

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1979 г.

ТОМ XLVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 772+773+541.14

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ. ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ

М. В. Алфимов, О. Б. Якушева

Приведены основные фотографические характеристики несеребряных материалов, в основе действия которых лежат фотохимические реакции. Проанализирована природа первой стадии фотохимических процессов регистрации информации — первичной фотохимической реакции, и обсужден кинетический подход к оценке их некоторых предельных характеристик. Данна классификация материалов по первичным фотохимическим реакциям и для каждой первичной реакции сделана оценка предельных значений энергетической светочувствительности и красной границы области спектральной чувствительности.

Библиография — 163 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	585
II. Фотографические характеристики несеребряных материалов, действие которых основано на фотохимических реакциях	588
III. Общая схема кинетического анализа фотохимической стадии процесса регистрации информации. Основные приближения	588
IV. Классификация светочувствительных материалов по первичным фотохимическим реакциям	592
V. Связь красной границы области спектральной чувствительности материалов с кинетическими и спектроскопическими характеристиками светочувствительных веществ	593
VI. Заключение	606

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди проблем современной фотографической науки центральное место занимают: поиск высокоэффективных светочувствительных материалов, прогнозирование свойств и оценка предельных значений их основных характеристик. Свойства отдельных химических несеребряных материалов и процессов рассмотрены в обзорах, посвященных конкретным фотографическим материалам: фотохромным¹⁻²¹, с физическим проявлением²²⁻³⁰, светочувствительным полимерам³¹⁻³⁴, фотополимеризационным³⁴⁻⁴³, диазотипным⁴⁴⁻⁵², везикулярным⁵³⁻⁵⁵, свободно-радикальным⁵⁶⁻⁶³, и в обзорах общего характера⁶⁴⁻⁷⁸.

Для решения указанных выше проблем необходимо установить связь между фотографическими характеристиками светочувствительных мате-

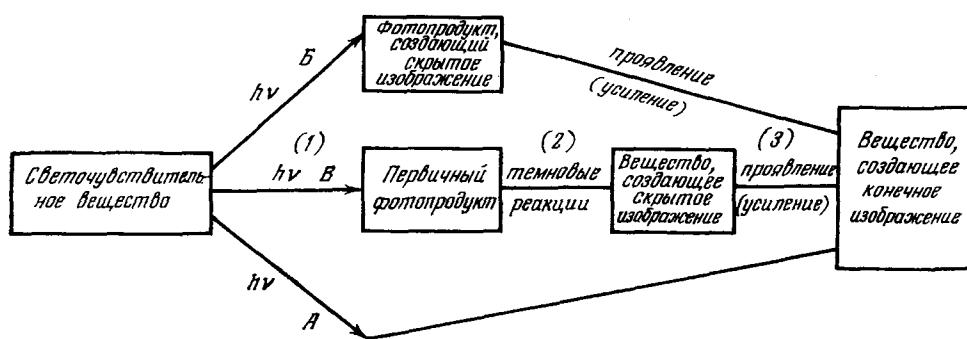


Рис. 1. Схема получения изображения при использовании химических несеребряных фотографических процессов

риалов и физико-химическими свойствами исходных светочувствительных веществ.

Рассмотрим общий подход к решению этой задачи. На рис. 1 представлена схема получения изображения при использовании химических несеребряных фотографических процессов. Видно, что получение изображения с помощью этих материалов включает несколько стадий. Стадия (1) — это фотохимическая реакция с образованием первичного фотопродукта. В отдельных случаях (A) первичный продукт представляет собой уже центр изображения. Как правило же (B), первичный фотопродукт на стадии (2) инициирует дальнейшие темновые реакции с образованием скрытого изображения. В результате стадии (3) происходит проявление (или усиление) скрытого изображения и получение центров конечного изображения. Иногда (Б) первичный фотопродукт является скрытым изображением 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 пока не представляется возможным. Данная работа посвящена анализу первой стадии процесса получения изображения — первичной фотохимической реакции. На основании этого анализа делается оценка некоторых предельных параметров фотографических материалов. Вторая и третья стадии получения изображения (темновые реакции и процессы усиления), а также вопросы сенсибилизации не рассматриваются.

Если процесс изображения имеет лишь одну стадию (путь A, рис. 1), то полученные оценки дают предельные характеристики материалов. При наличии других этапов (случаи Б, В) полученные оценки будут являться нижней границей значений этих характеристик.

Группа несеребряных фотографических процессов регистрации информации очень обширна и включает фотохимические реакции в несеребряных светочувствительных материалах на основе органических и неорганических соединений, фотопроцессы 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 процес-

ТАБЛИЦА 1

Фотографические характеристики светочувствительных материалов, действие которых основано на фотохимических реакциях

