арилметанов в соответствующих растворителях происходит последовательные следующие процессы:

1. Фотодиссоциация с образованием арилметильного катиона и соответствующего аниона



(1)

В данном обзоре термин «лейкопроизводные» используется для обозначения бесцветных производных красителей с анионной группой, присоединенной к углеродному атому. Под арилметанами подразумеваются соединения, содержащие одну, две или три арильные группы.

Таблица 1 (продолжение)

№	R ₁	R ₂	R ₃	X	Растворитель	η_f	ϕ	γ_f , мПа·с	η , сПз	Литература
XVI	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	C ₆ H ₅ OH (95%)	0,30	0,42	—	—	[32]
	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	HCON(CH ₃) ₂	—	0,35	—	—	[27]
	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	CH ₃ OH	0,26	0,39	—	—	[27]
	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	<i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	0,54	0,54	—	—	[27]
	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	C ₆ H ₅ Cl ₂	0,33	0,22	—	—	[27]
XVII	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	C ₆ H ₅ OH	0,32	0,36	—	—	[22]
	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	C ₆ H ₅ OH	~0,01	0,74	—	—	[22]
XVIII	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-Ph	CN	C ₆ H ₅ OH	0,05	0,62	—	—	[23]
XIX	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-CH=CH	CN	C ₆ H ₅ OH	~0,02	0,04	—	—	[23]
XX	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-CH=CH	CN	C ₆ H ₅ OH	~0,02	0,03—0,5	—	—	[23]
XXI	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-CH=CH	CN	C ₆ H ₅ OH	~0,02	0,03—0,5	—	—	[23]
XXII	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph-CH=CH	CN	C ₆ H ₅ OH	<0,01	<0,01	—	—	[23]
XXIII	Ph	Ph	Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	<10 ⁻³	~10	0,01	[18]
XXIV	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	<10 ⁻³	—	—	[19]
XXV	Ph	Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,02	—	—	[13]
XXVI	Ph	Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	0,06	0,31	4,4	6,6	[13]
	Ph	Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,28	4,8	4,2	[13]
XXVII	Ph	Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,20	—	—	[13]
	Ph	Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,28	—	—	[13]
XXVIII	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	0,26	0,49	5,6	4,6	[13]
	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,26	2,7	7,4	[19]
XXIX	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,13	—	—	[18]
XXX	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ -Ph	CN	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	10 ⁻³	—	—	[19]
XXXI	3,5-(CH ₃ O) ₂ -Ph	3,5-(CH ₃ O) ₂ -Ph	3,5-(CH ₃ O) ₂ -Ph	CH ₃ COO	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 2)	—	0,004	—	—	[19]
XXXII	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CH ₃ COO	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	0,015 **	0,12 *, 0,026	—	—	[23]
XXXIII	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CH ₃ COO	Водный ацетон	—	0,10	—	—	[20]
XXXIV	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	CH ₃ COO	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	0,082 **	0,16 *, 0,063	—	—	[23]
XXXV	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	<i>n</i> -CH ₃ -Ph	CH ₃ COO	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	0,14 **	0,16 *, 0,026	—	—	[23]
XXXVI	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	CH ₃ COO	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 1)	—	0,10 *, 0,07	—	—	[19]

Таблица 1 (продолжение)

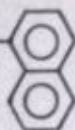
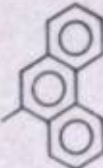
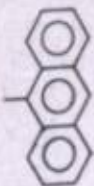
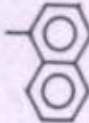
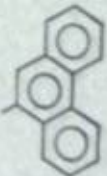
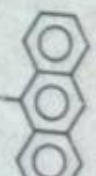
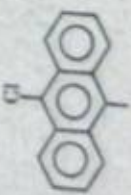
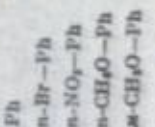
№	R ₁	R ₂	R ₃	X	Растворитель	η_f	Φ	γ_f , мол.	$\eta_f \cdot 10^{-3}$, см ² /с	Литература
XXXV	Ph	H	H	CH ₃ COO	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 4)	0,015	0,53	1	5,3	[16]
XXXVI		H	H	CH ₃ COO	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 4)	0,42	0,44	20	0,54	[16]
XXXVII		H	H	CH ₃ COO	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 4)	0,08	0,03	36	0,08	[16]
XXXVIII		H	H	CH ₃ COO	CH ₃ CN : H ₂ O (1 : 4)	0,20	0,04	4,5	0,89	[16]
XXXIX	n-CH ₃ O-Ph	Ph	Ph	OH	CH ₃ OH	—	<10 ⁻³	~10	<0,01	[19]
XL	Ph	H	H	Cl	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	—	1,0	—	—	[24]
XLI	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	H	H	Cl	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	—	0,48	—	—	[24]
XLII	3,5-(CH ₃) ₂ -Ph	H	H	Br	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	—	0,46	—	—	[24]
XLIII		H	H	Cl	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)	—	0,55	—	—	[24]

Таблица 1 (окончание)

№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Растворитель	η	Φ	$\gamma_{\text{исп}}$	$k_f \cdot 10^{-4}$, сек ⁻¹	Литера- тура
XLIV		H	H	H	Cl	CH ₃ OH : H ₂ O (1:1)	—	0,58	—	—	[24]
XLV		H	H	H	Cl	C ₂ H ₅ OH	—	0,30	—	—	[24]
XLVI		H	H	H	Cl	C ₂ H ₅ OH	—	0,24	—	—	[24]
XLVII		H	H	H	COONHCH ₂ COOH	C ₂ H ₅ OH	—	0,16*	—	—	[21]
XLVIII		H	H	H	COONHCH ₂ COOH	C ₂ H ₅ OH	—	0,075*	—	—	[21]
XLIX		H	H	H	COONHCH ₂ COOH	C ₂ H ₅ OH	—	0,0055*	—	—	[21]
L		H	H	H	COONHCH ₂ COOH	C ₂ H ₅ OH	—	0,17*	—	—	[21]
LI		H	H	H	COONHCH ₂ COOH	C ₂ H ₅ OH	—	0,28*	—	—	[21]

Примечание. Квантовые выходы приведены, как правило, для обезгазированных растворов. Одной звездочкой отмечены квантовые выходы, определенные для обезгазированных растворов. Двумя звездочками отмечены квантовые выходы, не измененные при обезгаживании.

эффективности интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$. Для определения констант скорости фотодиссоциации необходимо знать, из какого состояния идет реакция, и время жизни соответствующего состояния.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕЙКОПРОИЗВОДНЫХ АРИЛМЕТАНОВ

УФ-спектры лейкопроизводных практически представляют собой сумму спектров поглощения отдельных арильных групп [13, 26]. Это связано с тем, что лейкопроизводные имеют тетраэдрическое строение и арильные группы разделены центральным углеродным атомом, нарушающим сопряжение между π -системами бензольных колец. Лейконитрилы и лейкокарбинолы имеют сходные спектры поглощения, так как группы CN и OH поглощают в более коротковолновой области спектра. Производные арилметанов могут обладать флуоресценцией и фосфоресценцией [13].

Если арильные группы в молекулах арилметанов неодинаковы и один из хромофоров имеет более низкий возбужденный (синглетный или триплетный) уровень энергии, тогда при возбуждении в коротковолновой области происходит перенос энергии возбуждения на этот низкий уровень. В таком случае фотохимические и конкурирующие с ними фотофизические процессы будут определяться свойствами фрагмента с наиболее низкой энергией. Внутримолекулярный перенос энергии исследовался на примере производных лейконитрила малахитового зеленого (I) [13, 26]². Введение нафтиламино-, ацетофенил-, нитрофенильных групп приводит к появлению в спектре новой длинноволновой полосы, соответствующей поглощению этих фрагментов [13, 26—28]. Фотохимические процессы в таких ТФМ-соединениях такие же, как в модельных соединениях, имеющих строение, аналогичное фрагменту с наименьшей энергией. Нафтиламинопроизводные обладают интенсивной флуоресценцией со спектром, аналогичным спектру флуоресценции соответствующего нафтиламина, и не фосфоресцируют даже при температуре жидкого азота [13, 26]. При возбуждении лейконитрила в коротковолновой полосе, где только 50% света поглощается нафтиламиногруппой, интенсивность испускания соответствует 100%-ному поглощению нафтиламиногруппой [26]. Как и их простые аналоги, лейконитрилы, содержащие нитро- и ацетофенильные группы, имеют нижние синглетное и триплетное π, π^* -состояния, соответствующие этим группам, и не флуоресцируют, так как квантовый выход триплетных состояний близок к единице [13, 28].

ПРИРОДА РЕАКЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ

При стационарном облучении в жидких растворах квантовый выход катиона пропорционален интенсивности возбуждающего света; следовательно, в этих условиях образование катиона является одноквантовым процессом [5, 16, 18, 23, 29]. При высоких интенсивностях света может наблюдаться сом [5, 16, 18, 23, 29]. При высоких интенсивностях света может наблюдаться сом [5, 16, 18, 23, 29]. При высоких интенсивностях света может наблюдаться сом [5, 16, 18, 23, 29]. Реакция может протекать из нижнего синглетного возбужденного или нижнего триплетного состояния. Вероятность протекания реакции с участием колебательно-возбужденного основного состояния [26] мала вследствие его малого времени жизни. Для реакций, протекающих в синглетном или триплетном состояниях, можно предложить следующую схему:



² Структуры соединений, обозначенных римскими цифрами, представлены в табл. 1.

где k_f , k_{isc} , k_d^S , k_r^S — константы скоростей флуоресценции, интеркомбинационной конверсии, безмалучательной дезактивации синглетного и триплетного состояний соответственно; k_f^S и k_r^T — константы скорости диссоциации из синглетного и триплетного состояний соответственно.

Протекание фотодиссоциации производных арилметанов в синглетном или триплетном состоянии зависит от структуры лейкопроизводного и от условий проведения реакции. Из синглетного возбужденного состояния идет фотодиссоциация лейконитрилов, арилметилацетатов без донорных групп в бензольном кольце, арилметилхлоридов. Об этом свидетельствуют следующие факты.

1. Присутствие кислорода не оказывает влияния на квантовый выход таких соединений, зачастую близкий к единице [5, 7, 16, 24, 30]. Известно, что кислород тушит триплетные и синглетные состояния с константами скорости, близкими к диффузионным [31], однако вследствие большого времени жизни триплетного состояния тушение последнего более эффективно. Поэтому отсутствие влияния кислорода на квантовый выход фотодиссоциации подтверждает протекание реакции через синглетное возбужденное состояние, хотя и не является строгим доказательством. В случае арилметилацетатов, не содержащих донорных заместителей в ароматической части молекулы, кислород тушит триплетное состояние молекулы, не влияя при этом на квантовый выход реакции и флуоресценции [16].

2. Добавление в раствор соединений, содержащих тяжелые атомы, увеличивает интеркомбинационную конверсию, вследствие чего наблюдается одновременное тушение флуоресценции и уменьшение квантового выхода реакции. При фотосольволизе *п*-метоксифенилдибензилацетонитрила (XXV) (см. табл. 1) в присутствии дибромэтана квантовый выход реакции уменьшается симбатно с квантовым выходом флуоресценции [30].

3. С фотохимической реакцией, протекающей из синглетного возбужденного состояния, конкурируют фотофизические процессы — флуоресценция, внутримолекулярная и интеркомбинационная конверсия. Введение в состав молекулы заместителей, усиливающих эти процессы, уменьшает квантовый выход реакции. Присутствие в арильных группах атомов галогенов, увеличивающих интеркомбинационную конверсию, существенно уменьшает квантовый выход реакции [13]. Лейконитрилы ТФМК, содержащие NO_2 - и CH_3CO -группы, выход триплетных состояний которых близок к единице, практически не диссоциируют при облучении [13, 28]. Конкуренция реакции и флуоресценции проявляется, например, в том, что лейконитрилы производных малахитового зеленого (I), диссоциирующие под действием света, имеют меньшие квантовые выходы флуоресценции, чем не реагирующие модельные соединения [13]. Наблюдаются противоположные изменения квантовых выходов флуоресценции и диссоциации у лейконитрила бифенильного аналога I при изменении температуры или растворителя [27] и у ариладетонитрилов при изменении полярности растворителя [30].

4. Время жизни триплетов одинаково как для лейконитрилов производных I, так и для соответствующих модельных соединений. Протекание реакции в триплетном состоянии должно было бы вызвать уменьшение времени жизни триплетного состояния фотореакционноспособного соединения. Кроме того, обычно время жизни триплетов таких соединений достаточно велико, тогда как константа скорости окрашивания является величиной, большей 10^8 сек^{-1} [13].

Константы скорости фотодиссоциации лейкопроизводных арилметанов из синглетного возбужденного состояния могут быть определены методом наносекундного лазерного фотолиза. Полученная таким образом величина константы скорости диссоциации лейконитрилов ТФМК (производных I) в этаноле равна примерно 10^8 сек^{-1} [13]. Константу скорости фотодиссоциации синглетно-возбужденных молекул можно также определить с помощью данных по флуоресценции. Из кинетической схемы (3) следует что квантовый

выход реакции равен

$$\Phi^S = \frac{k_r^S}{k_f + k_d^S + k_{isc} + k_r^S} = k_r^S \tau_f, \quad (5)$$

откуда $k_r^S = \Phi^S / \tau_f$, где $\tau_f = 1 / (k_f + k_d^S + k_{isc} + k_r^S)$ — время жизни синглетного возбужденного состояния молекулы лейкопроизводного. Константы скорости фотодиссоциации некоторых производных арилметанов приведены в табл. 1.

Фотодиссоциация арилметилацетатов, содержащих электронодонорные CH_3O -заместители, идет из триплетного состояния [17, 23]. Этот вывод сделан на основании следующих данных.

1. Присутствие кислорода существенно уменьшает квантовый выход фотолизиса, не влияя на квантовый выход флуоресценции.

2. При добавлении дибромэтана наблюдается тушение флуоресценции и одновременное увеличение квантового выхода реакции.

3. Скорость фотохимической реакции увеличивается при добавлении донора триплетной энергии — бензола, тогда как интенсивность флуоресценции при этом несколько уменьшается за счет частичного поглощения возбуждающего света бензолом.

Триплетные состояния арилметилацетатов с донорными заместителями в кольце не удается зарегистрировать методом лампового импульсного фотолиза [19]. Можно сделать оценку времени жизни триплетных состояний по влиянию кислорода на квантовый выход сольволиза [19]. Квантовый выход реакции, идущей из триплетного состояния, равен $\Phi^T = k_r^T \tau^T \Phi^T$, где Φ^T — квантовый выход триплетного состояния, а τ^T — его время жизни. Время жизни триплетного состояния в отсутствие кислорода $\tau_0^T = 1 / k_d^T$, а в присутствии — $\tau^T = 1 / (k_d^T + k_q^T [\text{O}_2])$, где k_q^T — константа тушения триплетного состояния кислородом.

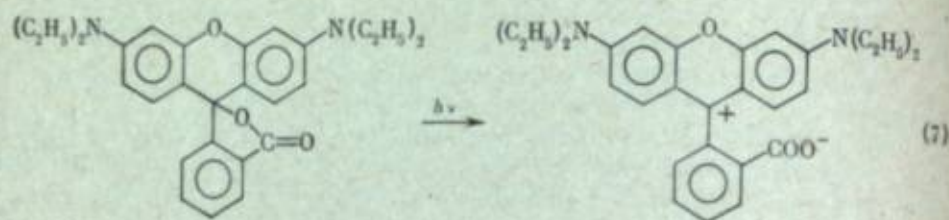
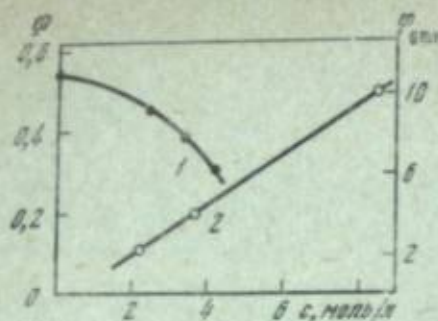
Приведено отношение квантовых выходов фотосольволиза в отсутствие и в присутствии кислорода

$$\Phi_0^T / \Phi^T = \tau_0^T (1 / \tau_0^T + k_q^T [\text{O}_2]) = 1 + k_q^T [\text{O}_2] \tau_0^T. \quad (6)$$

Предположив, что $k_q^T = 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ M}$ для 3,5-диметоксибензилацетата (см. табл. 1), получим $\tau_0^T = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$. Поскольку $k_r^T \ll 1 / \tau_0^T$, то $k_r^T \approx 10^6 \text{ сек}^{-1}$.

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОДИССОЦИАЦИИ

Важное значение имеет вопрос о том, протекают ли реакции адиабатически, т. е. с сохранением энергии электронного возбуждения, или неадиабатически. В случае адиабатической реакции из синглетного возбужденного состояния можно наблюдать флуоресценцию продуктов, если квантовые выходы реакции и флуоресценции продуктов реакции достаточно велики [32]. Известно, что карбоциевые ионы флуоресцируют в кислых средах [33]. Однако флуоресценцию арилметильных катионов, образующихся при фотодиссоциации ариладетонитрилов [18] и арилметилацетатов [16], не удалось обнаружить, хотя в случае фотолиза XXV в 3,7 M HClO_4 (рис. 1) показано, что наружить, хотя в случае фотолиза XXV в 3,7 M HClO_4 (рис. 1) показано, что чувствительность прибора позволяла зарегистрировать менее 30% ожидаемой интенсивности флуоресценции [19]. Поэтому авторы пришли к выводу, что фотодиссоциация идет неадиабатически. Катионы ТФМК не флуоресцируют при комнатной температуре в невязких растворителях и это затрудняет исследование адиабатичности фотодиссоциации соответствующих лейкопроизводных. Ксантеновые красители, отличающиеся от ТФМК наличием кислородного мостика между двумя фенильными группами, хорошо флуоресцируют [34]. При облучении лактона родамина С в хлороформе наблюдается



гетеролитическая фотодиссоциация C—O-связи лактона с образованием возбужденного циттер-иона родамина С [35, 36].

В спектре флуоресценции наряду с полосой исходного лактона присутствует полоса цвиттер-нона, причем обе полосы флуоресценции имеют совпадающие спектры возбуждения. Таким образом, гетеролитическая фотодиссоциация C—O-связи в лактоне родамина С протекает адиабатически.

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ

Квантовые выходы фотодиссоциации обычно меньше единицы. Это свидетельствует о том, что с фотохимической реакцией конкурируют процессы дезактивации возбужденного состояния. Синглетно-возбужденная молекула лейкопроизводного ТФМК может терять энергию излучательным (флуоресценция) и безызлучательным (внутренняя и интеркомбинационная конверсия и безызлучательная дезактивация, индуцированная внешними тушителями) путем.

Основной вклад в безызлучательную дезактивацию возбужденных молекул простых лейкопроизводных ТФМК вносит интеркомбинационная конверсия [13]. Введение заместителей, облегчающих деформацию молекул, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}$, резко увеличивает внутреннюю конверсию и сильно снижает квантовый выход фотодиссоциации [28].

Индукированная безызлучательная дезактивация арилацетонитрилов наблюдалась в полярных растворителях [30]. При увеличении полярности среды происходит увеличение квантового выхода фотосольволиза арилацетонитрилов при одновременном уменьшении квантового выхода флуоресценции (рис. 2):

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{k_f^* + k_d^* S + k_{isc}}{k_f + k_d^S + k_{isc} + k_r^S} \frac{k_f}{k_f^*}, \quad (8)$$

$$\Phi = \frac{k_r^S}{k_f + k_d^S + k_{iso} + k_r^S}, \quad (9)$$

где Φ_0 — квантовый выход флуоресценции в неполярном растворителе, где реакция отсутствует, Φ — в полярном; константы со штрихами относятся к неполярному растворителю.

Сравнение квантового выхода реакции с относительным уменьшением квантового выхода флуоресценции, связанным с появлением новых процес-

сов безызлучательной дезактивации в полярном растворителе по сравнению с неполярным, $\Phi < (1 - \varphi/\varphi_0)$ (см. рис. 2) свидетельствует о том, что тушение флуоресценции в полярных растворителях вызвано не только увеличением скорости реакции, но и безызлучательной дезактивацией [30]. Полярность растворителя не влияет на квантовый выход флуоресценции соответствующего карбинола, не подвергающегося фотодиссоциации. Следовательно, в полярных растворителях основной вклад в тушение флуоресценции арилацетонитрилов вносят химическая реакция и тушение возбужденных молекул растворителем.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

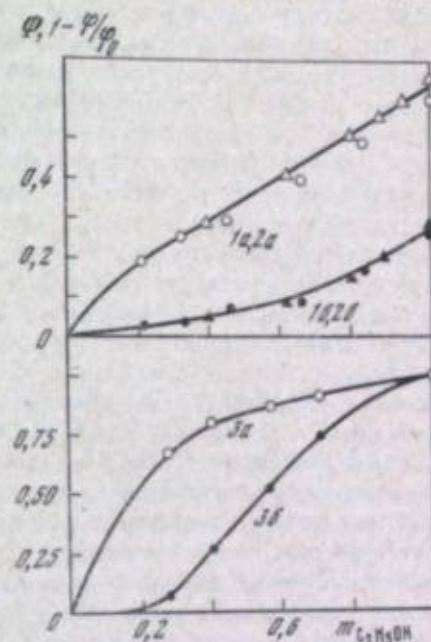
Для протекания гетеролитической фотодиссоциации необходима сольватация образующихся ионов молекулами растворителя. В первую очередь обращает на себя внимание зависимость скорости реакции от полярности среды. Для лейконитрилов ТФМК фотоокрашивание наблюдается при полярности растворителя, большей 4,7 [37, 38]. Выход катиона красителя малахитового зеленого резко увеличивается с увеличением доли более полярного компонента — дихлорэтана — в смеси с неполярным циклогексаном [36]. Скорость фотосольволиза арилацетонитрилов и арилметилгалогенидов также возрастает с увеличением полярности среды. Для бинарных смесей растворителей выполняется прямолинейная зависимость логарифма константы электрической постоянной среды от индекса преломления

$$\lg k_r = \lg k_0 - \frac{1}{2,3kT} \frac{e-1}{2e+1} \left(\frac{\mu_g^2}{r_g^3} - \frac{\mu_{ph}^2}{r_{ph}^3} \right), \quad (10)$$

где k_0 — константа скорости реакции в среде с $\varepsilon = 1$, k_r — константа скорости реакции в данном растворителе; μ_a , $\mu_{\neq}$, μ_b , $\mu_{\neq}$ — дипольные моменты в радиусах исходной молекулы и переходного состояния соответственно.

Из наклона соответствующей прямой можно оценить дипольный момент переходного состояния, сделав определенные допущения относительно величин μ_a , r_a , $r_{\text{пр}}$. Рассчитанные величины дипольных моментов переходного состояния при фотодиссоциации лейкопроизводных имеют достаточно высокие значения: 10—23 D в зависимости от среды [19, 30]. Дипольный момент возбужденного состояния лейконитрила малахитового зеленого (I) был рассчитан по сдвигу максимума спектра флуоресценции в полярных растворителях и равен 4D [19]. Большая величина $\mu_{\text{пр}}$ свидетельствует о том, что образование активированного комплекса сопровождается значительным разрывом зарядов и требует существенной перестройки сольватной оболочки.

Для константы скорости безмалучательной дезактивации соединения XXV под действием растворителя получена зависимость от полярности среды, аналогичная зависимости для k_r [30]. Это свидетельствует об одинаков-



вой природе фотодиссоциации и безызлучательной дезактивации. Однако зависимость $\lg k_d$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ имеет меньший наклон, чем соответствующая зависимость для k_r , из чего следует, что дезактивация происходит при меньшем разделении зарядов в переходном состоянии, чем реакция.

Линейная зависимость наблюдается также для индивидуальных растворителей одной природы. Однако точки для протонных и апротонных растворителей, а также для различных бинарных смесей не ложатся на одну прямую³ [23]. Помимо полярности растворителя предполагалось также и влияние «химического фактора» на фотодиссоциацию лейкопроизводных арилметанов [15, 26, 38]. Электрофильные растворители оказывают каталитическое действие на фотодиссоциацию. Константа скорости реакции в спиртах имеет большую величину, чем в апротонных растворителях той же полярности [30]. В уксусной кислоте реакция идет быстрее, чем в этилацетате, обладающем такой же диэлектрической постоянной [15]. Константа скорости сольволиза соединения XXV в кислых растворах в 75%-ном водном этаноле увеличивается пропорционально росту концентрации хлорной кислоты [19]. Рассчитанная из этой зависимости константа скорости взаимодействия соединения XXV с хлорной кислотой равна $1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. При увеличении концентрации хлорной кислоты наблюдается тушение флуоресценции XXV, вызванное, во-первых, ускорением фотохимической реакции сольволиза, а во-вторых, увеличением безызлучательной дезактивации возбужденных молекул под действием хлорной кислоты. Из-за наличия дополнительной дезактивации увеличение концентрации HClO_4 практически не влияет на квантовый выход фотосольволиза, так как $\Phi = k_r \tau$, а рост концентрации кислоты сопровождается увеличением k_r и уменьшением τ . Таким образом, большая скорость реакции в протонных растворителях (спиртах) по сравнению с апротонными растворителями может быть связана с электрофильным катализом оксигруппой.

Влияние ионной силы раствора на фотохимическую диссоциацию в полярных растворителях мало. Присутствие NaClO_4 (в концентрации до $1,25 \text{ M}$) в водном этаноле не влияет ни на квантовый выход сольволиза, ни на квантовый выход флуоресценции соединения XXV [30].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорость фотоокрашивания лейкопроизводных ТФМК, за исключением нафтиламинопроизводных, слабо зависит от температуры. Найдено, что температурный коэффициент равен единице для фотодиссоциации лейконитрилов I (в области $-6 \div +40^\circ \text{C}$), II ($7-37^\circ \text{C}$), XVI ($-20 \div +20^\circ \text{C}$ [4, 5, 27]). Это связано с небольшой величиной энергии активации фотодиссоциации лейкосоединений ТФМК.

Оценка энергии активации фотодиссоциации лейконитрила I дает величину 10 кДж/моль ($2,4 \text{ ккал/моль}$) [15]. Энтальпия активации фотодиссоциации лейконитрила гекса(гидроксиэтил)парарозанилина (III) в воде ($25-70^\circ \text{C}$) равна $1,4 \text{ ккал/моль}$ [26]. Арилацетонитрил XXV имеет большую энергию активации, равную $5,5 \text{ ккал/моль}$ в этаноле ($10-60^\circ \text{C}$) [19].

При исследовании влияния температуры на квантовый выход образования катиона красителя необходимо предотвратить возможность протекания темнового обесцвечивания, так как увеличение температуры значительно ускоряет темновую реакцию, поэтому наблюдаемый температурный коэффициент может оказаться отрицательным [15].

³ Единой зависимости константы скорости реакции от полярности среды для растворителей различной природы не наблюдается и в случае темновых реакций гетеролитического сольволиза [39]. Это связано с тем, что для учета влияния среды на диссоциацию недостаточно принимать во внимание только величину диэлектрической постоянной среды. Реакции сольволиза в основном состоянии ускоряются электрофильными растворителями за счет специфической сольватации, обусловленной образованием водородной связи.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛМЕТАНОВ

Закономерности влияния арильных групп на квантовый выход образования катионов ТФМК изучены только для лейконитрилов, поскольку многие лейкокарбинолы и хлориды ТФМК легко диссоциируют в полярных растворителях без действия света. При наличии в молекулах лейконитрилов ТФМК сильных электронодонорных заместителей (аминогрупп) квантовый выход катионов составляет десятки процентов и часто близок к единице. Квантовый выход фотодиссоциации самого трифенилацетонитрила меньше 10^{-3} . При введении слабых электронодонорных заместителей (метильных и метоксильных групп) квантовый выход увеличивается до 2–50%. При этом квантовые выходы фотодиссоциации слабо зависят от положения заместителей (см. табл. 1).

Квантовые выходы фотосольволиза бензилхлоридов близки между собой. Для незамещенного бензилхлорида квантовый выход реакции равен единице, при введении электронодонорных заместителей уменьшается в два раза, а для производных конденсированных ароматических углеводородов составляет 30–60%. О закономерностях уменьшения квантового выхода в зависимости от строения бензилхлоридов трудно судить из-за малого различия этих величин и небольшого числа данных (см. табл. 1).

Квантовый выход фотогидролиза бензил-, дифенилметил- и трифенилметилацетатов колеблется от нескольких процентов до десятков процентов, при этом механизм реакции существенно зависит от структуры соединения. Для арилметилацетатов, реагирующих в синглетном состоянии, при увеличении числа колец в ароматической системе, т. е. при уменьшении энергии синглетного возбужденного состояния, квантовый выход реакции уменьшается.

В случае метоксипроизводных квантовый выход реакции через синглетное возбужденное состояние не превышает нескольких процентов. В то же время фотодиссоциация этих соединений может протекать из триплетного состояния с выходом около 10%. Протекание реакции через триплетное состояние, вероятно, обусловлено кислотным гидролизом по ацетатной группе. Однако такое предположение требует экспериментальной проверки. В случае кислотного гидролиза скорость реакции должна определяться устойчивостью образующегося иона (предположительно в триплетном состоянии) и кислотностью среды. Это согласуется с тем, что донорные заместители кислотностью среды. Это согласуется с тем, что донорные заместители способствуют протеканию реакции. Скорость реакции в возбужденном состоянии может лимитироваться относительно медленным протонированием ацетатной группы, поэтому протекание реакции по этому механизму в синглетном возбужденном состоянии, имеющем значительно меньшее время жизни, гораздо менее существенно. Влияние кислотности среды на квантовый выход фотосольволиза арилметилацетатов не исследовалось, так как в присутствии кислот происходит темновой гидролиз.

Особенности влияния заместителей на квантовые выходы фотолитических производных арилметанов становятся наглядными при рассмотрении следующей модели реакции фотодиссоциации. Гетеролитическую диссоциацию возбужденных молекул можно представить как процесс, аналогичный преддиссоциации, — переход с потенциальной поверхности возбужденного состояния с переносом заряда на поверхность диссоциативного состояния с переносом заряда $^+ \text{Ar}_3\text{CX}^-$ (рис. 3). Для такого перехода необходимо, чтобы энергии этих состояний были одинаковы, что может быть достигнуто изменением сольватационной оболочки, приводящим к понижению уровня состояния с переносом заряда и некоторому повышению уровня локально возбужденного состояния. Таким образом, энергия активации фотодиссоциации определяется реорганизацией сольватационной оболочки и зависит от энергии состояния с переносом заряда. Как уже отмечалось, дипольный момент переходного состояния равен $10-23 \text{ D}$ [30]. После переноса электрона существует возможность диссоциации на ионы, если энергетический уровень возбужденного

катиона (Ar_3C^+)* расположен достаточно низко по отношению к энергетическому уровню переходного состояния. Если же энергетический уровень возбужденного катиона расположен высоко, диссоциации на ионы может не быть, а произойдет обратный перенос электрона. Такие рассуждения предполагают адиабатическую фотодиссоциацию. Однако большинство производных трифенилметана (ТФМ), по-видимому, диссоциируют неадиабатически, — в ходе реакции происходит потеря энергии электронного возбуждения и продукт реакции (катион) образуется в основном состоянии. При этом параллельно может наблюдаться безызлучательная дезактивация с образованием исходного соединения в основном состоянии.

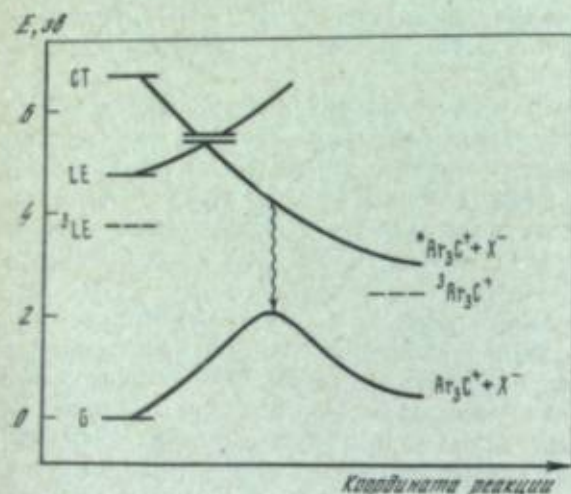


Рис. 3. Схема потенциальных кривых для реакции гетеролитической диссоциации производных арилметанов (приведены энергия локально возбужденных состояний трифенилацетонитрила и трифенилкарбониевого иона [19].

CT — состояние с переносом заряда; LE — локально возбужденное состояние; G — основное состояние

С точки зрения модели переноса электрона ясно, что природа заместителей в арильных группах и природа анионной группы играет существенную роль в протекании фотодиссоциации, поскольку увеличение потенциала ионизации донорной части молекулы и сродство к электрону ее акцепторной части способствует снижению энергии состояния с переносом заряда. Константы скорости фотодиссоциации увеличиваются в ряду лейконитрилов: трифенил- < три-*n*-метилфенил- < триметоксифенил- < I ≈ II в соответствии с изменением их потенциалов ионизации [19]. Положение донорной группы OCH_3 практически не влияет на константу скорости фотодиссоциации ариладетонитрилов, вероятно, потому, что в переходном состоянии еще отсутствует сопряжение арильных групп. Тот факт, что скорость фотодиссоциации лейконитрила XXV значительно превышает скорость диссоциации соответствующего карбинола, объясняется большим сродством к электрону группы CN по сравнению с OH. Это различие в сродстве к электрону может быть менее существенным в случае производных красителей, у которых мал потенциал ионизации донорной части молекулы.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА МЕХАНИЗМ ФОТОДИССОЦИАЦИИ

Квантовый выход фотодиссоциации лейкопроизводных простых ТФМК не зависит от длины волны возбуждения [5—7, 27, 28]. В области от 248 нм и практически до длинноволнового края поглощения спектр фотохимической чувствительности лейкосоединения приблизительно соответствует его спектру поглощения. Это одно из важных свойств, определяющих возможность использования этих соединений в качестве химических актинметров. Исключение составляют нафтилдифенилметановые производные, которые поглощают в области до 400 нм, тогда как реагируют только при облучении до 340 нм, [40].

Облучение лейкокарбинолов ТФМК в инертных растворителях приводит к образованию осадка гидрата красителя $\text{R}_3\text{C}^+\text{OH}^-$ с квантовым выходом, составляющим несколько процентов [41]. Некоторые лейкоцианиды фотолитуются в бензоле, эфире, хлороформе только при облучении в коротковолновой УФ-области [1, 2], что может быть связано с радикальным механизмом диссоциации. Была предложена схема, согласно которой увеличение энергии фотона увеличивает вероятность гомолитической фотодиссоциации, особенно в растворителях малой полярности [37]. Как в полярных, так и в неполярных растворителях возможен гомолитический разрыв связей в заместителях арильных групп [26]. Это необратимый процесс, разрушающий лейкосоединение.

Квантовые выходы катионов красителей при облучении лейкокарбинолов ТФМ, дифенилметановых и ксантеновых красителей в галогенсодержащих растворителях могут превышать единицу [42], что свидетельствует об участии радикальных стадий. Существуют две точки зрения на механизм реакции в этом случае: 1) первичным фотохимическим процессом таких реакций является фотоперенос электрона от возбужденной молекулы лейкокарбинола к молекуле растворителя, например, четыреххлористого углерода [42, 43]; 2) первичный фотохимический процесс — гомолитический разрыв связи C—OH с образованием радикалов [43, 44].

ДРУГИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОТОДИССОЦИАЦИИ

Природа реакционного состояния и механизм фотодиссоциации производных арилметанов определяется в первую очередь природой самого соединения и условиями проведения реакции. Фотодиссоциация в замороженных растворах при 77° К лейконитрилов и лейкокарбинолов (I и II) идет через нижнее триплетное состояние и представляет собой двухквантовый процесс [45, 46]. Аналогичный механизм наблюдается при фотодиссоциации лейконитрила XXV в 8,5 М HCl при 77° К [19].

Для двухквантовой фотодиссоциации производных арилметанов предлагаются следующие механизмы: 1) фотодиссоциация на ионы — внутримолекулярный перенос электрона (соединения типа $[\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{Ph}]_3\text{CX}$, где X = OH, CN), 2) фотоионизация — перенос электрона на растворитель ($[\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{Ph}]_3\text{CH}$), 3) диссоциация на радикалы (Ph_3CX , где X = H, OH, Cl).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ СО СРЕДОЙ

Гибель арилметильных катионов происходит, как уже отмечалось, в результате реакции с нуклеофилами, присутствующими в растворе, в качестве которых могут выступать какие-нибудь анионы, либо сам растворитель. Темновые реакции обесцвечивания красителей рассматриваются в обзоре [10] новые реакции обесцвечивания красителей рассматриваются в обзоре [10] как с термодинамической (термическое равновесие между окрашенной и бесцветной формами), так и с кинетической точек зрения. С помощью метода импульсного фотолиза исследовалась кинетика гибели малоустойчивых арилметильных катионов [16—19].

Реакция обесцвечивания ТФМ-катионов — бимолекулярная, за исключением образования циклических соединений. Поэтому на нее влияют множество внешних факторов — природа растворителя и нуклеофила, абсолютные и относительные концентрации ионов, ионная сила растворов. Если нуклеофил в избытке, катионы исчезают по псевдопервому порядку и их устойчивость можно характеризовать временем жизни $\tau_{\text{иона}}$ (величина, обратная константе скорости гибели иона $k_{\text{иона}}$) (табл. 2). При увеличении концентрации второго реагента обычно скорость реакции увеличивается [10]. Однако в случае катиона XXV в смесях ацетонитрила с водой константа скорости реакции слабо зависит от содержания воды в интервале концентраций 0,56—38 М. Это объясняется быстрым образованием гидратированного иона

Время жизни и константы скорости гибели карбониевых катионов

R_1	R_2	R_3	Среда	$\tau_{\text{мон.}} \cdot \text{сек.}$	$\lambda_{\text{мон.}} \cdot \text{см}^{-1}$	Литература
$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	H_2O (0,0011) ^{ac}	—	0,260	[47]
$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	H_2O (0,40) ^{ac}	—	0,100	[47]
$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	$n\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	Ph	H_2O (0,005) ^{ac}	—	1,93	[47]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	$5,1 \cdot 10^{-2}$	20	[18, 19]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^3$	[18, 19]
$m\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	—	$5,8 \cdot 10^4$	[19]
$p\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	—	$3,7 \cdot 10^4$	[19]
$n\text{-CH}_3\text{-Ph}$	$n\text{-CH}_3\text{-Ph}$	$n\text{-CH}_3\text{-Ph}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	—	$2,2 \cdot 10^3$	[19]
Ph	Ph	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	—	$7,6 \cdot 10^4$	[19]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	CH_3CN (0,36 M) ^{ac}	—	$10 \cdot 10^3$	[18]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	CH_3CN (2,5 M) ^{ac}	—	$6,5 \cdot 10^3$	[18]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	CH_3CN (6,9 M) ^{ac}	—	$8,3 \cdot 10^3$	[18]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	CH_3CN (28 M) ^{ac}	—	$13 \cdot 10^3$	[18]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	Ph	Ph	CH_3CN (38 M) ^{ac}	—	$13 \cdot 10^3$	[18]
$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	$n\text{-CH}_3\text{O-Ph}$	H	$\text{H}_2\text{O}, \text{NaClO}_4$	—	$1,2 \cdot 10^{-6}$	[17]

* В скобках приводится величина силы. ** В скобках приводится концентрация раствора.

Присутствие электролитов увеличивает время жизни катионов вследствие увеличения ионной силы растворов (см. табл. 2). В присутствии перхлората натрия с помощью импульсного фотолиза удается наблюдать даже такой неустойчивый катион, как диметоксифенильный [17]. В отличие от фотодиссоциации скорость реакции обесцвечивания сильно зависит от температуры. Энергия активации реакции обесцвечивания катионов ТФМК с образованием дейконарбинолов составляет величину 14—16 ккал/моль [47]. Если в растворе присутствует несколько нуклеофилов, то катион взаимодействует с самым сильным из них. Скорость взаимодействия с OH^- больше, чем с CN^- и тем более с H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

При одновременном присутствии OH^- и CN^- идет гидролиз, только в присутствии HCN образуется нитрил [37]. В водно-спиртовых растворах наблюдается образование карбинола [16—19, 28, 30].