Номер	Материалы	Проявление (усиление)	$\Delta\lambda, \text{ нм}$	$Q, \text{ дж/см}^2$	$R, \text{ мкм}^{-1}$	Число циклов перезаписи	Тип регистрации
1	Диазотипные ^{46, 79, 80}	Обработка в парах аммиака	300—500	10^{-1} ⁴⁶	1500 ⁸⁰	1	Амплитудная
2	Везикулярные ^{81—83}	Тепловое	300—500	10^{-2} ⁸³	600 ⁸²	1	Фазовая
3	Светочувствительные полимеры (негативные) ^{69, 84—86}	Промывка в растворителе	250—400	$5 \cdot 10^{-3}$ ⁸⁶	500 ⁸⁴	1	Рельефно-фазовая
4	Светочувствительные полимеры (позитивные) ^{69, 87—89}	То же	250—480	$3 \cdot 10^{-1}$ ⁸⁹	1400 ⁸⁸	1	Рельефно-фазовая
5	Фотохромные ^{1—21}	Отсутствует этап проявления	250—700	10^{-2} ^{4,6}	3500 ⁶	10^4 раз ⁴	Амплитудная, фазовая
6	Фотополимеризационные ^{35—43, 90, 91}	Промывка в растворителе	280—700	10^{-3} ⁹¹	1000 ⁹⁰	1	Фазово-амплитудная
7	С физическим проявлением ^{22—30, 92, 93}	Физическое	300—700	10^{-7} ⁹²	1200 ⁹³	1	Рельефно-фазовая
8	Свободно-радикальные ^{56—63}	Оптическое $\lambda > 500$	300—500	$4 \cdot 10^{-4}$ ⁵⁷	5000 ⁵⁶	1	Амплитудная
9	Хромированные коллоиды ^{71, 94—96}	Промывка в воде	250—580	$2 \cdot 10^{-3}$ ^{71, 95}	4000 ⁹⁶	1	Рельефно-фазовая
10	Фотодеформационные ^{97—99}	Тепловое	250—400	10^{-4} ⁹⁷	1000 ^{98, 99}	1	То же
11	Фототермополимеризационные ¹⁰⁰	То же	230—260	2 ¹⁰⁰	500 ¹⁰⁰	1	»
12	Цианотипные ^{75, 101, 103}	Отсутствует этап проявления	280—400	—	—	1	Амплитудная
13	Люминесцентные ^{104—107}	Оптическое	150—380	10^{-4} ¹⁰⁷	400 ¹⁰⁰	Несколько раз	То же
14	Фотоэнзографические ¹⁰²	—	—	—	—	—	—

* Расчет из рис. 2⁸⁸ для $\Delta D_{\text{проект}} = 0,3$.

сы регистрации информации. В данной работе основное внимание уделяется органическим соединениям.

Анализ работы известных к настоящему времени светочувствительных несеребряных материалов показал, что к подклассу фотохимических процессов регистрации информации могут быть отнесены процессы в следующих четырнадцати материалах: диазотипных, везикулярных, светочувствительных полимерах (позитивных и негативных), фотохромных, фотополимеризационных, материалах с физическим проявлением, свободно-радикальных, хромированных коллоидах, фотодеформационных, фототермополимеризационных цианотипных, люминесцентных и фотографических; свойства и фотографические характеристики этих материалов рассмотрены в следующей главе.

II. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕСЕРЕБРЯНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДЕЙСТВИЕ КОТОРЫХ ОСНОВАНО НА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В табл. 1 представлены основные характеристики перечисленных выше четырнадцати материалов: способ проявления скрытого изображения, область спектральной чувствительности, максимальные значения энергетической светочувствительности и разрешающей способности, число циклов перезаписи и тип регистрации. Как видно из табл. 1, используются различные способы проявления и закрепления изображения в этих несеребряных светочувствительных материалах: обработка газом, «мокрое» проявление (обработка в соответствующем растворе), теплое, оптическое. Диапазон спектральной чувствительности ($\Delta\lambda$) материалов: 200—700 нм .

Энергетическая светочувствительность фотографического материала Q определяется как минимальное количество энергии (в $\text{дж}/\text{см}^2$), вызывающее определенный фотографический эффект, т. е. изменение оптической плотности изображения ΔD (например, для материалов № 5 и № 8 принимают $\Delta D=1$, а для № 7 принято $\Delta D=0,2$) или глубины рельефа (для материалов № 10 и № 11 соответственно 0,1 и 0,2 мк). Для указанных в табл. 1 материалов энергетическая светочувствительность лежит в пределах 10^{-1} — 10^{-7} $\text{дж}/\text{см}^2$. Разрешающая способность $R=400$ — 5000 мм^{-1} более чем достаточна для большинства технических применений данных материалов. Число циклов перезаписи равно 1 — 10^4 ; материалы допускают амплитудную, фазовую и фазово-амплитудную регистрацию.

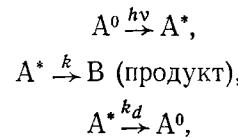
Вопросы применения материалов в данной работе не рассматриваются, с ними можно ознакомиться в обзорах и монографиях^{3, 4, 15, 32, 36, 73}. Следует отметить, что лишь разрешающая способность этих материалов удовлетворяет всем требованиям практики. По таким важным характеристикам, как область спектральной чувствительности и энергетическая светочувствительность, эти материалы значительно уступают галогенидосеребряным и могут заменять последние лишь в ограниченном числе случаев.

III. ОБЩАЯ СХЕМА КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Рассмотрим общую схему кинетического анализа фотохимической стадии процесса регистрации информации. Поскольку эффективность фотохимического процесса определяется квантовым выходом, необходимо

установить, как связаны с квантовым выходом основные фотографические параметры светочувствительного материала: энергетическая светочувствительность Q и красная граница области спектральной чувствительности $\lambda_{\text{тр}}$. Проанализировав далее зависимость квантового выхода фотопрерывания от свойств исходной светочувствительной системы, мы можем связать Q и $\lambda_{\text{тр}}$ с исходными параметрами вещества, и таким образом оценить предельные значения этих параметров.

Первичная фотохимическая реакция может быть мономолекулярной или бимолекулярной. Мономолекулярная реакция может быть представлена в виде



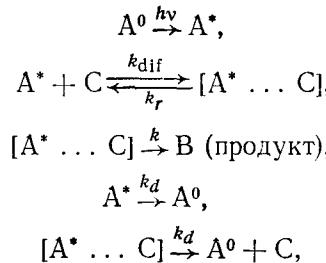
где A^0 — исходное вещество в основном электронном состоянии, а A^* — в возбужденном.

Квантовый выход образования фотопродукта равен

$$q_B = k/(k + k_d), \quad (1)$$

т. е. определяется соотношением констант скоростей фотохимической реакции k и дезактивации возбужденного состояния k_d .

Бимолекулярную фотохимическую реакцию в самом общем виде можно рассматривать как процесс, включающий случайное сближение реагирующих молекул на расстояние, необходимое для протекания реакции (это событие назовем «встречей»), и собственно химическую реакцию. В момент «встречи» молекулы оказываются в клетке молекул растворителя. Обычно под процессами, контролируемыми диффузией, понимают процессы, скорость которых контролируется скоростью «встреч». Схему бимолекулярной реакции можно представить в виде:



где k_{dif} — константа скорости попадания реагентов в клетку из молекул растворителя, а k_r — константа скорости выхода из клетки. Квантовый выход образования фотопродукта равен

$$q_B = \frac{k_{\text{dif}} [C]}{k_{\text{dif}} [C] + k_d} \cdot \theta_1, \quad (2)$$

где θ_1 — вероятность реакции в клетке.

Таким образом, зависимость квантового выхода продукта первичного фотохимического процесса от свойств исходной светочувствительной системы определяется зависимостью его от ряда констант. Константа скорости фотохимической реакции k в общем случае есть функция симметрии и энергии $\varepsilon_{s(t)}$, электронного состояния, распределения электронной плотности в возбужденном состоянии, а также свойств среды, в которой протекает реакция, вязкости, температуры и т. д. Для каждой конкрет-

кой фотохимической реакции главную роль могут играть различные из этих параметров, и точный расчет констант фотохимических реакций в настоящее время невозможен.

Согласно схеме, константа скорости k_d характеризует скорость излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Она определяется как свойствами реагирующей молекулы (симметрия, спин-орбитальное взаимодействие, электронно-колебательное взаимодействие и т. д.), так и свойствами матрицы (температура, вязкость, концентрация тушителей возбуждения и др.). Однако, если ограничиться случаем вязких растворов представляющим основной интерес для практики применения светочувствительных материалов, то ряд факторов оказывается несущественным и удается ответить на главный вопрос — каким образом изменяется k_d при переходе от одного соединения к другому. При этом априори допускается возможность синтеза соединений, поглощающих свет и имеющих энергетически заранее заданное реакционноспособное состояние. Теория¹⁰⁸ и эксперимент¹⁰⁹ показывают, что для сопряженных органических молекул с $\varepsilon_{s(t)} < 20\,000 \text{ см}^{-1}$ (при оценке красной границы области спектральной чувствительности представляется интерес именно эта область энергий) константа k_d определяется безызлучательным процессом, т. е. $k_d = k_{nr}$, где k_{nr} — константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Для различных соединений, относящихся к одному классу, константа k_{nr} полностью определяется энергией возбужденного состояния $\varepsilon_{s(t)}$, и зависимость ее значений от $\varepsilon_{s(t)}$ имеет экспоненциальный характер. Эмпирическая зависимость константы скорости k_{nr}^T от энергии триплетного состояния ε_T для ароматических соединений описывается формулой

$$k_{nr}^T = {}^0k_{nr}^T \exp(-\varepsilon_T/e_0), \quad (3)$$

где ${}^0k_{nr}^T$ и e_0 являются постоянными внутри одного класса соединений и их численные значения ${}^0k_{nr}^T = 10^{7.5} \text{ сек}^{-1}$, $e_0 = 1000 \text{ см}^{-1}$ рассчитаны в работе¹⁰⁹. Согласно теоретическому рассмотрению, приведенная закономерность нарушается при $\varepsilon_T \leq \varepsilon_{vib}$.

Перейдем теперь к конкретной оценке длинноволновой границы области спектральной чувствительности. Область спектральной чувствительности материала определяется зависимостью квантового выхода первичного фотопроцесса q от частоты падающего света, поскольку остальные стадии получения изображения, как правило, темновые. Необходимо отметить, что лишь в случае, когда в фотопререкции участвует колебательно невозбужденное синглетное (или триплетное) состояние, спектральная чувствительность совпадает со спектром поглощения светочувствительного вещества¹¹⁰; в ряде случаев эти спектральные кривые могут несовпадать¹¹¹. Для определения красной границы области спектральной чувствительности материалов необходимо оценить минимальную энергию фотонов ε^{rp} , при возбуждении которыми фотопререкция протекает с достаточным квантовым выходом, например $q = 10^{-1}$. Этот выбор произволен, однако при $q < 10^{-1}$ общая светочувствительность материала становится низкой (при незначительном или равном нулю коэффициенте усиления), и области возможного использования материала ограничены.

Минимальную энергию фотонов, необходимую для протекания мономолекулярной фотохимической реакции, ε^{rp} , можно получить из формулы (1), подставив в нее k и k_{nr} как функции энергии реакционноспособного состояния ε_T (в данном случае триплетного) и решив уравнение относительно ε_T для $q = 10^{-1}$. В самом общем случае, вероятно, можно