Донорные заместители стабилизируют катионы и уменьшают константу скорости темновой реакции. Константа сдвига катионов в водном этаноле уменьшается в ряду: $\text{ГОМ} > \text{ОСН}_2\text{ГОМ} > \text{три-(СН}_3\text{)-ГОМ} > \text{три-(ОСН}_3\text{)-ГОМ}$ и в ряду $\mu\text{-ОСН}_2\text{ГОМ} > \alpha\text{-ОСН}_2\text{ГОМ} > \lambda\text{-ОСН}_2\text{ГОМ}$. При введении дигидраминогрупп константа скорости сдвига катионов уменьшается по сравнению с исходной (см. табл. 3).

中国建设银行

- [illegible]

10. Photochromism. Ed. G. H. Brown. New York, Wiley-Interscience, 1971, p. 294.
11. В. В. Синева, Е. А. Шайкова, О. Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 10, 1912 (1974); В. В. Синева, Е. Н. Смирнова, О. Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 9, 2114 (1973); В. В. Синева. Там же, с. 1921.
12. S. S. Katiyar. Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 601 (1970).
13. M. L. Herz. J. Amer. Chem. Soc., 97, 6777 (1975).
14. V. de Gauch, R. J. W. LeFevre. J. Chem. Soc., 1939, 1457.
15. J. Szychlinski. Roczn. chem., 41, 2123 (1967).
16. V. B. Ivanov, V. L. Ivanov, M. G. Kuz'min. Mol. Photochem., 6, 125 (1974).
17. В. Л. Иванов, М. Нойманн, В. Б. Иванов, М. Г. Кузьмин. Химия высоких энергий, 7, 87 (1973).
18. В. Б. Иванов, В. Л. Иванов, М. Г. Кузьмин. ЖОрХ, 8, 621 (1972).
19. В. Б. Иванов. Канд. дисс. МГУ, 1972.
20. H. Zimmerman, V. Sandel. J. Amer. Chem. Soc., 85, 915 (1963).
21. J. Barltrop, P. Schofield. J. Chem. Soc., 1965, 4758.
22. A. D. Little. Цит. по [10], с. 308.
23. В. Л. Иванов, В. Б. Иванов, М. Г. Кузьмин. ЖОрХ, 8, 1248 (1972).
24. В. Б. Иванов, В. Л. Иванов, М. Г. Кузьмин. ЖОрХ, 9, 340 (1973).
25. «Photochromism». Ed. G. H. Brown. New York, Wiley-Interscience, 1971, p. 362.
26. A. H. Sporer. Trans. Faraday Soc., 57, 983 (1961).
27. Н. И. Ртищев, Г. А. Мигальченко, О. Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 5, 722 (1969).
28. Н. И. Ртищев, Г. А. Мигальченко, О. Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 6, 582 (1970).
29. T. Ariga. Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 65 (1927).
30. В. Б. Иванов, В. Л. Иванов, Е. М. Каплан, М. Г. Кузьмин. Теор. и эксперим. химия, 9, 250 (1973).
31. R. Livingston, V. S. Rao. J. Phys. Chem., 63, 794 (1959).
32. М. Г. Кузьмин. Химия высоких энергий, 6, 239 (1972).
33. Ю. Ю. Кулис, М. Г. Кузьмин. ДАН СССР, 192, 1079 (1970).
34. П. П. Феофилов. ДАН СССР, 45, 387 (1944).
35. Т. М. Григорьева, В. Л. Иванов, Н. Низамов, М. Г. Кузьмин. ДАН СССР, 232, 1108 (1977).
36. U. K. A. Klein, F. W. Hafner. Chem. Phys. Lett., 43, 141 (1976).
37. E. O. Holmes. J. Phys. Chem., 61, 434 (1957).
38. E. O. Holmes. J. Phys. Chem., 70, 1037 (1966).
39. С. Г. Энтелис, Р. П. Тисер. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., «Химия», 1973, с. 319.
40. J. F. Dreyer. Цит. по [10], с. 316.
41. Ю. С. Лебедев. ЖФХ, 50, 1915 (1976).
42. Г. А. Корсунский, Х. Л. Аркан. Сб. «Молекулярная фотоника». Л., «Наука» 1970, с. 264.
43. Г. А. Корсунский. ЖФХ, 42, 264 (1968).
44. Л. В. Левшин, Н. Низамов. Ж. прикл. спектроскопии, 12, 102 (1970).
45. М. А. Пак, Д. Н. Шизорин, Г. А. Озерова. ЖФХ, 45, 1233 (1971).
46. М. А. Пак, Д. Н. Шизорин, Г. А. Озерова. ДАН СССР, 186, 369 (1969).
47. J. G. Turgeon, V. K. LaMer. I. Amer. Chem. Soc., 74, 5988 (1952).

В. Н. Скворцов, М. В. Алфимов

ПРОЦЕССЫ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Вероятно, для большинства светочувствительных материалов первичной фотохимической реакцией является фотоперенос электрона. Этот процесс реализуется в галогеносеребряных [1], электрофотографических [2], полупроводниковых [3] и некоторых фотохимических материалах [4].

В настоящем обзоре фотоперенос электрона рассматривается на простых модельных системах. Внимание уделяется основным закономерностям, описывающим данный фотопроцесс.

Под фотопереносом электрона подразумевают процесс, в ходе которого система поглощает свет и в результате происходит разделение зарядов. Различают внутримолекулярный (ВПЗ) и межмолекулярный (МПЗ) перенос заряда. Часто этот процесс дает о себе знать наличием полос переноса заряда в спектре поглощения системы. Переходы с переносом заряда могут быть $d \rightarrow d^*$, $d \rightarrow d^+$, $f \rightarrow a_d$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и т. д. Считают [5—7], что оптический переход относится к ВПЗ, если изменение дипольного момента молекулы при воз-

буждения приблизительно равно переходному дипольному моменту:

$$M_{nm} \approx |\mu_n - \mu_m| \quad (1)$$

где μ_n и μ_m — постоянные дипольные моменты молекулы в возбужденном и основном состояниях соответственно; M_{nm} — переходный дипольный момент (матричный элемент дипольного перехода).

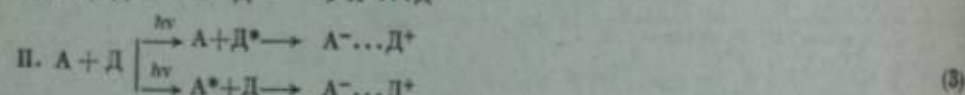
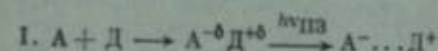
Энергия переходов для МПЗ или ВПЗ (в случае слабо взаимодействующих донорной и акцепторной подсистем в молекуле) может быть рассчитана по формуле (2) [8, с. 277]:

$$h\nu_{ПЗ} = I_D - E_A - W_n \quad (2)$$

где I_D — потенциал ионизации (газофазный) молекулы Д — донора электрона; E_A — сродство к электрону изолированной молекулы А — акцептора электрона; W_n — энергия кулоновского притяжения разноименных зарядов в комплексе $A^{\dots}D^+$ (3—4 эв).

ТИПЫ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА (МОДЕЛИ ПРОЦЕССА)

Различают два главных типа реакций фотопереноса электрона, которые схематически представлены ниже:



Здесь молекула А — фотовосстанавливается, а молекула Д — фотоокисляется.

Первый тип реакции, как это видно из схемы, характерен тем, что слабый комплекс между взаимодействующими частицами образуется уже в основном состоянии ($A^{\delta-}D^{\delta+}$, где $|\delta| \ll e^-$), и этот слабый электронодонорно-акцепторный комплекс (ЭДА-комплекс) возбуждается светом. Согласно простейшим представлениям теории МО [9], при поглощении кванта $h\nu_{ПЗ}$ происходит фотоперенос электрона с высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) молекулы донора Д на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора А.

Максимум полосы переноса заряда (ПЗ) обычно находится в более длинноволновой области, чем максимум полосы донора. Если в основном состоянии энергия связи в ЭДА-комплексах мала ($< 0,5$ эв), то в возбужденном состоянии за счет усиления кулоновского притяжения зарядов энергия связи увеличивается (3—4 эв) [10, с. 72]. Эта ситуация отражена потенциальными кривыми Морзе основного и возбужденного состояний ЭДА-комплекса типа I на рис. 1, а. Детальное квантовомеханическое рассмотрение ЭДА-комплексов было проведено в работах [11—13].

Второй тип реакций фотопереноса характерен для донорной и акцепторной компонент, которые в основном состоянии не образуют донорно-акцепторного комплекса — потенциальная кривая основного состояния не имеет минимума (рис. 1, б). При электронном возбуждении одной из компонент (например в синглетное состояние $^1A^*$ или $^1D^*$) образуется связь с другой за счет переноса заряда. Комплекс, образующийся в электронно-возбужденном состоянии $^1(A^{\dots}D)^*$, называют эксиплексом. Комплексы в возбужденном состоянии между одинаковыми молекулами ($A^{\dots}A$) * называют эксимерами. При этом в спектрах поглощения присутствуют лишь полосы $^1D \rightarrow ^1D^*$ или $^1A \rightarrow ^1A^*$. В спектре флуоресценции наряду с полосами флуоресценции $^1A^*$ или $^1D^*$ наблюдается характерная длинноволновая флуоресценция (или фосфоресценция) или появляется дополнительный канал тушения люминесценции возбужденных молекул A^* или D^* .

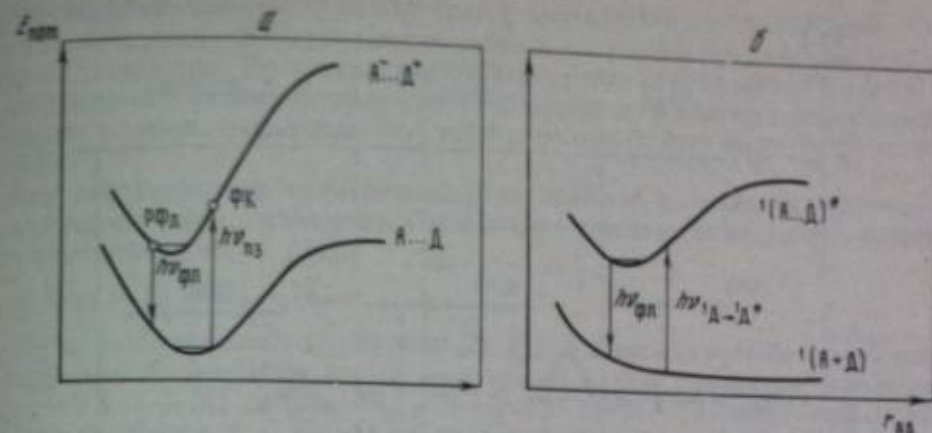


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии для ЭДА-комплексов (а) и эксиплексов (б) в зависимости от координаты реакции r_{AD}

$h\nu_{ПЗ}$ — поглощение в полосе переноса заряда; $h\nu_{ФЛ}$ — флуоресценция; $ФК$ — франк-кондоновское неразрешенное состояние; $РФЛ$ — равновесное флуоресцентное состояние

Спектроскопически показано, что в эксиплексах и эксимерах существенный вклад в связи дают граничные ионные структуры ($A^{\dots}D^+$) * . Условия образования эксиплекса [10, с. 74]:

$$I_A + E_A > I_D + E_D; \quad I_A - I_D > 0; \quad E_A - E_D > 0, \quad (4)$$

где I_A , I_D — потенциалы ионизации; E_A , E_D — энергии электронного сродства молекул акцептора и донора.

Реакции фотопереноса электрона типа I и II могут являться первичными стадиями реакций фотоокисления и фотовосстановления.

ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Прежде чем перейти к рассмотрению этих реакций, рассмотрим часто применяемую для объяснения модель одноэлектронного приближения. Дьюар [14, 15] предложил различать одноэлектронные и коллективные свойства молекул. К одноэлектронным относятся спектральные свойства, к многоэлектронным — полная энергия связи и электронная плотность. Одноэлектронное приближение означает, что при поглощении кванта света молекулой или атомом значительно изменяется положение, или волновая функция, одного электрона, так что для оценки величины переходного момента M_{nm} можно использовать волновые функции только того электрона, состояние которого меняется. Следует отметить, что многоэлектронные (коллективные) возбужденные состояния [16], молекулах, например, так называемые сверхвозбужденные состояния [16], могут возникать при первичном одноэлектронном переходе. Так, в известном эффекте Оже выбивание одного электрона рентгеновским квантом из глубокой К-оболочки (атомной орбитали АО) многоэлектронного атома приводит к возбуждению всех вышележащих заполненных АО, каскадные переходы электронов с которых и обуславливают серию линий в излучении.

В последнее время успехи фотоэлектронной спектроскопии [14] позволили путем измерения потенциалов ионизации внешних и внутренних заполненных МО (АО) проводить корреляции с энергиями электронного возбуждения и потенциалами полуволи окисления [17] и получать дополнительные подтверждения справедливости одноэлектронного приближения. Потенциалы ионизации МО можно представить как одноэлектронные энергии или собственные значения молекулярных орбиталей со знаком минус. Это предположение составляет сущность теоремы Кушманса [18, 19], лежащей в основе точных методов анализа фотоэлектронных спектров.

Используя одноэлектронное приближение и откладывая энергии МО

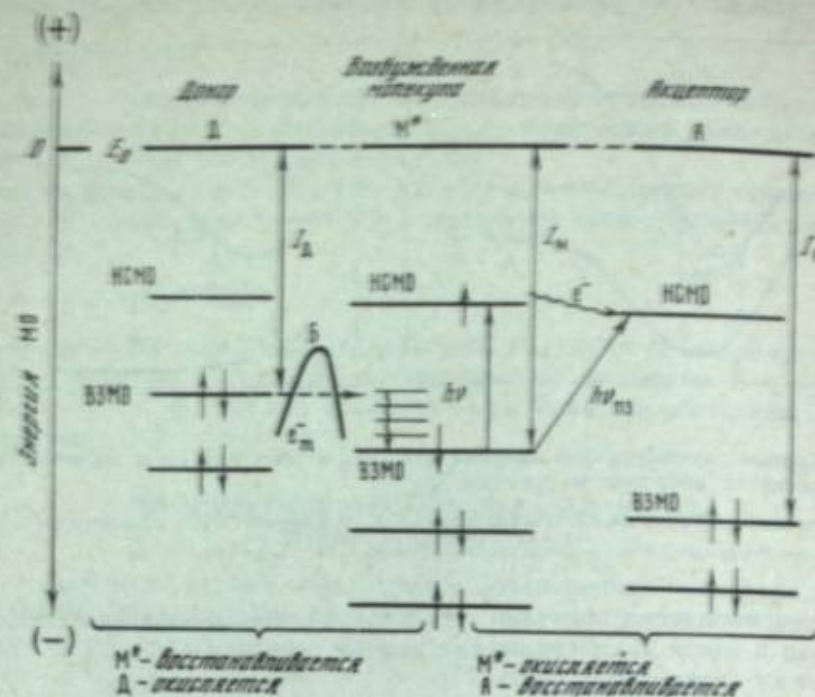


Рис. 2. Упрощенная молекулярно-орбитальная схема переноса электрона при окислительно-восстановительных фотореакциях

E_0 — универсальный уровень отсчета энергии; I_A , I_D , I_M — потенциалы ионизации молекул А, Д, М; ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь (стрелки — спины двух электронов); НСМО — нижняя свободная молекулярная орбиталь; Б — межатомный барьер; e_m^- — туннельный переход электрона

(потенциалы ионизации) вниз от универсального уровня E_0 , как это было сделано А. Н. Терениным для объяснения тушения флуоресценции путем обратимого переноса электрона [8, с. 374], упрощенную молекулярно-орбитальную схему переноса электрона при окислительно-восстановительных фотореакциях можно представить так, как показано на рис. 2 [10, с. 302]. Универсальный уровень отсчета энергии E_0 соответствует разделению зарядов электронов (e^-) и соответствующих катион-радикалов (A^+ , D^+) на бесконечное расстояние в вакууме.

Следует подчеркнуть, что возможность фотопереноса электрона между молекулами оценивается прежде всего путем сравнения относительного положения уровней энергий МО, т. е. путем сравнения потенциалов ионизации молекул, отложенных от уровня E_0 . Поэтому критерий фотопереноса электрона $I_A - I_D > 0$ (4) для реакции $A + D \xrightarrow{h\nu} A^* + D \rightarrow A^- \dots D^+$ является очевидным. Этот критерий фактически совпадает с условием фотопереноса электрона от молекулы Д к молекуле A^* , поглотившей квант света $h\nu$, как это было сформулировано еще в 30-х годах Вебером и Вейссом [8, с. 411; 20, 21]

$$h\nu > I_D - I_{A^*}, \quad (5)$$

где I_D — потенциал ионизации молекулы донора Д; I_{A^*} — потенциал ионизации молекулы акцептора с добавочным электроном на возбужденной орбитали, который, очевидно, равен энергетической «щели» между уровнем E_0 и первым возбужденным синглетным уровнем ($^1A^*$ или НСМО) молекулы А. Следовательно,

$$I_{A^*} + h\nu = I_A. \quad (6)$$

Как видно из схемы (см. рис. 2), возбужденная молекула (M^*) одновременно увеличивает как свою электронодонорную способность, отдавая электрон

с возбужденной орбитали, так и электроноакцепторную способность, так как появляется вакантный дырочный уровень, способный принять электрон от соседней молекулы. Представления об электроно-возбужденной молекуле, образующей как бы элементарную электрохимическую ячейку молекулярных размеров с двумя полюсами (+) и (-), развивал еще Баур (1918 г.) [8, с. 404].

При использовании величины энергии сродства к электрону акцептора E_A для определения поглощения в полосе переноса заряда $h\nu_{пз}$ могут возникнуть разночтения [8, с. 277]:

$$a) h\nu_{пз} = I_D - E_A - W_n.$$

Здесь, как отмечено в выражении (2), E_A — энергия сродства к электрону ионизированной невозбужденной молекулы А; для молекулы нафталина $E_A = -0,4 \div +0,7$ эв [22]. $W_n \sim 3-4$ эв — энергия кулоновского притяжения в комплексе $A^- \dots D^+$ или энергия диссоциации на ионы возбужденного комплекса

$$b) h\nu_{пз} = I_D - E'_A \quad (7), \text{ рис. 2).}$$

Здесь E'_A — энергия сродства к электрону нижней свободной молекулярной орбитали акцептора, которая может быть определена по положению первого возбужденного синглетного уровня молекулы А $W(^1A)^*$ относительно уровня E_0 [8, с. 524; 23, с. 296]:

$$E'_A = I_A - W(^1A)^*. \quad (7)$$

Для молекулы нафталина $E'_A = 4,22$ эв, если принять $I_A = 8,12$ эв [22, с. 238] и $W(^1A)^* = 3,9$ эв, что соответствует переходу $^1A \rightarrow ^1A^*$ с частотой 31730 см^{-1} [24]. С учетом энергии W_n оба выражения для $h\nu_{пз}$ (а и б) могут стать эквивалентными, если $E_A + W_n = E'_A$.

Согласно известной теореме Бриллюэна [19, с. 44; 25, с. 21], одноэлектронные возбуждения не играют заметной роли для замкнутых оболочек. Следовательно, если при возбуждении молекулы электронный переход по существу является одноэлектронным, то потенциалы ионизации молекул I_A , I_D , I_M (см. рис. 2) будут достаточно точно характеризовать первичное относительное положение уровней МО при возбуждении одной из молекул.

Процесс переноса электрона может быть несколько детализирован на примере реакции фотовосстановления (молекула M^* , рис. 2). Так, по аналогии с процессами безызлучательного резонансного переноса энергии, например, внутренней конверсии электронного возбуждения в колебательную энергию [26], можно предположить, что перенос электрона идет с нижней занятой молекулярной орбитали молекулы донора Д на изоэнергетический вакантный колебательно-возбужденный уровень возбужденной молекулы M^* . Возможно, что при переносе электрона межатомный барьер преодолевается, например, путем туннелирования (e_m^- , рис. 2). Одной из причин образования барьера может быть мгновенное электростатическое отталкивание электронов при переходе электрона от молекулы Д на вакантную (один электрон) МО возбужденной молекулы M^* — это так называемая корреляционная энергия, имеющая величину $1-2$ эв [19, с. 173; 25, с. 16].

В конденсированных средах, например в растворах или при адсорбции молекул на поверхности твердых тел, расстояния между молекулами могут быть достаточно малы, так что туннельные межатомные переходы электронов могут происходить весьма эффективно даже за малое время жизни возбужденной молекулы (10^{-9} сек. для флуоресцентного состояния). Отметим, что в последнее время обнаружены процессы туннельного переноса зарядов на расстояниях в десятки ангстрем, естественно, за более длительные промежутки времени [27]. Чтобы проиллюстрировать эффективность туннельных переходов электронов, приведем известную схему механизма сенсibilизации микрокристаллов $AgHal$ к длинноволновому свету, поглощаемому молекулами красителей, адсорбированных на поверхности микрокристаллов. Это

механизм оптической сенсibilизации путем переноса электрона от возбужденной молекулы красителя в зону проводимости полупроводника (AgBr) по Шайбе и Дерру (рис. 3) [23, с. 301]. Предполагается, что возбужденный уровень красителя находится в пределах зоны проводимости (НСМО), и перенос электрона между адсорбированным красителем и кристаллом осуществляется путем туннелирования сквозь барьер.

Для прямоугольного барьера коэффициент прозрачности дается выражением

$$U \approx \frac{16E(V-E)}{V^2} \cdot \exp \left\{ \frac{-4\pi d}{h} [2m(V-E)]^{1/2} \right\}, \quad (8)$$

где E — общая энергия электрона, преодолевающего барьер; V — высота барьера; m — масса электрона.

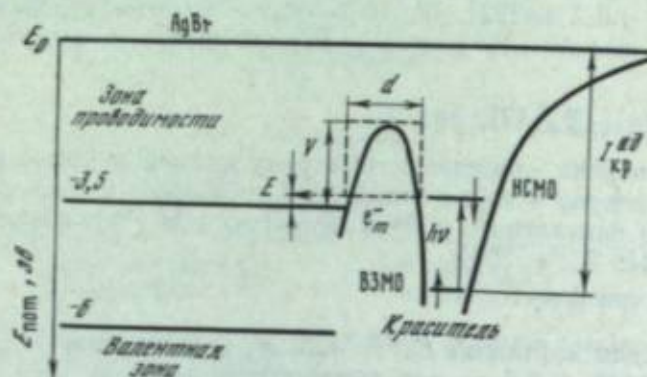


Рис. 3. Механизм оптической сенсibilизации путем туннелирования электрона от возбужденного красителя в зону проводимости AgBr

V — высота барьера; d — ширина; E — энергия туннелирующего электрона (E_m); $E_{кр}^{эл}$ — потенциал ионизации адсорбированной молекулы красителя

Если $V = 2$ эв, $E = 0,1$ эв (отсчет от дна зоны проводимости), то предэкспоненциальный множитель в уравнении (8) близок к единице и для барьера шириной $d = 3,5$ Å $U \sim 10^{-2} - 10^{-3}$. Следовательно, электрон, осциллирующий в возбужденной молекуле красителя, туннельно проникает в зону проводимости сквозь барьер один раз на $10^2 - 10^3$ отражений от барьера. Поскольку число отражений (частота осцилляций электрона) 10^{14} сек $^{-1}$, то число проникновений в зону проводимости $10^{11} - 10^{12}$ сек $^{-1}$, и оптическая сенсibilизация путем переноса электрона успешно конкурирует с флуоресценцией красителя (10^8 сек $^{-1}$).

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Фотоионизация молекул. Выше подчеркивалось, как важно знать величины потенциалов ионизации молекул, чтобы оценить возможность реакций фотопереноса электрона. Как известно [14], различают адиабатический потенциал ионизации, равный минимальной энергии, необходимой для удаления электрона с МО при одновременном образовании иона в нулевом колебательном состоянии ($v = 0$), и вертикальный потенциал ионизации, равный энергии отрыва электрона с МО и одновременного образования иона в наиболее вероятном, согласно принципу Франка—Кондона, колебательном состоянии ($v > 0$). Различие между адиабатическим и вертикальным потенциалами ионизации может составлять несколько десятых электрон-вольт, что может привести соответствующую «ошибку» в определении относительного положения уровней МО молекул. При фотоионизации молекул в конденсированных средах (в объеме или с поверхности) следует выделить внешний фотоэффект с переходом электрона в вакуум и внутренний фотоэффект. При

внешнем фотоэффекте потенциал ионизации молекулы ($I_{кр}$) по сравнению с газовой фазой (I_0) понижается на величину энергии поляризации среды (P^+) катионом, т. е.

$$I_{кр} = I_0 - P^+. \quad (9)$$

Энергию поляризации P^+ можно оценить как разность свободных энергий катиона в вакууме (F_0^+) и среде ($F_{кр}^+$) с постоянной оптической диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{оп} = n^2$ (n — показатель преломления среды), соответствующей безынерционной поляризации среды, так как процесс фотоионизации — быстрый ($10^{-14} - 10^{-13}$ сек.).

Согласно работе [28], свободная энергия заряда (+) $F_{кр}^+ = e^2/2\epsilon_{оп}r$ и, следовательно,

$$P^+ = F_0^+ - F_{кр}^+ = \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{оп}} \right), \quad (10)$$

где r — радиус делокализации заряда электрона, который может быть оценен через радиус соответствующей МО катиона, если известна волновая функция Ψ катиона для вакантной МО (плотность заряда пропорциональна Ψ^2).

В работе [29], используя метод МО Хюккеля, авторы рассчитали потенциалы ионизации молекул различных красителей, адсорбированных на кристаллах AgBr, окруженных эмульсией, по формулам (9) и (10). За величину $\epsilon_{оп}$ брали среднеарифметическое значение величин $\epsilon_{оп}$ и $\epsilon_{оп}^0$ для кристалла и вакуума соответственно.

В работах [30—32] была разработана методика и измерены потенциалы ионизации адсорбированных на ZnO, TiO₂, AgBr молекул ряда органических красителей и цепочно-конденсированных углеводородов. Экспериментальные величины потенциалов ионизации $I_{адс}$ имеют промежуточные значения между I_0 в вакууме и ϕ — работой выхода из твердых слоев соответствующих соединений: $I_0 - I_{адс} \approx 1$ эв. Для некоторых красителей теоретические данные совпали с данными эксперимента [29].

То, что поляризационная модель (9) является достаточно корректной, было показано в работах [33, 34]. Оказалось, например, что для молекулярных кристаллов нафталина, антрацена, тетрацена разность величин потенциалов ионизации молекул в вакууме I_0 и работы выхода электронов из молекулярного кристалла ϕ с достаточно высокой точностью равна энергии поляризации молекулярного кристалла, обусловленной взаимодействием положительной дырки, образующейся при фотоионизации, с индуцированными в соседних молекулах диполями:

$$I_0 - \phi = P^+, \quad \text{где } P^+ = \sum_i W_i, \quad W_i = \frac{e\alpha^2}{2r_i^4}.$$

Здесь α — поляризуемость молекул; e — заряд электрона; r_i — расстояние между заряженной и нейтральной молекулами. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сравнение энергии поляризации среды, измеренной экспериментально и вычисленной теоретически

Вещество	I_0 , эв [22]	ϕ , эв [30]	$I_0 - \phi$	P^+ теор [34]
Нафталин	8,12	6,75	1,37	1,30
Антрацен	7,38	5,65	1,73	1,74
Тетрацен	6,88	5,25	1,63	1,58

Особенность внутреннего фотоэффекта состоит в том, что необходимо учитывать поляризацию среды не только катионом, но и электроном, а также сродство к электрону молекул среды. Если электрон захватывается молекулой акцептора в матрице, то, как известно [8, с. 277], сродство к электрону молекулы в среде V_0 увеличивается по сравнению со сродством к электрону в вакууме E_A :

$$V_0 = E_A + P^-, \quad (11)$$

где P^- — энергия поляризации среды анионом.

Однако свободный («сухой» [35]) электрон в момент ионизации становится делокализованным, так как обладает импульсом, близким к нулю, и, следовательно, большой длиной волны де-Бройля. Поэтому электрон может быть описан в достаточно сильном приближении волновой функцией плоской волны [36]. Уровень энергии делокализованного («сухого») электрона V_0 в конденсированных матрицах, например в растворах, по отношению к вакууму (отсчет от универсального уровня E_0) определяется как «дно» зоны проводимости. Путем измерения разности работ выходов электронов из ртути в вакуум ($\phi_0 = 4,5$ эВ) и в полярные растворители (ϕ) с точностью до kT были оценены уровни $V_0 = -(\phi_0 - \phi)$, табл. 2 [35, 37, 38].

Экспериментально роль уровня V_0 делокализованных «сухих», называемых также «избыточными», электронов в изменении потенциала ионизации при внутреннем фотоэффекте в жидких растворах была продемонстрирована

Таблица 2

Энергия делокализованного электрона некоторых полярных растворителей		
Растворитель	ϕ , эВ	$V_0 = -(\phi_0 - \phi)$, эВ
Вода	3,0; 3,15	-1,5; -1,35
Метанол	3,6	-0,9
Этанол	3,75	-0,75

Таблица 3

Корреляция изменения потенциала ионизации с изменением энергии делокализованного электрона		
Растворитель	ΔI_{cp} , эВ	V_0 , эВ
Циклопентан	-0,34	-0,18
Неопентан	-0,38	-0,43
Тетраметилсилан	-0,63	-0,64

в работе [39]. На примере фотоионизации тетраметилпарафенилендиамина (ТМФД $\xrightarrow{h\nu}$ ТМФД $^+$ + e^-) в различных растворителях, для которых в силу близости диэлектрических постоянных ($\epsilon_{opt} \approx const$) $P^+ \approx const$ была получена зависимость изменения потенциала ионизации при внутреннем фотоэффекте ΔI_{cp} , близкая к изменению V_0 (табл. 3). В табл. 3 даны сдвиги ΔI_{cp} относительно n -пентана, для которого $\Delta I_{cp} = 0$, $V_0 = +0,02$ эВ.

Поэтому выражение для потенциалов ионизации молекул при внутреннем фотоэффекте, данное в работах [40, 41]

$$I_{cp} = I_0 - P^+ + V_0, \quad (12)$$

по-видимому, правильно отражает механизм фотоионизации в жидких растворах. Как было показано в работе [42], потенциалы появления зарядов при двухступенчатой (двухквантовой) фотоионизации некоторых ароматических аминов через высоковозбужденное триплетное состояние в твердом этаноле при 77° К на 1—1,3 ($\pm 0,2$) эВ меньше, чем потенциалы ионизации этих молекул в газовой фазе.

Особенностью фотоионизации молекул в конденсированных средах или на поверхности является большое количество дефектов, мелких структурных ловушек, в которые попадает электрон после ионизации. При этом электрон из делокализованного переходит в локализованное состояние. Термическое

(флукуационное) выбрасывание электрона из мелких ловушек на мгновение переводит электрон опять в делокализованное состояние, что, по-видимому, и позволяет ему или рекомбинировать с катионом, или уходить, образуя свободные заряды [43, 44].

Возбужденные ЭДА-комплексы. Широкий перечень монографий и обзоров по ЭДА-комплексам приведен в работе [45]. Характерной особенностью флуоресценции ЭДА-комплексов является резкое уменьшение квантового выхода флуоресценции q_{fl} при переходе от жестких матриц при низких температурах к жидким растворам при комнатных температурах. Так, по данным работы [46], при 77° К для ЭДА-комплекса 1,2,4,5-тетрацианбензола (ТЦБ) с толуолом, мезитиленом, дурилом и гексаметилбензолом $q_{fl} = 0,55; 0,47; 0,25; 0,16$ соответственно, тогда как при 296° К $q_{fl} = 0,08; 0,01; 0,0003; 0,0001$. Это связывается с возможностью значительного уменьшения расстояния r_{da} между молекулами комплекса (см. рис. 1, а) в жидкости, что может привести к пересечению потенциальных кривых и безызлучательной дезактивации. Соответственно излучательные (k_r) и безызлучательные (k_n) константы скоростей дезактивации флуоресцентного состояния комплекса ТЦБ с бензолом следующие: при 77° К $k_r = 1,7 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, $k_n = 9,5 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$; при 296° К $k_r = 6,1 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $k_n = 6,2 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ [45]. Так как вклад состояния с переносом заряда в указанном ЭДА-комплексе велик (96,7%) [45], то вследствие большей перестройки молекул жидкости стабилизация состояния с переносом заряда при комнатных температурах значительно больше, поэтому Stokes-сдвиг ($\nu_{max}^{np} - \nu_{max}^{fl}$) резко увеличивается в жидкости: при 77° К — $6,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; при 296° К — $12,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [45]. Здесь ν_{max}^{np} , ν_{max}^{fl} — волновые числа полосы поглощения ПЗ (переход во Франк-Кондоновское нерелаксированное состояние — ФК, рис. 1, а) и флуоресценции (переход из равновесного флуоресцентного состояния — РФЛ).

Практически полный перенос электрона от донора (бензол, толуол, мезитилен) к акцептору (ТЦБ) — $^1(A \cdots D^+)^*$ — в первом возбужденном синглетном равновесном состоянии (S_1) был доказан по спектрам синглет-синглетного поглощения ($S_1 \rightarrow S_n$, где S_n — более высоковозбужденное синглетное состояние), в котором четко наблюдался спектр аниона ТЦБ $^-$ [47]. В работах [48, 49] указанный комплекс исследовался с помощью лазерной техники. В работе [50] было обнаружено, что в жестких растворах при 77° К или в полиметилметакрилате при комнатной температуре спектры $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения комплекса ТЦБ с толуолом, мезитиленом, гексаметилбензолом и нафталином образованы суперпозицией полос катионов доноров и аниона акцептора. В работе [51] в спектрах $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения комплекса ТЦБ — жидкий толуол обнаружена полоса димера катиона толуола (донора) в области 900 нм $^1(A \cdots D_2^+)^*$.

Времена жизни и положения полос фосфоресценции для различных ЭДА-комплексов, полученные в многочисленных работах, приведены в обзоре [45]. В зависимости от доли участия триплетных состояний, локализованных на молекулах донора и акцептора, и состояний с переносом заряда в триплетном состоянии комплекса обнаружены три типа фосфоресценции ЭДА-комплексов:

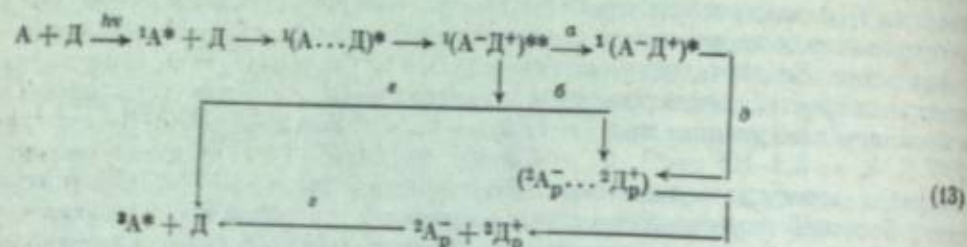
- 1) фосфоресценция донорного типа, близкая к фосфоресценции молекулы донора (комплекс тринитробензола с ароматическими углеводородами [52]);
- 2) фосфоресценция акцепторного типа, близкая к молекуле акцептора (комплекс ТЦБ с бензолом и толуолом [53]);
- 3) фосфоресценция типа переноса заряда (комплекс ТЦБ с гексаметилбензолом и дурилом [53]), что подтверждено анализом спектров ЭПР [54] и триплет-триплетного поглощения [55].

Для фосфоресценции ЭДА-комплексов характерно уменьшение времени жизни фосфоресценции (τ_p) при увеличении доли состояния с переносом заряда, т. е. с уменьшением потенциала ионизации молекулы донора. Причем наблюдается одновременный рост излучательной (k_r^p) и безызлучательной

(k_2^0) констант скоростей распада фосфоресцентного состояния, что предположительно объясняется увеличением спин-орбитальной связи при взаимодействиях с полосой переноса заряда [56, 57], хотя механизм еще не ясен [58].

Сравнение энергий и интенсивностей наблюдаемых $T-T$ -переходов со значениями, полученными теоретически для различных геометрических структур [55], показало, что геометрия ТЦБ-комплекса в нижнем триплетном состоянии соответствует скорее основному состоянию, чем равновесному возбужденному синглетному состоянию. Следовательно, сказывается отталкивание электронов с параллельными спинами.

Эксплексы. Изучению эксимеров и эксплексов посвящено большое количество работ. Основные свойства эксплексов обсуждены в обзорах [45, 59]. Общую схему образования и превращения эксплексов можно представить следующим образом [45]:



где ${}^1(A \cdots D)^*$ — столкновительный комплекс, который после перехода электрона превращается в нерелаксированное электронно-колебательно-возбужденное состояние ${}^1(A-D^+)^{**}$. Нерелаксированное состояние может переходить в эксплекс ${}^1(A-D^+)^*$ (путь α), в ионную пару, связанную с растворителем (${}^3A_p^- \cdots {}^3D_p^+$) (путь β), или давать триплетное состояние ${}^3A^*$ (путь γ).

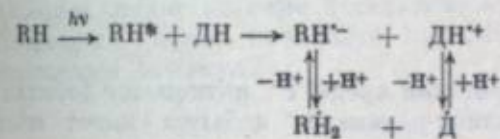
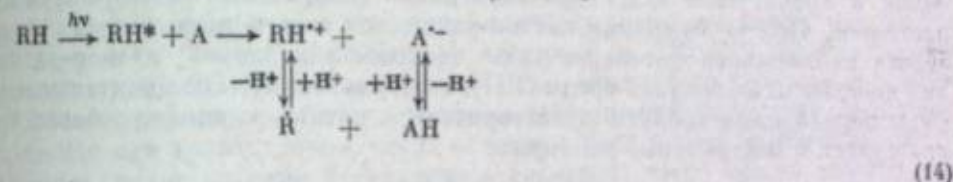
В работе [60] изучалось, как изменяется со временем флуоресценция пирена (${}^1A^*$) в циклогексановом растворе с добавкой N,N -диметилаанилина (Д) при 20° С. Пирен возбуждался азотным лазером (337,1 нм). Первоначальный пик флуоресценции пирена (400 нм) уменьшался и трансформировался в пик (440 нм) флуоресценции эксплекса, который достигал максимума через 60 нсек. Обработка результатов показала, что образование эксплекса — диффузионно контролируемый процесс с константой скорости $\sim 10^{10} M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Однако для системы пирен — три- n -бутиламин в толуоле при 22° С эта константа всего $1,5 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [61], что, возможно, показывает определяющую роль акта переноса электрона в образовании эксплекса.

При рассмотрении процесса интеркомбинационной конверсии в эксплексах различают быструю и медленную интерконверсии [59]. Медленная интерконверсия наблюдалась в эксплексах N,N,N',N' -тетраметилпарафенилендиамина с нафталином, дифенилом, антраценом. Для этих систем процессы образования триплетных состояний идут в наносекундной области и конкурируют с флуоресценцией [59]. Медленная интеркомбинационная конверсия может идти в полярных средах через рекомбинацию ион-радикалов, путь δ , схема (13).

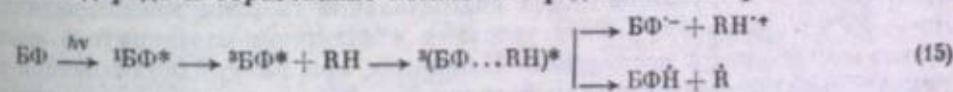
Быструю интеркомбинационную конверсию наблюдали в системе антрацен — N,N -диметилаанилин в толуоле [62], где поглощение триплетного состояния достигало постоянной величины прежде чем флуоресценция эксплекса успевала заметно измениться. По-видимому, процесс быстрой интеркомбинационной конверсии идет из нерелаксированного франк-кондонского состояния эксплекса [63], путь ϵ , схема (13). Одновременное появление флуоресцентных и фосфоресцентных по $T-T$ -поглощению состояний в электронодонорно-акцепторных комплексах тетрацианбензола с толуолом [64] объясняется тем, что электронная и геометрическая структуры флуоресцентного состояния сильно отличаются от основного состояния, поэтому величина констант образования равновесного флуоресцентного состояния и интеркомбинационной конверсии имеют одинаковый порядок.