принять, что при переходе от одной молекулы к другой внутри класса константа скорости фотопроцесса равна нулю при энергиях электронного состояния ε_t меньших, чем энергетические затраты первичной фотопререкции $\varepsilon(I)$ (т. е. $k=0$ при $\varepsilon_t < \varepsilon(I)$), а при $\varepsilon_t > \varepsilon(I)$ значение k увеличивается с ростом ε_t (т. е. $k = f(\varepsilon_t)$ при $\varepsilon_t > \varepsilon(I)$). К сожалению, закономерности зависимости k от ε_t , как правило, неизвестны. При этом, если зависимость константы скорости безызлучательного перехода k_{nr} от энергии возбужденного состояния ε_t дается выражением (3), то из формулы (1), с учетом сказанного выше, для минимальной энергии триплетного реакционного состояния имеем

$$\varepsilon_t^{rp} = \varepsilon_0 \ln ({}^0 k_{nr}^T / 9k). \quad (4)$$

Для того, чтобы приведенное выражение имело физический смысл, должно соблюдаться граничное условие — энергия поглощенного фотона должна быть больше или равна энергии $\varepsilon(I)$, необходимой для протекания первичной фотопререкции $\varepsilon_t^{rp} \geq \varepsilon(I)$. Следовательно, красная граница области спектральной чувствительности фотохимических процессов регистрации информации определяется двумя ограничениями — энергетическими и кинетическими. Если известны границы оценки из энергетических условий, то можно заведомо утверждать, что учет кинетических ограничений может привести к гипсохромному сдвигу красной границы области спектральной чувствительности.

В случае бимолекулярной реакции минимальную энергию фотонов, необходимую для протекания реакции, можно аналогичным образом получить из формулы (2), подставив в нее k_d и θ_1 как функции энергии реакционноспособного состояния ε_t .

В случае протекания реакции через синглетное состояние молекулы подход к получению предельных характеристик остается тем же, с той лишь разницей, что вместо ${}^0 k_{nr}^T$ в уравнение (4) войдет константа скорости ${}^0 k_{nr}^S$, численное значение которой определяется соотношением ${}^0 k_{nr}^S / {}^0 k_{nr}^T \approx 10^{6-12}$.

Для тех случаев, когда изображение обусловлено поглощением света конечными продуктами суммарной реакции (фотохимической или химической), энергетическая светочувствительность может быть оценена по формуле, аналогичной приведенной в работе¹⁸.

$$Q = 96DE/qNe, \quad (5)$$

где ε — молярный коэффициент экстинкции вещества ($л/моль\cdot см$), создающего конечное изображение; E — энергия фотона в $эв$; D — оптическая плотность изображения ($D_0=0$); N — коэффициент усиления первичного действия света. Максимальное значение N определяется отношением реакционных способностей исходного вещества и фотопродукта по отношению к реакции усиления первичного изображения.

Таким образом, как видно из формулы (5), светочувствительность определяется в основном произведением $q \cdot N$. Очевидно, что при низких значениях квантового выхода первичного фотопроцесса, q , но эффективном процессе усиления (т. е. при большом N), материал может обладать большой светочувствительностью.

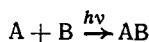
Если допустить, что квантовый выход всех первичных реакций равен единице, конечный продукт имеет коэффициент экстинкции $\varepsilon = 10^5 л/моль\cdot см$ (это практически предельное значение для молекулярных систем), а этап усиления первичного изображения отсутствует, то предельное значение энергетической светочувствительности материала, вычисленное по формуле (5) для $\lambda = 400 нм$, равно $Q_{D=1}^{400} = 3 \cdot 10^{-3} дж/см^2$.

Для проведения оценок красной границы области спектральной чувствительности конкретных систем по изложенной выше схеме необходимо предварительно установить тип первичных фотохимических реакций в используемых светочувствительных материалах и провести классификацию этих материалов по первичным фотохимическим реакциям.

IV. КЛАССИФИКАЦИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ПЕРВИЧНЫМ ФОТОХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

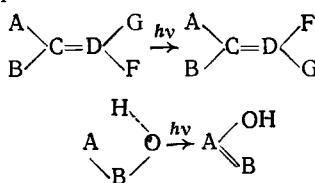
Проведем классификацию материалов и сопоставим характеристики материалов внутри каждой группы*. С этой целью для перечисленных в табл. 1 светочувствительных материалов были проанализированы первичные фотопреакции. Оказалось, что для материалов этой группы характеристики четырех первичных фотохимических реакций.

I. Фотоприсоединение:



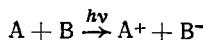
Здесь и далее А, В — радикалы, ионы, молекулы. К данной группе относятся: светочувствительные полимеры (негативные), фотохромные, фотодеформационные и люминесцентные материалы.

II. Фотоперегруппировка:



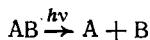
Фотохромные материалы и материалы с физическим проявлением относятся к этой группе.

III. Фотоперенос электрона:



В третью группу входят: цианотипные материалы, хромированные коллоиды, материалы с физическим проявлением, фотополимеризационные, фотохромные и свободно-радикальные материалы.

IV. Фотодиссоциация:



К четвертой группе относятся: диазотипные, везикулярные материалы, светочувствительные полимеры (негативные и позитивные), фотодеформационные, фотохромные, фотополимеризационные и фототермополимеризационные материалы и материалы с физическим проявлением.

Все четыре возможные элементарные фотопреакции при образовании изображения используют только фотохромные материалы. Это и естественно, так как в фотохромных материалах используется свойство, общее для всех фотопреакций — обратимость. В материалах с физическим проявлением используются три элементарные фотопреакции: фотоперегруппировка, фотоперенос электрона, фотодиссоциация. Действие фотополимеризационных материалов основано на двух элементарных фотопроцессах: переносе электрона и диссоциации. На реакциях фотоприсое-

* Классификация неорганических светочувствительных материалов по первичным фотопроцессам без анализа предельных характеристик проведена в работах ^{74, 75}.