Процессы тушения флуоресценции доноров или акцепторов через диссоциацию эксплексов на ионы рассматривались во многих работах [63, 65]. В работе [66] изучалась индуцированная лазерным импульсом фотопроводимость в системах пирен — N,N -диметилаанилин (ДМА) и антрацен — ДМА в пиридине. Было показано, что образование зарядов может идти как через нерелаксированное состояние эксплексов (путь ϵ , схема (13), быстрый процесс), так и через равновесное синглетное (возможно триплетное) состояние эксплексов, путь δ , схема (13).

Перенос водорода или протона в возбужденных комплексах с переносом заряда. В ходе первичного одноэлектронного окислительно-восстановительного процесса возбужденная молекула либо отдает свой электрон другому реагенту, либо принимает электрон от последнего на низшую из частично заполненных молекулярных орбиталей. Вместо переноса электрона может осуществляться перенос атома водорода H . Однако часто невозможно решить вопрос, какой процесс является первичным — перенос атома водорода или перенос электрона, поскольку могут быстро устанавливаться соответствующие кислотно-основные равновесия [10, с. 302]:



Для π, π^* -возбужденных состояний с делокализованными МО более вероятен первичный перенос электрона, для состояний с локализованными МО — синглетных и триплетных π, π^* -состояний — первичным может быть процесс переноса атома водорода. В работе [67] методом лазерного флеш-фотолиза изучалось тушение триплетов бензофенона ${}^3BF^*$ N,N -диэтиланилином. Было найдено, что в зависимости от полярности среды преобладает либо процесс диссоциации на ионы столкновительного комплекса, либо отрыв атома водорода и образование кетильного радикала бензофенона $BFH^{\bullet}$:



В работе [68] обсуждался вопрос об увеличении выхода кетильного радикала бензофенона при 77° К, образующегося через низшее триплетное состояние комплекса с переносом заряда.

Фотоперенос электрона, а затем протона в реакциях фотоиндуцированного замещения, например в электронодонорно-акцепторном комплексе тетрацианбензола с толуолом, наблюдали в работе [69].

Изучение флуоресценции систем, связанных водородными связями, показало, что H -связи имеют тенденцию усиливаться при переходе от основного состояния к электроновозбужденному [70—72]. Поэтому в полярных растворителях, таких, как ацетонитрил, может иметь место фотоиндуцированный перенос протона и образование ионной пары ($A^{\bullet-} \cdots H-D^+$) в возбужденном состоянии. Анализируя временную зависимость интенсивности флуоресценции системы β -нафтол — триэтиламин в ацетонитриле методом лазерного фотолиза в наносекундной области, авторы работы [73] показали, что в этой системе образуется ионная пара в возбужденном состоянии молекул, связанных водородной связью.

Фотоперезарядка катион-радикалов и ионный механизм фотосенсибилизированных реакций в растворах. В работах [74—76] исследовалась фото-

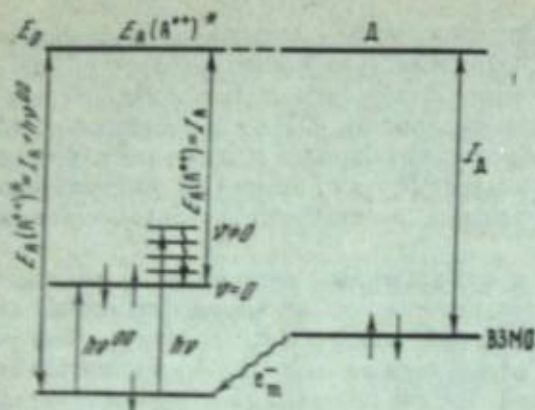


Рис. 4. Схема фотоперезарядки электронно-возбужденного катион-радикала ($A^{+\bullet}$) на молекулах среды Д

$E_A(A^{+\bullet})$ — средство к электрону катион-радикала; $E_A(A^{+\bullet})*$ — средство к электрону возбужденного катион-радикала; $h\nu, h\nu^{**}$ — электронно-колебательный ($V \neq 0$) и $0 \rightarrow 0$ ($V = 0$) переходы электрона при возбуждении катион-радикала; e_m — переход электрона при перезарядке

устойчивость катион-радикалов ($A^{+\bullet}$) ароматических добавок (А) в молекулярных растворах при 77° К. Катион-радикалы получались фотоионизацией добавок в присутствии акцептора электронов (CCl_4) или при γ -облучении растворов. При возбуждении катион-радикалов светом в их полосах поглощения наблюдалась фотоперезарядка (фотовосстановление) катион-радикалов добавок на молекулах среды (РН), в результате чего положительные заряды переходили с добавки в растворитель, а катион-радикалы добавки превращались в нейтральные молекулы:



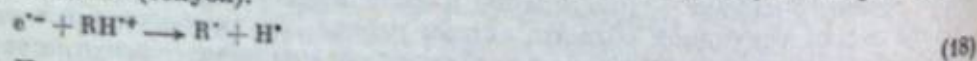
При условии, что энергии поляризации среды P^+ катионами добавки и среды близки, фотоперезарядка катион-радикалов добавки имеет место, если [75]

$$h\nu > h\nu^{**} > I_{RH} - I_A, \quad (17)$$

где $h\nu$ — квант света, поглощенный $A^{+\bullet}$; $h\nu^{**}$ — длинноволновая граница полосы поглощения $A^{+\bullet}$, условно $0 \rightarrow 0$ -переход; I_A, I_{RH} — газопотенциалы ионизации молекул добавки и среды соответственно.

При изучении спектральной зависимости квантового выхода фотоперезарядки ϕ^z катион-радикалов в средах различной полярности было обнаружено, что ϕ^z растет с увеличением запаса колебательной энергии катион-радикала ($h\nu - h\nu^{**}$) и при прочих равных условиях в полярном растворителе значительно меньше, чем в неполярном. Например, при возбуждении катион-радикала бензидина светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм в полярном растворителе [диэтиловый эфир (50% об.) + толуол (50%)] $\phi^z = 1,0 \cdot 10^{-2}$, а в неполярном растворителе [изооктан (50%) + толуол (50%)] $\phi^z = 2,0 \cdot 10^{-3}$ [75]. Рост ϕ^z объяснен необходимостью активации подвижности дырки (RH^+) в растворителе за счет локального разогрева среды при рассеянии избытка колебательной энергии возбужденного катион-радикала.

Схема энергетических уровней для процесса фотоперезарядки катион-радикалов приведена на рис. 4. В работах [74, 75] изучался ионный механизм фотосенсибилизированного образования радикалов в растворах при 77° К. Рекомбинация электронов (e^-) и дырок (RH^+), генерируемых в среде при двухфотонной ионизации добавок ($A \xrightarrow{2h\nu} A^{+\bullet} + e^-$) и фотовосстановлении катион-радикалов добавок (16), приводит к разложению на радикалы как насыщенных молекул среды (диэтиловый эфир), так и молекул с сопряженными связями (толуол):



Показано [76], что скорость образования бензильных радикалов из толуола пропорциональна количеству катион-радикалов молекул сенсибилизатора

ра (трифениламин, бензидин), т. е. количеству дырок в среде. Отмечено, что образование радикалов по ионному механизму может быть пропорционально интенсивности света в степени 1,5–2.

Для реакций фотопереноса электронов — частиц малой массы — между соседними молекулами в конденсированных средах, когда расстояния между молекулами малы, важную роль должны играть туннельные переходы электронов сквозь узкие межмолекулярные барьеры. Туннелирование электрона может осуществляться лишь при определенном относительном положении соответствующих уровней МО. За время жизни молекул в электронно-возбужденном состоянии, особенно при возникновении зарядов на локализованных МО, например на n -орбиталях при $n \rightarrow \pi^*$ -переходах, в результате возникновения локального градиента электрического поля ядра окружающих молекул могут сместиться. Теоретически это отражается известной теоремой Фейнмана—Гельмана [19, с. 12; 26]. Особенно важный случай ее приложения — смещение легких протонов, например, в Н-связях. При подобной перестройке окружающих молекул среды может осуществляться подстройка уровней, способствующая туннельному переходу электрона на вакантную МО. Ситуация во многом аналогична темновому переносу электрона между одинаковыми ионами $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в жидких растворах [8, с. 376; 77], где перестройка растворителя обеспечивает необходимое для туннельного перехода электрона смещение уровней ионов. В жестких средах или при отсутствии лабильных протонов или групп атомов, когда основную роль играет электронная поляризация, порог реакции фотопереноса электрона часто можно оценить, как отмечалось выше, используя простые сравнения газопотенциалов ионизации молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Mueller. *Photogr. Sci. and Engng.*, 14, 157 (1970).
2. R. E. Stauffer, F. A. MacWilliam. *J. Sci. and Ind. Res.*, 25, 23 (1966).
3. А. Д. Сабалин-Яворский, В. В. Визант, В. М. Фридкин. *Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 18, 389 (1973).
4. В. А. Барачевский. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 19, 423 (1974).
5. Г. В. Сайдов, Н. Г. Бахшиев. *ДАН СССР*, 175, 1090 (1967).
6. Г. В. Сайдов, О. В. Свєрдлова, Н. Г. Бахшиев. *ДАН СССР*, 182, 638 (1968).
7. О. В. Свєрдлова. *Электронные спектры в органической химии*. Л., «Химия», 1973, с. 36.
8. А. Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей*. Л., «Наука», 1967.
9. R. S. Mulliken. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 600 (1950); 74, 811 (1952); *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952); *J. Chem. Phys.*, 61, 20 (1964).
10. Сб. «Введение в фотохимию органических соединений». Под ред. Г. О. Беккера. Л., «Химия», 1976.
11. J. N. Murrel. *Quart. Revs Chem. Soc.*, 15, 191 (1961).
12. S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura. *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 894 (1966).
13. H. Kuroda, I. Ikemoto, H. Akamatsu. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1842 (1966).
14. А. Бейкер, Д. Беттеридж. *Фотоэлектронная спектроскопия*. М., «Мир», 1975.
15. М. Дьюар. *Сверхсопряжение*. М., «Мир», 1965.
16. Л. С. Полак. *Химия высоких энергий*, 6, 267 (1972).
17. H. Bock, B. G. Ramsay. *Angew. Chem.*, 85, 773 (1973).
18. Т. Коопманс. *Physica*, 1, 104 (1934).
19. А. М. Мелешина. *Введение в теорию электронных оболочек молекул*. Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1973.
20. K. Weber. *Naturwiss.*, 23, 849 (1935); *Nature*, 137, 570 (1936).
21. J. Weiss. *Nature*, 138, 80 (1936); *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1331 (1936).
22. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. Сб. «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону». М., «Наука», 1974.
23. К. Муз, Т. Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Л., «Химия», 1973.
24. Р. Н. Нурмухаметов. *Поглощение и люминесценция ароматических соединений*. М., «Химия», 1971, с. 70.
25. Р. Г. Парт. *Современная квантовая химия*. М., «Мир», 1968.
26. T. Förster. *Pure and Appl. Chem.*, 34, 225 (1973).
27. K. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov. *Chem. Phys.*, 4, 181 (1974).
28. И. Е. Тамм. *Основы теории электричества*. М., Гостехиздат, 1954, с. 88.
29. T. Gani, S. Kikuchi. *Photogr. Sci. and Engng.*, 11, 129 (1967).
30. В. М. Бенца, Ф. Н. Вилесов, Ю. А.

Александров. Приборы и техника эксперимента, № 6, 147 (1967).

31. В. М. Бенца, Ф. И. Вилесов. Химия высоких энергий, 1, 436 (1967).
32. И. А. Акимов, В. М. Бенца, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин. ДАН СССР 172, 371 (1967).
33. L. E. Lyons, G. C. Morris. J. Chem. Soc., 1960, 5192.
34. L. E. Lyons, G. C. Morris. J. Chem. Phys., 27, 3648 (1957).
35. А. К. Пикаев, А. М. Бродский. Химия высоких энергий, 6, 224 (1972).
36. G. C. Adell, K. Funabashi. J. Chem. Phys., 58, 1079 (1973).
37. З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, А. М. Бродский, Ю. В. Плесков. Электрохимия, 6, 1387 (1970).
38. Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси, «Медицинреба», 1969, с. 281.
39. R. A. Holroyd. J. Chem. Phys., 57, 3007 (1972).
40. B. Raz, J. Jortner. Chem. Phys. Lett., 4, 155 (1969); 9, 222 (1971).
41. B. Katz, J. Jortner. J. Chem. Phys., 50, 5195 (1969).
42. М. В. Алфимов, В. А. Смирнов, Н. В. Серегин, В. Я. Апроскин. ДАН СССР, 191, 103 (1970).
43. R. Schiller, S. Vass. Int. J. Radiat. Phys. and Chem., 7, 193 (1975).
44. А. М. Мешков, И. А. Акимов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 223 (1971).
45. S. Nagakura. In: Excited States in chemical Physics. New York, Wiley-Interscience, 1975, p. 321.
46. T. Kobayashi, K. Yoshihara, S. Nagakura. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2603 (1971).
47. H. Masuhara, N. Mataga. Chem. Phys. Lett., 6, 608 (1970); Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 43 (1972).
48. R. Potashnik, M. Ottolenghi. Chem. Phys. Lett., 6, 525 (1970).
49. T. Kobayashi, S. Matsumoto, S. Nagakura. Chem. Lett., 1974, 235.
50. H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1088 (1973).
51. N. Tsujino, H. Masuhara, N. Mataga. Chem. Phys. Lett., 21, 301 (1973).
52. N. Christodouleas, S. P. McGlynn. J. Chem. Phys., 40, 166 (1964).
53. S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura. J. Chem. Phys., 47, 2203 (1967).
54. H. Hayashi, S. Iwata, S. Nagakura. J. Chem. Phys., 50, 993 (1969).
55. S. Matsumoto, S. Nagakura, S. Iwata, J. Nakamura. Mol. Phys., 26, 1465 (1973).
56. С. Мак-Гауин, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., «Мир», 1972.
57. M. Chowdhury, L. Goodman. J. Amer. Chem. Soc., 86, 2777 (1964).
58. T. Azumi. Chem. Phys. Lett., 19, 580 (1973).
59. M. Ottolenghi. Accounts Chem. Res., 6, 153 (1973).
60. K. Yoshihara, J. Kasuya, A. Inoue, S. Nagakura. Chem. Phys. Lett., 9, 469 (1971).
61. N. Nakashima, N. Mataga, C. Yamanka. J. Chem. Kinet., 5, 833 (1973).
62. C. R. Goldschmidt, R. Potashnik, M. Ottolenghi. J. Phys. Chem., 75, 1025 (1971).
63. N. Orbach, R. Potashnik, M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., 76, 1133 (1972).
64. H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga. Chem. Phys. Lett., 12, 481 (1972).
65. Y. Taniguchi, N. Mataga. Chem. Phys. Lett., 13, 596 (1972).
66. Y. Taniguchi, Y. Nishina, N. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 746 (1972).
67. S. Arimitsu, H. Masuhara. Chem. Phys. Lett., 22, 543 (1973).
68. S. Arimitsu, H. Tsubomura. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1337 (1972).
69. A. Yoshino, M. Ohashi, T. Yonezawa. Chem. Commun., 1971, 97.
70. A. Weller. Z. phys. Chem. Neue Folge, 17, 224 (1958).
71. N. Mataga, Y. Kawasaki, Y. Torihashi. Theor. chim. acta, 2, 168 (1964).
72. H. Beens, K. H. Grellmann, M. Gurr, A. Weller. Discuss. Faraday Soc., 39, 183 (1965).
73. A. Matsuzaki, K. Yoshihara, S. Nagakura. Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1152 (1974).
74. В. И. Скворцов, М. В. Алфимов. Химия высоких энергий, 5, 525 (1971).
75. В. И. Скворцов, М. В. Алфимов. ДАН СССР, 217, 635 (1974).
76. В. И. Скворцов, М. В. Алфимов. Химия высоких энергий, 9, 427 (1975).
77. Сб. «Современные аспекты электрохимии», т. 3. Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэля. М., «Мир», 1967.

В. А. Сажеников, О. Б. Якушева, М. В. Алфимов

ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Реакция фотоприсоединения является первичным фотопроцессом в негативных светочувствительных полимерах, в фотохромных, фотодеформационных и люминесцентных материалах (см. табл. 3 в [1]), в которой для каждого из названных типов светочувствительных материалов приведены светочувствительное вещество, первичная фотохимическая реакция, протекающая при записи изображения, область спектральной чувствительности и тип реакции присоединения).

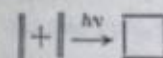
Из таблицы видно, что наиболее широко в светочувствительных материалах используется реакция фотоприсоединения двух одинаковых молекул, т. е. реакция фотодимеризации (автоприсоединения). Например, большая часть технически важных фоторезистов на основе светочувствительных полимеров использует реакцию фотодимеризации олефиновых связей, а в фотохромных материалах используется реакция фотодимеризации ароматических или гетероциклических соединений.

В случае люминесцентных материалов реакцией, обеспечивающей светочувствительность, является реакция фотоприсоединения кислорода к антрацену, т. е. реакция фотосодимеризации (гетероприсоединения).

Область спектральной чувствительности как исходных, так и конечных продуктов фотореакций охватывает в основном ультрафиолетовую часть спектра.

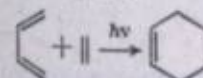
Очевидно, что перечисленные в таблице реакции, которые используются в светочувствительных материалах в настоящее время, составляют лишь незначительную часть всех реакций присоединения, известных в фотохимии конденсированных сред. Возможно, что дальнейшие исследования приведут к включению некоторых из этих реакций в число используемых. Ниже кратко рассмотрены основные типы исследованных реакций фотоприсоединения [2—8].

Классификация реакций. Фотоприсоединение представляет собой процесс, в котором два ненасыщенных реагента, один из которых находится в возбужденном состоянии, соединяются с образованием циклического аддукта (циклоприсоединение). При димеризации две π -связи переходят в две σ -связи. Возможны различные классификации такого рода процессов в зависимости от того, что принимается во внимание: число атомов, участвующих в образовании кольца и предоставляемых каждым компонентом, число π -электронов, вовлеченных в циклоприсоединение, или, наконец, число вовлеченных π -связей. Поэтому реакция димеризации олефинов



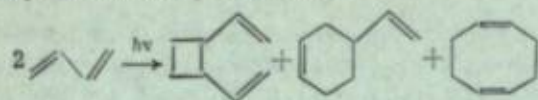
может быть названа либо реакцией $(2 + 2)$ -присоединения, либо реакцией $(2\pi + 2\pi)$ -присоединения, либо реакцией присоединения типа $(\pi + \pi)$.

В обзоре использована классификация, принимающая во внимание число π -электронов, вовлеченных в циклоприсоединение со стороны каждого компонента, т. е. под реакцией $(m\pi + n\pi)$ -циклоприсоединения подразумевается процесс присоединения системы m π -электронов к системе n π -электронов. Например, реакция сопряженных диенов с олефинами (реакция Дильса—Альдера)

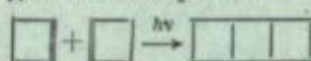


является реакцией $(4\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения. Реакция $(2\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения приводит к образованию четырехчленного циклобутанового кольца,

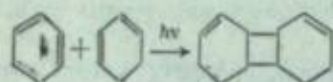
реакции $(4\pi + 2\pi)$ - и $(4\pi + 4\pi)$ -циклоприсоединения — соответственно к образованию шести- и восьмичленных аддуктов (примером восьмичленного аддукта является димер антрацена). Если в циклоприсоединении участвует несколько π -связей, то возможно одновременное появление всех этих аддуктов в определенной пропорции:



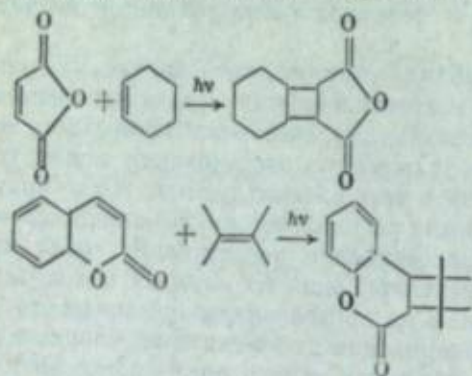
Типы реакций фотоприсоединения. Реакция $(2\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения характерна для моноолефинов:



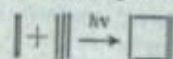
для сопряженных ди- и полиолефинов (1,3-бутадиен, изопрен, циклопентадиен и т. д.):



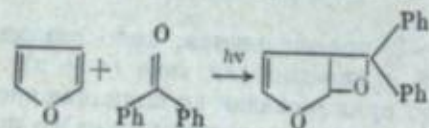
для α,β -ненасыщенных карбонильных соединений (α,β -ненасыщенные кетоны, альдегиды, хиноны, α,β -ненасыщенные кислоты и их производные):



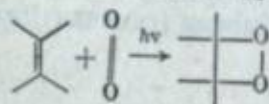
для реакций ацетиленов с ароматическими соединениями и олефинами:



для смешанных реакций присоединения с образованием оксетанов:

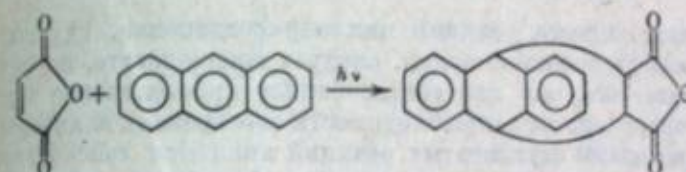
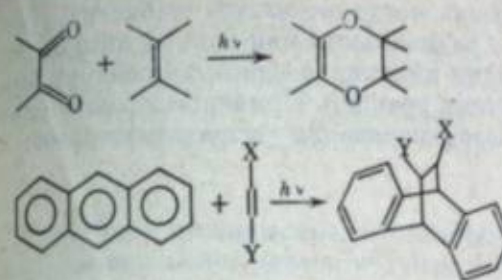


и некоторых других реакций:

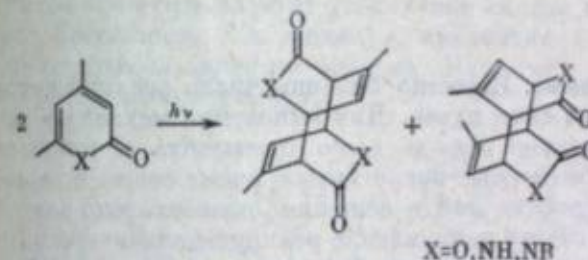


Реакции $(4\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения с образованием шести- и восьмичленных аддуктов не столь многочисленны, как реакции с образованием циклобутанового кольца. В основном это реакции присоединения диенов к олефинам. В качестве диенов используются антрацен, производные антрацена, α -дикарбо-

ильные соединения, циклические и нециклические диены:



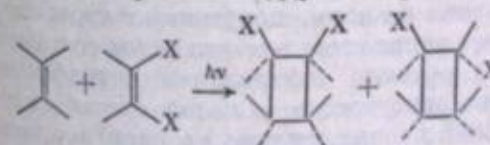
Реакции $(4\pi + 4\pi)$ -циклоприсоединения характерны для антрацена, азотных аналогов антрацена, для реакций присоединения нафталина, антрацена и их производных к циклическим и ациклическим диенам:



Рассмотрим теперь кратко некоторые вопросы, относящиеся к особенностям механизма реакций фотоприсоединения.

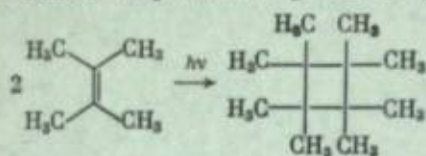
Синхронные и ступенчатые реакции. Реакции фотодимеризации, в которых образуются две новые σ -связи, можно разделить на две группы: синхронные (согласованные), когда образование обеих σ -связей происходит одновременно, и ступенчатые, когда образование этих связей происходит последовательно, т. е. когда реакция включает образование одного или нескольких промежуточных продуктов (интермедиатов).

Основным критерием синхронного характера реакции является стереоспецифичность образующихся продуктов, поскольку из-за взаимозависимости процессов формирования обеих связей может образовываться только один из нескольких возможных стереоизомеров. Наоборот, в ступенчатых реакциях в стадии образования интермедиатов могут представиться некоторые новые возможности для вращения вокруг какой-либо из простых связей, и этот процесс может конкурировать с процессом образования второй σ -связи. Поэтому такие реакции чаще всего нестереоспецифичны. Например, в ступенчатых реакциях $(2\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения олефинов могут образовываться одновременно аддукты с разными конфигурациями:

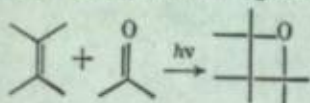


Синхронные и ступенчатые реакции могут отличаться также по степени влияния на них среды и заместителей. Согласованные реакции, в которых промежуточные частицы не принимают участия, значительно менее чувстви-

тельно к характеру заместителя или к полярности среды, чем ступенчатые, в которых заместители или растворитель могут оказывать стабилизирующее (или дестабилизирующее) влияние на радикальный или ионный интермедиат. Установлено, что некоторые реакции циклоприсоединения обнаруживают все характерные признаки согласованных реакций. Примером может служить несенсибилизированная реакция фотодимеризации тетраметилэтилена:



Однако для большого класса реакций циклоприсоединения, идущих с участием триплетно-возбужденных молекул, следует предполагать, по-видимому, ступенчатый механизм, так как согласованное присоединение триплетной молекулы маловероятно из-за необходимости своевременной инверсии спина электрона. Примерами ступенчатых реакций являются сенсибилизированные реакции фотодимеризации диенов, реакции фотоприсоединения диенов к олефинам, реакции фотоциклоприсоединения альдегидов, кетонов и хинонов к олефинам с образованием оксетанов (реакции Патерно—Бюши) и т. д.

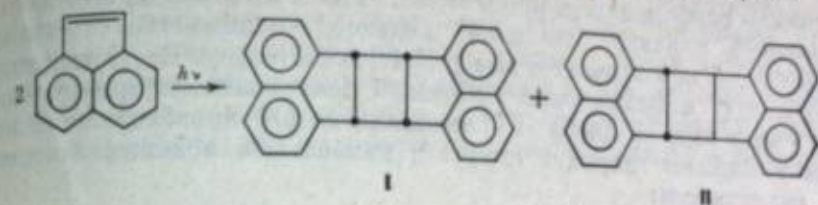


Правила Вудворда—Хоффмана. Известно большое число реакций циклоприсоединения, идущих термическим путем. Для выяснения механизма аналогичных фотореакций необходимо прежде всего установить, в каком состоянии вступает в реакцию молекула, поглотившая квант света: в первом электронно-возбужденном состоянии или в основном колебательно-возбужденном состоянии. Во втором случае направление реакции должно совпадать с направлением обычной термической реакции. Как показали Вудворд и Хоффман [9—12], в ряде случаев ответ на этот вопрос однозначно определяется симметрией молекулярных орбиталей реагирующих компонентов. Определив характерные элементы симметрии в переходном состоянии реагирующей системы (например, плоскость симметрии, рассекающую пополам связи, образующиеся в ходе реакции), можно классифицировать молекулярные орбитали исходных реагентов и конечных продуктов по этим элементам симметрии. Если при этом получается, что орбитали основного состояния конечного продукта коррелируют по симметрии с орбиталями не основного, а возбужденного состояния исходных реагентов, то разрешена именно фотореакция, а термическая реакция запрещена, так как в ходе реакции орбитальная симметрия должна сохраняться.

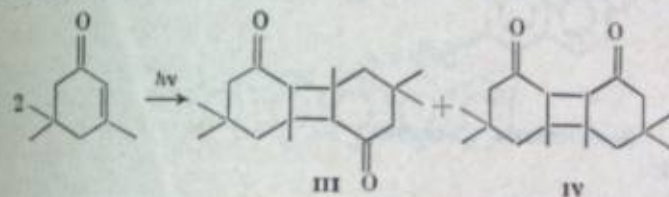
Например, фотохимически разрешены согласованные $(2\pi + 2\pi)$ -реакции. Наоборот, согласованные реакции Дильса—Альдера разрешены термически, но запрещены по симметрии как фотохимические реакции. Подробнее эти примеры разобраны в [8, 9, 11, 12].

Мультиплетность возбужденного состояния. Одним из самых существенных факторов, определяющих направление реакции фотоприсоединения, является природа участвующего возбужденного состояния. Указанием на это служит различие в структуре продуктов реакции, полученных через синглетное возбужденное состояние и через триплетное возбужденное состояние. Классическими примерами являются реакции димеризации аценафтилена и кумарина. В случае аценафтилена присутствие тяжелого атома, когда в качестве растворителя взят бромистый пропиол, сильно увеличивает выход *анти*-изомера II, образующегося через триплетное состояние, в то время как *син*-изомер I образуется в том случае, когда один из мономеров находится в синглетном возбужденном состоянии (приставки *син*- и *анти*-характеризуют относительное пространственное расположение двух фрагментов с сопря-

женными связями, соединенных с циклобутановым кольцом) [13—14]

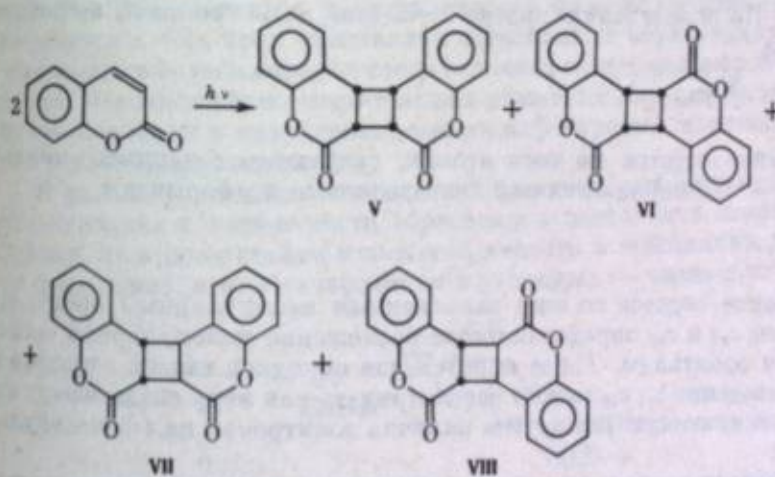


Аналогично циклические α, β -ненасыщенные кетоны в реакциях циклоприсоединения могут давать аддукты III («голова к хвосту») и IV («голова к голове»):



Предполагается, что димер III образуется через синглетное возбужденное состояние, а димер IV — через триплетное [15].

Обычно указанием на участие триплетного состояния в образовании некоторого продукта служит увеличение выхода этого продукта в присутствии сенсибилизаторов, т. е. молекул, являющихся донорами в процессах триплет-триплетного переноса энергии. Например, облучение кумарина в растворах дает четыре димера:



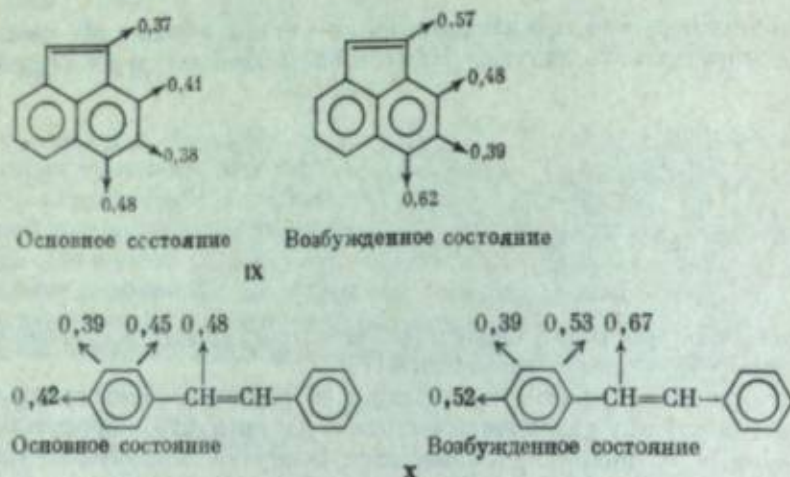
соотношение которых зависит, в частности, от присутствия сенсибилизатора: бензофенон сенсибилизирует образование продукта VII, но не продуктов V и VI [16].

Сенсибилизированное присоединение ингибируется кислородом, который является тушителем триплетных состояний.

Некоторые реакции протекают исключительно через триплетное состояние. К таким реакциям относится, например, большая часть реакций $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения. Наоборот, димеризация антрацена протекает исключительно через синглетное состояние, причем эта реакция является конкурирующей по отношению к реакции образования эксимеров [17].

Индекс свободной валентности. При рассмотрении реакций димеризации сопряженных молекул типа аценафтилена или стильбена возникает следующий вопрос: почему, несмотря на то, что при поглощении кванта света воз-

буждается вся сопряженная система, к бимолекулярным присоединениям способна только олефиновая двойная связь? Чтобы ответить на этот вопрос, надо рассмотреть характер изменений индексов реакционной способности таких молекул при переходе их в возбужденное состояние. Соответствующие расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, например, что в этиленовой связи аценафтилена (IX) и стильбена (X) происходит при этом наибольшее понижение порядка связей и наибольшее повышение индекса свободной валентности:



Как известно, свободная валентность есть мера остаточной неиспользованной способности атома, входящего в состав сложной молекулы, к образованию связей. По определению индекс свободной валентности F_r вычисляется по формуле

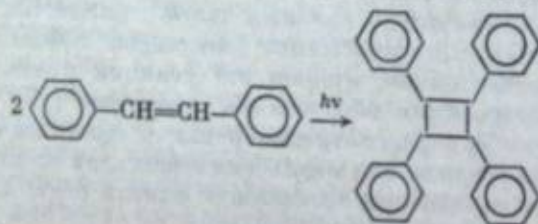
$$F_r = \text{const} - \sum_i p_{ri}$$

где суммирование ведется по всем атомам, связанным с данным атомом r . Величины p_{ri} — это порядки связей, определяемые по формулам

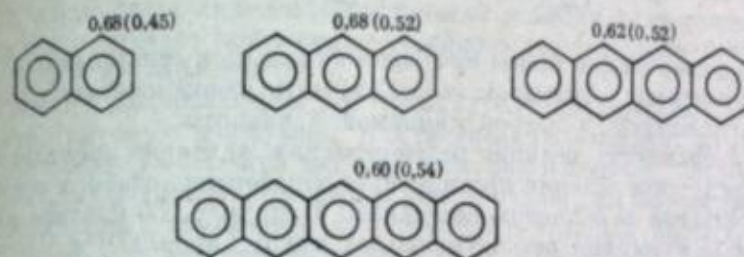
$$p_{ri} = 2 \sum_i c_{ri} c_{si}$$

где суммирование ведется по всем заполненным молекулярным орбиталем, а коэффициенты c_{ri} и c_{si} определяются из разложения молекулярной орбитали по атомным орбиталем. Такое определение порядков связей основано на том, что произведение $c_{ri} c_{si}$ можно рассматривать как меру связи между атомами r и s , возникающую вследствие наличия электронов на i -й молекулярной орбитали.

Согласно общепринятым представлениям, атом, имеющий высшие значения индекса свободной валентности, должен быть центром для всех возможных реакций замещения независимо от природы атакующего агента [18—20]. Из сказанного выше о распределении индексов свободной валентности в стильбене и аценафтилене следует, что в этих молекулах такими атомами являются углеродные атомы этиленовых связей. Поэтому димеризация молекул стильбена, например, происходит преимущественно по этиленовой связи и приводит к образованию циклобутанового кольца:



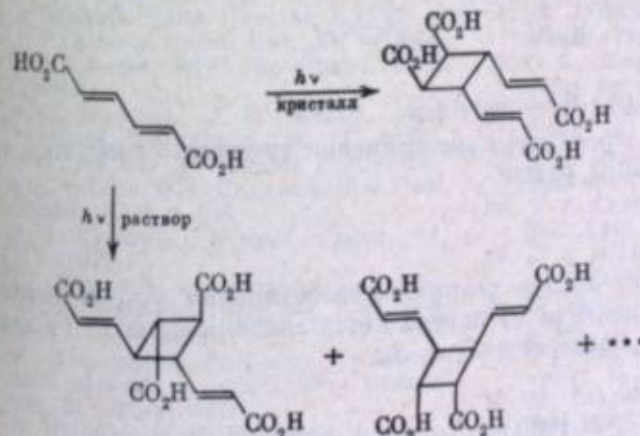
Вычисление индексов свободной валентности позволяет также качественно объяснить экспериментальные данные по реакциям фотоокисления конденсированных ароматических соединений. Известно, например, что фотоокисление происходит сравнительно легко в аценах, и чем больше ацен, тем легче идет реакция. Ниже приведены значения F_r для мезо-положений ряда аценовых молекул, вычисленные для синглетных возбужденных состояний этих молекул (в скобках для сравнения приведены значения основных состояний) [20, 21]:



Значения F_r приведены для мезо-положений потому, что именно для атомов в мезо-положениях значения индексов свободной валентности оказываются наибольшими как в возбужденном, так и в основном состояниях, что и объясняет их наибольшую реакционную способность по сравнению с другими атомами. Как известно, фотоокислы аценов имеют мостиковые структуры через мезо-положения. Этим же, очевидно, объясняется и мостиковая структура через положения 9 и 10 димеров антрацена.

Влияние реакционной фазы и растворителей. Важнейшее отличие реакций фотодимеризации в кристаллической фазе от реакций в растворах заключается в том, что в кристаллах стереохимия образующихся фотодимеров уже заранее задана определенным расположением мономеров в решетке кристалла. Невозможность значительных движений или смещений молекул в решетке приводит к сохранению стереоконфигураций мономеров в ходе реакции («контроль решетки»).

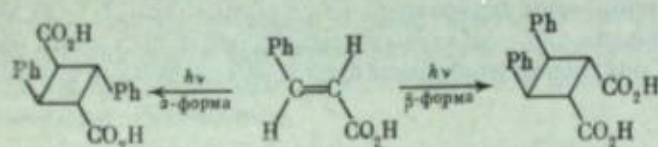
В растворах никаких ограничений для движений молекул не существует. Это приводит к возможности образования нескольких стереоизомеров. Например, при димеризации муконовой кислоты в кристаллах образуется только один димер, а при димеризации в растворах — несколько [22, 23]:



Для диенов, существующих в кристаллах только в *транс*-форме, «контроль решетки» приводит к тому, что образуются только циклобутановые фотодимеры, но не шестичленные или восьмичленные аддукты.

Иногда реакция вообще происходит только в кристаллической фазе и только для определенных кристаллических модификаций. Классическим

примером служит *транс*-циннамовая кислота, у которой к реакции фотодимеризации способны ее α - и β -модификации с расстоянием между реагирующими углеродными атомами 0,36 Å, а γ -модификация, у которой это расстояние превышает 0,4 Å, в реакции циклоприсоединения не вступает [24]:

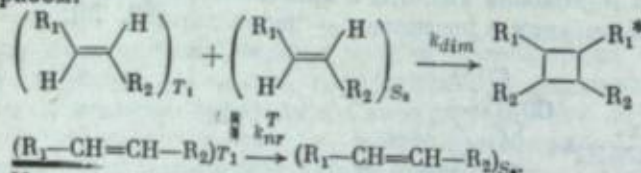


Твердофазная димеризация может протекать не только в кристаллических, но и в аморфных системах. Примером может служить межцепочечная циклодимеризация поливиниловых эфиров циннамовой кислоты.

В растворах зависимость реакции от стерических факторов проявляется в тех случаях, когда димеризации предшествует образование слабого межмолекулярного комплекса в основном состоянии. Например, 50-кратное разбавление растворов кумарина резко уменьшает выход димеров V и VI, что указывает на необходимость предварительной определенной ориентации мономеров для образования этих типов димеров. Такая ориентация осуществляется, вероятнее всего, через комплекс в основном состоянии. Указанием на образование комплекса может быть также отрицательный температурный коэффициент реакции фотодимеризации, как это наблюдается, например, в реакции димеризации аценафтилена [26].