ТАБЛИЦА 2

Параметры материалов	Тип реакции			
	I	II	III	IV
$R, \text{мм}^{-1}$	200—3000	2000	400—5000	50—5000
q	10^{-1} —1	10^{-1} —1	10^{-1} —1	10^{-1} —1
N	1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
$Q, \text{дж/см}^2$	10^{-1} — 10^{-2}	10^{-1} — $5 \cdot 10^{-4}$	10^{-1} — 10^{-7}	10^{-1} — 10^{-4}

динения и фотоизомеризации нельзя создать материалы данного типа. Действительно, известны два типа фотополимеризации: ионная и радикальная. Для инициирования полимеризации необходимо путем облучения светом создать радикалы или ионы, которые невозможно получить в реакциях фотоприсоединения и фотоизомеризации.

В табл. 2 представлены основные характеристики материалов при протекании в них каждой из элементарных фотопреакций. Видно, что материалы, имеющие различные первичные реакции, существенно отличаются по энергетической светочувствительности, в частности, на реакции фотоприсоединения получены материалы с минимальной чувствительностью. Наблюдаемое различие связано с тем, что в перечисленных фотопроцессах могут рождаться первичные продукты с одинаковой или с различной реакционной способностью. Это приводит к тому, что в одних случаях возможны процессы усиления первичного изображения, а в других — нет. Ниже будет показано, что тип первичной фотохимической реакции определяет в значительной степени и красную границу области спектральной чувствительности материалов.

V. СВЯЗЬ КРАСНОЙ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С КИНЕТИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ КОНСТАНТАМИ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим последовательно перечисленные выше первичные фотопреакции, протекающие при записи изображения на светочувствительных материалах.

1. Фотоприсоединение

В табл. 3 представлены основные свойства конкретных светочувствительных материалов, в которых первичной фотопреакцией является фотоприсоединение. Рассмотрим реакцию фотоприсоединения по двойной этиленовой связи, которая осуществляется, например, в негативных фоторезистах на основе циннаматов и является модельной реакцией фотоприсоединения. На примере этой реакции обсудим переход от первичной фотохимической реакции к конечным параметрам материала.

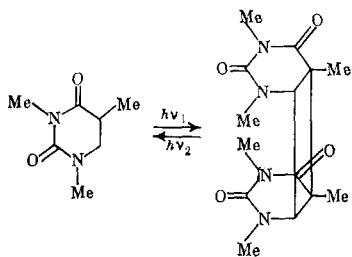
Димеризация по двойной этиленовой связи представляет собой бимолекулярную реакцию присоединения возбужденной молекулы к невозбужденной с образованием циклобутанового кольца. Экспериментами по сенсибилизации этой реакции триплет-триплетным переносом энергии показано, что она может протекать через триплетное возбужденное состояние ${}^{123}-{}^{125}$. Кинетическую схему процесса фотодимеризации можно

Фотоприсоединение

ТАБЛИЦА 3

Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda$, нм*	Ссылки
Производные циннамовой кислоты $R_1-C-(CH=CH)_x-C_6H_4-C_6H_4-R_2$ R_1 — полимерная цепь; $x = 1, 2 \dots$	Светочувствительные полимеры (негативные) 	Фотодимеризация по двойной олефиновой связи	275**	31, 33, 69, 85, 113—115
<i>транс</i> -Циннамовая кислота 	Фотохромные материалы To же	To же	$\lambda_1 < 300$, $\lambda_2 > 300$	116—117
Антрацен		Фотодимеризация ароматических углеводородов	$\lambda_1 = 380$, $\lambda_2 = 280$	118—120
Акридизиневые и бензакридизиневые соли		Фотодимеризация ароматических гетероциклов	$\lambda_1 = 500$, $\lambda_2 = 360$	118
2-Аминопиридин				

1,3-Диметилтимин



То же

$\lambda_1 = 310$,
 $\lambda_2 = 240$

118

$\lambda_1 = \sim 278$
 $\lambda_2 = \sim 240$

118

Канифоль

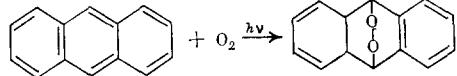
Замена двух двойных сопряженных связей
одинарными
Фотосенсибилизированный перенос кислорода

$\lambda_{УФ}$ | 118, 119
 $\lambda_{УФ}$ | 98, 99

Абиетиновая кислота

Люминесцентные материалы

Антрацен



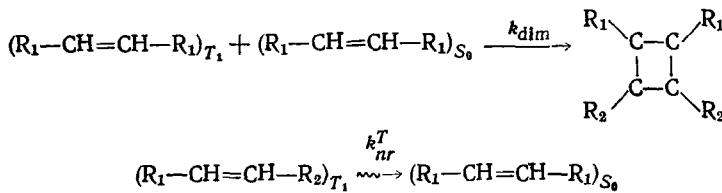
Фотоприсоединение кислорода

$\lambda_{УФ}$ | 104-107

* Здесь λ_1 — область спектральной чувствительности исходного вещества, λ_2 — область спектральной чувствительности обратной реакции.

** Приводятся значения $\lambda_{\text{пмк}}$.

записать следующим образом:



Реакция димеризации энергетических ограничений не имеет, так как протекает при каждом «удобном» столкновении возбужденной и невозбужденной молекул. Вероятно, можно рассматривать два случая димеризации: димеризация, контролируемая диффузией, и присоединение молекул, заранее «заготовленных» в клетке из молекул матрицы. Первый случай реализуется для реакций в жидкости и газе, а также в системе твердое тело — газ. Второй — для реакций молекул в твердых растворах и полимерах.

Для большинства светочувствительных материалов, действие которых основано на реакции фотоприсоединения, характерен второй случай. Лишь в фотодеформационных (абиетиновая кислота) и люминесцентных материалах реакция присоединения является диффузионно контролируемой. В случае, если реагирующие молекулы заранее расположены в клетке, и бимолекулярная реакция протекает при столкновении частиц в клетке, квантовый выход реакции можно записать в виде:

$$q = \frac{k_{ct}}{k_{ct} + k_{nr}} \theta_2,$$

где k_{ct} — константа скорости процесса столкновения в клетке, а θ_2 — вероятность реакции при столкновении. Если принять, что для реакции фотоприсоединения в клетке $\theta_2 = 1$, то полный квантовый выход реакции равен вероятности столкновения возбужденной и невозбужденной молекул в клетке, тогда $k_{dim} = k_{ct}$. Значение k_{ct} определяется подвижностью реагирующих молекул, т. е. в конечном счете размером и формой клетки и размерами реагирующих молекул, а также энергией межмолекулярного взаимодействия добавка — матрица, и в общем случае для реакции в клетке описывается формулой

$$k_{ct} = k_{ct}^0 \exp(-E/RT), \quad (6)$$

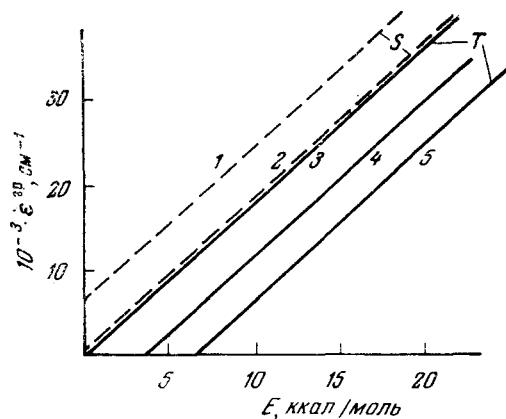
где k_{ct}^0 — частота столкновения двух молекул, а E — энергия активации столкновения молекул в клетке. Красную границу области спектральной чувствительности материалов, работающих на реакции фотоприсоединений, можно получить в этом случае из формулы (4), подставив в нее $k = k_{ct}$ из формулы (6).

Для численных оценок значения ε_T^{rp} нужно знать конкретные значения констант скоростей и энергии активации E . Моделью реакции присоединения молекул в клетке является рекомбинация в радикальной паре, внедренной в матрицу. Сам процесс рекомбинации, как и реакция присоединения, протекает без энергии активации, а наблюдаемая энергия активации E обусловлена кинетическими причинами — энергией активации сближения молекул. Для реакции рекомбинации радикалов вида $\begin{array}{c} Ph \\ | \\ -N- \\ | \\ Ph \end{array}$ найдена константа скорости рекомбинации k_{rec}^{126} ($k_{rec}^0 = 10^{8.5} \text{ сек}^{-1}$, $E = 7000 \text{ кал/моль}$).

Вероятно, для реакции присоединения соединений, в которых R_1, R_2 — заместители типа фенильных ядер, можно принять это же значение константы скорости, т. е. $k_{\text{dim}} = k_{\text{rec}}$. Для соединений, в которых в качестве заместителей использованы более жесткие матрицы, константа скорости димеризации k_{dim} может быть значительно меньше, в основном вследствие увеличения энергии активации процесса столкновения. Если принять, что для всех реакций димеризации в твердых растворах $k_{\text{dim}}^0 = 10^9 \text{ сек}^{-1}$, а $E = 7 \text{ ккал/моль}$, то из формулы (4) имеем $\varepsilon_{\text{т, гр}} = 6000 \text{ см}^{-1}$.

При фотовозбуждении системы триплетное состояние образуется из

Рис. 2. Зависимость граничных значений энергии $\epsilon^{\text{гр}}$ триплетного и синглетного состояний молекул от энергии активации значения $k_{\text{ст}}^0$ равны: 1, 4, 5— 10^9 ; 2, 3— 10^{12} сек $^{-1}$; значения $0k_{nr}^S$: 1, 2— 10^{13} сек $^{-1}$; значения $0k_{nr}^T$: 3, 4— $10^{7,5}$, 5— 10^{10} сек $^{-1}$

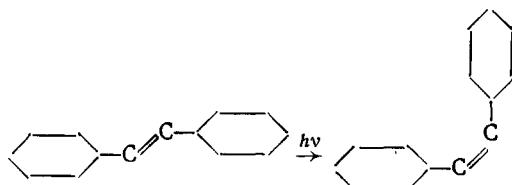


синглетного в результате $S \rightarrow T$ -конверсии. Поскольку для молекул с низколежащими триплетными состояниями $\epsilon_{8-T} = 2000-3000 \text{ см}^{-1}$, то красная граница фотопреакции с участием триплетного состояния определяется следующим образом: $\nu^{rp} = \epsilon_T^{rp} + \epsilon_{8T} = 8000 \text{ см}^{-1}$, и, следовательно, $\lambda_{rp} = 1250 \text{ нм}$.

Зависимости величины граничной энергии триплетного и синглетного состояний ε_T и ε_S от энергии активации E для различных значений констант k_{ct}^0 , k_{nr}^0 и k_{nr}^S приведены на рис. 2.