Влияние полярности растворителя на протекание реакций циклоприсоединения особенно очевидно в случае молекул с гетероатомами, т. е. молекул типа α , β -ненасыщенных карбонильных соединений [8]. Изменение полярности растворителя может привести иногда к изменению характера возбужденного состояния (например, от l_l^* к l_n^*); более полярный растворитель может способствовать выходу аддуктов с большим дипольным моментом. Например, при увеличении полярности среды увеличивается выход аддукта «голова к голове» в реакции димеризации 2-циклогексенона.

Квантовый выход реакций фотоприсоединения. В качестве модельной реакции рассмотрим реакцию димеризации по двойной этиленовой связи. Учитывая результаты экспериментов по T — T -сенсбилизации этой реакции, кинетическую схему процесса фотодимеризации можно записать следующим образом:



Квантовый выход q_{dim} реакции присоединения триплетно-возбужденной молекулы к невозбужденной равен

$$q_{dim} = \frac{k_{dim}}{k_{dim} + k_{nr}^T}$$

Зависимость квантового выхода реакции присоединения q_{dim} от энергии триплетного состояния молекул ϵ_T определяется зависимостью от ϵ_T константы безызлучательной конверсии $T_1 \rightarrow S_0$:

$$k_{nr}^T = k_{nr}^T \exp(-\epsilon_T/\epsilon_0),$$

где $k_{nr}^T = 10^{12}$ сек $^{-1}$, а $\epsilon_0 = 1000$ см $^{-1}$.

Точные значения констант k_{nr}^T и ϵ_0 для этиленовых замещенных в литературе отсутствуют, поэтому для оценки использованы значения этих констант для сопряженных ароматических молекул. Окончательно получаем

$$q_{dim} = \frac{k_{dim}}{k_{dim} + k_{nr}^T \exp(-\epsilon_T/\epsilon_0)}$$

Константа скорости димеризации k_{dim} не зависит прямо от энергии триплетного состояния ϵ_T . Косвенным теоретическим обоснованием этого вывода может служить, например, малое изменение индекса свободной валентности при переходе от нафталина к пентацену (см. выше) при очень сильном изменении энергии триплетного состояния. Таким образом, k_{dim} определяется в основном подвижностью реагирующих молекул, т. е. в конечном счете размером и формой клетки и размерами реагирующих молекул, а также величиной межмолекулярного взаимодействия между молекулами матрицы и добавки. Энергетических ограничений реакция димеризации не имеет, так как она протекает при каждом «удобном» столкновении возбужденной и невозбужденной молекул.

Можно рассматривать два крайних случая димеризации: димеризацию, контролируемую диффузией, и димеризацию молекул, заранее заготовленных в объеме из молекул матрицы (реакция в клетке). Первый случай характерен для реакций в жидкости и газе, а также для систем твердое тело—газ. Второй случай характерен для реакций в твердых растворах и полимерах.

В большинстве светочувствительных материалов, основанных на реакциях фотоприсоединения, условия протекания реакций характерны для реакций в клетке. Лишь в фотодеформационных светочувствительных материалах (абнетиновая кислота) и люминесцентных материалах реакция фотоприсоединения является диффузно контролируемой.

В общем случае для реакций в клетке константа скорости димеризации определяется формулой

$$k_{dim} = k_{dim}^0 \exp(-E/kT),$$

где k_{dim}^0 — частота столкновений двух молекул; E — энергия активации скачка молекулы в клетке.

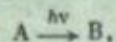
Приведенные в этом обзоре данные по реакциям фотоприсоединения будут использованы в заключительном обзоре данного раздела (см. стр. 229) при оценке предельных характеристик фотоматериалов, основанных на реакциях фотоприсоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Алфимов, О. Б. Якушев. Успехи науч. фотогр. 19, 152 (1978).
2. A. Mustafa. Chem. Revs, 51, 1 (1952).
3. J. P. Simons. Quart. Rev., 13, 3 (1959).
4. E. J. Bowen. Adv. Photochem., 1, 23 (1961).
5. R. N. Warrener, J. B. Bremner. Rev Pure and Appl. Chem., 16, 117 (1966).
6. D. J. Trecker. In: Organic Photochemistry, v. 2. Ed. O. L. Chapman, New York, Dekker, 1969, p. 109.
7. В. А. Кронгауз. Успехи химии, 41, 852 (1972).
8. Сб. «Введение в фотохимию органических соединений». Под ред. Г. О. Беккера. Л., «Химия», 1976.
9. Т. Джилкрист, Р. Сторр. Органические реакции и орбитальная симметрия. М., «Мир», 1976.
10. R. Hoffman, R. B. Woodward. J. Amer. Chem. Soc., 87, 395, 2046 (1965).
11. Р. Вудворд, Р. Хоффман. Сохранение орбитальной симметрии. М., «Мир», 1971.
12. Р. Лер, А. Марчанд. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М., «Мир», 1976.
13. D. O. Cowan, R. L. Drisko. Tetrahedron Lett., 1967, 1255.
14. R. Livingston, H. S. Wei. J. Phys. Chem., 71, 541 (1967).
15. O. L. Chapman, P. J. Nelson, R. W. King. Rec. Chem. Progr., 28, 167 (1967).
16. C. H. Krauch, S. Farid, G. O. Schenck. Chem. Ber., 99, 625 (1966).
17. А. С. Черкасов. Сб. «Молекулярная фотоника». Л., «Наука», 1970, с. 244.
18. V. A. Crawford, C. A. Coulson. J. Chem. Soc., 1948, 1990.
19. C. A. Coulson. Trans. Faraday Soc., 45, 373 (1949).
20. R. Daudel. Adv. Chem. Phys., 1, 165 (1958).
21. Э. Стрейтмаузер. Теория молекулярных орбит. М., «Мир», 1965, с. 310.
22. M. Lahav, G. M. J. Schmidt. J. Chem. Soc., 1967B, 312.
23. H. R. Kauffman, A. K. Sengupta. Ann. 681, 39 (1965).
24. M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, E. I. Sonntag. J. Chem. Soc., 1964, 2000.
25. E. J. Bowen, J. D. E. Marsh. J. Chem. Soc., 1947, 109.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Под реакциями фотоперегруппировки будем подразумевать мономолекулярные фотохимические реакции органических молекул



приводящие к изменению первоначальной ядерной конфигурации и существенному изменению спектров поглощения продукта В относительно таковых для исходной молекулы А. Процесс записи информации в таком случае состоит в том, что в экспонированных участках слоя происходит появление (или исчезновение) окраски. В дальнейшем будем исходить из того, что каждый из рассмотренных типов реакций может лишь в принципе быть основой реального светочувствительного материала на химических реакциях, вовсе не обязательно реализованного к настоящему времени в лабораторных или промышленных масштабах.

Как известно, в органической химии приняты следующие виды внутримолекулярной перегруппировки, или изомерии.

1. Конформационная изомерия. Конформационными (поворотными), или *s*-изомерами называют относительно устойчивые равновесные ядерные конфигурации, возникающие при неплотности свободного вращения молекулярных фрагментов относительно ординарных химических связей.

2. Конфигурационная, или пространственная изомерия. Такими изомерами называют устойчивые соединения, которые при одной и той же структурной формуле имеют разное расположение атомов в пространстве. Этот вид изомерии наблюдается у соединений, содержащих кратные связи или плоские циклы, и обусловлен сильной заторможенностью свободного вращения фрагментов.

3. Структурная изомерия. Структурными изомерами называют соединения одного и того же состава, но с различной структурной (бутлеровской) формулой.

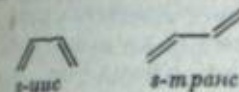
Изомерия может быть статической и динамической. В данном случае наибольший интерес представляют системы, в которых можно добиться статической изомерии. В дальнейшем изложении коснемся всех видов изомерии, причем каждый из рассмотренных типов реакций будет проиллюстрирован имеющимися характерными примерами.

Главными характеристиками любого светочувствительного материала являются область его спектральной чувствительности и энергетическая чувствительность. Аналогами этих понятий в фотохимии являются спектр поглощения вещества А (или сенсibilизатора) и квантовый выход реакции $A \rightarrow B$. Поэтому для того, чтобы получить представление о «фотографических» возможностях той или иной фотохимической реакции, нужно располагать сведениями о спектрах поглощения А и В и квантовом выходе реакции образования изображения. Следует напомнить, что предельный квантовый выход мономолекулярной фотохимической реакции равен единице, что при отсутствии процесса усиления изображения соответствует энергетической чувствительности $3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$ [1].

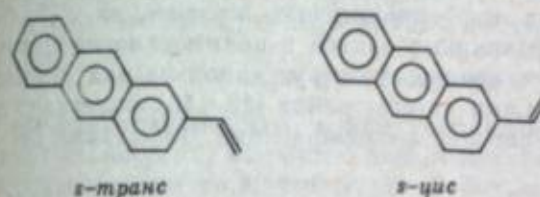
КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

В органической химии необходимость и важность учета пространственных конформаций, возникающих при вращении молекулярных фрагментов относительно существенно ординарных химических связей, по времени была понята самой последней. Еще до начала 30-х годов вращение вокруг ординарных связей предполагалось совершенно свободным, однако в начале 30-х

годов было доказано, что это не так. Сейчас хорошо известно, что это вращение затруднено, это связано либо со стерическими препятствиями, либо с электронным строением молекул. Возможность существования сравнительно устойчивых конформационных изомеров (конформеров, *s*-изомеров, ротамеров) в молекуле 1,3-бутадиена впервые была доказана в классических работах Малликена [2]

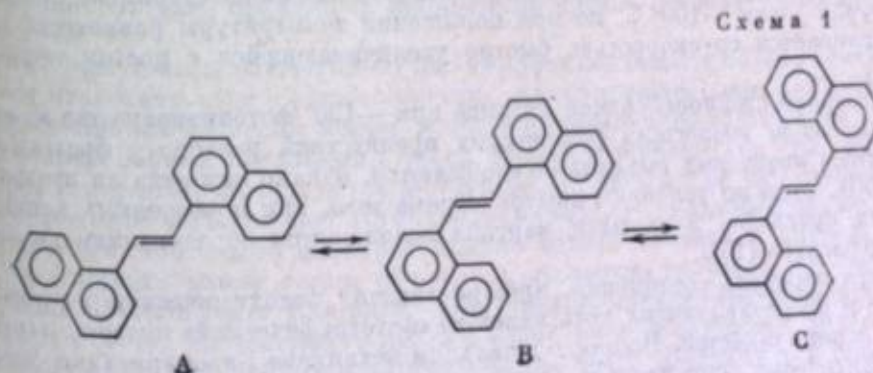


Впоследствии *s*-изомеры были обнаружены и у других диенов [3] и полиенов [4]. Существование сравнительно устойчивых *s*-изомеров у соединений, содержащих по крайней мере один ароматический фрагмент, было продемонстрировано Черкасовым [5] на примере 2-винилантрацена (1)



Спектры поглощения и флуоресценции *s*-изомеров этого соединения заметно различаются между собой, что и позволило провести анализ поведения системы. Оказывается [5], что при комнатной температуре большинство невозбужденных молекул 2-винилантрацена в жидком растворе находится в конфигурации *s-trans*, тогда как в возбужденном состоянии они принимают конфигурацию *s-cis*. Это перераспределение успевает пройти за время жизни возбужденного состояния благодаря тому, что энергия активации *s*-изомеризации составляет в данном случае 4,5–5,0 ккал/моль [5]. Аналогичные результаты опубликованы и для 1- и 9-винилантраценов [6].

Возможность существования *s*-изомеров у более сложных диарилэтиленов обсуждалась Нурмухаметовым [7], однако экспериментальные доказательства связи их спектрально-люминесцентных свойств с *s*-изомерией были представлены лишь недавно [8, 9]. Здесь различия в спектрах флуоресценции *s*-изомеров (А, В и С) становятся еще более отчетливыми; например, для

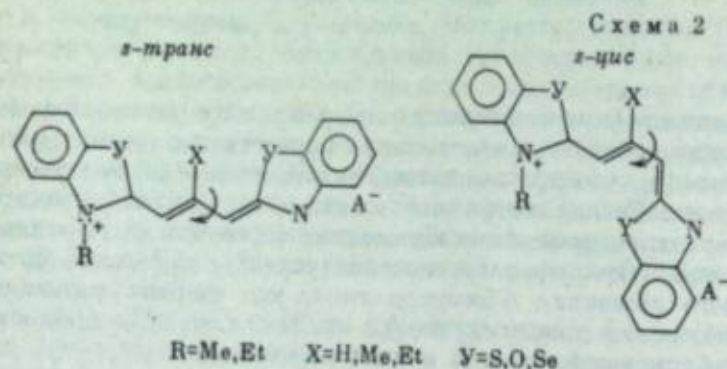


конформеров А и С соединения, показанного на схеме 1, разность энергий 0–0-переходов достигает 2000 см^{-1} ($\sim 30 \text{ нм}$ в ближней УФ-области). Нет никаких оснований считать, что энергии активации вращения фрагментов отнюдь не ординарных С—С-связей существенно отличаются от найденных для 2-винилантрацена. Это делает невозможным достижение статического равновесия между конформерами в обычных жидких растворах, где время уста-

новления нового равновесия сравнимо с временем жизни возбужденного состояния.

Для фиксации результатов фотохимической *s*-изомеризации можно было бы в принципе использовать твердые растворы этих соединений, например в полимерах, если бы при этом не происходило резкого снижения скорости *s*-изомеризации ввиду возросших стерических препятствий для процесса разворота фрагментов. Измерения [10] показывают, что фотохимическая *s*-изомеризация в этих условиях идет с квантовыми выходами ϕ не выше 0,001, что для «фотографических» приложений мало применимо. Кроме того, процесс *s*-изомеризации при этом идет параллельно с *цис-транс*-фотоизомеризацией относительно этиленовой связи. Из того факта, что $\phi < 0,001$, а время жизни синглетного возбужденного состояния диарилэтиленов составляет несколько наносекунд [11], следует, что константа скорости реакции *s*-изомеризации составляет величину порядка 10^8 сек^{-1} .

Реакциями конформационной изомеризации являются, по-видимому, и фотохимические превращения в карбоцианиновых красителях [12–15]. Из-за чередования двойных и ординарных связей в полиметиновой цепочке трудно с определенностью сказать вращение вокруг какой из них приводит к образованию стереоизомеров. Сами авторы работ [12–15] полагают, что в этих красителях имеет место *s-цис-транс*-изомеризация [15] (схема 2)



Максимумы спектров поглощения *s*-изомерных форм тиа- и селенокарбоцианиновых красителей [15], показанных на схеме 2, отстоят один от другого на ~ 30 нм, причем более длинноволновым является поглощение *s-транс*-формы. В области температур от -90 до -120°C изомеры могут фотолитически превращаться один в другой. Неравновесная смесь стабильна при температурах ниже -100°C , но при повышении температуры равновесие восстанавливается со скоростью, быстро увеличивающейся с ростом температуры.

В твердой стеклообразной матрице при -196° фотопревращение не происходит из-за возросших стерических препятствий развороту фрагментов. Величины квантовых выходов не сообщаются, однако они едва ли превышают 0,001, судя по условиям опытов. Кроме того, при повышенных концентрациях красителя в растворе картина осложняется образованием димеров и *H*-агрегатов [15].

Этим перечень соединений, претерпевающих фотохимическую *s*-изомеризацию и представляющих хоть какой-то «фотографический» интерес, вероятно, и ограничивается. Вопрос о детальном механизме *s*-изомеризации остается практически неизученным. Отличительная черта этих процессов — малая (по сравнению с энергией электронного перехода) величина барьера между конформерами; так как разворот происходит, по-видимому, в возбужденном состоянии, то для его успешного протекания необходимо, чтобы равновесные ядерные конфигурации основного и возбужденного состояний были различными. Очевидно, что для «закрепления» результатов реакции необходимо наличие специальных условий: повышенной вязкости связующего и монохро-

матичности возбуждающего света. С другой стороны, повышение вязкости среды ведет к одновременному уменьшению квантового выхода процесса.

После работ Черкасова и сотр. [5, 6, 16] исследованию спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств конформеров «нежестких» органических молекул внимания уделялось сравнительно немного. В последнее время интерес к этому вопросу значительно возрос; чтобы проиллюстрировать это, перечислим некоторые еще не упоминавшиеся результаты.

Методом наносекундного лазерного импульсного фотовозбуждения обнаружена флуоресценция *s*-изомеров цианиновых красителей [17]; ряд особенностей люминесценции триариламинов также связывают с существованием конформеров [18]. На примерах динафтилбензола [9] и *n*-диметоксибензола [19] установлено, что различные *s*-изомеры могут обладать различиями в спектрах и временах жизни фосфоресценции. Наконец, существованием конформеров может быть объяснена необычная зависимость спектров люминесценции карбоцианиновых красителей [20] и ароматических люминофоров [8, 21–25] от температуры и полярности растворителя.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Фотоиндуцированная конфигурационная *цис-транс*-изомерия в органических молекулах, имеющих ненасыщенные связи, известна давно. На эту тему имеется много публикаций. В большинстве случаев, особенно в тех, когда в молекулах имеется всего одна двойная связь, относительно которой и идет изомеризация, как различия в спектрах поглощения, так и термическая стабильность обоих изомеров достаточны, чтобы точно измерить скорости превращения, квантовые выходы и термодинамические свойства изомеров. В основном менее устойчивыми являются *цис*-изомеры, тем не менее они, как правило, могут быть физически выделены.

Имеется большое число теоретических работ, посвященных расчетам спектров поглощения, электронных уровней и путей превращения *цис-транс*-форм. Процесс фотоизомеризации может быть вызван как прямым поглощением света, так и действием доноров (сенситизаторов) энергии электронного возбуждения. Термически инициируемый обратный процесс может длиться от миллисекунд до недель и месяцев в зависимости от конкретного соединения, температуры, растворителя, pH и присутствия катализатора.

Обычно квантовый выход реакции *транс* → *цис* (ϕ_i) зависит от температуры, возрастая вместе с ней, от типа используемого растворителя, а также от других внешних факторов. Квантовый выход обратного процесса *цис* → *транс*, ϕ_r , как правило, в широком интервале температур остается постоянным.

За немногими исключениями, *цис*-изомеры поглощают более коротковолновое излучение, чем соответствующие *транс*-изомеры (рис. 1, 2). Полосы поглощения *цис*-изомеров обычно шире, а коэффициенты экстинкции слабее. Поскольку полосы поглощения обоих изомеров широки, то при любой λ в пределах первой полосы поглощения имеется, хоть и в малой степени, поглощение от обоих изомеров. Это приводит к тому, что почти никогда не удается добиться 100%-ного фотопревращения одного изомера в другой. Если удачно выбрать длину волны облучения, то можно добиться 90–95%-ной глубины превращения. Благодаря этому перекрыванию спектров поглощения доля света, поглощаемого данным изомером в присутствии другого, не является линейной функцией оптической плотности. Поэтому для определения квантовых выходов *цис* → *транс*-превращений, которые связаны с немалыми осложнениями [22–25], требуется знание коэффициентов экстинкции обоих изомеров и использование монохроматического возбуждающего света.

Известны реакции фотохимической *цис-транс*-изомеризации относительно двойных связей C=C, N=N и C=N. Дальнейшее изложение будет построено в указанном порядке, начиная со стильбена и его аналогов, для кото-

рых имеющаяся информация является самой обширной. В последние годы опубликовано несколько обзоров [26—29] по фотоизомеризации относительно двойных связей.

Соединения, изомеризующиеся относительно связи $C=C$. Согласно современным представлениям [30, 31], механизм фотоизомеризации стильбеноподобных соединений тесно связан с их электронным строением. Наиболее детально этот вопрос можно обсуждать на примере стильбена. На рис. 3 приведена диаграмма, иллюстрирующая зависимость энергии основного и первых двух возбужденных состояний *цис*-(*c*) и *транс*-(*t*)-изомеров стильбена от угла разворота фрагментов относительно центральной двойной связи. При некотором $0^\circ < \theta < 90^\circ$ состояния $t(^1A_g^*)$ и $t(^1B_u^*)$, $t(^3A_g^*)$ и $t(^3B_u^*)$ претерпевают взаимную инверсию, вследствие чего на потенциальных кривых нижнего синглетного состояния S_1 и нижнего триплетного T_1 образуются потенциальные барьеры высотой в несколько тысяч обратных сантиметров, а в точке инверсии происходит изменение симметрии этих состояний.

Аналогичным образом обстоит дело при скручивании *цис*-изомера. Эта особенность электронного строения стильбена приводит к тому, что механизм фотоизомеризации получается зависящим от внешних условий. В обычных жидких растворах при комнатной температуре [28] реакция *транс* $\rightarrow$ *цис* идет по следующему пути: возбуждение в состоянии $t(^1B_u^*)$, преодоление барьера в состоянии S_1 , «скрученное» состояние $p(^1A_g^*)$, его дезактивация в «скрученное» основное состояние $p(^1A_g)$ и разворот к $t(^1A_g)$ или $c(^1A_g)$.

Если облучение ведут в твердых растворах, где создаются дополнительные трудности для вращения фрагментов и, следовательно, высота барьера

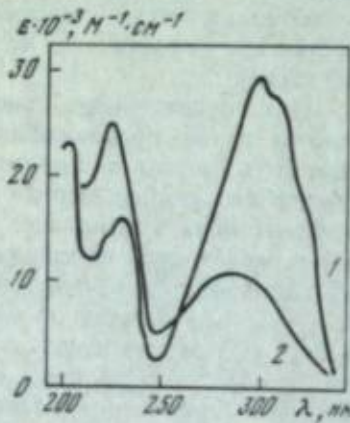
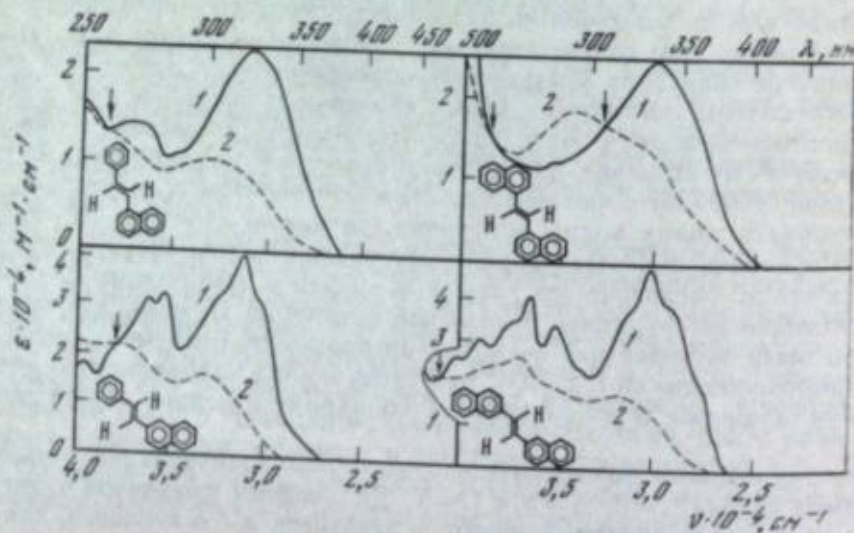


Рис. 1. Спектры поглощения стильбенов [26]

1 — *транс*; 2 — *цис*-формы

Рис. 2. Спектры поглощения диарилэтиленов [25]

1 — *транс*; 2 — *цис*-формы



в состоянии S_1 несколько возрастает, то за время жизни возбужденного состояния молекула успевает перейти в значительно более долгоживущее состояние $t(^3B_u^*)$. После этого, преодолев барьер на потенциальной кривой нижнего триплетного состояния T_1 , она попадает в скрученное триплетное состояние $p(^3A_g^*)$ и, дезактивируясь, образует ту или иную невозбужденную молекулу. Этот же путь, по-видимому, осуществляется и в некоторых других специальных условиях, например, при фотохимической сенсibilизации донорами триплетного возбуждения [23] или при возмущающем действии внешних или внутренних тяжелых или парамагнитных атомов [11]. Вопрос о механизме фотоизомеризации стильбена долгое время был предметом оживленной дискуссии [32, 33].

Квантовые выходы прямой и обратной фотоизомеризации стильбенов варьируют в пределах от 10^{-3} до 0,5—0,6 в зависимости от заместителей, температуры и вязкости растворителя. При увеличении размеров арильных фрагментов, что в принципе должно приводить к длинноволновому смещению края полосы поглощения, происходит снижение максимальных квантовых выходов до 0,01—0,1 даже в жидких растворах [11, 25, 34]; в твердых полимерных средах они падают до 0,001 [25]. Помимо очевидного влияния вязкости, причиной здесь является, по-видимому, и более сильная локализация энергии возбуждения на арильных фрагментах [35].

Очень интересной группой соединений среди молекул, изомеризующихся относительно двойной $C=C$ -связи, являются индигоидные красители. Спектр поглощения *цис*-формы индигоидов сдвинут в коротковолновую область на 50—60 нм по сравнению со спектром *транс*-формы, а максимумы поглощения изомеров отстоят на 100—150 нм, причем поглощение обеих форм приходится на видимую область спектра (рис. 4). Кроме того, *цис*-форма индигоидов (II)

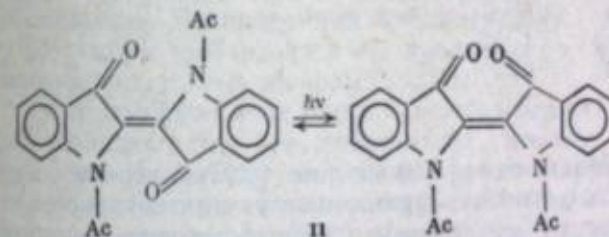


Схема 3

довольно устойчива и в ряде случаев допускает ее выделение в чистом виде хроматографически или путем высаживания [36, 37].

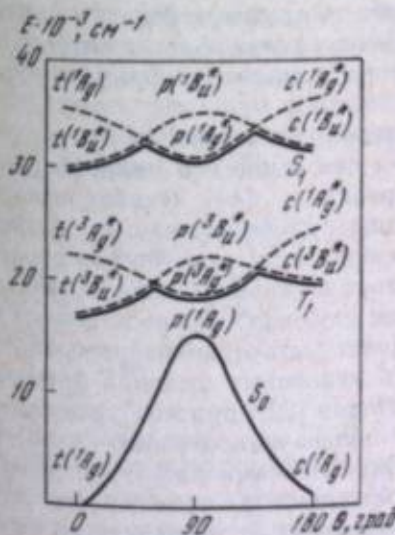
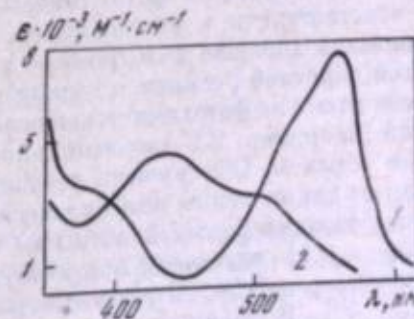


Рис. 3. Диаграмма потенциальных кривых основного, возбужденных синглетного и триплетного состояний стильбеноподобных соединений [31]

Рис. 4. Спектры поглощения изомеров N, N'-диалетилиндиго [38]

1 — *транс*; 2 — *цис*-формы

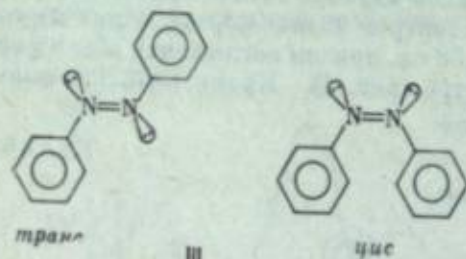


Индигоидные красители являются одним из самых наглядных примеров фотохромных соединений [26]. Квантовые выходы изомеризации измерены для этих соединений лишь в нескольких случаях. Для тининдиго в толуоле, например, $\Phi_i = 0,03$ и $\Phi_c = 0,25$ [38]. Для N, N'-диацетилиндиго, приведенного в качестве примера на схеме 3 и на рис. 4, $\Phi_i = \Phi_c = 0,10$ [38]. Изучение диалкилиндиго показало совсем низкие значения Φ_i (от 0,008 до 0,08) и сравнительно быструю обратную термическую *цис-транс*-реакцию [39].

Скорость обратной реакции зависит от типа растворителя и особенно быстро идет в кислой среде [40]. Индигоиды аналогичны стильбенам и в том, что при обычных условиях флуоресценцией обладает лишь *транс*-изомер [38]. Сходство их свойств позволяет полагать, что механизм изомеризации индигоидов в общих чертах таков же, как и у стильбенов, хотя присутствие гетероатомов и карбонильных групп и связанное с ними существование системы π, π^* -уровней должно вызывать и некоторые различия.

Поскольку времена жизни синглетных и триплетных состояний стильбенов и индигоидов, являющихся промежуточными частицами при фотоизомеризации, составляют величины порядка 10^{-9} — 10^{-8} сек., то при квантовых выходах 0,01—0,5 константы скорости реакции изомеризации получаются равными 10^7 — 10^8 сек $^{-1}$.

Соединения, изомеризующиеся относительно двойной связи N=N. Азобензол (III) и почти все его монопроизводные в *транс*-форме имеют интенсивные π, π^* -полосы поглощения в УФ-области, а их желтый цвет обусловлен сла-



бым π, π^* -поглощением в области около 450 нм (рис. 5). При переходе в *цис*-форму полоса сдвигается в коротковолновую сторону, а интенсивность поглощения несколько возрастает. Следовательно, при фотопревращении эти соединения визуальнo углубляют свою окраску. Ни один из изомеров не обнаруживает ни флуоресценции, ни фосфоресценции.

Как правило, *цис*-изомеры настолько устойчивы, что изомеры можно физически разделить (энергии активации > 20 ккал/моль [41]); *о*- или *п*-замещение сильными электронодонорными группами приводит к сдвигу основных полос в видимую часть спектра. Эти соединения также фотоизомеризуются, однако при этом иногда сильно увеличивается и скорость обратного термически активируемого процесса [42, 43].

Фотостационарные состояния ряда замещенных азобензолов (окси-, амино- и т. д.) зависят от растворителя, причем чем выше его полярность, тем глубже можно провести фотохимическую реакцию [44]. Оксипроизводные более чувствительны к растворителю. Группа сульфонированных азобензолов показала хорошие фотохромные характеристики, при этом полупериод темновой обратной реакции в водном растворе составил 1 неделю [45].

Более детально фотохимическое поведение азобензолов и родственных соединений (например, 2,2'-азонафталинов) может быть охарактеризовано следующим образом. Обнаружена зависимость квантовых выходов фотоизомеризации от длины волны возбуждающих фотонов [22]: при возбуждении азобензола фотонами большей энергии (π, π^* -полоса поглощения) квантовый выход $\Phi_i = 0,11$ ниже, чем при возбуждении фотонами низкой энергии (π, π^* -полоса), $\Phi_i = 0,24$. Это же присуще и большинству замещенных азобензолов [23, 46]. В любом случае величины Φ_i зависят от температуры, причем

по сложному закону, исключающему вычисление энергии активации [23, 46]. Так же, как и в стильбенах, Φ_c этих соединений обычно не зависит от температуры. Все азобензолы (за исключением оксизамещенных) претерпевают термическую *цис* → *транс*-изомеризацию с константой скорости $k_c = k_0 \exp(-E/RT)$, где $10^{12} \leq k_0 \leq 3 \cdot 10^{13}$ сек $^{-1}$, $21 \leq E \leq 24$ ккал/моль (для стильбенов $E \approx 40$ ккал/моль). Аналогично обстоит дело и с фенилазопиридинами [33].

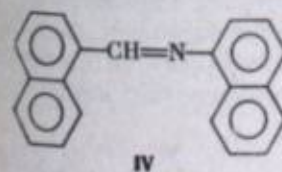
Как было уже сказано, вопрос о детальном механизме фотоизомеризации стильбена и его производных не решен окончательно до настоящего времени.

В азобензолах ситуация еще более усложняется двумя обстоятельствами: наличием π, π^* -системы синглетных и триплетных уровней, влияние которой на фотофизические и фотохимические свойства не совсем понятно; принципиальной возможностью осуществления разворота относительно двойной N=N-связи через линейное переходное состояние по механизму «регибридизации» (см. ниже).

Накопленные экспериментальные данные позволяют говорить лишь о возможных путях фотоизомеризации азобензолов. Общее мнение, к которому склоняются в большинстве случаев, таково, что фотоизомеризацию азобензолов следует рассматривать по тем же схемам, что и фотоизомеризацию стильбенов, тогда как термическая *цис* → *транс*-изомеризация идет скорее всего по механизму регибридизации. За подробной библиографией по фотохимии азобензола и его производных отсылаем читателя к обзорам [26, 29].

С «фотографической» точки зрения азобензолы обладают тем же недостатком, что и стильбены: квантовый выход их фотоизомеризации тем ниже, чем более длинноволновым является спектр собственного поглощения. Это связано скорее всего с тем, что при увеличении размеров фрагментов возрастает степень локализации энергии возбуждения на них [35] и, следовательно, возрастает степень двоевязности связи N=N в возбужденном состоянии. Аналогичным же образом увеличение вязкости растворителя ведет к снижению квантовых выходов реакции из-за возрастающих стерических препятствий для процесса разворота фрагментов.

Соединения, изомеризующиеся относительно азометиновой связи C=N. Обычными (стационарными) методами фотоизомеризацию азометинов можно наблюдать лишь при пониженных температурах (-140°C) из-за неустойчивости *цис*-изомеров, например, бензальанилина, 1,1'-нафтилиденнафтиламина (IV) (рис. 6) [47]:



При нагревании до $-70 \div -40^\circ\text{C}$ фотоиндуцированные изменения в спектре поглощения исчезают, и он приобретает первоначальный вид. Энергия активации обратного процесса составляет 16—17 ккал/моль. Поэтому в жидких растворах фотоизомеризацию этих соединений можно наблюдать

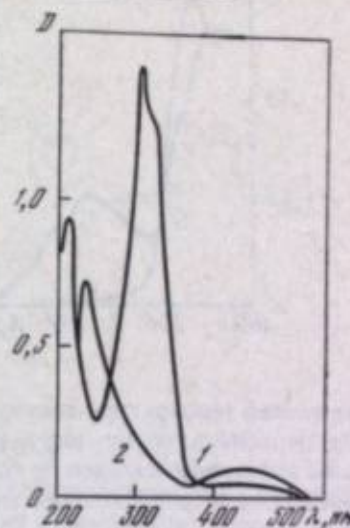
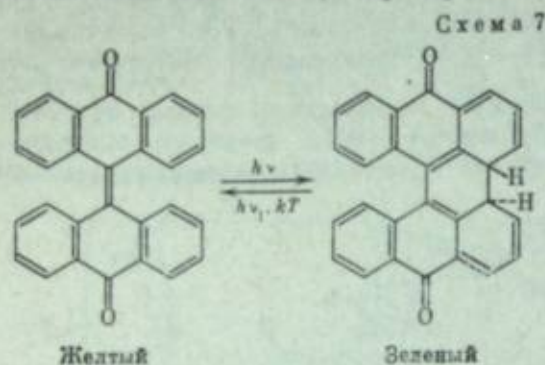


Рис. 5. Спектры поглощения изомеров азобензола в циклогексане [23]

1 — *транс*-, 2 — *цис*-форма

ложения валентных связей, например [60] (схема 7).



Внутри каждой из этих больших групп имеется множество типов отдельных реакций [57]; здесь же мы ограничимся рассмотрением приведенных выше примеров.

Облучение N-салицилиден-(*n*-нитро)анилина в твердом парафине при -70°C приводит к окрашиванию слабо-желтого раствора [59] в красный цвет (рис. 7). Окраска стабильна при $-150 \div -175^\circ\text{C}$; при -70°C она исчезает очень медленно. Облучение светом, поглощаемым окрашенными частицами, приводит к полному исчезновению окраски. На основании имеющихся в литературе данных для реакций с переносом водорода значения Φ

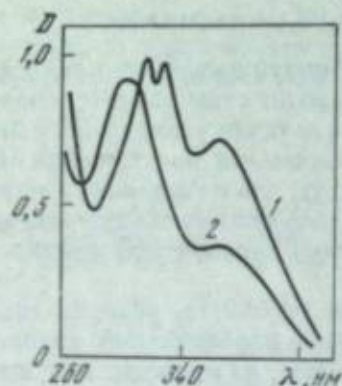


Рис. 7. Спектры поглощения структурных изомеров N-салицилиден-*n*-нитроанилина в парафине при -70°C [58]

1 — транс-; 2 — цис-формы

составляют величины порядка 0,01. Детальный механизм реакции выяснен не полностью, что обусловлено трудностями, связанными с наличием π, π^* -и π, π^* -системы электронных уровней, с одной стороны, и протеканием побочных фотохимических реакций, например, *цис-транс*-изомеризации относительно двойных связей в обеих формах, с другой стороны [50, 61, 62].

Фотоокрашивание растворов биантрона и родственных соединений также удается «закрепить» лишь путем увеличения вязкости растворителя или понижения температуры [60]. При нагревании раствора окраска исчезает. Квантовые выходы реакции при температурах $-140 \div -100^\circ\text{C}$ чрезвычайно низки: $\Phi = 0,0005$. Правда, эффективность реакции можно существенно повысить внешними возмущающими агентами; например, если в растворе присутствует O_2 в концентрации 10^{-2} M , то значение Φ повышается до 0,11; в присутствии $1,6 \text{ M CS}_2$ значение Φ может достигнуть 0,5 [60]. Фотохромизм биантронов наблюдали и в полимерных средах [63].

О ВОЗМОЖНЫХ ПУТЯХ ПОВЫШЕНИЯ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКИ

Перспективы использования рассмотренных фотохимических реакций в реальных светочувствительных материалах следует связывать с тем, удастся ли добиться существенного превышения Φ над единицей, или же с успеш-

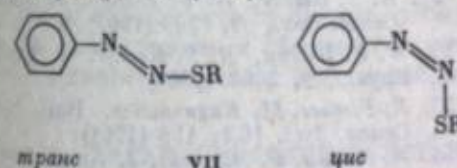
ным применением процессов усиления изображения. Некоторые результаты получены как в одном, так и другом направлениях.

Процессы *цис-транс*-изомеризации с $\Phi \approx 2$ обнаружены в растворах 4-нитро-4'-метоксистилябена [64] при увеличении концентрации раствора до 10^{-1} M , причем это усиление имеет место лишь при значительной глубине превращения. Этот эффект известен и при фотосенсибилизированной *цис-транс*-изомеризации 1,3-диенов [65].

Усиления эффективного квантового выхода изомеризации можно также достичь в сенсибилизированных реакциях, где под действием фотона из молекулы сенсибилизатора образуется более одной активной частицы, каждая из которых может прореагировать более чем с одной молекулой олефина. Наиболее подходящими сенсибилизаторами являются иод и бром, так как, с одной стороны, они легко диссоциируют под действием видимого света ($\Phi = 0,5$ [66]), а другой, галогены широко известны как катализаторы термической *цис-транс*-изомеризации олефинов [67].

Фотосенсибилизированные реакции в нейтральном растворителе, где образующиеся атомы галогенов скорее рекомбинируют в клетке, чем вступают в реакцию с олефинами, с высокими квантовыми выходами не идут [68, 69]. Однако, если убрать посторонний растворитель, т. е. сделать раствор в самом олефине, то в этих условиях квантовый выход сенсибилизированной фотореакции может в принципе достигнуть весьма высоких значений. Имеется, например, сообщение [70] о том, что в аналогичных условиях квантовый выход фотосенсибилизированной бромом *транс-цис*-изомеризации дихлорэтилена достигает $10^4 - 10^7$ (!). Несмотря на некоторые сомнения в достоверности этих результатов, сам путь повышения квантовой эффективности реакций фотоперегруппировки заслуживает, быть может, более пристального внимания.