2. Фотоперегруппировка

В табл. 4 представлены светочувствительные материалы, использующие реакцию фотоперегруппировки. Наиболее изученный случай *транс*—*цис*-изомеризации — это *транс*—*цис*-изомеризация вокруг этиленовой связи. Примером таких соединений являются арилпроизводные этилена и тиоиндигоидные красители. Закономерности изомеризации арилпроизводных этилена в общих чертах характерны для изомеризации других классов соединений. Рассмотрим процесс *транс*—*цис*-изомеризации на примере молекулы стильбена. Для стильбена и арилпроизводных этилена показано, что *транс*—*цис*-изомеризация может протекать как через триплетное ¹³¹, ¹³², так и через синглетное ¹³³—¹³⁵ возбужденные состояния. Общую схему процесса можно представить следующим образом:



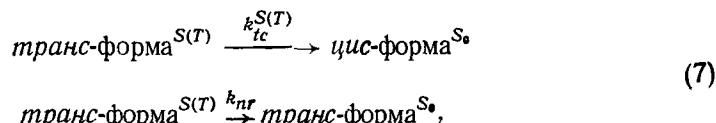
Фотоперегруппировка

ТАБЛИЦА 4

Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda, \text{ нм}^*$	Ссылки
Фотохромные материалы				
Замещенные этилены		транс — цис-изомеризация	$\lambda_1 = 295, \lambda_2 = 280$	2, 9, 11, 12, 14, 16
Индигоидные соединения		То же	$\lambda_1 = 510, \lambda_2 = 450$	2-4, 9, 127
Цианиновые красители		» »	565, 610 **	2
Азосоединения		» »	$\lambda_1 = 319, \lambda_2 = 324$	2, 11, 14
Дитизонаты металлов		Таутомеризация с переносом водорода	$\lambda_1 = 490, \lambda_2 = 600$	2, 4, 128, 129
Нитробензилпроизводные		То же	$\lambda_1 = \lambda_{y\Phi}, \lambda_2 = 600$	2, 14

Анилы		» »	$\lambda_1 = \lambda_{y\Phi}, \lambda_2 = 500$	2, 4, 9, 16
Радикалы прилипания водорода к ароматическим углеводородам		» »	$\lambda_1 = 335, \lambda_2 = 385^*$	130
2,4,2',4' - Тетраметилбиантрон		Валентная таутомеризация	$\lambda_1 = \lambda_{y\Phi}, \lambda_2 = 650$	2, 11, 16
Производные <i>транс</i> -15,16-диалкилдигидропирина		То же	$\lambda_1 = 600$	2
Ароматические углеводороды	$A \xrightleftharpoons[\text{hv}]{\Delta T} A^T$	<i>T</i> — <i>T</i> -поглощение	$\lambda_1 = \lambda_{y\Phi}, \lambda_2 = \lambda_{\text{видим}}$	2
Бензодиазосульфиды Бензодиазосульфонаты Бензодиазоцианиды	$\text{Ar}/\text{N}=\text{N}^{\text{X}} \xrightarrow{\text{hv}} \text{Ar}/\text{N}=\text{N}^{\text{X}}$ $\text{X}=\text{SO}_3^-, \text{SR}, \text{CN}$	Материалы с физическим проявлением	<i>транс</i> — <i>цис</i> -Изомеризация	<450
<i>Материалы с физическим проявлением</i>				
* λ_1 — здесь область спектральной чувствительности исходного вещества, λ_2 — область спектральной чувствительности обратной реакции.				
** Приводятся значения λ_{max} .				

* λ_1 — здесь область спектральной чувствительности исходного вещества, λ_2 — область спектральной чувствительности обратной реакции.
** Приводятся значения λ_{max} .



где k_{tc} — константа скорости *транс* — *цис*-изомеризации.

Как видно из схемы (7), молекула в возбужденном состоянии может либо перейти в *цис*-форму, что соответствует повороту одного из фрагментов относительно соединяющей связи, либо релаксировать в основное состояние. Для арилпроизводных этилена в триплетном состоянии вращение вокруг центральной связи (без учета взаимодействия со средой) практически не имеет энергетического барьера (его высота всего несколько ккал) ^{136, 137} и частота вращения фрагмента будет близка к частоте вращения молекулы как целого. Можно принять, что для одинаковых матриц константа изомеризации электронно-возбужденных молекул совпадает с частотой теплового вращения аналогичной по размерам молекулы, т. е. записывается в форме:

$$k_{tc} = k_{tc}^0 \exp(-E_{\text{rot}}/RT), \tag{8}$$

где E_{rot} — энергия активации вращения, определяемая взаимодействием молекулы с матрицей.

Таким образом, при оценке предполагаем, что энергия активации электронно-возбужденной молекулы, независимо от энергии возбужденного состояния, определяется энергией активации вращательного движения молекул в данной матрице. В предположении независимости константы скорости реакции $k = k_{tc}^{S(T)}$ от энергии возбужденного состояния $\varepsilon_{\text{в(t)}}$, красную границу области спектральной чувствительности можно оценить по формуле (4), подставив в нее численные значения константы скорости реакции.

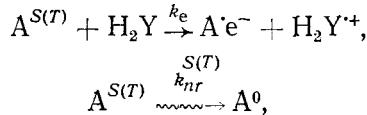
Данные о параметрах процессов вращения ароматических молекул (бензол, нафталин, и др.) в полимерных матрицах отсутствуют. В то же время имеется многочисленная информация о значениях предэкспоненциального множителя и энергии активации вращения иминоксильных радикалов в различных полимерах. Для проведения оценок примем, что характеристики вращательного движения иминоксильных радикалов моделируют соответствующие параметры для простейших ароматических соединений. Такое допущение, вероятно, правомочно, так как размеры радикалов и моделируемых ими соединений (например, арилэтиленов и простейших тиоиндигоидных красителей) приблизительно совпадают, и в обоих случаях отсутствует специфическое взаимодействие добавка — матрица. Приняв для процесса *транс* — *цис*-изомеризации в полимере значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, полученные для вращения иминоксильного радикала в полистироле ($E_{\text{rot}} = 18,2$ ккал/моль $k_{tc}^0 = 4 \cdot 10^{18}$ сек⁻¹ ¹³⁸), из формулы (4) для k_{tc} , вычисленной по формуле (8), можно оценить значение $\varepsilon_{\text{твр}} = 3000 \text{ см}^{-1}$ при 300 К. Полученное значение $\varepsilon_{\text{твр}} = 3000 \text{ см}^{-1}$ соизмеримо с $\varepsilon_{\text{в1в}}$.