Другое направление к практическому применению реакций фотоперегруппировки состоит в использовании различной реакционной способности изомеров по отношению к некоторому третьему реагенту, введенному в систему. Так, например, Йонкер и сотр. [71] предлагают использовать различную реакционную способность *транс*- и *цис*-изомеров диазобензол(арил)алкилсульфидов (VII)



по отношению к ионам ртути. *транс*-Изомер с этим ионом не реагирует, тогда как *цис*-изомер способен диспропорционировать ионы ртути с образованием металлической ртути. Получающиеся на экспонированных участках ртутные центры скрытого изображения затем усиливаются при помощи одного из методов физического проявления [71]. На этом принципе созданы бессеребряные светочувствительные материалы высокого разрешения. Не исключено, что такие избирательные реагенты могут быть найдены и для других рассмотренных выше изомерных форм органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Алфимов, О. Б. Якушева. Успехи научн. фотогр., 19, 152 (1978).
2. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 7, 121 (1939); Revs. Mod. Phys., 14, 265 (1942).
3. J. Saltiel, J. DA'gostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. Zafirlou. In: Organic Photochemistry, v. 2. Ed. O. L. Chapman. New York, Dekker, 1969, p. 1.
4. R. L. Christensen, B. E. Kohler. Photochem. and Photobiol., 18, 293 (1973); R. R. Birge, M. J. Sullivan, B. E. Kohler. J. Amer. Chem. Soc., 98, 358 (1976).
5. А. С. Черпаков. ДАН СССР, 146, 852 (1962).

6. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина. Изв. АН СССР, серия физ., 27, 628 (1963).
7. Л. Л. Назорная, Р. Н. Нурмухаметов, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина. Там же, с. 748.
8. М. V. Alfimov, Yu. B. Sheck, N. P. Kovalenko. Chem. Phys. Lett., 43, 154 (1976).
9. Yu. B. Sheck, N. P. Kovalenko, M. V. Alfimov. J. Luminescence, 15, 157 (1977).
10. Ю. Б. Шекк, Н. П. Коваленко, М. В. Алфимов. Изв. АН СССР, серия хим., (в печати).
11. G. Fischer, E. Fischer. Mol. Photochem., 6, 463 (1974).
12. G. Scheibe, J. Heiss, K. Feldman. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 52 (1966).
13. F. Dörr, J. Kotschy, H. Kausen. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 69, 11 (1965).
14. R. J. McCartin. J. Chem. Phys., 42, 2980 (1965).
15. W. West, S. Paarse, F. Grum. J. Phys. Chem., 71, 1316 (1967).
16. Т. В. Веселова, Л. А. Лямарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, серия физ., 29, 1340 (1965).
17. D.-J. Lougnot, J.-P. Fouassier, J. Faure. Compt. rend., 282C, 265 (1976).
18. A. M. Halpern, D. K. Wong. Chem. Phys. Lett., 37, 416 (1976).
19. R. Castonguay, A. C. Albrecht. Chem. Phys. Lett., 7, 89 (1970).
20. В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, Э. Б. Лившиц, Н. И. Левков. Оптика и спектроскопия, 31, 890 (1971).
21. Л. М. Куцина, В. А. Корниенко, В. М. Головенко. Ж. прикл. спектроскопии, 19, 665 (1973).
22. G. Zimmerman, L.-Y. Chow, J. U.-I. Paik. J. Amer. Chem. Soc., 80, 3528 (1958).
23. S. Malkin, E. Fischer. J. Phys. Chem., 66, 2482 (1962).
24. J. Blanc. J. Phys. Chem., 74, 4037 (1970).
25. Н. П. Коваленко, Ю. Б. Шекк, Л. Я. Малкес, М. В. Алфимов. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 298.
26. D. L. Ross, J. Blanc. In: Photochromism. Ed. G. H. Brown. New York, Wiley-Interscience, 1974, p. 471.
27. H.-O. Kalinowski, H. Kessler. Topics Stereochem., 7, 295 (1973).
28. J. Saltiel, D. W. L. Change, E. D. Margarity et al. Pure and Appl. Chem., 41, 559 (1975).
29. J. Griffiths. Chem. Soc. Revs, 1, 481 (1972).
30. D. J. S. Birch, J. B. Birks. Chem. Phys. Lett., 38, 432 (1976).
31. J. B. Birks. Ibid., p. 437.
32. E. Fischer. Mol. Photochem., 5, 227 (1973).
33. J. Saltiel. Ibid., p. 231.
34. T. Wisnonsky-Kittel, G. Fischer, E. Fischer. J. Chem. Soc. Perkin Trans., pt II, 1974, 1930.
35. G. S. Hammond, S. C. Shim, S. P. Van Mol. Photochem., 1, 89 (1969).
36. W. R. Brode, G. M. Wyman. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1487 (1951); J. Res. Nat. Bur. Stand., 47, 170 (1971).
37. Г. М. Оксенгендлер, Э. П. Гендриков. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 233 (1960).
38. J. Blanc, D. L. Ross. J. Phys. Chem., 72, 2817 (1968).
39. C. R. Guiltano, L. D. Hess, J. D. Margerum. J. Amer. Chem. Soc., 90, 587 (1968).
40. D. A. Rogers, J. D. Margerum, G. M. Wyman. J. Amer. Chem. Soc., 79, 2464 (1957).
41. E. R. Talaty, J. C. Fargo. Chem. Commun., 1967, 65.
42. W. R. Brode, J. H. Could, G. M. Wyman. J. Amer. Chem. Soc., 74, 4641 (1952).
43. W. R. Brode, J. H. Could, G. M. Wyman. J. Amer. Chem. Soc., 75, 1856 (1953).
44. G. Wettermark, J. Weinstein, J. Sousa, L. Dogliotti. J. Phys. Chem., 69, 1584 (1965).
45. M. N. Inscoc, J. H. Could, W. R. Brode. J. Amer. Chem. Soc., 81, 5634 (1959).
46. D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer. J. Amer. Chem. Soc., 90, 3907 (1968).
47. E. Fischer, Y. Frei. J. Chem. Phys., 27, 808 (1957).
48. G. Wettermark, L. Dogliotti. J. Chem. Phys., 40, 1486 (1964).
49. D. G. Anderson, G. Wettermark. J. Amer. Chem. Soc., 87, 1433 (1965).
50. M. Ottolenghi, D. S. McClure. J. Chem. Phys., 46, 4620 (1967).
51. R. S. Becker, W. F. Richey. J. Amer. Chem. Soc., 89, 1289 (1967).
52. W. F. Richey, R. S. Becker. J. Chem. Phys., 49, 2092 (1968).
53. E. Fischer, M. Kaganowich. Bull. Res. Council. Isr., 10A, 138 (1961).
54. A. Padwa, F. Albrecht. J. Amer. Chem. Soc., 95, 4849 (1974).
55. W. G. Herkstroeter. Mol. Photochem., 3, 181 (1971); J. Amer. Chem. Soc., 98, 330 (1976).
56. М. И. Кулжанский, М. Б. Стрюков. Химия высоких энергий, 10, 98 (1976).
57. P. J. Wagner, G. S. Hamond. In: Advances in Photochemistry, v. 5. New York, Interscience, 1968, p. 21.
58. J. D. Margerum, L. J. Miller. In: Photochromism. Ed. G. H. Brown. New York, Wiley-Interscience, 1974, p. 557.
59. M. D. Cohen, Y. Hirschberg, G. M. J. Schmidt. J. Chem. Soc., 1964, 2051.
60. B. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fischer. Chem. Phys. Lett., 36, 509 (1975).
61. R. S. Becker, W. F. Richey. J. Amer. Chem. Soc., 89, 1298 (1967).
62. M. Ottolenghi, D. S. McClure. J. Chem. Phys., 46, 4613 (1967).
63. J. R. Huber, U. Wild, H. H. Günthard. Helv. chim. acta, 50, 589 (1967).
64. D. Schulte-Frohlinde, H. Gästen. Z. phys. Chem. Neue Folge, 45, 209 (1965).
65. J. Saltiel, D. E. Townsend. J. Amer. Chem. Soc., 95, 5968 (1973).
66. L. Meadows, R. M. Noyes. J. Amer. Chem. Soc., 80, 1872 (1960).
67. W. J. Muizebelt, R. J. F. Nivard. J. Chem. Soc., 1968, B, 913, 921.
68. S. Yamashita. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 487 (1961).
69. G. Gauzzo, U. Mazzucato, G. Aloisi. Gazz. chim. ital., 96, 721 (1966).
70. W. W. Schneider. Ber. Inst. Plasma Phys. N IV/27, 74 (1974); РЖХим, 1972, 9 Б 1193.
71. H. Jonker, L. K. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Klostermann, E. J. Spiertz. J. Photogr. Sci., 20, 53 (1972).

М. В. Алфимов, В. Б. Назаров, О. Б. Якушева

СВЯЗЬ НЕКОТОРЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БЕССЕРЕБРЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ФОТОХИМИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

В предыдущих обзорах сборника обсуждены свойства некоторых светочувствительных материалов, а также фотохимические реакции, лежащие в основе этих материалов. Следующим этапом является установление связи между фотографическими параметрами материалов и спектральными и фотохимическими характеристиками светочувствительных веществ. Установление такой связи даст возможность исходя из элементарных химических и физических констант предсказать свойства светочувствительных материалов. Однако прежде чем установить такую связь, необходимо определить фотографические параметры, описывающие свойства бессеребряных светочувствительных материалов. Поскольку сенситометрические характеристики бессеребряных материалов еще только формируются и в литературе высказываются различные точки зрения, этому вопросу уделено значительное внимание. В связи с этим в обзоре проведено сравнительное обсуждение параметров галогеносеребряных и бессеребряных материалов.

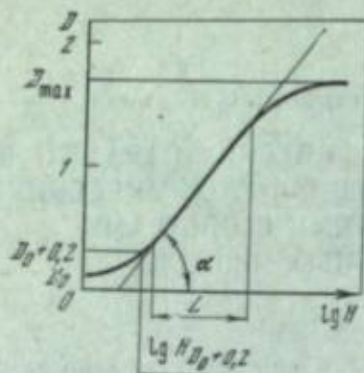
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для количественной характеристики свойств галогеносеребряных фото-материалов служит сенситометрия [1, 2], которая первоначально ограничивалась только измерением светочувствительности как наиболее важной характеристики фотоматериала. В настоящее время сенситометрия позволяет получить целый ряд параметров на основе характеристической кривой (ХК) данного материала. Характеристическая кривая отражает зависимость оптической плотности D (или другой величины, которая изменяется в однородном фоточувствительном слое под действием света) от экспозиции H , которая берется в логарифмическом масштабе и представляет собой произведение освещенности на время $H = E \cdot t$. Методика и условия общесенситометрических испытаний регламентированы ГОСТами [3—5].

Для получения характеристической кривой с помощью сенситометра задается ряд калиброванных экспозиций путем экспонирования исследуемого материала через серый клин, который содержит 21 ступень, каждая из которых изменяет освещенность в $\sqrt{2}$ раз по отношению к соседней, что соответствует изменению плотности ступеней на $\Delta D = 0,15$ (используются клины и с $\Delta D = 0,1$ или $\Delta D = 0,3$). Источником света служит обычно лампа накаливания с цветовой температурой 2850° С в сочетании со светофильтрами. При измерении общей светочувствительности S используют так называемые

аемый светофильтр дневного света [6], а для измерения трех значений эффективной светочувствительности S_{Φ} применяют светофильтры ЖС-18, ОС-14 и КС-14. При измерении спектральной чувствительности S_{λ} вместо светофильтров используют монохроматор, который служит для выделения монохроматического излучения и является основной частью спектросенситометра.

Экспонированный материал подвергают затем обработке (проявление, закрепление), в результате чего получают ряд почернений, который называется сенситограммой. Плотность этих почернений измеряют с помощью сенситометра и наносят на сенситометрический бланк, где по осям отложены



Зависимость оптической плотности D от $\lg H = \lg (Et)$
 E — освещенность в люксах,
 t — время в секундах. Коэффициент
 контрастности $\gamma = \operatorname{arctg} \alpha$

плотность D и $\lg H$. Соединяя отложенные точки (их получается 21) плавной кривой, получают характеристическую кривую.

На рисунке изображена типичная характеристическая кривая. На ее основе можно получить следующие характеристики фотоматериала: светочувствительность, коэффициент контрастности γ , максимальную плотность почернения D_{max} , минимальную плотность почернения D_0 (вуаль) и фотографическую широту L , характеризующую диапазон экспозиций в линейной части характеристической кривой.

Если измерение величин γ , $D_{\max}$, D_0 и L понятно из рисунка, то для измерения светочувствительности существуют различные критерии. По определению, светочувствительность — величина, обратная экспозиции, создающей на фотослое после соответствующей обработки заданный фотографический эффект.

Общая светочувствительность отражает свойства материала при фотографировании в дневном свете. В СССР для оценки общей светочувствительности S черно-белых материалов критерием служит превышение диффузной оптической плотности D над плотностью вуали D_0 на 0,2. По ХК находится экспозиция H , которая соответствует этому критерию, и тогда $S_{0,2} = 1/H_{D=0,2+D_0}$. Для измерения светочувствительности аэрофотоплёнок критерий $D = 0,85 + D_0$ и светочувствительность $S_{0,85} = 10/H_{D=0,85+D_0}$. В американской (ASA) — $S_{0,85} = 10/H_{D=0,85+D_0}$.

В американской (АСА) и немецкой (ДИН) системах критерием служит $D = 0,1 + D_0$ и светочувствительность в АСА $S_x = 0,8/H_{D=0,1+D_0}$ и в ДИН $S = 10 \lg (1/H_{D=0,1+D_0})$. H в этих формулах имеет размерность $\text{лк} \cdot \text{сек}$, а $S - \text{лк}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Для того чтобы можно было сравнивать фотоматериалы по общей чувствительности, проявление экспонированной на сенситометре пленки производится до достижения рекомендованного для данного материала коэффициента контрастности $\gamma_{\text{рек}}$. Это значение для универсальных пленок составляет 0,8, для негативных кинопленок 0,65, а для позитивных кинопленок 1,8. Светочувствительность при рекомендованном коэффициенте контрастности дает число светочувствительности, которое выражается в единицах ГОСТ. Например, для негативной кинопленки ее чувствительность в ед. ГОСТ $S = 1/H_{D=0,2+D_0, \gamma=0,65}$, где $[H]$ в $\text{лк} \cdot \text{сек}$.

Эффективная светочувствительность $S_{\text{ф}}$ отражает чувствительность фотоматериала в трех различных областях спектра, которые выделяются стек-

Спектральная чувствительность S_λ определяется по формуле

Спектральная чувствительность S_λ определяет чувствительность фото-материала к монохроматическому свету с длиной волны λ . При измерении S_λ критерием служит изменение диффузной оптической плотности на 1, т. е. $S_\lambda = (1/H_\lambda)_{D=1+D_0}$. В этой формуле H выражается в эрг/см^2 или дж/см^2 . Таким образом, спектральная чувствительность S_λ может быть определена из характеристической кривой, построенной для данной длины волны λ . Если построить характеристическую кривую для каждой длины волны, то

Если построить характеристическую кривую для всех λ , где данный фотоматериал обладает чувствительностью, то получится спектрально-характеристическая поверхность в пространстве с координатами: оптическая плотность D , длина волны λ , экспозиция $\lg H$. Если провести плоскость, перпендикулярную оси D и пересекающую эту ось при $D = 1$, то пересечение этой плоскости со спектрально-характеристической поверхностью даст кривую $\lg S_\lambda = f(\lambda)$, которая называется кривой спектральной чувствительности. Самая высокая чувствительность у галогеносеребряных материалов может достигать значений $S_\lambda = 20 \text{ см}^2/\text{эрг}$. Из характеристической кривой для каждой λ можно найти монохроматический коэффициент контрастности γ_λ , который зависит от λ .

Интегральная чувствительность $S_{\text{см}}$ характеризует чувствительность фотоматериала к воздействию света с произвольным спектром излучения. $S_{\text{см}}$ не является характеристикой только фотоматериала, а зависит также и от спектра источника света. Если выполняется условие аддитивности воздействия излучения с разными длинами волн [7, 8], то

$$S_{\text{cm}} = \int S_{\lambda} \Phi_{\lambda} d\lambda / \int \Phi_{\lambda} d\lambda,$$

где Φ_λ — плотность потока энергии источника света на длине волны λ . Закон аддитивности верен лишь в том случае, если для всех λ коэффициент контрастности $\gamma_\lambda = \text{const}$ [9].

Явление невазномозаместимости [10] связано с неравноценностью времени экспонирования и освещенности, которые входят в экспозицию в виде произведения $H_1 = Et$. Характеристикой этого явления служат изопак — кривые зависимости $\lg H_D = \lg H_D (\lg t)$ при $E = \text{const}$ или $\lg H_D = \lg H_D (\lg E)$ при $t = \text{const}$. Это явление представляет собой нарушение закона Бунзена—Роско, согласно которому результат фотохимической реакции, характеризующейся концентрацией образовавшегося вещества c , зависит только от количества освещенности Et , а не от величины каждого из этих сомножителей в отдельности.

Явление невазвзаимозаместимости для галогеносеребряных материалов описывается уравнением Шварцшильда

$$Et_1^p = Et_2^p \quad \text{для } D = \text{const.}, \quad (1)$$

где p — введенный Шварцшильдом показатель, характеризующий отклонение от закона Бунзена—Роско [11].

Разрешающая способность фотослоя характеризует способность его воспроизводить мелкие детали изображения и измеряется по фотографическому изображению штриховой или радиальной решетки — миры. Количественно она выражается максимальным числом пар светлых и темных штрихов, приходящихся на 1 мм изображения, которые могут быть отдельно переданы на фотоснимке при оптимальных условиях фотографирования. Предполагается, что разрешающая способность оптической системы существенно превышает разрешающую способность фотоматериала, иначе необходимо рассматривать разрешающую способность фотографирующей системы — объектива и фотослоя.

ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕССЕРЕБРЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специфические свойства бессеребряных фотоматериалов не позволяют использовать полностью характеристики, которые существуют для галогеносеребряных материалов.

Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Светочувствительность является одной из важнейших характеристик бессеребряных материалов. Поскольку они в подавляющем большинстве неенсибилизированы к дневному свету и обычно чувствительны в ближней ультрафиолетовой области (спектр поглощения их, как правило, узкополосен), то понятия общей светочувствительности и эффективной светочувствительности для этих материалов в том виде, как они определены для галогеносеребряных материалов, не имеют смысла. Понятия спектральная чувствительность и интегральная спектральная чувствительность сохраняют смысл и для бессеребряных фотоматериалов, причем характеристикой только фотоматериала является спектральная чувствительность.

Спектральная чувствительность бессеребряных материалов измеряется по характеристической кривой, которая строится для каждой длины волны облучения. Однако для бессеребряных материалов целесообразно измерять спектральную чувствительность для дискретных длин волн записи информации λ_z : $\lambda_{\max}$ — длина волны в максимуме поглощения длинноволновой полосы исходного вещества, λ_{Hg} — длины волн ртутных линий, λ_N — длина волны азотного лазера, которые попадают в область чувствительности данного материала. Измерение оптической плотности также следует производить на дискретной длине волны считывания λ_c , например в максимуме поглощения образовавшегося в результате фотореакции продукта.

Имеет смысл ввести для бессеребряных материалов понятие красной границы светочувствительности λ_{gr} — наибольшей длины волны записи, на которой спектральная чувствительность падает в заданное число раз по сравнению с максимальной для данного материала.

Светочувствительность фотоматериалов определяется первичной фотохимической реакцией, от которой зависит возможность дальнейшего усиления изображения. Для бессеребряных материалов характерны сравнительно низкие коэффициенты усиления. В ряде случаев, когда эти материалы используются без усиления, светочувствительность определяется квантовым выходом первичной фотореакции.

Фотохимия оперирует такими понятиями, как энергия связи, энергия диссоциации, энергия ионизации, энергия активации и др. Все эти понятия отражают необходимые энергетические затраты для осуществления того или иного первичного фотохимического акта. Поэтому физически оправдано определять спектральную чувствительность как минимальную энергию, необходимую для создания того или иного фотографического эффекта [2]. Действительно, многие исследователи пользуются таким определением для оценки светочувствительности [12—14]. Единицами измерения служат обычно $эрг/см^2$, $дж/см^2$ и редко $дж/м^2$. Мы предполагаем, что единица $дж/м^2$ является предпочтительной, так как она соответствует системе СИ. Обозначать светочувствительность при данном определении следует S_λ^{-1} и более точным ее названием будет «энергетическая светочувствительность». Кривая энергетической светочувствительности будет $lg S_\lambda^{-1} = \psi(\lambda)$ по аналогии с кривой спектральной чувствительности. Следует отметить, что S_λ^{-1} зависит не только от длины волны записи λ_z , но и от длины волны λ_c , на которой измеряется плотность «почернения» бессеребряного материала, тогда как для получения сенситограммы черно-белых фотоматериалов в денситометрах используется интегральный свет кинопроекторных ламп [1, 2, 4].

Отсутствие сенсibilизации, малая светочувствительность и высокая разрешающая способность определяют специфику применения бессеребряных светочувствительных материалов. Для регистрации аналоговой информации на этих материалах требуется знать их параметры, которые получаются из

характеристической кривой, — максимальную плотность $D_{\max}^\lambda$, коэффициент контрастности γ_λ , фотографическую широту L_λ , плотность вуали D_0^λ . Из этой же кривой измеряется энергетическая светочувствительность S_λ^{-1} :

$$S_\lambda^{-1} = H_\lambda(D=D_{\max}^\lambda) (дж/м^2).$$

(2)

Если бессеребряный фотоматериал используется для фотокопирования полутоновых изображений, то важно знать параметры L_λ , γ_λ и др. Для регистрации дискретной информации у фотоматериала желательно иметь максимально большой коэффициент контрастности γ_λ .

Явление невазимозаместимости для бессеребряных фотоматериалов также имеет место [15]. Для галогеносеребряных материалов оно связано с инерционностью первичных стадий образования скрытого изображения. В общем случае явление невазимозаместимости обусловлено нелинейной зависимостью фотографического эффекта от одного из сомножителей E или t в экспозиции. Известно, что для первичных фотореакций в твердых растворах нелинейная зависимость скорости света не является редкостью [16, 17]. Поэтому для бессеребряных материалов следует ввести по сравнению с (1) более общую формулу:

$$E_1^p t_1^p = E_2^p t_2^p \quad \text{для } D = \text{const},$$

(3)

где p — показатель Шварцшильда; l — показатель, отражающий нелинейную зависимость фотографического эффекта от освещенности.

Явление невазимозаместимости должно быть учтено при построении характеристической кривой, т. е. должно быть оговорено, как получены экспозиции в сенситометре. С другой стороны, это явление должно учитываться, если запись информации производится прерывистым светом, что имеет место при использовании для записи импульсного лазера.

Рассмотрим характеристики бессеребряных фотоматериалов, которые важны с точки зрения регистрации дискретной информации.

Разрешающая способность, безусловно, является важнейшим параметром, определяющим информационную емкость материала. Для бессеребряных фотоматериалов ограничение разрешающей способности связано не с зернистостью изображения, как у галогеносеребряных материалов, а с оптическими и геометрическими характеристиками фотослоя. Именно эти характеристики, среди которых, вероятно, толщина фотослоя играет главную роль, ограничивают получение очень высокого разрешения. Если рассматривать разрешающую способность только фотоматериала при заданной длине волны света, то она может быть ограничена, например, толщиной слоя.

Методы измерения высокой разрешающей способности как галогеносеребряных, так и бессеребряных фотоматериалов до сих пор остаются предметом дискуссии.

Другой важной характеристикой бессеребряных фотоматериалов является мощность W , необходимая для записи единицы информации (1 бит). В работе [15] для цифрового запоминающего устройства на основе обратимых фотохромных материалов приведена формула

$$W \approx \frac{(E_A^S + E_A^B) D_A V}{D_F},$$

(4)

где E_A^S — средняя энергетическая светочувствительность при записи, $дж/см^2$; E_A^B — средняя энергетическая светочувствительность при стирании, $дж/см^2$; D_A — изменение оптической плотности между состоянием «0» и «1»; D_F — поверхностная плотность информации, бит/см²; V — рабочая скорость (частота), циклы/сек.

Из этой формулы видно, что быстродействие запоминающего устройства может быть ограничено мощностью источника света. В работе [15] для современных фотохромных материалов дана оценка $V < 10^6$ циклов/сек, если для

записи информации используется лазер непрерывного излучения с мощностью $W < 1$ мвт.

Для записи информации следует ввести понятие информационной светочувствительности как плотности световой энергии на поверхности фотоматериала, необходимой для регистрации информации в 1 бит при отношении сигнал/шум, равном двум, и разрешении 500 м.м^{-1} .

Длины волны записи λ_a и считывания λ_c являются также характеристиками бессеребряных фотоматериалов [15].

СВЯЗЬ НЕКОТОРЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ С ФОТОХИМИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для установления такой связи необходимо ввести модель светочувствительного слоя для бессеребряного фотоматериала. Такой весьма близкой к реальному фотослою моделью может служить полимерная пленка толщиной d , в которой растворены молекулы светочувствительного вещества А, которое под действием света с длиной волны λ_a переходит в вещество В с квантовым выходом q_1 . Полимерная пленка прозрачна во всем диапазоне используемых длин волн света, а вещества А и В поглощают с коэффициентами экстинкции $\epsilon_A(\lambda)$ и $\epsilon_B(\lambda)$. Исходная концентрация вещества А равна c_0 . Введем координату глубины фотослоя x ($0 \leq x \leq d$). Тогда в ходе фотохимической реакции под действием света концентрации веществ А и В можно записать как функции x и времени t : $c_A(x, t)$ и $c_B(x, t)$.

Исследования твердых фоточувствительных систем на основе такой модели или близкой к ней были выполнены в целом ряде работ [18—22]. Некоторые авторы кроме фотопроточесов рассматривали и темновое превращение А в В и обратно [18], но исключали возможность фотореакции $B \xrightarrow{h\nu} A$ [22]. Мы рассмотрим результаты, полученные Слэком [21], который в основу своих вычислений взял работу [20], но учел реакцию фотовозврата $B \xrightarrow{h\nu} A$ с квантовым выходом q_2 . Такая модель описывает поведение обратимой фотохромной системы под действием света. Предполагается, что считывание производится на длине волны λ_c слабым светом, который не изменяет практические концентрации А и В.

Из предыдущего раздела обзора следует, что многие фотографические характеристики бессеребряного материала могут быть получены из характеристической кривой. В работе Слэка получено следующее выражение для плотности на длине волны считывания λ_c :

$$D = \delta - \frac{\delta}{\alpha\beta} \ln \left\{ \frac{\alpha[1 - \exp(-\beta H(d, t)) + \gamma H(d, t)]}{\alpha[1 - \exp(-\beta H(0, t)) + \gamma H(0, t)]} \right\} e^{\alpha\beta\gamma} - \frac{\delta\gamma}{\alpha\beta}, \quad (5)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{(\epsilon_A - \epsilon_B)\epsilon_A q_1 c_0 d N}{(q_1 \epsilon_A + q_2 \epsilon_B)^2}; \quad \beta = \frac{\alpha(q_1 \epsilon_A + q_2 \epsilon_B)}{N} \quad \alpha = \log_e 10 = 2,303;$$

$$\gamma = \frac{\alpha \epsilon_A \epsilon_B c_0 d (q_1 + q_2)}{q_1 \epsilon_A + q_2 \epsilon_B}, \quad c_0 = c_A(x, 0); \quad \delta = \frac{q_1 \epsilon_A c_0 d \epsilon_B(\lambda_c)}{q_1 \epsilon_A + q_2 \epsilon_B};$$

$H(0, t)$ — экспозиция на передней поверхности фотослоя ($x = 0$):

$$H(0, t) = \int_0^t E(0, t) dt \text{ (фотон/см}^2\text{)};$$

$H(d, t)$ — экспозиция на задней поверхности фотослоя ($x = d$):

$$H(d, t) = \int_0^t E(d, t) dt \text{ (фотон/см}^2\text{)};$$

d — толщина фотослоя, см; ϵ_A и ϵ_B — коэффициенты экстинкции, $\text{см}^2/\text{моль}$; c_0 , c_A и c_B — концентрации, моль/см^3 ; $E(x, t)$ — освещенность фото-

слой на глубине x в момент времени t , связанная с интенсивностью света $J(x, t)$: $E(x, t) = h\nu_1 J(x, t)$, дж/см^2 .

Кроме того, $H(0, t)$ и $H(d, t)$ связаны следующим уравнением:

$$1 = \int_{H(d, t)}^{H(0, t)} \frac{dH}{\alpha(1 - e^{-\beta H}) + \gamma H}. \quad (6)$$

Слэк приводит приближенные формулы для вычисления интеграла в уравнении (6). Соотношения (5) и (6) получены в предположении, что для фотохромной системы справедлив закон Бунзена — Роско.

Используя уравнения (5) и (6), можно построить характеристическую кривую для бессеребряного материала, который описывается приведенной моделью, и из этой кривой получить основные сенситометрические характеристики материала в зависимости от фотохимических и спектроскопических свойств светочувствительного вещества. Однако построение характеристической кривой по уравнениям (5) и (6) связано с трудоемкими вычислениями, которые целесообразно производить на ЭВМ. Поэтому желательно иметь простые оценки параметров светочувствительного материала для некоторых частных случаев указанной модели. Такие оценки могут быть сделаны для: а) максимальной плотности $D_{\max}^{\lambda}$, б) энергетической светочувствительности, в) красной границы светочувствительности.

Для максимальной плотности $D_{\max}^{\lambda}$ в работе [15] приведено следующее соотношение:

$$D_{\max}^{\lambda_c} \leq \eta \epsilon_B(\lambda_c) c_B d, \quad (7)$$

где $D_{\max}^{\lambda_c}$ — оптическая плотность на длине волны считывания λ_c ; η — максимальный коэффициент превращения А в В; $\epsilon_B \lambda_c$ — молярный коэффициент экстинкции вещества В на длине волны λ_c ; c_B — концентрация вещества В; d — толщина слоя.

Эта формула получена в предположении, что вещество В равномерно распределено по толщине слоя ($dc_B/dx = 0$) и что коэффициент $\epsilon_A(\lambda_c) = 0$.

Исходя из формулы (7) можно оценить, какой должна быть толщина светочувствительной пленки, чтобы максимальная плотность превышала требуемую для определения энергетической светочувствительности плотность $D = D_0 + 1$ (2). Полагая $D_0 = 0$ и $\eta = 1$, $D_{\max}^{\lambda_c} = 1$, получаем

$$d > \frac{1}{\epsilon_B(\lambda_c) c_B}. \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (8) практически предельные значения $\epsilon_B(\lambda_c) = 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $c_B = 10^{-1} \text{ М}$, получаем $d > 10^{-4} \text{ см}$. Таким образом, мы можем сделать фоточувствительный слой бесконечно тонким, что желательно с точки зрения получения очень высокой разрешающей способности. Это ограничение обусловлено не технологией, а в данном случае физическими характеристиками фотослоя.

Для оценки энергетической светочувствительности можно использовать следующую формулу, которая аналогична приведенной в работе [23]:

$$S_{\lambda}^{-1} \simeq 10^2 \cdot \frac{\Delta D \cdot E}{q_1 \epsilon_B(\lambda_c) K} \text{ (дж/см}^2\text{)} = 10^{-2} \cdot \frac{\Delta D E}{q_1 \epsilon_B(\lambda_c) K} \text{ (дж/м}^2\text{)}, \quad (9)$$

где S_{λ}^{-1} — энергетическая светочувствительность при любом критерии ΔD ; E — энергия (эв) кванта света на длине волны записи λ_a ; q_1 — квантовый выход фотопревращения А в В, который в общем случае может зависеть от длины волны записи λ_a ; $\epsilon_B(\lambda_c)$ — коэффициент экстинкции вещества В на длине волны считывания λ_c . Коэффициент K в знаменателе учитывает этап усиления изображения путем, например, соответствующей обработки экспонированного фотоматериала. Этот коэффициент зависит от типа продуктов первичной фотохимической реакции, которая используется в данном светочувствительном материале.

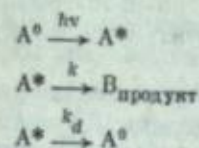
Если $\Delta D = 1$, то формула (9) упрощается, а энергетическая светочувствительность соответствует данному ранее определению.

При выводе формулы (9) использованы следующие предположения: происходит полное поглощение света веществом; фотопревращение $A \xrightarrow{h\nu} B$ не изменяет поглощения фотослоя при записи; отсутствуют темновые реакции $A \xrightarrow{kt} B$ или $B \xrightarrow{kt} A$; исходное вещество A не поглощает на длине волны считывания λ_c ; соблюдается закон Бунзена — Роско; для фотослоя выполняется закон Бутера в дифференциальной форме. Применимость этого закона предполагалась и при выводе формулы (5).

Как следует из выражений (5) и (9), некоторые фотографические параметры определяются квантовым выходом первичной фотореакции. Таким образом, зная зависимость квантового выхода от свойств исходной светочувствительной системы, можно связать эти свойства с параметрами светочувствительного материала.

Рассмотрим два из названных выше параметров — энергетическую светочувствительность и красную границу области спектральной чувствительности. Проведем оценку предельных значений этих параметров для первичных фотореакций: фотодиссоциации, фотопереноса электрона, фотоприсоединения и фотоперегруппировки. Известно, что существуют примеры каждого из перечисленных типов реакций с квантовым выходом $q \approx 1,0$. Таким образом, согласно упрощенной формуле (9), предельное значение S_{λ}^{-1} для всех типов первичной фотореакции равно $3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$.

Для оценки предельных значений красной границы области спектральной чувствительности представим фотопроект в следующем виде:



Квантовый выход образования фотопродукта

$$q_B = \frac{k}{k + k_d} \quad (10)$$

т. е. определяется соотношением констант скоростей фотохимической реакции k и дезактивации возбужденного состояния k_d . Константа скорости k_d характеризует скорость излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Она также определяется как свойствами реагирующей молекулы (симметрия, спин-орбитальное взаимодействие, электронно-колебательное взаимодействие и т. д.), так и свойствами матрицы (температура, вязкость, концентрация тушителей и др.). Однако, если ограничиться случаем вязких растворов, что представляет основной интерес для светочувствительных материалов, то ряд факторов оказывается несущественным. При этом удается объяснить, каким образом изменяется k_d внутри одного класса веществ при переходе от одного соединения к другому. (При этом априори допускается возможность синтеза соединений, поглощающих свет и имеющих реакционноспособное состояние.)

Для сопряженных органических молекул с $\epsilon_{S(T)} < 20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (при оценке красной границы области спектральной чувствительности представляет интерес именно эта область) константа k_d определяется безызлучательным процессом и для различных соединений с энергией реакционного состояния $\epsilon_{S(T)}$ экспоненциально зависит от энергии возбужденного состояния [24].

$$k_d = k_d^0 \exp \epsilon_{S(T)}/\epsilon_0 \quad (11)$$

где k_d^0 и ϵ_0 являются константами внутри одного класса соединений.

Перейдем теперь к конкретной оценке длинноволновой границы области спектральной чувствительности. Пусть имеется класс веществ, в которых протекает фотореакция данного типа с константой скорости k , а положение реакционноспособного возбужденного синглетного (либо триплетного) уровня соединений изменяется в широком интервале значений энергий от $\epsilon_{\min}$ до $\epsilon_{\max}$. Светочувствительный материал представляет собой молекулярный раствор этих соединений. Определим красную границу области спектральной чувствительности такого материала как минимальную энергию фотонов, при аде протекает с достаточно высоким квантовым выходом, например $q = 10^{-1}$. Этот выбор произволен, однако, если рассматривать системы без усиления, то те из них, для которых $q < 10^{-1}$, вероятно, не найдут широкого применения.

Далее, из формул (10) и (11) получаем

$$\epsilon^{gr} = \epsilon_0 \ln k_d^0/9k. \quad (12)$$

Полученное выражение дает возможность проводить оценку ϵ^{gr} для каждой фотореакции, если известна константа скорости фотопроекта.

Фотодиссоциация. Рассмотрим случай фотодиссоциации (σ^*)-связей C—H, N—N, C—C, O—O. Согласно квантовохимическим оценкам, энергия триплетных диссоциативных состояний, соответствующая равновесной длине связи основного состояния, в 1,5—2 раза больше энергии связи E_D и, следовательно, для указанных связей лежит соответственно в интервале энергий 129—150, 40—54, 93—124 и 45—60 ккал/моль. Эти значения и определяют грубо красную границу области спектральной чувствительности. Более точная оценка может быть получена из формулы (12) при подстановке значений констант скорости диссоциации. В случае, если фотодиссоциация молекул происходит путем преддиссоциации (этот механизм является основным механизмом фотодиссоциации сложных молекул [25]), то константы скорости диссоциации могут быть рассчитаны по следующей формуле [26]:

$$k = k_0 \exp [\alpha (2 E_D - \epsilon) / F],$$

где k_0 , α , F — константы.

Фотоперенос электрона. Возможны два случая: а) донор и акцептор находятся в контакте и б) процесс контролируется диффузией. В случае а, согласно работе [27], $k = 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ и для всех энергий электронных состояний, для которых $\epsilon_{T(S)} > I_D - Q_A$ (где I_D — потенциал ионизации донора, а Q_A — сродство к электрону акцептора), $q = 1,0$. В случае б скорость реакции равна $k_{\text{диф}} \cdot [D]$, и задавшись значением $k_{\text{диф}}$ и $[D]$, можно определить ϵ^{gr} .

Фотоприсоединение. Рассмотрим случай реакции в клетке, так как именно эта реакция фотоприсоединения реализуется в большинстве светочувствительных материалов, использующих реакцию присоединения. Моделью реакции присоединения в клетке является рекомбинация в радикальной паре, внедренной в матрицу. Если допустить, что реакция рекомбинации радикалов тетрафенилгидразина моделирует реакцию присоединения [28], то, подставив значение $k = k_{\text{рек}} = 10^{10} \exp [-7000/RT]$ в (12), получим $\epsilon^{gr} = 6000 \text{ см}^{-1}$. Однако, как правило, в светочувствительных материалах в реакции присоединения участвуют молекулы более крупные, чем модельные радикалы. Поэтому, вероятно, для реакций фотоприсоединения в светочувствительных материалах $\epsilon^{gr} > 6000 \text{ см}^{-1}$.

Фотоперегруппировка. Если допустить, что для всех соединений, испытывающих *цис-транс*-изомеризацию, так же как и для арилированных этилена, барьер для вращения вокруг центральной связи определяется взаимодействием фрагментов с растворителем, и принять для энергии активации вращения и предэкспоненциального множителя соответствующие значения, характеризующие вращение иминоксильного радикала (для $T = 300^\circ \text{ K}$

$E_{\text{ак}} = 18,2 \text{ ккал/моль}$, $k = 4 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1}$ [29]), то согласно (12), $\varepsilon_T^{\text{р}} = 3000 \text{ см}^{-1}$. Так как в светочувствительных материалах применяются системы, в которых при изомеризации происходит вращение больших фрагментов, чем инициальные радикалы, то для красной границы области спектральной чувствительности, достижимой на стадии реакции изомеризации, получаем $\varepsilon_T^{\text{р}} > 3000 \text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Горюховский, Т. М. Левенберг. Общая сенситометрия. Теория и практика. М., «Искусство», 1963.
2. Ю. Н. Горюховский. Спектральные исследования фотографического процесса. М., Физматгиз, 1960, с. 19.
3. ГОСТ 2653-44. Основные понятия и величины фотографической сенситометрии.
4. ГОСТ 2817-50. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
5. ГОСТ 2818-45. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод спектросенситометрических испытаний.
6. Ю. Н. Горюховский, Т. М. Левенберг. Общая сенситометрия. М., «Искусство», 1963, с. 88.
7. A. Van Kreveld. Physika, 1, 60 (1933).
8. A. Van Kreveld. Z. wiss. Photogr., 32, 222 (1934).
9. П. В. Мейклар. ЖТФ, 14, 216 (1944).
10. К. Миз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1973, с. 141.
11. K. Schwarzschild. Photogr. Korresp., 36, 109, 398 (1899).
12. F. A. Stuber, H. Ulrich, D. V. Rao, A. A. R. Sayigh. Photogr. sci. and Engng, 17, 446 (1973).
13. B. H. Booth. Appl. Opt., 11, 2994 (1972).
14. R. A. Fotland. J. Photogr. Sci., 18, 33 (1970).
15. J. Epperlein, B. Hoffmann, K. Stopperka. J. Signal AM, 4, 175 (1976).
16. М. В. Алфимов. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1973.
17. Х. С. Багдасарян. Двухквантовая фотохимия. М., «Наука», 1976.
18. R. Trubitzsch, J. Epperlein. Z. Chem., 16, 458 (1976).
19. Н. И. Кириллов. Проблемы фотографии. М., «Искусство», 1965, с. 41.
20. C. E. Herrick. IBM J. Res. and Develop., 10, 2 (1966).
21. S. T. Slack. Opt. acta, 17, 547 (1970).
22. A. A. Burr, E. J. Llevelllyn, G. F. Lottian. Trans. Faraday Soc., 60, 2179 (1964).
23. G. Jackson. Opt. acta, 16, 1 (1969).
24. С. Мак-Глини, Т. Адзуми, М. Кинсита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., «Мир», 1972, с. 26.
25. В. А. Смирнов, М. В. Алфимов. Успехи науч. fotogr., 19, 152 (1978).
26. В. Г. Плотников. Оптика и спектроскопия, 27, 593 (1969).
27. W. L. M. Cuddih. Trans. Faraday Soc., 59, 769 (1963).
28. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев. Кинетика и катализ, 13, 660 (1972).
29. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. А. Коварский. Высокомолекуляр. соед., 10А, 1930 (1968).

III. НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ

А. Е. Галашин, Е. А. Галашин, В. В. Низовцев, В. Б. Яковлев

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОЦЕССЫ УСИЛЕНИЯ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Вопросам принципиальной возможности создания высокочувствительных необычных фотографических материалов и фотохромных систем в последние годы было посвящено несколько обзорных работ [1—3], однако в этой быстро развивающейся области фотографической науки непрерывно появляются важные результаты, позволяющие по-новому взглянуть на проблему в целом. Например, к настоящему времени предложено множество фотохромных систем, обладающих рядом достоинств и удовлетворяющих некоторым существенным требованиям науки и техники. К основным преимуществам подобных систем по сравнению с известными энергочувствительными материалами в первую очередь следует отнести исключительно высокую разрешающую способность, отсутствие стадии проявления, обратимость записи информации и связанную с этим возможность многократного использования. Однако многие из этих материалов, по-видимому, в скором времени будут иметь лишь исторический или методический интерес, если их светочувствительность не будет увеличена на несколько порядков [4].

В качестве одного из возможных путей создания высокочувствительных материалов следует назвать использование фотоиндуцированных фазовых переходов. Ниже проводится анализ экспериментальных данных и разработка теоретических представлений, связанных с переходами данного типа.

ПРЕДЕЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛА БЕЗ УСИЛЕНИЯ

Анализ механизма работы многих необычных и бессеребряных систем показывает, что существенного роста светочувствительности можно добиться лишь при использовании специальных методов усиления результата первичного фотохимического действия света. Например, энергетическая чувствительность известных неорганических фотохромных материалов, в которых усиление не имеет места, не превышает 10^{-5} ед. ГОСТ. Чувствительность материалов крайне низка, если образование поглощающих центров заканчивается на стадии первичного фотохимического процесса, т. е. если речь идет об атомарных или молекулярных центрах окраски, возникающих в результате локализации неравновесных носителей заряда или других фотохимических изменений в системе. К таким материалам относятся многие органические и неорганические фотохромные материалы, кристаллы галогенидов щелочных металлов и галогениды серебра (без применения операции фотографического проявления), ряд легированных неорганических материалов, таких, как кристаллы фтористого кальция с редкоземельными элементами или титанат стронция, легированный металлами переходных групп.

Для оценки предельной чувствительности этих материалов определим экспозицию, необходимую для достижения плотности, равной единице в слу-

чае идеального фотохромного светочувствительного слоя. По предположению у такого материала квантовый выход окрашивания (или обесцвечивания) равен единице, а центр окраски стабилен и имеет силу осциллятора $f = 1$. В случае полосы гауссовой формы концентрация центров окраски N определяется по формуле Смакулы [5]:

$$N = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{f} \cdot k_{\max} \Delta E, \quad (1)$$

где n — показатель преломления; $k_{\max}$ — коэффициент поглощения в максимуме полосы, см^{-1} ; ΔE — полуширина полосы поглощения, эв.

При толщине поглощающего слоя порядка 0,05 см, коэффициенте преломления 1,5 и полуширине полосы 0,5 эв концентрация центров окраски составляет около $1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Следовательно, при энергии фотонов 3 эв почернение с оптической плотностью, равной единице, возникнет при экспозиции $4,3 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$. Таким образом, энергетическая светочувствительность фотохромных материалов с атомарными центрами окраски не может превысить $3 \cdot 10^{-5}$ ед. ГОСТ. У многих фотохромных материалов светочувствительность значительно ниже теоретического значения, что обусловлено низким квантовым выходом образования центров окраски и невысокой силой перехода в последних.

Аналогичные оценки, выполненные для материалов с фотохимической записью, показывают, что и в этих случаях при выполнении закона квантовой эквивалентности и при отсутствии усиления не удастся превысить указанный предел светочувствительности [2].

В материалах с проявлением максимальные коэффициенты усиления реализованы при физическом и химическом проявлении изображений в слоях, содержащих галогениды серебра или соли благородных металлов [6,7]. При проявлении происходит рост новой фазы вещества, зарождение которой инициировано действием света. Аналогично этому в случае слоев с прямым почернением наиболее эффективный способ усиления можно реализовать при фотоиндуцированных фазовых переходах первого рода. В этом отношении перспективны, в частности, переходы между полиморфными или аллотропными модификациями [8]. Отсюда следует, что фазовые переходы, стимулируемые излучением, могут стать основой создания новых необычных и бесценных материалов, поскольку они сопровождаются резкими изменениями показателя преломления и коэффициентов пропускания и отражения, что открывает возможность для фазовой и амплитудной записи информации.

Возможность достижения больших коэффициентов усиления при фотоиндуцированных фазовых переходах определяется тем, что в неравновесном, но метастабильном состоянии исходная фаза характеризуется повышенной свободной энергией. Это делает возможным самостоятельное развитие процесса фазового превращения после его локального инициирования светом по механизму «спускового крючка» [9]. В связи с поставленной задачей представляет интерес анализ известных литературных данных, относящихся к влиянию света на фазовое равновесие и фазовые переходы первого рода.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ВЛИЯНИИ СВЕТА НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Переходы типа пар — жидкость

Явление конденсации паров разнообразных жидкостей в пучке актиничного излучения известно очень давно. Еще в 1868—1870 гг. Тиндаль [10] описал эффект фотоконденсации паров аммонитрита и других веществ в пучке синего света и высказал сомнение в возможности объяснения эффекта с помощью предположения о протекании в системе каких-либо необратимых превращений.

Несколько позже было обнаружено образование многочисленных нейтральных центров конденсации паров воды при освещении объема коротко-

волновым ультрафиолетовым светом [11—14]. Впервые Вильсон [11] предположил, что образование капель тумана в пучке света происходит благодаря понижению поверхностного натяжения воды под влиянием следов перекиси водорода.

В более поздних исследованиях было установлено решающее влияние следов посторонних веществ на развитие процесса фотоконденсации и показано, в частности, возможность его спектральной сенсibilизации. Мак-Генри и Тумей [12] показали, что процесс фотоконденсации в парах воды сенсibilизируется молекулами аммиака. Увеличение дипольного момента молекул аммиака при возбуждении вызывает их ассоциацию с молекулами воды. При столкновениях ассоциатов образуются капли тумана.

Образование нейтральных центров конденсации под влиянием актиничного излучения в парах разнообразных жидкостей было подтверждено в работах [15, 16]. Фотоиндуцированное туманообразование наблюдалось в парах бензола и его производных, четыреххлористого углерода, аммонитрита и ряда других жидкостей. При этом не было обнаружено каких-либо необратимых изменений в системе. Все это дало основание предположить, что возможной причиной фотоконденсации является увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия в состоянии электронного возбуждения [17].

Переходы типа пар (раствор) — кристалл

Явление фотокристаллизации из паровой фазы или из растворов довольно подробно изучено на примере антрацена и его различных мезопроизводных [18]. Результаты исследования позволяют предположить, что в пучке света при определенных условиях образуется именно кристаллическая фотомодификация антрацена, а не продукты его фотохимической димеризации.

Явление фотоассоциации молекул красителей полиметинового ряда в спиртовых растворах было изучено в работе [19]. Установлено, что процесс ассоциации завершается образованием твердой фазы красителя в виде суспензии. Форстер и Каспер [20] впервые наблюдали в концентрированных растворах пирена при фотовозбуждении появление новой бесструктурной полосы флуоресценции, смещенной в длинноволновую часть спектра. Авторы пришли к заключению, что изменение спектра флуоресценции происходит благодаря возникновению димеров из невозбужденных и возбужденных молекул пирена в соответствии со схемой: $A + A^* = (AA)^*$, где A и A^* соответственно невозбужденные и возбужденные молекулы и $(AA)^*$ — возбужденный димер, названный эксимером. Это явление стало предметом многих научных исследований, в которых был подтвержден факт возникновения возбужденных ассоциатов в виде эксимеров и эксиплексов [21—27]. При фотоассоциации часто возникают ограничения в дальнейшем развитии процесса, вследствие чего не наблюдается выделения твердой фазы, например в виде кристаллов растворенного вещества.

В работе [28] было обнаружено, что под влиянием света происходит изменение характера ориентированной кристаллизации антрахинона на поверхности монокристаллов германия или слюды. При освещении полупроводника в спектральной зоне его собственного поглощения изменялась как поверхность спектральной зоны его собственного поглощения, так и их ориентация. Это явление было названо фотоэпитаксией. Исследуя явление фотоэпитаксии, авторы [29, 30] обнаружили своеобразное явление «памяти». Оказалось, что нарушение характера ориентированной кристаллизации сохранялось после прекращения освещения полупроводника в течение примерно 10 мин. Последнее свидетельствует о нарушении электрической структуры поверхности полупроводника под влиянием освещения.

Совокупность изложенных экспериментальных данных заставляет предположить, что в основе наблюдаемых явлений лежит усиление взаимодействия между молекулами среды при генерации светом неравновесных носителей заряда или вообще электронных возбуждений [17].

Переходы типа расплав — кристалл

Возможность наблюдения явления фотокристаллизации расплавов была описана в работе [31] на примере капель переохлажденного расплава эвтектики пирен—антрацен. Наивысшей светочувствительностью обладали капли расплава примерно эвтектического состава с содержанием около 15—20 вес. % антрацена. При этом проявилась отчетливая зависимость минимальной экспозиции, вызывающей эффект, от величины переохлаждения. Полная совокупность экспериментальных данных, относящихся к процессу фотокристаллизации эвтектики пирен — антрацен, свидетельствует о том, что обнаруженный эффект трудно объяснить фотохимическим образованием затравочных кристаллов диантрацена. Этот вывод находит свое подтверждение в том факте, что значительное «разбавление» антрацена фотохимически неактивным пиреном приводит не к понижению, а к резкому повышению фотоувствительности системы, хотя условия для образования кристаллов диантрацена заведомо ухудшаются.

К этому же типу фотоиндуцированных фазовых переходов следует отнести явления фотокристаллизации селена и халькогенидных стекол [32]. Здесь идет речь о стеклообразных состояниях исходных веществ, т. е. о сильно переохлажденных расплавах. Обычно приписывают эффект фотокристаллизации стекол чисто термическому действию интенсивного пучка света, хотя в литературе появились данные, свидетельствующие о том, что в развитии и этого процесса существенную роль могут играть неравновесные носители заряда [33].

Фотоиндуцированные полиморфные и аллотропные превращения

Возможность инициирования светом фазовых переходов между полиморфными модификациями элементов V группы периодической системы Менделеева была установлена еще в начале нашего столетия [34—36]. Детальное изучение этого явления начато в последнее время [8]. Интересные экспериментальные данные получены при исследовании перехода диэлектрической фазы мышьяка в полупроводниковую форму, происходящего под действием света в широком диапазоне длин волн ($h\nu > 1,5 \text{ эВ}$). Было установлено, что фотокристаллизация β -формы мышьяка не связана с тепловым действием активного излучения, а является следствием особенностей ее электронной подсистемы.

Уже краткое описание накопленных экспериментальных данных свидетельствует о возможной общности механизма большинства обнаруженных явлений. В связи с этим ниже предпринята попытка общего анализа условий наблюдения явлений фотоиндуцированного зарождения и роста новой фазы.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОГО ВЛИЯНИЯ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

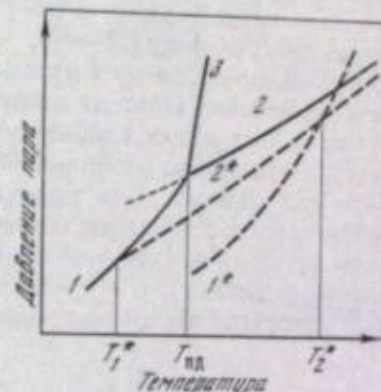
На рис. 1 схематично изображена фазовая диаграмма однокомпонентной системы в координатах давление пара — температура. Кривые 1, 2 и 3 представляют зависимости равновесного давления от температуры в системах соответственно кристалл — пар, расплав — пар и кристалл — расплав. Кривые пересекаются в тройной точке, которая обычно близка к температуре плавления вещества $T_{пл}$.

В общем случае при оптическом возбуждении следует ожидать изменения энергии межмолекулярного взаимодействия. Очень часто, как например в явлениях фотоассоциации и эксимерной люминесценции, энергия связи при фотовозбуждении заведомо увеличивается. В случае возрастания энергии связи при оптическом возбуждении произойдет смещение кривой 2 вниз в сторону более низких упругостей пара (кривая 2*). Естественно, величина

смещения будет определяться интенсивностью фотовозбуждения. Точка пересечения кривой 2* с исходной кривой 1 при температуре T_1^* определит температуру плавления исходной кристаллической модификации при фотовозбуждении. Из хода кривых видно, что оптическое возбуждение может понизить точку плавления исходной кристаллической модификации. Достаточно большое изменение энергии связи вызывает перестройку упаковки молекул в кристаллической решетке. При этом возникает фотомодификация с иной квазиравновесной упругостью пара над кристаллами. При существенном увеличении энергии взаимодействия плавление фотомодификации будет

Рис. 1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы при фотовозбуждении

1—3 — кривые равновесного давления в системах кристалл—пар, расплав—пар и кристалл—расплав соответственно в зависимости от температуры; 1* и 2* — кривые квазиравновесной упругости пара при фотовозбуждении в системах соответственно кристалл—пар и расплав—пар в зависимости от температуры



происходить при более высоких температурах, чем плавление исходных кристаллов, в соответствии с новым положением тройной точки (T_2^*).

Из этих соображений следует, что при оптическом возбуждении нарушается инвариантность тройной точки, определяемая правилом фаз Гиббса. При увеличении интенсивности возбуждения следует ожидать дальнейшего понижения упругости пара как над расплавом фотоконденсата, так и над кристаллами фотомодификации. Соответствующее перемещение кривых испарения 1 и сублимации 2 явится причиной еще большего понижения температуры плавления «темновой» модификации и повышения точки плавления возникшей фотомодификации.

Приведенный краткий феноменологический анализ влияния фотовозбуждения на фазовое равновесие в однокомпонентной системе позволяет сформулировать общие условия наблюдения явлений фотоконденсации и фотокристаллизации. При освещении ненасыщенных паров, упругость пара которых соответствует области между кривыми 1, 2 и 2*, согласно правилу ступеней Оствальда, следует ожидать сначала конденсацию расплава и затем его затравку, следует ожидать сначала конденсацию расплава и затем его затравку кристаллизацией с образованием фотомодификации. При температурах выше тройной точки в области, заключенной между кривыми 2, 1* и 2*, можно наблюдать только явление фотоконденсации, но не фотокристаллизации. Напротив, в области между кривыми 1, 2* и 1* процесс фотокристаллизации возможен только из паровой фазы.

В случае рассмотренных исходных состояний системы фазовые переходы, инициированные фотовозбуждением, могут быть полностью обратимыми, естественно, при отсутствии каких-либо вторичных и поэтому необратимых фотохимических изменений в системе. Если исходное состояние системы соответствует метастабильным областям пара или расплава, находящимся выше кривых равновесной упругости пара, то в этом случае свет может играть роль «спускового» механизма, образуя зародыши критических размеров. На темновой стадии фазового превращения возможно значительное усиление результата первичного фотохимического действия света.

Статистическая термодинамика процессов ассоциации
и зарождение новой фазы

Для более полного понимания описанных явлений и последующих оценок возможных коэффициентов усиления следует рассмотреть общие закономерности процесса фотоиндуцированного зарождения и роста новой фазы.

Впервые Френкель [37] использовал основные положения статистической термодинамики для анализа явлений зарождения новой фазы. Этот подход оказался весьма плодотворным, о чем свидетельствует большое число работ, посвященных этому вопросу [38—42].

В работе [43], по-видимому впервые, был проведен анализ процесса ассоциации и зародышеобразования с помощью замены в уравнении Френкеля полных сумм по состояниям конфигурационными интегралами. Этот подход позволяет провести анализ особенностей зарождения новой фазы в условиях оптического возбуждения. Для решения поставленной задачи рассмотрим в общем виде процесс ассоциации атомов или молекул в молекулярные кластеры. Будем исходить из следующего выражения, связывающего концентрацию c_i кластеров класса i , т. е. состоящих из i атомов или молекул, с концентрацией одиночных атомов или молекул c_1 в системе [43]:

$$c_i = c_1^i \frac{v_i^{i-1}}{i!} \exp \left(\frac{i\psi_1 - \sum_{j=1}^i \psi_j}{kT} \right). \quad (2)$$

Здесь v_i — объем, доступный молекулам в составе кластера; ψ_1 — потенциальная энергия молекул в паровой фазе; $\sum_{j=1}^i \psi_j$ — потенциальная энергия молекулярного кластера в целом¹.

Построение зависимости (2) выполнено на ЭВМ с графическим выводом информации (рис. 2).

Выражение (2) представляет собой произведение двух (быстро убывающего и быстро возрастающего) экспоненциальных множителей. Первый из них является распределением Пуассона, определяющим вероятность нахождения молекул в объеме кластера при отсутствии между ними взаимодействия. Второй множитель

$$\exp \left(\frac{i\psi_1 - \sum_{j=1}^i \psi_j}{kT} \right)$$

учитывает влияние межмолекулярного взаимодействия и связанного с этим взаимодействием изменения потенциальной энергии кластера в целом.

Для ненасыщенного или насыщенного пара (или раствора) концентрация кластеров класса i очень быстро падает с ростом i . В случае же пересыщения в метастабильной области устойчивости у кривой, описывающей распределение (2), появляется минимум, отвечающий некоторому критическому размеру кластера $i = i_{кр}$, зависящему от степени пересыщения или переохлаждения системы (рис. 3). Последующий рост концентрации кластеров при $i > i_{кр}$ имеет тот физический смысл, что система при данном пересыщении может находиться в состоянии метастабильной устойчивости и описываться левой ветвью распределения (2) только до тех пор, пока в ней флуктуационно или в результате внешнего воздействия не возникнет зародыш критической величины. Образовавшийся зародыш критических размеров будет устойчив относительно

¹ Следует специально подчеркнуть, что в уравнении (2), как и в работе [43], учитывается только потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия.

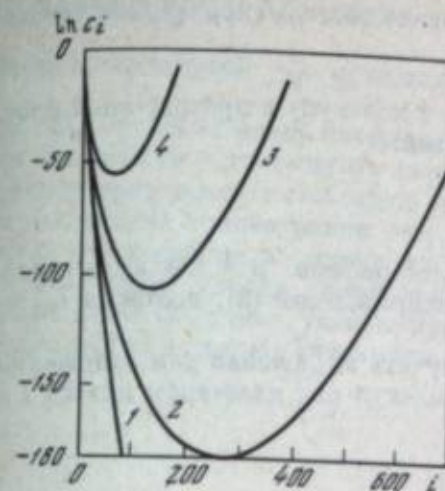


Рис. 2. Кривые распределения по размерам кластеров воды при четырех значениях относительной упругости пара p/p_{∞} (насыщенный и пересыщенный пары)

1 — 1,0; 2 — 2,0; 3 — 3,0; 4 — 4,0

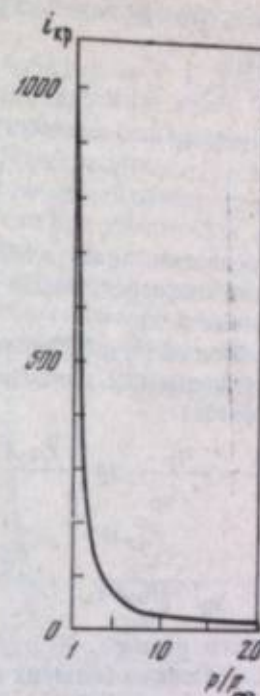


Рис. 3. Зависимость критических размеров кластеров $i_{кр}$ от величины пересыщения p/p_{∞} паров воды

но пара и способен к самопроизвольному неограниченному росту с вероятностью, равной $1/2$.

Условие минимума распределения (2) позволяет найти равновесную концентрацию одиночных молекул над зародышами критического размера класса $i_{кр}$:

$$c_{i_{кр}} = i_{кр} \frac{v_{i_{кр}-2}}{v_{i_{кр}-1}} \exp \left(\frac{\psi_{i_{кр}} - \psi_1}{kT} \right), \quad (3)$$

где $\psi_{i_{кр}}$ — потенциальная энергия молекулы на поверхности кластера критического размера.

Подставляя это выражение в выражение (2) для квазиравновесной концентрации кластеров критической величины, получаем

$$c_{i_{кр}} = \frac{i_{кр}}{i_{кр}!} \cdot \frac{v_{i_{кр}-2}}{v_{i_{кр}-1}} \exp \left(\frac{i_{кр}\psi_{i_{кр}} - \sum_{j=1}^{i_{кр}} \psi_j}{kT} \right). \quad (4)$$

Разность $\sum_{j=1}^{i_{кр}} \psi_j - i_{кр}\psi_{i_{кр}}$ представляет собой термодинамический барьер зародышеобразования или, иными словами, свободную энергию зародыша критических размеров:

$$\Delta G_{кр} = \sum_{j=1}^{i_{кр}} \psi_j - i_{кр}\psi_{i_{кр}}. \quad (5)$$

Выражение (4) характеризует вероятность возникновения в системе кластера критических размеров.

Полагая, что при больших размерах кластера справедливо условие

$$v_i = i v_{1\infty}, \quad (6)$$

где $v_{1\infty}$ — объем, приходящийся на 1 молекулу в протяженной фазе, можно найти концентрацию молекул над ней:

$$c_{1\infty} = \frac{1}{e v_{1\infty}} \exp\left(-\frac{\psi_{\infty} - \psi_1}{kT}\right), \quad (7)$$

где e — основание натуральных логарифмов. Это же выражение можно получить и непосредственно из распределения (2), положив $i_{кр} = \infty$ (условия насыщения).

Из уравнений (4) и (7) легко получить выражение для отношения равновесных концентраций одиночных молекул над кластером класса i и протяженной фазой:

$$\frac{c_{i_{кр}}}{c_{1\infty}} = \frac{v_{1\infty}}{v_{i_{кр}}} \exp\left(-\frac{\psi_{i_{кр}} - \psi_{\infty}}{kT}\right), \quad (8)$$

где $v_{i_{кр}} = \frac{1}{i_{кр}} \frac{v_{(i_{кр}-1)}}{v_{(i_{кр}-2)}} \dots \frac{v_{(i_{кр}-1)}}{v_{i_{кр}-1}}$ — объем, приходящийся на 1 молекулу в кластере критического размера.

При не слишком больших концентрациях это выражение переходит в известное уравнение Гиббса—Томсона в форме, предложенной Странским и Капшевым [44]:

$$kT \ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \psi_{\infty} - \psi_r, \quad (9)$$

где p_r и p_{∞} — упругости пара в пересыщенной и насыщенной системах; $\psi_{\infty} - \psi_r = \psi_{i_{кр}} - \psi_{\infty}$ — работы отделения молекул соответственно от протяженной фазы и зародыша критических размеров.

Разность $\psi_i - \psi_{\infty} = \psi_{\infty} - \psi_r$ представляет собой увеличение химического потенциала системы при возникновении пересыщения:

$$\Delta\mu_r = \psi_{i_{кр}} - \psi_{\infty} = \psi_{\infty} - \psi_r. \quad (10)$$

Приведенные соотношения сохраняют свою силу для случая зародышеобразования в растворах и могут быть использованы для качественного описания кристаллизации расплавов. Точные соотношения для случая образования зародышей твердой фазы в жидкой могут быть получены путем замены соответствующих выражений для конфигурационных интегралов.

При не слишком малых критических размерах зародышей разность (5) может быть представлена интегралом

$$\Delta G_{кр} = \int_1^{i_{кр}} \psi(i) di - i_{кр} \psi_{i_{кр}}. \quad (11)$$

На рис. 4 схематично представлена зависимость потенциальной энергии ψ_i молекул на поверхности кластера от числа молекул его составляющих.

Из классической теории зарождения и роста новой фазы, развитой Гиббсом и Фольмером [45], известны следующие выражения, определяющие связь термодинамического барьера со свободной поверхностной энергией возникшего зародыша:

$$\Delta G_{кр} = \Delta G_s - \Delta G_v = \frac{1}{3} \sigma s, \quad (12)$$

$$\Delta G_s = \sigma s \quad \Delta G_v = \frac{2}{3} \sigma s,$$

где ΔG_s и ΔG_v — поверхностная и объемная свободные энергии зародыша.

Из выражений (11) и (12) следует, что полная площадь под кривой $\psi(i)$, ограниченная ординатой $i_{кр}$, представляет собой $\sigma s = \int_1^{i_{кр}} \psi(i) di$. Величина барьера $\Delta G_{кр} = 1/3 \sigma s$ равна площади под кривой $\psi(i)$, расположенной над уровнем химического потенциала пересыщенной системы. Площадь ниже этого уровня представляет свободную объемную энергию зародыша.

При увеличении концентрации вещества или при уменьшении температуры степень пересыщения в системе, как правило, возрастает. При этом происходит повышение уровня химического потенциала, сокращение площади под кривой и, как следствие, уменьшение величины термодинамического барьера и критических размеров зародышей. При снижении величины барьера до



Рис. 4. Графическое изображение термодинамического барьера зарождения новой фазы

ψ_i — потенциальная энергия атома (молекулы) на поверхности кластера. Величина барьера равна площади под кривой ψ_i над уровнем химического потенциала пересыщенной системы μ_r .

значения 55—80 kT [46—48] зародыши критической величины возникают самопроизвольно, а их дальнейший рост продолжается по закону автокаталитических реакций. Напротив, при уменьшении концентрации вещества и повышении температуры химический потенциал уменьшается и достигает уровня потенциальной энергии молекул на поверхности протяженной фазы. Система становится насыщенной, а величина барьера зародышеобразования обращается в бесконечность.

Ассоциация и зародышеобразование при фотовозбуждении

При поглощении фотонов молекулы переходят в электронно-возбужденное состояние с новым распределением электронной плотности. Во многих случаях такой переход может сопровождаться понижением потенциальной энергии молекул в кластере ψ_i^* в результате увеличения энергии связи. В этом случае происходит смещение квазиравновесного распределения кластеров (2) в сторону больших размеров. При отсутствии ограничений в развитии процесса фотоассоциации зародыши новой фазы могут возникнуть даже в исходно ненасыщенных парах. Если же переход в электронно-возбужденное состояние сопровождается повышением потенциальной энергии молекул в кластере ψ_i^* , то фотовозбуждение, наоборот, устранит возникшее в системе пересыщение.

Особенно интересен случай влияния возбуждений на метастабильную пересыщенную систему. Если в этом случае под действием света в системе произойдет образование зародышей критической для исходной степени пересыщения величины, то их дальнейший рост может происходить уже после экспозиции до полного распада пересыщения. Из уравнения (5) следует, что для наблюдения эффекта фотостимулированного зародышеобразования необходимо временное увеличение энергии связи кластера, равное величине термодинамического барьера зародышеобразования $\Delta G_{кр}$. Такое увеличение энергии связи обеспечит стабилизацию кластера и рост его до критических размеров. В этом смысле можно говорить о трансформации энергии оптического

ского возбуждения в свободную энергию образования зародышей критической величины [49]:

$$\Delta G_{кр} = m\eta h\nu, \quad (13)$$

где m — число фотонов с энергией $h\nu$, необходимое для преодоления термодинамического барьера; η — коэффициент трансформации энергии фотонов в свободную энергию зародыша.

Фотоиндуцированное зародышеобразование в полупроводниковых ионных кристаллах

В литературе описаны многочисленные примеры образования частиц новой фазы в полупроводниковых ионных кристаллах, индуцированного как действием света, так и более жесткого излучения, например рентгеновского. Этот процесс особенно детально изучен для случая образования фазы металлического серебра, возникающей при фотолизе кристаллов галогенидов серебра [50]. В связи с этим представляет интерес попытка распространить рассмотренные выше закономерности фотоиндуцированных фазовых переходов на образование новой фазы в кристаллах галогенидов серебра, имея в виду, что полученные результаты легко обобщаются для ионных кристаллов типа M_nX_m .

Для описания процесса ассоциации атомов металла в полупроводниковых кристаллах конфигурационные интегралы могут быть выражены через общее число узлов и междоузлий N_0 , которые могут быть заняты соответствующими примесными центрами. В этом случае распределение (2) принимает следующий вид:

$$n_i = n_1^i \frac{i^{(i-1)}}{i!} \exp \left(\frac{i\psi_i - \sum_{j=1}^i \psi_j}{kT} \right), \quad (14)$$

где $n_1 = N_1/N_0$ и $n_i = N_i/N_0$ — частичные концентрации соответственно атомов и кластеров металла в полупроводниковом кристалле.

Распределение (14) показывает, что в случае увеличения общей концентрации примесных атомов металла в результате легирования (химической сенсibilизации) или просто фотолиза увеличивается концентрация кластеров больших размеров.

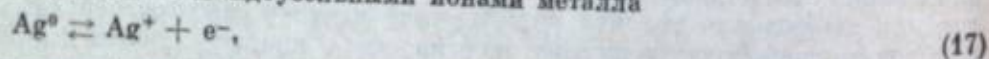
Рассмотрим условия термодинамического равновесия в системе: металлическая частица (кластер) — кристалл галогенида — массивный металлический электрод. Поскольку всегда химический потенциал атома в кластере μ_i больше химического потенциала массивного электрода μ_∞ , равновесие в подобной системе возможно при наличии определенной разности электрических потенциалов, которую назовем «перенапряжением»:

$$\Delta E = E_\infty - E_i. \quad (15)$$

Наличие темновой проводимости, которая осуществляется в кристаллах галогенидов серебра дефектами по Френкелю, т. е. подвижными междоузельными ионами серебра и катионными вакансиями, приводит к выравниванию значений химических потенциалов μ_i^+ ионов металла в кластере класса i , в кристалле галогенида μ_{AgHal}^+ и в протяженном электроде μ_∞^+ , т. е.

$$\mu_i^+ = \mu_{AgHal}^+ = \mu_\infty^+. \quad (16)$$

Но в силу наличия обратимой реакции рекомбинации электронов из зоны проводимости с междоузельными ионами металла



химический потенциал атома металла в междоузлии будет равен

$$\mu_i = \mu^+ + \mu^-, \quad (18)$$

где μ^+ и μ^- — химические потенциалы соответственно междоузельных ионов металла и электронов.

Тогда, учитывая (16), получаем следующее выражение для разности химических потенциалов атомов металла в кластере класса i и массивном электроде

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_\infty = \mu_i^+ - \mu_\infty^+ = e(E_\infty + E_i), \quad (19)$$

где e — заряд электрона.

Но разность $e(E_\infty + E_i)$ представляет собой просто изменение энергии электрона при его переходе от массивного металла к кластеру класса i , т. е. $e(E_\infty + E_i) = \epsilon_i - \epsilon_\infty$, где ϵ_i и ϵ_∞ — соответствующие значения энергии электронов. Тогда имеем

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_\infty = \psi_i - \psi_\infty = \epsilon_i - \epsilon_\infty, \quad (20)$$

а выражение для свободной энергии образования зародышей новой фазы в полупроводниковых ионных кристаллах принимает вид

$$\Delta G_{кр} = \sum_{j=1}^{i_{кр}} (\epsilon_j - \epsilon_\infty) - i_{кр} (\epsilon_{i_{кр}} - \epsilon_\infty). \quad (21)$$

Поскольку кластер критического размера находится в квазиравновесии с полупроводниковым кристаллом, то из этого условия следует, что электронный уровень кластера $\epsilon_{i_{кр}}$ равен уровню Ферми ϵ_f легированного кристалла. Окончательно имеем

$$\Delta G_{кр} = \sum_{j=1}^{i_{кр}} (\epsilon_j - \epsilon_\infty) - i_{кр} (\epsilon_f - \epsilon_\infty) \quad (22)$$

и уравнение (14) принимает вид

$$n_i = n_1^i \frac{i^{(i-1)}}{i!} \exp \left(\frac{\sum_{j=1}^i (\epsilon_j - \epsilon_f)}{kT} \right). \quad (23)$$

Уравнения (22) и (23) открывают возможность использования для анализа процесса зародышеобразования обычную схему электронных уровней полупроводникового кристалла.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ОБЩИЕ УСЛОВИЯ УСИЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ПЕРВИЧНОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ СВЕТА

До действия излучения система может находиться в двух принципиально различных термодинамических состояниях: устойчивом ненасыщенном или насыщенном состоянии; метастабильном пересыщенном (или переохлажденном) состоянии. Рассмотрим подробнее влияние фотовозбуждения на системы, находящиеся в этих двух состояниях. Результаты анализа, изложенного в предыдущем разделе, позволяют выделить 4 основных случая влияния фотовозбуждения на фазовые равновесия и фазовые переходы.

Исходно ненасыщенные или насыщенные системы

а. Влияние фотовозбуждения ограничивается воздействием на ранние стадии ассоциации и кластерообразования

Во многих случаях излучение оказывает влияние на потенциальную энергию молекул в кластерах и не затрагивает сколько-нибудь заметно энергетическое состояние протяженной фазы в целом. При этом под действием оптического возбуждения наблюдается лишь смещение распределения кластеров

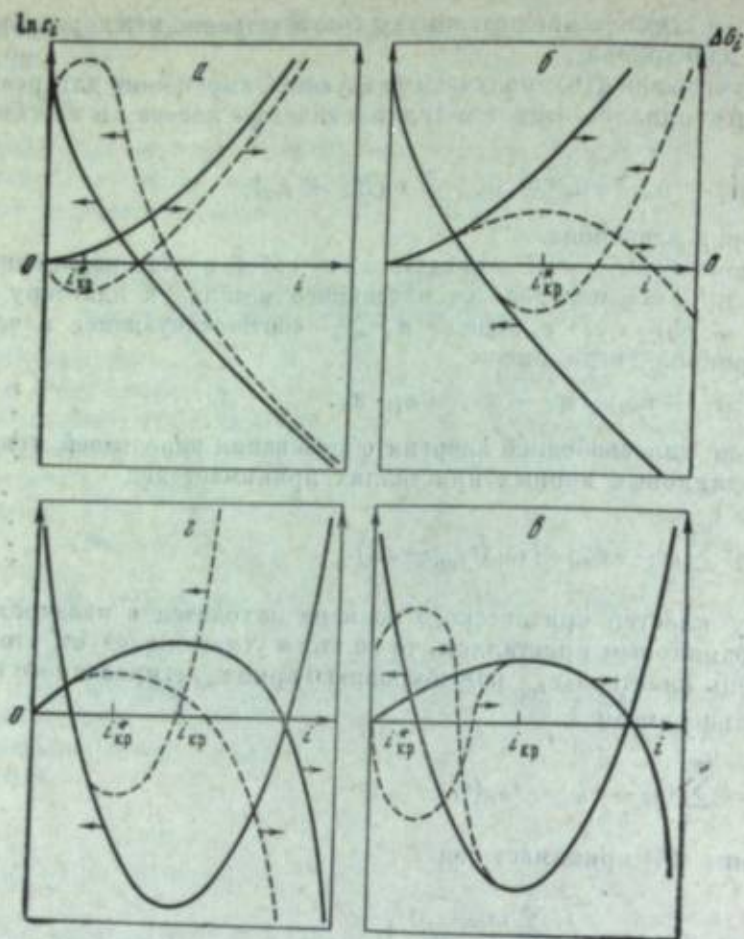


Рис. 5. Влияние фотовозбуждения на концентрацию кластеров c_1 и свободную энергию ΔG ; их образования в насыщенных и ненасыщенных (а, б) и пересыщенных метастабильных (в, г) системах

а, б — возбуждение увеличивает межмолекулярное взаимодействие на ранних стадиях ассоциации (фотоассоциация, эксимеры, эксиплексы); в, г — возбуждение увеличивает преимущественно энергию связи конденсированной фазы (фотоконденсация или фотокристаллизация)

в сторону больших размеров без перехода системы в метастабильное состояние. Для подобного случая наблюдение фотоиндуцированного зарождения новой фазы невозможно.

На кривой зависимости свободной энергии кластеров от размеров появляется минимум, свидетельствующий о возникновении нового устойчивого распределения возбужденных ассоциатов (эксимеров и эксиплексов) (рис. 5, а). Этот случай хорошо изучен на примере пирена и многих других углеводородов. При освещении, например, расплавов пирена возникают возбужденные ассоциаты, которые в темноте распадаются. Процесс является обратимым. Образование твердой фазы пирена при этом не наблюдалось даже при больших (до 10^{20} фотон·см⁻²·сек⁻¹) интенсивностях фотовозбуждения [51].

б. Фотовозбуждение вызывает сдвиг фазового равновесия в системе пар (раствор) — конденсированная фаза

Если при фотовозбуждении преимущественно изменяется энергия связи конденсированной фазы, то под действием излучения в системе могут быть отмечены существенные изменения ее термодинамического состояния. При достаточно большом увеличении энергии связи и соответствующем уменьшении потенциальной энергии молекул в системе может возникнуть пере-

сыщение. В этом случае распределение кластеров по размерам будет описываться кривой с минимумом, соответствующим критическим размерам зародышей конденсированной фазы (рис. 5, б). При увеличении интенсивности фотовозбуждения становится возможным фазовый переход в виде явления фотоконденсации или фотокристаллизации. На примере антрацена этот случай изучен особенно подробно [18].

Рассмотренные случаи влияния фотовозбуждения на ненасыщенные или насыщенные системы могут представить практический интерес, по-видимому, лишь при разработке фотохромных систем. Полная обратимость процесса и его малая инерционность могут быть обеспечены подбором соответствующих условий протекания процесса.

Метастабильные пересыщенные системы

Влияние актиничного излучения на метастабильные пересыщенные (переохлажденные) системы представляет особый интерес в силу того простого обстоятельства, что здесь возможно развитие процесса фазового перехода по принципу «спускового крючка», при котором могут быть достигнуты весьма большие коэффициенты усиления первичного фотохимического действия света.

а. Фотовозбуждения стабилизируют кластеры малых размеров

Влияние фотовозбуждения на систему в этом случае может быть проиллюстрировано на рис. 5, в. Исходное распределение кластеров по размерам в метастабильном состоянии описывается левой ветвью кривой, имеющей минимум, отвечающий критическому размеру зародыша новой фазы. Под действием света в силу увеличения энергии связи возбужденных молекул только в кластерах, размером много меньше критических, может произойти перераспределение ассоциатов. На кривой $\Delta G(i)$ изменится положение максимума, отвечающего критическому размеру кластеров, и появится минимум, соответствующий размеру кластеров, устойчивых в метастабильной системе при заданной интенсивности фотовозбуждения. При этом сохраняется термодинамический барьер зародышеобразования. Если величина барьера при фотовозбуждении не снижается, то в пучке света наблюдается при оптимальном распределении фотокластеров. Это явление наблюдается при оптически индуцированном возбуждении растворов и расплавов пирена [51]. Фотоиндуцированная кристаллизация пирена не наблюдалась даже при сильном переохлаждении. Это явление можно объяснить, по-видимому, тем, что упаковка молекул пирена в возбужденном ассоциате существенно отличается от таковой в кристалле.

б. Фотовозбуждение снижает термодинамический барьер зародышеобразования

Для инициирования фазового перехода в этом случае достаточно кратковременной экспозиции. Временное понижение светом величины термодинамического барьера зародышеобразования приводит к возникновению за время жизни фотовозбуждений зародышей размером больше критического для исходного пересыщения (или переохлаждения) (рис. 5, г). Последующий процесс роста новой фазы протекает самопроизвольно до распада пересыщения. Этот механизм, возможно, приводит к фотокристаллизации расплава эвтектики пирен—антрацен [31], фотокристаллизации переохлажденных растворов антрацена и серы.

Тот факт, что действию света отводится роль «спускового крючка», позволяет в этом случае достигнуть весьма существенного усиления и, следовательно, высокого эффективного квантового выхода процесса.

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

Нелегированный кристалл с ненарушенной стехиометрией

В этом случае уровни Ферми для электронов и дырок совпадают и находятся примерно в центре запрещенной зоны. Возле дна зоны проводимости располагаются вакантные электронные уровни кластеров металла, а около заполненной валентной зоны — вакантные уровни кластеров металлоида. При освещении подобного кристалла актиничным светом в силу генерации

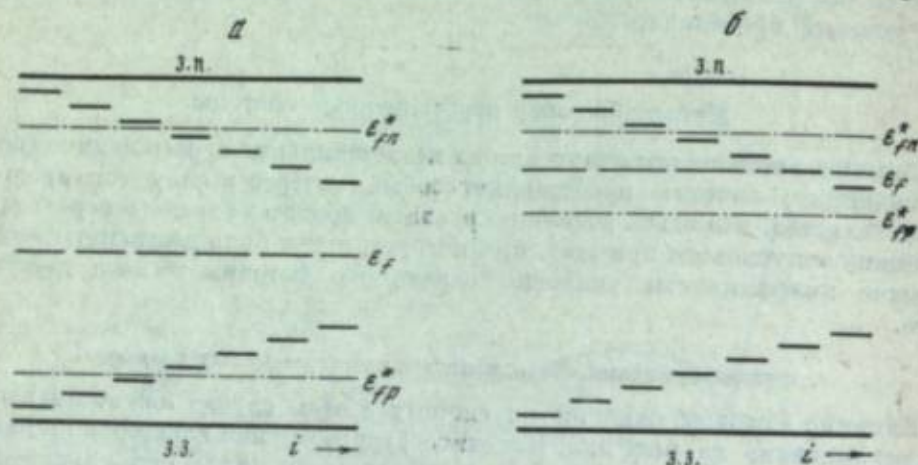


Рис. 6. Энергетическая схема фотоиндуцированного зарождения новой фазы в полупроводниковом (нелегированном) кристалле с ненарушенной стехиометрией (а) и в полупроводниковом кристалле, легированном металлом (б)

E_F — уровень Ферми; E_{Fn} и E_{Fp} — квазиуровни Ферми для электронов и дырок при фотовозбуждении; з.п. — зона проводимости; з.в. — заполненная зона

неравновесных носителей заряда — электронов и дырок — происходит разделение общего уровня Ферми на два квазиуровня Ферми для электронов и дырок, которые по мере роста интенсивности фотовозбуждения все больше смещаются соответственно вверх и вниз [52]. Резко увеличивается вероятность заполнения отмеченных вакантных уровней. Начиная с определенной интенсивности фотовозбуждения в соответствии с условием (22) становится возможным преодоление термодинамических барьеров и возникновение как фазы металла, так и фазы металлоида. В темноте система возвращается в исходное состояние. Рекомбинация восстанавливает нарушенную стехиометрию кристалла (рис. 6, а).

Сильнолегированный кристалл

Легирование кристалла соответствующими металлами нарушает его стехиометрию. Возникает большое число электронодонорных уровней и происходит смещение уровня Ферми для электронов вверх по направлению к дну зоны проводимости. Уровень Ферми для дырок также смещается вверх, и тем самым создаются условия, препятствующие возникновению металлоида в виде самостоятельной фазы (рис. 6, б). Вакантные уровни кластеров металла и металлоида расположены соответственно у дна зоны проводимости и у потолка заполненной зоны. Термодинамический барьер образования новой фазы металла или металлоида определяется суммой энергетических расстояний от уровня Ферми до соответствующих уровней кластеров.

В соответствии с соотношениями (22) и (23) легирование способствует резкому снижению термодинамического барьера образования фазы металла. Обеспечивается возможность действия света по механизму «спускового крючка» [9, 53]. Стабилизация флуктуационно возникающих кластеров металла

обеспечит их дальнейший рост до критической величины. С этого момента процесс приобретает необратимый характер и завершается полным обособлением всего избытка металла в отдельную фазу.

При очень малых размерах полупроводниковых кристаллов возникшие квазиметаллические центры не достигают критических размеров даже в том случае, когда объединяют в себе весь избыток атомов металла, образованных на стадии легирования кристалла. В этом случае система может вернуться в исходное состояние благодаря «испарению» подобных кластеров металла до критической величины. Возможно, что этот механизм имеет место в фотохромных стеклах на основе галогенидов серебра.

При обсуждении проблемы усиления результата первичного фотохимического действия света необходимо отметить еще одно и, возможно, решающее на то весьма важное обстоятельство, что высокая квантовая светочувствительность современных галогеносеребряных эмульсий является результатом своеобразного сосредоточения действия энергии поглощенных фотонов в одной точке кристалла галогенида серебра. Возможность подобного сосредоточения обеспечивается миграцией энергии электронного возбуждения в виде экситонов или неравновесных носителей заряда по всему объему эмульсионного микрокристалла. Таким образом, лучистая энергия поглощается сравнительно большой поверхностью микрокристалла, а ее действие локализуется в одной точке. Независимо от предполагаемого механизма процесса результатом этого действия является образование, как правило, одного центра скрытого изображения, что определяет появление способности галогенида к полному восстановлению в фотографическом проявителе.

Очевидно, с помощью эффекта фотостимулированного зародышеобразования можно построить простую и дешевую светочувствительную систему, работающую по аналогичной схеме.

Из развитых выше представлений следует, что высокая квантовая светочувствительность подобных систем может быть достигнута при выполнении следующих условий: наличия достаточно большого диффузионного пробега экситонов, неравновесных носителей заряда или других возбуждений; примерного совпадения размеров микрокристаллов фоточувствительной системы с длиной диффузионного пробега возбуждений; достаточно высокой степени пересыщения в системе по легирующей примеси.

Выполнение двух первых условий может обеспечить поглощение лучистой энергии сравнительно большой поверхностью микрокристаллов и сосредоточение действия поглощенной энергии в одной точке. Третье условие необходимо для снижения термодинамического барьера зародышеобразования и тем самым уменьшения критического числа квантов, достаточных для его преодоления.

Изложенные экспериментальные данные и результаты их анализа на основе классической теории зарождения и роста новой фазы положены в основу нового подхода к проблеме усиления в светочувствительных материалах. Из развитой теории фотоиндуцированного зарождения новой фазы следует, что высокие коэффициенты усиления могут быть достигнуты лишь при использовании систем, находящихся в неравновесном метастабильном состоянии. Степень усиления находится в прямой зависимости от величины отклонения системы от равновесия. Вторым решающим условием высокой светочувствительности является возможность миграции энергии электронного возбуждения по всему объему светочувствительного элемента системы и локализации действия поглощенной энергии в малом объеме этого элемента. В зависимости от исходного состояния светочувствительной системы поглощение лучистой энергии может вызвать как необратимые, так и обратимые изменения этой системы. Большие коэффициенты усиления могут быть достигнуты благодаря развитию темнового процесса обособления новой фазы, например фазы металла.

Совокупность изложенных в настоящем обзоре данных подчеркивает большую актуальность дальнейших исследований явлений фотоиндуцированного зарождения новой фазы и влияния света на фазовые переходы и фазовые равновесия, их несомненный научный и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. J. Kiss. Phys. Today, 1, 42 (1970).
2. М. В. Алфимов, В. Б. Назаров, О. Б. Якушева. Успехи науч. фотогр., 19, 229 (1978).
3. T. Jonker et al. J. Photogr. Sci., 19, 96, 187 (1971).
4. J. F. Willems, E. Brinckman, G. Delzenne, A. Poot. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 80, 1196 (1976).
5. Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. М., ИЛ, 1961, с. 75.
6. В. И. Шеберстов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 7, 141 (1962).
7. В. В. Свиридов, В. А. Кондратьев. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 223 (1976).
8. Р. И. Календарев, В. А. Ольшангер, В. М. Фридкин, Г. В. Чиквадзе, Я. А. Эйдус. Там же, с. 165.
9. K. V. Chibisov, M. V. Fok, E. A. Galashin, E. P. Senchenkov. J. Photogr. Sci., 21, 125 (1973).
10. J. Tyndall. Roy. Soc. Proc., 17, 92 (1868); Phil. Trans., 160, 333 (1870).
11. C. T. R. Wilson. Phil. Trans. Roy. Soc., 192A, 403 (1899); 193A, 289 (1900).
12. J. J. McHenry, S. Twomey. Proc. Roy. Irish Acad., 55A, 51 (1952).
13. M. J. Mulcahy, E. Kuffel. Proc. Phys. Soc., 80, 1333 (1962).
14. F. J. M. Farley. Proc. Roy. Soc., 212A, 530 (1952).
15. Е. А. Галашин, А. В. Фесенко, К. В. Чибисов. ДАН СССР, 219, 636 (1974).
16. Е. А. Галашин, А. В. Фесенко. ДАН СССР, 203, 1104 (1972).
17. Е. А. Галашин, А. В. Фесенко. Вестн. МГУ, Химия, № 3, 319 (1973).
18. А. Е. Галашин, Е. А. Галашин. ДАН СССР, 225, 345 (1975).
19. S. Dähne, D. Leupold. Z. Naturforsch., 20B, 713 (1965).
20. T. Forster, K. Kasper. Z. Elektrochem., 59, 976 (1955).
21. А. С. Черкасов, Н. С. Базилевская. Изв. АН СССР, серия физ., 14, 1284 (1965).
22. J. B. Birks, T. H. Munro. Progress in Reaction Kinetics. v. 4. New York, Pergamon Press, 1967, p. 239.
23. E. A. Chandross, J. Ferguson. J. Chem. Phys., 47, 2557 (1967).
24. H. Masuhara, N. Mataga. Chem. Phys. Lett., 7, 417 (1970).
25. Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, В. И. Галдяковская. Оптика и спектроскопия, 5, 290 (1968).
26. М. Г. Кузьмин, Л. И. Гусева. ДАН СССР, 200, 375 (1971).
27. М. Г. Кузьмин. Химия высоких энергий, 6, 239 (1972).
28. А. В. Гиндзерс, А. Д. Сабалин-Яворский, В. М. Фридкин. Письма в ЖЭТФ, 12, 22 (1970).
29. S. A. Kobzareva, G. Distler. J. Cryst. Growth, 10, 269 (1971).
30. G. Distler. Krist. und Techn., 5, 73 (1970).
31. Е. А. Галашин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 241 (1975).
32. P. Saptitz. J. Signal AM, 2, 85 (1974).
33. J. C. Bourgoin, P. Germain. Phys. Lett., 54A, 444 (1975).
34. H. Erdmann, M. Uhrh. Z. anorg. Chem., 32, 437 (1902).
35. A. Stock, W. Siebert. Ber., 37, 4572 (1904).
36. H. Erdmann, R. Reppert. Zieb. Ann., 1, 361 (1908).
37. Я. Н. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945, с. 336.
38. D. Walton. Phil. Mag., 7, 1671 (1962); J. Chem. Phys., 37, 2182 (1962).
39. D. Walton, T. N. Rhodin, R. W. Rolins. J. Chem. Phys., 38, 2689 (1963).
40. F. F. Abraham. J. Appl. Phys., 39, 5811 (1968).
41. P. P. Wegener, J. Y. Parlange. Naturwiss., 57, 525 (1970).
42. Д. Хирс, Г. Паунд. Испарение и конденсация. М., «Металлургия», 1966.
43. Е. А. Галашин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 99 (1974).
44. R. Kalschew, J. N. Stranski. J. Phys. Chem., 26B, 114 (1934).
45. M. Volmer. Kinetik der Phasenbildung. Dresden — Leipzig, Verlag von Steinkopf, 1939.
46. D. Turnbull. J. Chem. Phys., 20, 411 (1952).
47. J. W. Plesner. J. Chem. Phys., 40, 1510 (1964).
48. D. H. Klein, M. D. Smith, J. A. Driy. Talanta, 14, 937 (1967).
49. Е. А. Галашин. ДАН СССР, 171, 366 (1966).
50. C. E. K. Mees, L. H. James. The Theory of the Photographic Process, 3d ed. New York, Macmillan Co, 1966.
51. Е. А. Галашин. Доклады Международного конгресса по фотографической науке. Секция Е. (Москва, 1970). М., Внешторгиздат, 1970, с. 205.
52. Е. А. Галашин. ДАН СССР, 184, 639 (1969).
53. А. И. Латышев, Е. А. Галашин, К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 144 (1972).

И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, Н. Ф. Казанская,
Н. И. Никольская

СВЕТООЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В последние годы вырос интерес к химическим и биохимическим системам, способным регистрировать незначительные световые потоки. Он стимулируется как теоретическими, так и практическими аспектами этой проблемы, которые связаны с необходимостью и возможностью разработки высокочувствительных бессеребряных фотографических процессов.

Важной особенностью фотобиологических систем, детектирующих слабые световые воздействия (зрительная рецепция), является наличие механизма усиления первичного светового сигнала. С этой точки зрения представляет интерес исследование искусственных химических или биохимических систем, способных усиливать первичное слабое воздействие света. Речь идет о создании и исследовании систем, дающих продукты реакции с квантовыми выходами, существенно превышающими единицу.

В соответствии с законом фотохимической эквивалентности Штарка — Эйштейна, который ограничивает первичные изменения, вызываемые светом в химической системе, каждый поглощенный квант света может активировать только одну молекулу вещества. В силу этого квантовые выходы первичных фотохимических реакций ограничены единицей. Однако известными системами, в которых небольшие индуцируемые светом первичные химические изменения могут быть усилены за счет сопряженного темнового химического процесса. В настоящее время известны два типа реакций, приводящих к образованию продуктов с чрезвычайно высокими эффективными квантовыми выходами.

Первичным фотохимической стадией классической инициируемой светочувствительной реакцией является зарождение реакционноспособных промежуточных радикалов. Темновая стадия продолжения цепи приводит к образованию молекул продукта реакции, существенно превышающих количество образовавшихся под действием света свободных радикалов. Эффективные квантовые выходы продуктов реакции достигают весьма больших значений ($10-10^6$). Существующие ограничения квантового выхода определяются процессами гибели лабильных промежуточных радикалов (обрыв цепи) и расходом реагентов (истощение системы).

Нами развит несколько иной подход к созданию высокочувствительных химических систем. Этот подход основан на зарождении под действием света веществ, способных эффективно катализировать сопряженную каталитическую реакцию. Сущность используемого подхода заключается в том, что в системе под действием света зарождается активный и стабильный катализатор, который на темновой стадии процесса катализирует химическую реакцию. Накопление продуктов этой реакции приводит к усилению светореакции. Накопление продуктов этой реакции приводит к усилению светореакции. В отличие от фотоинициированных цепных реакций в случае каталитических реакций отсутствуют процессы обрыва цепи. В силу этого эффективный квантовый выход фотоинициированной каталитической реакции в условиях, когда расходом реагентов каталитического превращения можно пренебречь, определяется лишь временем протекания сопряженного процесса и принципиально может быть сколь угодно велик. Практические ограничения квантового выхода связаны лишь с расходом реагентов каталитической стадии.

Задачей настоящей работы является краткий обзор работ в этой области и обсуждение принципиальной возможности использования фотоиницированных каталитических реакций для создания чувствительных фотографических процессов.

ИНИЦИИРУЕМЫЕ СВЕТОМ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

В работах [1, 2] рассмотрены фотоиницированные каталитические реакции, в которых в качестве катализаторов выступают ионы металлов переменной валентности. В химии известен широкий класс реакций с участием таких катализаторов. Это прежде всего окислительно-восстановительные реакции органических соединений, катализируемые ионами железа, марганца, кобальта, хрома. Для зарождения светом ионов катализаторов использовался фотолиз каталитически неактивных комплексных солей этих металлов. На-

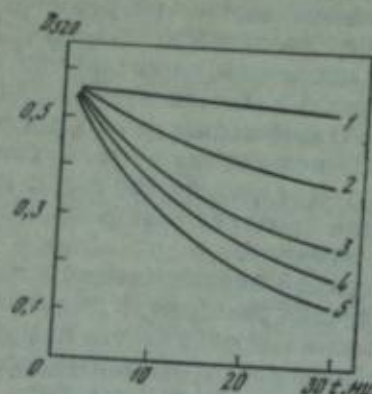
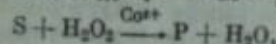
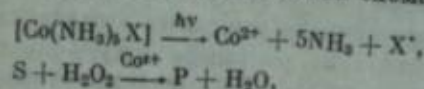


Рис. 1. Кинетические кривые окисления ализарина перекисью водорода при различных временах облучения комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$

Условия проведения окисления: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 \text{ M}$; $[\text{ализарин-S}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ M}$; pH 7,5; $t = 28,5^\circ \text{C}$.
Время облучения (мин.): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 7; 5 — 19

пример, для ионов кобальта схема процесса имеет следующий вид:

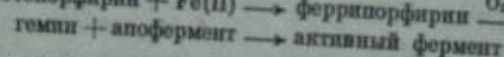
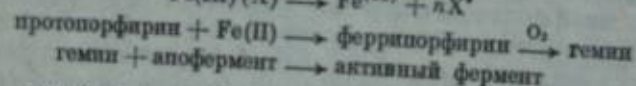
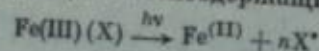


(1)

(2)

где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-$; S — производные α, β -диоксибензола. На первой стадии происходит внутрикомплексное фотовосстановление иона кобальта и разложение комплекса, на второй — фотообразовавшийся ион кобальта выступает как катализатор окисления перекисью водорода органических соединений (рис. 1).

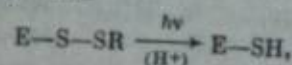
Каталитическая активность иона может быть увеличена путем комплексообразования, приводящего его в более каталитически активное состояние. Так, в работе [1] описана система, в которой осуществлена инициированная светом реконструкция геминсодержащих ферментов. Схема реакции имеет вид:



(3)

По такой схеме было осуществлено инициированное светом образование пероксидазы.

Ферменты как катализаторы химических реакций отличаются своей эффективностью и специфичностью. Поэтому их использование в качестве катализаторов в фотоиницированных каталитических процессах представляется достаточно привлекательным. Одним из примеров является процесс фотоактивации неактивного предшественника папаина [3, 4]. Квантовый выход первичного процесса фотоактивации, который представляет собой реакцию типа



(4)

где E-SH — активная форма фермента, содержащего тиоловую группу, равен 0,02 (254 нм) [4]. В присутствии субстрата световой сигнал может быть усилен за счет каталитической стадии.

В нашей лаборатории была поставлена работа, направленная на синтез стабильных и неактивных предшественников ферментов, способных активи-

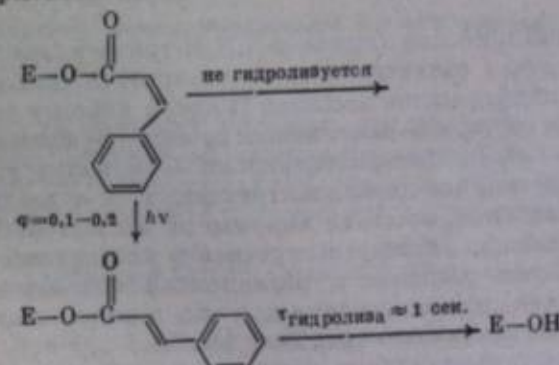
роваться под действием света. При этом использовалась высокая специфичность действия ферментов, способность активных центров катализировать реакции с одним из геометрических изомеров субстратов.

В таблице представлены константы скоростей реакций *цис*- и *транс*-производных трипсина и химотрипсина в процессе деацилирования.

Светочувствительные субстраты α -химотрипсина и трипсина

Фермент	Субстрат	$\frac{(k_2/k_1)_{\text{транс-}}}{(k_2/k_1)_{\text{цис-}}}$	$\frac{k_2(\text{транс-})}{k_2(\text{цис-})}$	Литература
α -Химотрипсин	Циннамилмидазол	—	$1,5 \cdot 10^3$	[5, 6]
	<i>n</i> -Нитрофениловый эфир 4-нитрокоричной кислоты	$5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	[7, 8]
	<i>n</i> -Нитрофениловый эфир, гидролизат риловой кислоты	$1,1 \cdot 10^3$	—	[9]
Трипсин	Циннамилмидазол	—	$4,6 \cdot 10^3$	[10]
	<i>n</i> -Нитрофениловый эфир <i>N,N,N</i> -триметиламинокоричной кислоты	—	0,1	[11]
	Метилловый эфир <i>n</i> -фенилазобензоил-L-аргинина	—	1,7	[12]
	Гидроксиламид- <i>n</i> -фенилазобензоил-L-аргинина	—	0,32	[12]

Из таблицы следует, что скорость реакции гидролиза субстратов протеолитическими ферментами — химотрипсином и трипсином — резко зависит от конформации субстратов. Эта зависимость проявляется как на стадии ацилирования, так и на стадии деацилирования фермента. Причем иногда на различных ступенях реакции более реакционноспособным оказывается то *цис*-, то *транс*-изомер субстрата. Объяснение этому следует искать в строении активных центров ферментов. Различие в скоростях реакций деацилирования дает возможность выделить более стабильный ацилфермент. Вызывая светом изомеризацию хромофора в активном центре фермента, стабильный изомер можно превратить в лабильный, легко гидролизующийся, с возвращением ферментативной активности. Схема такого процесса приведена ниже:



(5)

Облучая светом подходящей длины волны стабильный стереоизомер, можно превратить его в лабильный, при гидролизе которого образуется активный фермент (рис. 2, 3). При облучении раствора ацилфермента в кислой среде (pH 3,0) можно получить фотостационарную смесь изомеров, увеличив pH раствора до оптимума каталитической активности ацилфермента с выделением наблюдать реакцию деацилирования лабильного ацилфермента с выделением активного фермента. На рис. 4 показано, как такой процесс осуществляется

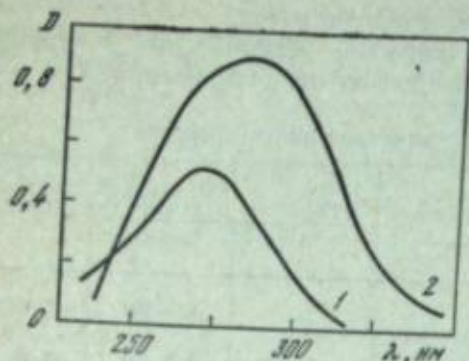


Рис. 2. Спектры поглощения *цис*-(1) и *транс*-аминокоричной (2) кислоты $c = 3,07 \cdot 10^{-3}$ M; pH 3

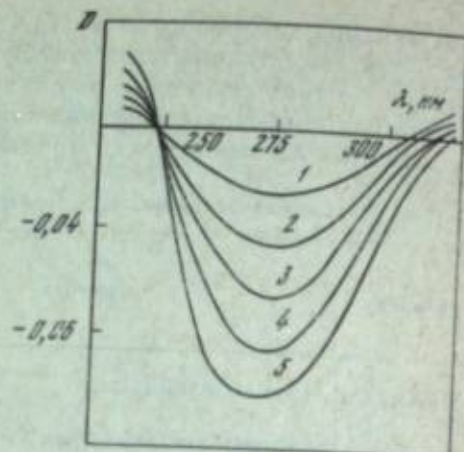


Рис. 3. Разностный спектр поглощения облученных и необлученных растворов *транс*-циннамойл-α-химотрипсина. Концентрация ацилфермента $1 \cdot 10^{-3}$ M, pH 3,0. Время облучения (сек.): 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45; 4 — 60; 5 — 90

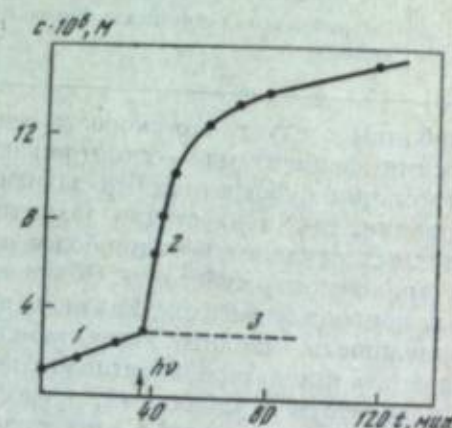


Рис. 4. Кинетика появления трипсина до (1) и после (2) облучения раствора, содержащего *транс*-*p*-N,N,N-триметиламиноциннамойл-трипсин. Концентрация ацилфермента $4 \cdot 10^{-3}$ M, pH 8,0; 2 — контрольный опыт, pH 3,0

при освещении стабильного ацилтрипсина (*транс*-*p*-N,N,N-триметиламиноциннамойлтрипсина). В этом случае различие констант скоростей реакции деацилирования *цис*- и *транс*-ацилферментов невелико (10 раз), поэтому скорость образования трипсина при гидролизе различаются не очень существенно [10]. Другой ацилтрипсин — *транс*-циннамойлтрипсин — гидролизуется со скоростью в ~ 500 раз выше, чем *цис*-циннамойлтрипсин, т. е. в данном случае, так же как и с химотрипсином, световой импульс может полностью лишить ферментативной активности систему превратить в каталитически активную. Наиболее существенное различие в реакционной способности $k_{2(\text{транс})}/k_{2(\text{цис})} = 2,5 \cdot 10^4$ на стадии деацилирования для *цис*- и *транс*-изомеров наблюдается для 4-нитроциннамойлхимотрипсина [8].

В присутствии субстрата в системе могут быть достигнуты весьма высокие эффективные квантовые выходы γ продуктов каталитической стадии. При отсутствии расхода субстрата значение этого параметра может быть представлено уравнением

$$\gamma = \Phi k_{\text{кат}} t,$$

где Φ — квантовый выход первичной фотохимической стадии; $k_{\text{кат}}$ — константа скорости стадии каталитической реакции; t — время протекания

(6)

Для ферментативных реакций и для эффективно протекающих каталитических реакций величина $k_{\text{кат}}$ имеет порядок 10^2 – 10^3 сек $^{-1}$. Например, для обсуждаемой выше реакции окисления ализарина-S перекисью водорода в присутствии ионов кобальта экспериментально найденная величина $k_{\text{кат}}$ равна 2000 сек $^{-1}$. Таким образом, за 15 мин. протекания каталитической реакции общий квантовый выход продуктов может достигать 10^6 .

ФОТОИНИЦИИРОВАННАЯ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Эффективный квантовый выход процесса может быть еще более увеличен, если зарождение катализатора происходит в автокаталитической системе.

Как видно из уравнения (1), эффективный квантовый выход зависит от квантового выхода первичного фотохимического процесса (или количества фермента, появившегося под действием светового импульса). Введение в светочувствительную систему профермента, способного к реакции автоактивации,

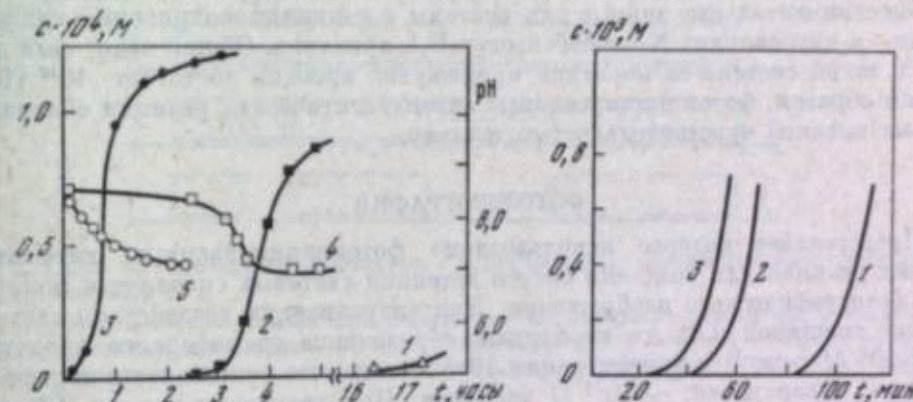


Рис. 5. Фотоиницирование автоактивации трипсиногена

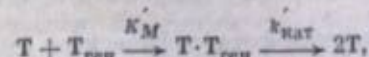
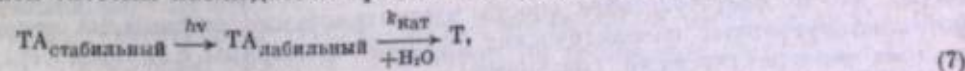
1 — инкубация в темноте; 2 — активация трипсиногена в присутствии $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$, но без ацилфермента, облучение 5 мин.; 3 — активация трипсиногена в присутствии $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$ и ацилфермента, облучение 5 мин.; 4 — изменение pH среды для кривой 2; 5 — изменение pH среды для кривой 3. Значения pH всех растворов до облучения равны 5,0. Концентрация (M): ацилфермента $4 \cdot 10^{-4}$; трипсиногена $4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$ $5 \cdot 10^{-3}$

Рис. 6. Кинетика выделения *m*-нитроанилина в результате фотоиницирования автокаталитической реакции трипсин-трипсиноген в присутствии *m*-нитроанилида *N*-карбобензоксид-*DL*-аргинина

Концентрация *цис*-циннамойлтрипсина 0,24 mM, *m*-нитроанилида $1 \cdot 10^{-3}$ M, трипсиногена $3,4 \cdot 10^{-4}$ M, pH 8,0

Время облучения (сек.): 1 — 0, 2 — 30, 3 — 100

дает возможность умножить концентрацию фермента и за то же время (t) резко увеличить эффективный квантовый выход. Это было реализовано в системе светочувствительный трипсин-трипсиноген [11, 13]. При облучении такой системы наблюдается протекание следующих процессов:



где ТА — ацилфермент; $k_{\text{кат}}$ — константа скорости реакции деацилирования фермента; K_M — константа Михаэлиса реакции автоактивации; $k'_{\text{кат}}$ — константа скорости образования фермента в реакции автоактивации.

Накопление фермента происходит по экспоненциальному закону, и эффективный квантовый выход описывается уравнением

$$\gamma = \Phi_0 \exp \left(\frac{k_{\text{кат}} [\text{T}_{\text{ген}}]_0}{K_M + [\text{T}_{\text{ген}}]_0} \right). \quad (8)$$

тельного профермента допускает сдвиг в более длинноволновую область, что представляется весьма интересным с точки зрения создания цветной фотографии на основе ферментных препаратов.

Таким образом, в настоящее время продемонстрированы принципиальные возможности светочувствительных каталитических реакций для создания высокочувствительных систем детекции световых сигналов. Можно думать, что решение ряда проблем научно-технического характера позволит разработать на этих принципах бессеребряные фотографические процессы, не уступающие по параметрам галогеносеребряной фотографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, А. П. Савицкий, Н. П. Угарова. ДАН СССР, 222, 380 (1975).
2. С. Д. Варфоломеев, С. В. Зайцев, Т. Е. Васильева, Н. В. Березин. ДАН СССР, 219, 895 (1974).
3. K. Dose, S. Risi. Photochem. and Photobiol., 15, 43 (1972).
4. Н. Ф. Казанская, И. И. Никольская. Вести. МГУ, Химия, № 1, 49 (1975).
5. И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, Н. Ф. Казанская, К. Мартинек, М. С. Худова. Авт. свид. СССР 439780 (1974); Бюлл. изобр., № 30 (1974).
6. K. Martinek, S. D. Varfolomeyev, I. V. Berezin. Eur. J. Biochem., 19, 242 (1971).
7. С. Д. Варфоломеев, А. М. Клибанов, К. Мартинек, Н. В. Березин. ДАН СССР, 203, 616 (1972).
8. S. D. Varfolomeyev, A. M. Klivanov, K. Martinek, I. V. Berezin. FEBS Lett., 15, 118 (1971).
9. К. Мартинек, С. Д. Варфоломеев, М. Н. Преображенская, Л. А. Савельева, Н. В. Березин. Биохимия, 37, 614 (1972).
10. И. В. Березин, Р. Б. Айсина, Г. Е. Бронников, Н. Ф. Казанская. Биоорганическая химия, 1, 402 (1975).
11. Р. Б. Айсина, Т. Е. Васильева, Н. Ф. Казанская, А. С. Тиходева, Н. В. Березин. Биохимия, 38, 601 (1973).
12. M. A. Wainberg, B. F. Erlanger. Biochemistry, 10, 3816 (1971).
13. И. В. Березин, Р. Б. Айсина, С. Д. Варфоломеев, Н. Ф. Казанская. ДАН СССР, 219, 1255 (1974).
14. M. R. V. Sahyun. J. Chem. Educ., 50, 88 (1973).

М. В. Курик, Г. А. Сандул

ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Последние годы развитие фотографической науки ознаменовалось все возрастающим интересом к проблеме записи информации с использованием бессеребряных носителей. В настоящее время с применением новых материалов интенсивно ведутся работы по усовершенствованию тех способов записи, которые уже нашли свое практическое применение (электрофотография, термопластическая записи и другие), а также поиск новых способов записи, в частности, основанных на фотохимических превращениях в носителе под действием тех или иных возмущений.

Определенный интерес для фотохимического способа записи изображений представляет использование фотолюминесцентных материалов. Из общих физических принципов известно, что если в люминофоре имеются какие-то другие центры (в данном случае продукты фотохимических реакций в носителе), то они могут быть тушителями люминесценции основного вещества. Это их свойство, несомненно, может быть использовано; оно положено в основу разработанного нами способа записи изображений.

Некоторые органические вещества (антрацен, стильбен и другие) являются весьма эффективными люминофорами; обладая высоким квантовым выходом

люминесценции при комнатной температуре (~ 1), они перспективны для фотохимических способов записи информации.

Ниже предлагается обзор работ по новому методу записи информации, основанному на явлении тушения люминесценции за счет фотохимических превращений молекул ароматических соединений [1—5]. В качестве носителей для записи информации в работах были использованы термически напыленные пленки антрацена и твердые растворы антрацена в полиэтилене.

Выбор антрацена в качестве объекта изучения обусловлен следующими причинами. В настоящее время имеются возможности получения антрацена высокой чистоты [6—8], разработана технология выращивания монокристаллов [9], а также получения пленок путем термического напыления в вакууме [10—12]. Фундаментальные исследования экситонных процессов в монокристаллах антрацена [13—19], изучение физических свойств его напыленных слоев [20—24], а также фотохимических реакций антрацена (как в твердом состоянии, так и в растворах) и родственных соединений [25—28], безусловно, должны облегчить выяснение механизма, ответственного за образование фотографического изображения.

Интерес к антрацену продиктован еще и тем, что он, обладая фотоэлектронными свойствами, может использоваться для записи информации путем создания областей устойчивой внутренней поляризации. Антрацен служит объектом изучения в электрофотографии [29] и в светочувствительных системах, использующих явление фотостимулированной кристаллизации [30].

СПОСОБ ЗАПИСИ ИЗОБРАЖЕНИЯ

На носитель (пленку антрацена или твердого раствора антрацена в полиэтилене) проецируется изображение какого-либо предмета контактным или оптическим способом, например, негативное изображение предмета. Образующиеся при этом в облученных местах центры тушения люминесценции создают скрытое изображение, которое проявляется возбуждением люминесценции образца. На светящемся фоне наблюдается четкое изображение спроецированного объекта, сформированное участками поверхности образца, имеющими различный квантовый выход люминесценции. Такой способ считывания информации удобен, когда она записана в виде фотографического изображения. При проведении кодовой записи считывание возможно по

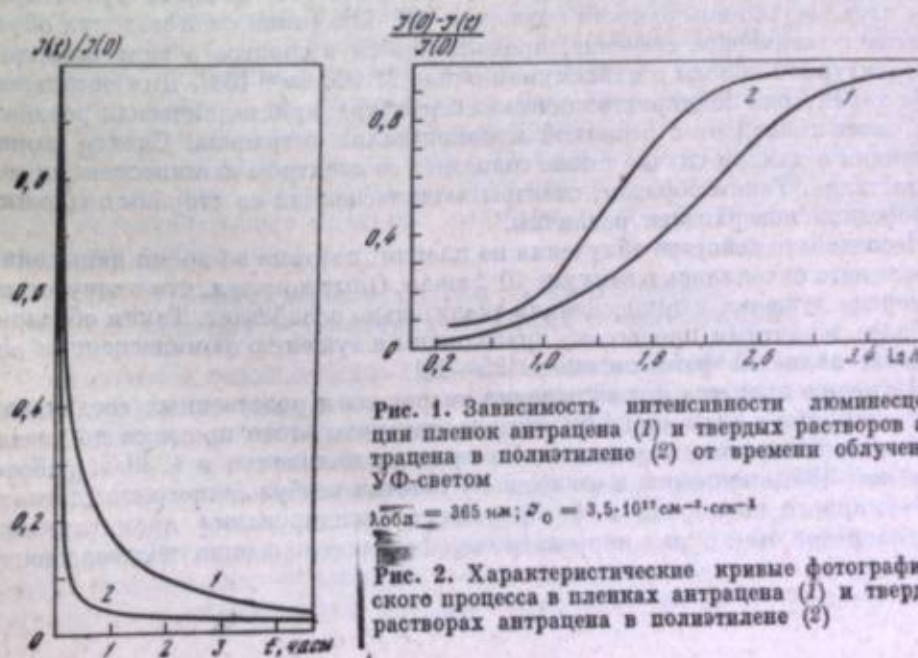


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции пленок антрацена (1) и твердых растворов антрацена в полиэтилене (2) от времени облучения УФ-светом

$\lambda_{0\text{бл}} = 365 \text{ нм}$; $\Phi_0 = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$

Рис. 2. Характеристические кривые фотографического процесса в пленках антрацена (1) и твердых растворах антрацена в полиэтилене (2)

тем изменениям, которые происходят в спектрах поглощения за счет образования фотопродуктов.

Таким образом, на проявленном возбуждении люминесценции носителя фотографический эффект обнаруживается по тушению люминесценции облученных мест пленки. Измерение фотографического эффекта можно представить зависимостью величины относительного тушения люминесценции $[J_{\lambda}(0) - J_{\lambda}(t)]/J_{\lambda}(0)$ от экспозиции $H = J_0 t$, где J_0 — интенсивность облучающего света (вт/см^2) $J_{\lambda}(t)$ — интенсивность люминесценции спустя t сек после начала облучения, а $J_{\lambda}(0)$ — интенсивность люминесценции пленок антрацена до облучения.

Зависимость степени тушения люминесценции от времени облучения при постоянной интенсивности облучающего света для пленок антрацена и твердых растворов антрацена в полиэтилене приведена на рис. 1. Используя эти кривые, легко получить характеристические фотографические кривые, представляющие собой зависимость степени тушения от логарифма экспозиции (рис. 2). Из характеристической кривой можно определить некоторые фотографические параметры носителя: контрастность, светочувствительность. Аналогичная идея записи изображения на люминесцентном материале была описана позже в работе [31], однако рассмотрена только идея и не приведено никаких конкретных данных об используемом носителе или о фотографических параметрах способа записи.

МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛЕНКАХ АНТРАЦЕНА

При исследовании фотографических характеристик пленок антрацена оказалось, что при падающей энергии $9 \cdot 10^{-2} \text{ вт/см}^2$ тушение люминесценции становится заметным со времени облучения ~ 1 сек. Однако полученное изображение самопроизвольно исчезает при комнатной температуре в течение суток. При больших временах экспозиции (минуты, часы) стирания изображения не наблюдается. При экспозициях, соответствующих области переделок на характеристической кривой, на облученных местах пленки проявляется темная окраска. При дальнейшем увеличении экспозиции изображение проявляется в процессе экспозиции и приобретает желтую окраску.

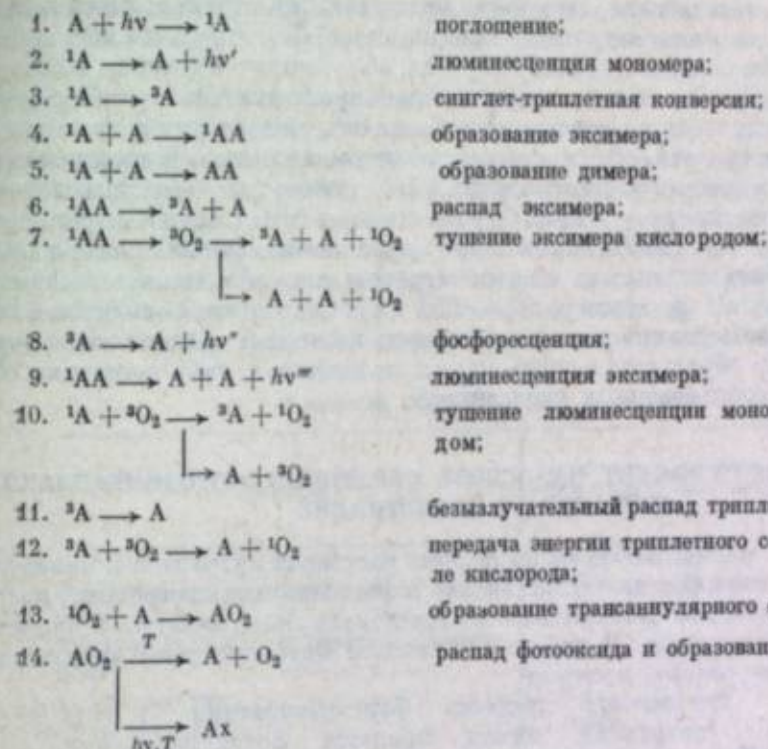
Пленки антрацена, напыленные на подложку, имеют поликристаллическую структуру. В них возможны два типа расположения молекул относительно друг друга. Имеются плотноупакованные слои молекул, расположенные преимущественно у подложки, плоскости (аб) которых ориентированы параллельно поверхности подложки [20, 32]. Такой слой молекул обуславливает эксимерное свечение, проявляющееся в спектре в виде широкой бесструктурной полосы с максимумом около $21\,000 \text{ см}^{-1}$ [33]. Для остальной части характерна поликристаллическая структура; кристаллическая решетка этих слоев совпадает с решеткой монокристалла антрацена. Спектр люминесценции в данном случае также совпадает со спектром люминесценции монокристалла. Таким образом, спектры люминесценции со стороны подложки и свободной поверхности различны.

Исследовано действие облучения на пленки, которые во время напыления и после него находились в вакууме 10^{-6} торр . Опыт показал, что в отсутствие кислорода тушение люминесценции значительно ослабевает. Таким образом, наиболее вероятным процессом, приводящим к тушению люминесценции антрацена, является фотоокисление [25—28].

Изучению процесса фотоокисления антрацена и родственных соединений уделялось много внимания [28], однако механизм этого процесса до недавнего времени оставался неясным. Со времени появления в 1939 г. работы Каутского [34] высказанная им идея об участии возбужденного синглетного молекулярного кислорода в фотореакциях окисливания ароматических углеводородов много раз пересматривалась и теперь нашла подтверждение

не только при изучении сенсibilизированного и несенсibilизированного фотоокисления, например антраценовых соединений [35], но и при изучении фотореакций дегидрирования [36], при изучении тушения кислородом запаздывающей люминесценции пленок 2-Cl-антрацена [37].

Схему фотохимических процессов в пленках антрацена, которые лежат в основе получения скрытого и видимого изображения, можно представить следующим образом:



Способ передачи энергии между молекулами определяет вероятность протекания каждого из представленных в схеме процессов. Например, процесс 8 можно не учитывать, так как в антрацене он запрещен, кроме того, в присутствии кислорода и других примесей подавляющая доля триплетных молекул дезактивируется безызлучательно. Как показали опыты, вероятность димеризации антрацена в пленке (процесс 5) весьма невелика.

Следует отметить, что фотоокисление антрацена не ограничивается процессом 13, а при дальнейшем облучении продолжается несколькими путями [38, 39] до образования антрахинона. При малых временах облучения образуется, в основном, фотооксид; прекращение подсветки вызывает его распад до первоначального продукта, следствием чего является возможность списывания информации.

МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АНТРАЦЕНА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Практическое использование пленок антрацена в качестве носителей для записи информации затруднено их невысокими физико-механическими свойствами, в частности, плохой адгезией пленок к подложке. В этой связи были рассмотрены возможности записи оптической информации с использованием фотохимических реакций антрацена в твердых растворах антрацена в полиэтилене.

Как оказалось, в процессе фотохимических превращений антрацена в пленках полиэтилена происходит образование фотодимера и фотооксида антрацена, что подтверждают данные спектров поглощения твердых раст-

воров антрацена в полиэтилене, облученных УФ-светом. Появляющаяся в спектре поглощения полоса в области $46000-48000 \text{ см}^{-1}$ отнесена к поглощению фотодимера антрацена, а полоса в области $36000-37000 \text{ см}^{-1}$ — к поглощению фотооксида антрацена.

Тушение люминесценции антрацена при облучении УФ-светом наиболее интенсивно протекает в первые 10–15 мин. облучения, далее скорость тушения уменьшается (см. рис. 1). Выдерживание облученных образцов на воздухе приводит к восстановлению до исходных значений интенсивности люминесценции и поглощению антрацена в полиэтилене. Тот факт, что восстановление интенсивности люминесценции образца, облученного в течение 10 мин., происходит почти полностью, а при более продолжительном облучении наблюдается лишь частичное восстановление, свидетельствует о том, что в начале экспозиции преимущественным процессом является фотоокисление, подавляющее процесс фотодимеризации. В отличие от фотохимического процесса в пленках антрацена при облучении твердых растворов антрацена в полиэтилене не наблюдалось образование антрахинона. Записанное изображение может быть полностью стерто нагревом или облучением светом в области поглощения фотодимера ($\lambda = 254 \text{ нм}$). Отсутствие в спектрах поглощения и люминесценции полос антрахинона позволяет предположить, что антрахинон либо образуется в очень малых количествах, либо совсем не образуется при использованных экспозициях.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА ОСНОВЕ ОБРАТИМОЙ ФОТОДИМЕРИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Поскольку в процессе облучения твердых растворов антрацена в полиэтилене происходит как фотодимеризация, так и фотоокисление антрацена, представлялось интересным разделить их и исследовать вклад каждого в процесс тушения люминесценции. В работе [2] процесс фотоокисления исключали за счет вакуумирования носителя.

Определены вероятность процесса фотодимеризации $\mu = (4,86 \pm 1,62)10^3 \text{ сек}^{-1}$, квантовый выход процесса фотодимеризации $q = (2,43 \pm 0,81)10^{-3}$ и константа взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул антрацена, в результате которого образуется фотодимер, $k = (8,1 \pm 2,7)10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ

Основные фотографические характеристики рассмотренных носителей приведены в таблице. Как видно, светочувствительность носителя — твердых растворов антрацена в полиэтилене — оказалась несколько больше, чем светочувствительность, например, термически напыленных пленок антрацена за счет включения дополнительного канала $S-T$ -конверсии через T_2 -состояние. Следует отметить, что небольшие значения величин фоточувствительности и коэффициента контрастности всех рассмотренных носителей позволяют фиксировать значительные потоки светового излучения (от 10^{18} до $10^{21} \text{ фотон/см}^2$).

Разрешающая способность исследуемых светочувствительных слоев, определяемая с помощью стандартного тест-объекта (миры), составляет не менее 400 мм^{-1} . Механизм образования фотографического изображения показывает, что фотохимические превращения в акте поглощения света происходят (во всех рассмотренных случаях) с индивидуальной молекулой. Таким образом, разрешающая способность такого типа фотоматериалов находится на молекулярном уровне и практически ограничена длиной волны записываемого света.

Особое место среди исследуемых светочувствительных слоев занимает носитель, на котором запись осуществляется за счет фотодимеризации антра-

цена в полиэтилене. Поскольку молекула диантрацена распадается под действием облучения из области длин волны собственного поглощения ($\lambda = 254 \text{ нм}$) на две исходные молекулы антрацена, то можно повторить цикл запись — воспроизведение — стирание.

Распад димера на две мономерные молекулы сопровождается сильным изменением в л-электронной структуре этих систем, что в свою очередь приводит к сдвигу полосы поглощения из далекого в ближний ультрафиолет. Происходящие при этом изменения показателя преломления в области, где молекулы поглощают слабо, могут использоваться для записи фазовых голограмм.

Характеризуя способ записи информации на фотодимерных материалах, следует отметить также, что процесс фотодимеризации и последующий распад димера на мономерные пары не приводят к большим изменениям атомных положений ароматической системы. Каждая молекулярная единица остается практически неповрежденной и число побочных реакций, таких, как в спиропирах [40], ограничено. Другими словами, фотодимеры являются классом фотохромных материалов, стабильных при комнатной температуре в обоих состояниях (димер, пара мономерных молекул). В этом их основное преимущество по сравнению с другими фотохромными материалами [41].

Основные характеристики носителей

Носитель	Светочувствительность, $\text{дж}^{-1} \cdot \text{см}^2$	Разрешающая способность, мм^{-1}	Контрастность
Термически напыленные пленки антрацена	0,05	Не менее 400	0,5
Твердые растворы антрацена в полиэтилене			
на воздухе	0,1	То же	1
в вакууме	0,025	»	0,14

Измерения показали, что спектральная чувствительность в рассматриваемых случаях определяется коэффициентом поглощения вещества к примеси, используя эффект передачи энергии от основного вещества к примеси, можно, вводя в систему примесь, которая имеет энергию возбужденных состояний меньше, чем энергия возбужденного состояния основного вещества (антрацена), изменить цвет свечения, на фоне которого видно изображение. Так, используя в качестве примеси к антрацену нафтацен, можно получить зеленое свечение, пентацен — красное.

Важной особенностью данного материала является то, что скорость считывания информации равна $2 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$, т. е. мы имеем практически безынерционное проявление.

Мы рассмотрели свойства антрацена как носителя для записи изображения, однако такими же свойствами могут обладать и другие органические соединения, которые имеют сравнительно большой квантовый выход люминесценции и обладают определенной фотохимической активностью.

Реализован способ записи изображения на основе фотохимических процессов фотодимеризации или фотоокисления антрацена как основного способа получения центров скрытого или видимого изображения. По-видимому, это не единственный способ, а могут использоваться и другие фотохимические реакции для создания центров изображения.

В работе [42] высказана идея записи информации на фотодимерах; при УФ-облучении фотодимеров (запись изображения) образуются мономеры, ко-

торые хорошо люминесцируют и изображение будет светящимся. Это значительно увеличивает чувствительность способа записи, поскольку люминесценцию (в данном случае изображение) можно регистрировать фотоэлектрически.

Преимуществом таких способов записи информации по сравнению с другими методами и используемыми носителями является то, что запись можно проводить любым излучением, которое дает в органическом веществе новые продукты, являющиеся центрами тушения люминесценции.

Кроме создания центров изображения путем облучения органического люминофора запись изображения можно вести с помощью температурного тушения люминесценции. Один из вариантов воспроизводящего устройства, основанного на принципе тушения люминесценции, описан в работе [43].

Все изложенное выше свидетельствует о том, что органические люминесцирующие соединения могут эффективно использоваться в качестве носителей для записи информации. Исследования в этом направлении только начались и предстоит еще решить много вопросов, которые ограничивают практическое использование того или иного способа, однако уже сейчас можно утверждать, что будущие исследования новых способов записи дадут интересные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кондратенко, М. В. Курик, Г. А. Санду. Сб., «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 5. Киев, «Вища школа», 1974, с. 81.
2. Л. С. Богдан, А. А. Качан, П. А. Кондратенко, М. В. Курик, Г. А. Санду. Сб., «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 6. Киев, «Вища школа», 1975, с. 98.
3. Л. С. Богдан, П. А. Кондратенко, А. А. Качан, М. В. Курик, Г. А. Санду. Сб., «Способы записи информации на бессеребряных носителях», вып. 7. Киев, «Вища школа», 1976, с. 46.
4. Л. С. Богдан, А. А. Качан, М. В. Курик, Г. А. Санду. Авт. свид. СССР 476592 (1973); Бюлл. изобр., № 25 (1975).
5. М. В. Курик, Г. А. Санду. Авт. свид. СССР 442449 (1971); Бюлл. изобр., № 33 (1974).
6. G. I. Sloan. Mol. Crystals, 1, 161 (1966).
7. A. Matsui. J. Phys. Soc. Japan, 19, 578 (1964).
8. A. Matsui. J. Appl. Phys., Japan, 6, 127 (1967).
9. F. R. Lipsett. Canad. J. Phys., 35, 284 (1957).
10. H. H. Perkampus. Z. phys. Chem., Neue Folge, 13, 278 (1957).
11. A.-O. Cheorghit, G. Geodorescu. Bull. Inst. Politechnic Bucuresti, 22, Fascicola 3 (1960).
12. М. В. Курик, Г. А. Санду. Укр. физ. ж., 15, 3 (1970).
13. A. Matsui, L. Iscii, G. Nikita. J. Phys. Soc. Japan, 21, 2091 (1966), 23, 581 (1967).
14. H. C. Wolf. Z. Naturforsch., 13A, 414 (1958).
15. С. В. Марисова. Укр. физ. ж., 12, 521 (1967).
16. М. С. Бродин, С. В. Марисова, С. А. Штуртецкая. Укр. физ. ж., 13, 353 (1968).
17. L. Colombo. Spectrochim. acta, 88, 547 (1964).
18. E. Glockner, H. C. Wolf. Z. Naturforsch., 24A, 943 (1969).
19. А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. М., «Наука», 1968.
20. H. H. Perkampus. Z. phys. Chem., 19, 206 (1959).
21. H. H. Perkampus, Z. Pohl. Z. phys. Chem., 39, N 5, 6 (1963).
22. H. H. Perkampus. Theor. chim. acta, 1, 116 (1963).
23. A. O. Cheorghit. Rev. de Phys., 8, 4 (1963).
24. U. L. Jetter, H. C. Wolf. Phys. Stat. Sol., 22, 39 (1967).
25. G. T. Badger. The structures and reactions of the aromatic compounds. Cambridge, Univ. Press, 1954.
26. Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. М., «Мир», 1968.
27. Э. Клаар. Полициклические углеводороды. М., «Химия», 1971.
28. А. Н. Теренин. Молекулярная фотоника. Л., «Наука», 1970.
29. В. М. Фридкин, В. Ю. Литвиненко. Труды II Всесоюзной конференции по физическим основам электрофотографии. Вильнюс, 1969.
30. Е. А. Галашин. Доклады Международного конгресса по фотографической науке. Секция Е. (Москва, 1970). М., Внешторгиздат, 1970, с. 205.
31. A. Zweig. Society Photographic of Scientists and Engineers. 3d Symposium on Unconventional Photographic Systems (Washington, 1971). Washington, D. C., 1971, p. 79.
32. Ф. Гутман, Л. Лайонс. Органические полупроводники. М., «Мир», 1970.
33. E. A. Edwin, A. Chaudross, J. Ferguson. J. Chem. Phys., 45, 395 (1966).

34. H. Kautsky. Trans. Faraday Soc., 55, 216 (1939).
35. Т. М. Вембер, А. С. Черкасов. ТЭХ, 7, 398 (1971).
36. М. В. Возняк, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 46, 825 (1972).
37. R. S. Jonsson, V. Ern, D. W. Wiley, R. S. Merrifield. Chem. Phys. Lett., 11, 188 (1971).
38. N. Sigiyama, M. Iwada, M. Yoshioka, K. Yamada, H. Aoyama. Chem. Commun., 23, 1563 (1968).
39. N. Sugiyama, M. Iwada, M. Yoshioka, K. Yamada, H. Aoyama. Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1377 (1969).
40. R. Dessauer, J. P. Paris. In: Advances in Photochemistry, v. 1. Ed. W. Noes, C. Hammond, J. Pitts, Jr. New York, Interscience, 1963, p. 275.
41. Сб. «Современные системы записи и воспроизведения изображения». М., «Искусство», 1972.
42. W. J. Tomlinson. Appl. Opt., 11, N 3, 533 (1972).
43. R. Marshall. Пат. США 3848245 (1970).

В. Л. Тальрозе, М. В. Алфимов, В. Ф. Разумов, В. А. Смирнов

ПРИНЦИП ЗАПИСИ ТРЕХМЕРНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ТРЕХМЕРНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ (РЕАЛОГРАФИЯ)

Идея создания трехмерных изображений в трехмерных светочувствительных средах (реалография) была выдвинута относительно недавно (В. Л. Тальрозе, М. В. Алфимов, В. Р. Свейнсон.) По нашему мнению, реалография заслуживает внимания независимо от того, найдет ли она в ближайшее время конкретное техническое применение.

Когда говорят о светочувствительном материале, то под этим обычно понимается некое светочувствительное вещество, нанесенное на подложку. Изображение или какая-либо другая информация записывается, фиксируется в плоскости светочувствительного материала в виде двумерных образов. В этом смысле светочувствительные материалы являются двумерными или плоскими материалами. Хотя окружающий нас мир имеет три измерения, подавляющая часть информации о нем записывается, фиксируется и сохраняется в виде двумерных образов. Не случайно поэтому и светочувствительные материалы, которые специально создаются и служат для записи этой информации, являются двумерными. Однако на практике мы иногда пользуемся и другой формой отображения трехмерного мира. Это, например, скульптура, макетирование.

Макет детали несет в себе гораздо больше информации, чем все шесть ее проекций. И главное — эта информация очень наглядна, легко и быстро воспринимается, не требует специальной подготовки и обучения. Но изготовление макетов (не говоря уже о скульптуре) дело очень трудоемкое. А что если представить себе такой материал, в объеме которого можно «рисовать» трехмерные образы. Под словом «рисовать» мы понимаем некоторый способ, которым можно в объеме прозрачного материала создать непрозрачную область. Если этот способ будет основываться на взаимодействии света с веществом, то такой материал естественно будет называть объемным светочувствительным материалом.

Итак, объемный светочувствительный материал — это, во-первых, трехмерный материал, прозрачный в видимой области или в каком-либо довольно широком диапазоне видимой области; во-вторых, в любой точке объема этого материала можно создать каким-то способом окрашенный центр, окрашенную точку, область. Если способ, которым создается окрашенная область, основан в конечном счете на чувствительности материала к свету, то этот материал можно назвать объемным светочувствительным материалом. Имея

материал с такими свойствами, можно в объеме этого материала создать, «нарисовать» трехмерное изображение, предмет, фигуру и т. д.

Принцип регулируемой чувствительности. Остановимся на принципах, которые могут быть положены в основу создания объемного светочувствительного материала. Если попытаться сделать такой материал на основе обычного светочувствительного вещества, изготовив его в виде объемного образца, то ничего не получится потому, что нельзя лучом света получить окрашенную область внутри объема, не затронув все области, лежащие на пути луча. Нужно, чтобы взаимодействие света с веществом происходило только в заданной точке или области материала. Получается так, что материал должен избирательно взаимодействовать со светом. Достигнуть этого можно на основе принципа регулируемой чувствительности материала к свету. Идея состоит в том, что сам по себе материал к свету не чувствителен, но всегда можно каким-либо воздействием на материал, равно как на любую его часть, активировать светочувствительность материала или светочувствительность той области материала, на которую направлено воздействие. Причем при выключении воздействия светочувствительность должна исчезать. Создавая таким образом в любом месте объема светочувствительную область, мы сможем затем записать лучом света в этой области нужную информацию, изображение, не затрагивая при этом соседних областей материала.

Поясним сказанное на простейшем примере. Допустим, что имеется материал, чувствительность которого к свету носит пороговый характер, т. е. материал «чувствует» воздействие света, если интенсивность падающего излучения больше какого-то значения I_0 . Пусть светочувствительность материала сводится к тому, что при интенсивности падающего света больше пороговой интенсивности I_0 материал окрашивается. Если на такой материал направить два таких пучка света, что интенсивность каждого меньше пороговой интенсивности I_0 , а сумма интенсивностей обоих пучков больше I_0 , то только в области пересечения пучков света материал окрасится. Это и есть пример реализации принципа регулируемой чувствительности. Один из пучков света, неважно какой, выполняет функцию активирующего воздействия, которое делает материал чувствительным к свету. В то время другой пучок света записывает информацию в выбранной точке объема материала.

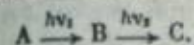
Принцип регулируемой чувствительности применительно к записи информации в объеме можно перенести и на материалы, чувствительные не только к свету, но и к другим воздействиям (например, к электрическому полю, ионизирующему излучению). Выбор того или иного способа активирования материала определяется конкретным процессом, на котором основывается данный материал. Можно предложить множество всевозможных процессов, реакций, которые в принципе позволяют создать объемный светочувствительный материал. Ниже мы остановимся на некоторых конкретных способах объемной записи информации, на описании реально существующих материалов. Но даже не вдаваясь в детальный механизм того или иного процесса, нужно отметить одну характерную особенность. Любой процесс, который может реализовывать объемный светочувствительный материал, обязательно должен быть двухступенчатым. Первая стадия — активация, в результате которой образуется светочувствительное состояние, и вторая стадия — образование под действием света изображения.

Фотохимические процессы для объемной записи. Рассмотрим примеры конкретных фотохимических процессов, которые могут быть использованы для создания объемных светочувствительных материалов.

Предполагается, что объемный светочувствительный материал представляет собой прозрачное стеклообразное вещество, в котором равномерно рассматриваемых ниже фотохимических реакций. Прозрачность материала обуславливается спектром поглощения примесных молекул.

Как уже отмечалось, процесс, лежащий в основе объемной записи, должен быть двухступенчатым. В принципе может использоваться любая двух-

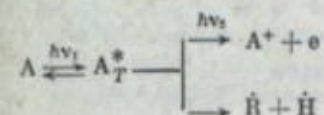
стадийная фотохимическая реакция, укладываемая в следующую схему:



Исходная молекула A под действием кванта света с частотой ν_1 дает промежуточную нестабильную частицу B , при воздействии на которую второго кванта света с частотой ν_2 получается частица C , поглощающая в видимой области, или центр скрытого изображения. Первая стадия реакции должна быть обратимой.

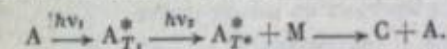
В принципе могут быть использованы все известные ныне фотохромные материалы. Мы ограничимся рассмотрением двухступенчатых фотореакций, идущих через триплетное возбужденное состояние [1,2]. В таких процессах первая стадия — возбуждение молекулы в триплетное состояние — является обратимой.

При поглощении кванта света частоты ν_1 молекула A переходит в возбужденное триплетное состояние. Поглощение второго кванта света частоты ν_2 приводит к фотоионизации или диссоциации:



Образующийся в результате продукт поглощает в видимой области. Таким образом в объеме материала образуется окрашенный центр.

В принципе объемные светочувствительные материалы могут быть созданы на основе фотохимических реакций сенсibilизации:



В результате получается окрашенный продукт C .

Теперь мы приведем примеры реализации объемных светочувствительных материалов.

Пример 1. Образец из стеклообразной борной кислоты с добавкой 4,4-диоксифенила изготовили в виде прямоугольного параллелепипеда размером $10 \times 10 \times 30$ мм. Образец облучали двумя источниками света через трафареты, наложенные на соседние боковые грани образца. Один из источников света имел спектральный состав, соответствующий первой полосе поглощения 4,4-диоксифенила с $\lambda_{\max} = 260$ нм. Оптическая плотность поглощения 4,4-диоксифенила на всей толщине была равна 0,2, т. е. образец возбуждался практически равномерно по всей толщине. Спектральный состав второго источника света соответствовал энергии кванта, необходимой для ионизации триплетной возбужденной молекулы. Длина волны света этого источника была равна 365 нм. Интенсивность каждого источника составляла 10^{-2} Дж/см²·сек. В результате поглощения двух квантов света молекула добавки превращается в катион-радикал, имеющий интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра 580—570 нм. Время облучения образца двумя источниками света составляло 10 мин.

В случае, когда облучение проводилось через трафареты, имеющие два прямоугольных отверстия, область пересечения пучков света от двух источников представляла собой прямоугольный параллелепипед. И точно в соответствии с этой фигурой в образце после облучения образовывался окрашенный в зеленый цвет прямоугольный параллелепипед.

В случае, когда облучение проводилось через трафареты, один из которых имел отверстие в форме круга, второй — в форме прямоугольника, после облучения в объеме материала возникал окрашенный в зеленый цвет цилиндр.

При использовании в качестве добавки дифенила в объеме образца стеклообразной борной кислоты были получены аналогичным способом фигуры синего цвета. При использовании в качестве добавки бензидина мы получали фигуры красного цвета.

Пример 2. Он взят из работы [3]. Смесь полиэфирной смолы с перекисью бензоила (2 г 50%-ной перекиси бензоила на 100 см³ полиэфирной смолы) помещают в стеклянную чашку, которая стоит на вращающемся столике (скорость вращения 10 об/мин). Три узких пучка ультрафиолетового света направляются под разными углами так, чтобы они пересекались в точке, которая описывает при вращении столика окружность. Под действием света происходит полимеризация. После длительной экспозиции в чашку заливают тетрагидрофуран и вымывают незаполимеризованную часть. В результате получается объемная фигура в виде тора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Х. С. Багдасарьян.* Двухквантовая фотохимия. М., «Наука», 1976.
2. *М. В. Алфимов.* Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1973.
3. *W. R. Swinson.* Англ. пат. 1243043 (1971).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.	3
I. Принципы работы	
и характеристики бессеребряных светочувствительных материалов с использованием молекулярных фотохимических реакций	5
<i>Р. А. Мхитаров, М. М. Орешин, Т. А. Гордина, А. М. Платошкин.</i> Состояние, проблемы и перспективы развития диазотипии	5
<i>В. И. Нагорный, Н. П. Чибисова.</i> Везикулярный фотографический процесс	32
<i>В. В. Свиридов, В. А. Кондратьев.</i> Фотографические процессы с бессеребряным физическим проявлением	43
<i>В. П. Шерстюк.</i> Фотохимическая регистрация информации с использованием солей хромовой кислоты	65
<i>В. Д. Ермакова, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, А. Ю. Крюков, М. И. Черкашин.</i> Фотохромные полимеры	75
<i>Г. И. Лашков.</i> Физическая химия полимеров в разработке регистрирующих сред	100
<i>В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Е. Д. Квасников.</i> Успехи в области изыскания фотохромных органических регистрирующих сред	108
<i>С. А. Гуров.</i> Характеристики и особенности применения фоторезистов . .	135
<i>В. М. Козенков, Н. Н. Машталир, В. А. Барачевский.</i> Светочувствительные органические свободнорадикальные системы и их свойства	142
II. Первичные фотореакции в светочувствительных материалах	
<i>М. В. Алфимов, О. Б. Якушева.</i> Фотохимическая стадия бессеребряных фотографических процессов	152
<i>В. А. Смирнов, М. В. Алфимов.</i> Фотодиссоциация органических молекул	168
<i>Т. М. Григорьева, М. Г. Кузьмин.</i> Гетеролитическая фотодиссоциация производных арилметанов	177
<i>В. И. Скворцов, М. В. Алфимов.</i> Процессы фотопереноса электрона . . .	193
<i>В. А. Сажников, О. Б. Якушева, М. В. Алфимов.</i> Фотоприсоединение. . . .	207
<i>Ю. Б. Шекк, М. В. Алфимов.</i> Фотохимические реакции перегруппировки	216
<i>М. В. Алфимов, В. Б. Назаров, О. Б. Якушева.</i> Связь некоторых фотографических параметров бессеребряных материалов с фотохимическими и спектроскопическими свойствами светочувствительных веществ	229
III. Новые принципы регистрации информации	
<i>А. Е. Галашин, Е. А. Галашин, В. В. Низовцев, В. Б. Яковлев.</i> Фотоиндуцированные фазовые переходы и процессы усиления в светочувствительных материалах	239
<i>И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, Н. Ф. Казанская, И. И. Никольская.</i> Светочувствительные каталитические системы	255
<i>М. В. Курик, Г. А. Сандул.</i> Запись информации на фотолюминесцентных материалах	262
<i>В. Л. Гальрозе, М. В. Алфимов, В. Ф. Разумов, В. А. Смирнов.</i> Принципы записи трехмерных изображений в трехмерных светочувствительных средах (резография)	269

УДК 771.531.37 + 773.71

Состояние, проблемы и перспективы развития диазотипии. М. Хитаров Р. А., Орешкин М. М., Гордица Т. А., Платошкин А. М. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

В обзоре рассмотрены основные достижения в развитии диазотипии за последние 10 лет, вскрыты тенденции в поиске новых компонентов светочувствительных диазослоев, обсуждены существующие способы проявления диазоматериалов, показаны возможные направления поиска путей увеличения общей светочувствительности и смещения в видимую область спектральной чувствительности светочувствительных материалов на основе солей диазония.

Дана таблица сравнительных фотографических отечественных и зарубежных диазослоев. Таблиц 1. Библи. 222 назв.

УДК 772.99

Везикулярный фотографический процесс. Нагорный В. И., Чибисова Н. П. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

В обзоре рассмотрены характерные особенности везикулярного фотографического процесса. Описаны основные стадии получения везикулярного изображения. Приведен сравнительный анализ химического состава везикулярных фотоматериалов и показано его влияние на фотографические свойства везикулярных слоев. Приведены различные варианты везикулярного процесса. Рассмотрен современный ассортимент везикулярных материалов.

Таблиц 1. Библи. 93 назв.

УДК 778.342

Фотографические процессы с бессеребряным физическим проявлением. Свиридов В. В., Кондратьев В. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Приведен обзор литературы, включая патентную, о фотографическом процессе с бессеребряным физическим проявлением (ФП). Рассматриваются светочувствительные системы, которые позволяют получать центры ФП (бессеребряного и серебряного), особенности использования в процессах бессеребряного ФП различных реакций восстановления благородных металлов в водных растворах и свойства фотослоев бессеребряного проявления.

Таблиц 2. Библи. 232 назв.

УДК 541.9 + 773.9 + 772.4

Фотохимическая регистрация информации с использованием солей хромовой кислоты. Шерстюк В. П. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Обзор данных по фотохимическим и темновым реакциям солей хромовой кислоты в жидких и замороженных растворах низкомолекулярных веществ, а также в полимерных матрицах с точки зрения использования хромированных коллоидов для фотохимической записи информации. Приведены данные о путях их совершенствования.

Иллюстраций 3. Библи. 66 назв.

УДК 541.127 + 541.14 + 541.64

Фотохромные полимеры. Ермакова В. Д., Ванинов А. В., Гришина А. Д., Крюков А. Ю., Черкашин М. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

В обзоре рассматриваются фотохромные свойства полимеров, содержащих фотохромные группы в основной или боковой цепи макромолекулы. Показано, что такие полимеры обладают свойствами, отличающимися от низкомолекулярных аналогов и механических смесей полимеров с фотохромными низкомолекулярными соединениями. Различия в поведении объясняются с точки зрения стерического и полиарного влияния макромолекулы на исходную и фотоиндуцированную форму фотохромного соединения. Рассмотрены полимерные системы на основе спиропиранов для регистрации видимого излучения.

Таблиц 4. Иллюстраций 11. Библи. 73 назв.

УДК 541.14 : 53.1

Физическая химия полимеров в разработке регистрирующих сред. Лашков Г. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Необычные регистрирующие среды систематизированы по функциональному назначению используемых в них синтетических органических полимеров. Литературные данные о кинетических особенностях протекания фотохимических процессов с участием полимерных матриц интерпретированы с привлечением представлений о надмолекулярной структуре и релаксационных характеристиках полимерных тел. Рассмотрены оптические свойства пленочных и блочных полимерных материалов и явления безматричного переноса в них энергии электронного возбуждения. Приведены примеры реализации свойств, присущих лишь полимерным материалам, для создания светочувствительных систем.

Таблиц 4. Иллюстраций 6. Библи. 24 назв.

УДК 773.79 + 541.14

Успехи в области изыскания фотохромных органических регистрирующих сред. Барачевский В. А., Козенков В. М., Квасников Е. Д. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Рассмотрены результаты работ, опубликованных в 1974—1976 гг. в области изыскания органических фотохромных соединений и систем на их основе, разработки и исследования свойств органических фотохромных материалов для регистрации и обработки оптической информации. Особое внимание уделено результатам, связанным с повышением светочувствительности и цикличности материалов, длительности хранения записанной информации в темноте и на свету.

Таблиц 2. Иллюстраций 5. Библи. 172 назв.

УДК 773.92

Характеристики и особенности применения фоторезистов. Гуров С. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Рассмотрены принципы получения защитного изображения на пленках фоторезиста различных классов (на основе поливинилпирролидона, циклоауринов, нефтохидиназидов). Приведен анализ процессов применения фоторезистов и технологии изготовления схемных элементов современной электроники, получения периодических структур и для голографической записи информации. Обсуждены требования к фоторезистам и процессам их обработки при использовании фоторезистов для голографической записи информации.

Таблиц 1. Иллюстраций 4. Библи. 36 назв.

УДК 773.79

Светочувствительные органические свободнорадикальные системы и их свойства. Козенков В. М., Машталяк Н. Н., Барачевский В. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Дан обзор результатов работ с учетом оригинальных данных по изысканию и исследованию свойств светочувствительных регистрирующих сред свободнорадикального типа на основе дейтоиридов и спиропиранов. Такие среды благодаря возможности осуществления процесса оптического проявления первоначального скрытого изображения обладают светочувствительностью, сравнимой с широкоприменяемыми галогеносеребряными фотографическими материалами. Обращает внимание, что практически к использованию этих систем препятствует нестабильность их характеристик во времени.

Иллюстраций 11. Библи. 38 назв.

УДК 772 + 773 + 541.14

Фотохимическая стадия бессеребряных фотографических процессов. Алфимов М. В., Якушева О. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Проведен анализ первой стадии получения изображения (первичной фотохимической реакции) и дана классификация материалов по первичным фотохимическим реакциям.

Таблиц 6. Библи. 137 назв.

УДК 541.141

Фотодиссоциация органических молекул. Смирнов В. А., Алфимов М. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Дан обзор механизмов диссоциации органических молекул: диссоциация в континуум, из связанного состояния, преддиссоциация и диссоциация сложенных молекулярных систем. В конденсированной фазе наиболее вероятным механизмом является диссоциация из связанного состояния по неадиабатическому механизму или по механизму преддиссоциации. Рассмотрена фотодиссоциация ароматических азидов.

Таблиц 1. Иллюстраций 4. Библи. 31 назв.

УДК 541.14

Гетеролитическая фотодиссоциация производных аризматанов. Григорьева Т. М., Кузьмина И. М. Г. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Дан краткий обзор фотохимических реакций гетеролитической диссоциации производных аризматанов. Рассмотрены механизмы и кинетика первичной стадии фотодиссоциации. Обсуждаются спектральные свойства и природа реакционного состояния дейтоиридов, электронное состояние продуктов реакции, влияние свойств среды и строения дейтоиридов на фотодиссоциацию.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библи. 47 назв.

УДК 541.141.7 + 541.147.2

Процессы фотопереноса электрона. Скворцов В. И., Алфимов М. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

В обзоре обсуждены современные представления о реакциях внутри- и межмолекулярного фотопереноса электрона (подосы переноса заряда, экзиплекс). Рассмотрено одноэлектронное приближение, принципы определения относительного положения электронного уровня молекул по потенциалам ионизации, внешний и внутренний фотоэффекты. Отмечена роль переноса электрона как первичного акта в различных реакциях фотоокисления — фотообновления.

Таблиц 3. Иллюстраций 4. Библи. 77 назв.

УДК 541.14

Фотоприосоединение. Сажников В. А., Якушева О. В., Алфимов М. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Дан обзор реакций фотоприосоединения. Рассмотрены следующие вопросы: классификация фотоприосоединения, роль мультиплетности возбужденного состояния, синхронные и ступенчатые реакции, индены свободной валентности в возбужденном состоянии, влияние реакционной фазы и растворителей, квантовый выход реакций. Приведены данные могут быть использованы для оценки предельных характеристик фотоматериалов, основанных на реакциях фотоприосоединения.

Библи. 25 назв.

УДК 541.14 + 772 + 773.1

Фотохимические реакции перегруженности. Шенк Ю. Б., Алфимов М. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX, М., «Наука», 1978.

Анализируются возможности и перспективы использования фотохимических реакций внутри-молекулярной перестройки органических молекул в бессеребряных светочувствительных системах. Три типа реакций фотохимической изомерии — конформационная, конформационная и мах. Три типа реакций фотохимической изомерии — конформационная, конформационная и мах. Три типа реакций фотохимической изомерии — конформационная, конформационная и мах. Три типа реакций фотохимической изомерии — конформационная, конформационная и мах.

Иллюстраций 7. Библи. 71 назв.

УДК 541.14

Связь некоторых фотографических параметров бессеребряных материалов с фотохимическими и спектроскопическими свойствами светочувствительных веществ. Алфимов М. В., Назаров В. В., Якушева О. Б. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX. М., «Наука», 1978.

Рассмотрены фотографические параметры, характеризующие бессеребряные светочувствительные материалы. Проанализирована связь между этими параметрами и фотохимическими и спектроскопическими константами. Обсужден общий подход к анализу предельных значений фотографических параметров материалов.

Иллюстраций 1. Библ. 29 назв.

УДК 541.145 + 548.51 + 77.01

Фотоиндуцированные фазовые переходы и процессы усиления в светочувствительных материалах. Галашин А. Е., Галашин Е. А., Изовцев В. В., Яковлев В. Б. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX. М., «Наука», 1978.

Излагаются результаты теоретического анализа возможности использования фотондированных фазовых переходов при создании фотохромных и других необычных светочувствительных материалов.

Оценена величина предельной чувствительности фотохромного слоя с атомарными центрами окраски без усиления. Показано, что предельная спектральная чувствительность не может превысить величину 10^{-4} ед. ГОСТ. Проведен феноменологический и статистический анализ влияния фотозабуждения на фазовое равновесие. На основе развитой теории сформулированы условия достижения высоких коэффициентов усиления первичного фотохимического действия света.

Иллюстраций 6. Библ. 53 назв.

УДК 577.150.2 + 577.150.3 + 577.15.024.035 + 3.4.4.10 + 541.14

Светочувствительные каталитические системы. Березин Н. В., Варфоломеев С. Д., Казанская Н. Ф., Никольская И. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX. М., «Наука», 1978.

Рассматриваются несколько новых возможных вариантов создания бессеребряных светочувствительных материалов на основе каталитических реакций. Квантовый выход в таких фотосистемах достигает значительных величин за счет следующей за световой стадией темновой реакции переработки некоторого субстрата на катализаторе, возникшем под действием света. В качестве катализаторов могут быть использованы ферменты, а также ионы металлов переменной валентности. Рассмотрен ряд примеров.

Таблиц 1. Иллюстраций — 7. Библ. 14 назв.

УДК 77.01 + 535.37 + 541.65 + 547.672.1

Запись информации на фотолюминесцентных материалах. Курик М. В., Сандул Г. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX. М., «Наука», 1978.

Рассмотрен предложенный авторами способ записи информации и фотографических изображений на модельных носителях — термически напыленных пленках антрацена и твердых растворах антрацена в полиэтилене. Даны основные фотографические характеристики носителей. На основе изучения механизмов протекающих фотохимических процессов обсуждаются перспективы дальнейшего исследования фотолюминесцентных материалов как бессеребряных носителей для записи информации.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библ. 43 назв.

УДК 777.7

Принципы записи трехмерных изображений в трехмерных светочувствительных средах (резография). Тазьров В. Л., Алфимов М. В., Разумов В. Ф., Смирнов В. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XIX. М., «Наука», 1978.

Описывается принцип получения трехмерных изображений в трехмерных прозрачных средах на основе двухступенчатых фотохимических процессов.

Библ. 2 назв.

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ, т. XIX

Фотохимические способы регистрации информации. Органические материалы

Утверждено и печати Комиссией по химии фотографических процессов

Редактор Е. П. Шумилова. Редактор издательства Л. Г. Чекалова
Художественный редактор С. А. Литвак. Технический редактор Л. Н. Золотухина
Корректор М. С. Бочарова

ИБ № 7029

Сдано в набор 8.06.78.

Подписано к печати 24.10.78. Т-49732. Формат 70×108/16. Бумага типографская № 2.

Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 24,2. Уч.-изд. л. 25,4

Тираж 2000 экз. Тип. зап. 653. Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Наука», 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а

2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1
2 p. 60 к.

2561