Красная граница фотоприведения с участием триплетного состояния при прямом возбуждении молекулы в синглетное состояние и последующей *S* — *T*-конверсии в триплетное состояние определяется следующим образом: $\nu^{\text{р}} = \varepsilon_{\text{твр}} + \varepsilon_{\text{ст}} = 5000 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_{\text{р}} = 2000 \text{ нм}$.

Вероятнее всего, полученное значение красной границы области спектральной чувствительности является завышенным. Основная причина этого — допущение отсутствия внутреннего барьера для вращения. Для полиметиновых красителей наблюдается увеличение энергии активации в несколько раз с понижением энергии триплетных уровней ¹³⁹. Учет этого фактора приведет к гипсохромному сдвигу красной границы.

3. Фотоперенос электрона

Материалы, действие которых основано на реакции фотопереноса электрона, представлены в табл. 5. В общем виде реакцию фотопереноса электрона можно представить следующей схемой¹⁴⁸:



где k_e — константа скорости переноса электрона.

Так же, как и для фотоприсоединения, процесс включает в себя два этапа — сближение на расстояние реакции R_0 и последующий перенос электрона на этом расстоянии. В настоящее время установлено, что фотоперенос электрона представляет собой туннельный процесс и в первом приближении константа его скорости экспоненциально зависит от расстояния. Однако для оценок, проводимых в данной работе, можно допустить, что при $r \leq R_0$ константа скорости переноса электрона велика (для $r < R_0$ оценка дает значение $k_e = 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ ¹⁴⁹), и вероятность переноса электрона для таких расстояний $\theta_1 \sim 1$, поскольку константы дезактивации синглетного ($k_{nr}^S = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$) и триплетного ($k_{nr}^T = 10^{7.5} \text{ сек}^{-1}$) состояний (см. выше) меньше указанной константы скорости переноса электрона.

Таким образом, общий квантовый выход процесса фотопереноса электрона будет определяться вероятностью сближения донора и акцептора на расстояние переноса и может быть рассчитан по выражению (2), где $c = H_2Y$, $\theta_1 = 1$.

Возможны два случая протекания реакции.

1. Расстояние между донором и акцептором мало ($r \leq 5 \text{ \AA}$) и для протекания реакции не требуется стадии сближения; процесс состоит только в переносе электрона. В этом случае кинетических ограничений нет, т. е. первый сомножитель в формуле (2) равен единице и красная граница области спектральной чувствительности определяется только из энергетических ограничений: $\varepsilon_{S(T)}^{\text{rp}} = \varepsilon(I)$.

2. Реакция контролируется диффузией, и квантовый выход реакции определяется вероятностью встреч. Этот случай соответствует малым концентрациям акцептора или малой константе скорости диффузии k_{dif} донора к акцептору. В этом случае стадия сближения донора и акцептора является лимитирующей. Красная граница области спектральной чувствительности определяется по формуле (4), которая в этом случае имеет вид

$$\varepsilon_T^{\text{rp}} = \varepsilon_0 \ln (k_{nr}^T / 9k_{\text{dif}} [H_2Y]) \quad (9)$$

На рис. 3 представлена зависимость $\varepsilon_T^{\text{rp}}$ от $[H_2Y]$, построенная по формуле (9). Следует отметить, что эта зависимость имеет физический смысл только для $\varepsilon_T^{\text{rp}} > \varepsilon(I)$. Необходимое энергетическое ограничение реакции фотопереноса электрона $\varepsilon(I)$ определяется (без учета взаимодействия со средой)¹⁵⁰ из условия

$$\varepsilon(I) = I_{H_2Y} - Q_A - W_e, \quad (10)$$

где W_e — энергия кулоновского взаимодействия зарядов в ионной паре (энергия диссоциации ионной пары), Q_A — средство к электрону акцептора электронов, а I_{H_2Y} — потенциал ионизации донора электронов.

Поскольку в данной работе использованы экспериментальные зависимости k_{nr}^T от ε_T для сопряженных углеводородов, целесообразно при-

ТАБЛИЦА 5

Фотоперенос электрона

Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda$, нм*	Ссылки
Оксалат железа	$2\text{Fe}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_2$	Цианотипные материалы Фотовосстановление	$\lambda_{\text{УФ}}$	75, 101, 103
Хромированная желатина	$\text{Cr}^{6+} + \text{коллоид} \xrightarrow{h\nu} \text{Cr}^{3+} + \text{коллоид окисленный}$	Хромированные коллоиды Окислительно - восстановительная реакция	<580	71, 94-96
Соли Fe^{3+} орган. кислот + соли Pd, Pt, Rh, Ag, Au, Hg, Cu	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) + 2\text{CO}_2$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Pd}^0$	Материалы с физическим проявлением Фотовосстановление	<400	24, 140, 141
2,7-Антрахинондисульфонат	$\text{AQ} + \text{BH}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{AQH} (\text{AQH}_2) + \text{BH}(\text{B})$	То же	$\lambda_{\text{УФ}}$	24, 142-144
Метиленовый голубой	$\text{D} + \text{BH}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{DH}(\text{RH}_2) + \text{BH}(\text{B})$	»	$\lambda_{\text{видим}}$	24
Красители: розовый - бенгальский, зозин и др.	$\text{A} + \text{RH} \xrightarrow{h\nu} \text{AH} + \text{R}$	Фотополимеризационные материалы Фотовосстановление	$\lambda_{\text{видим}}$	76, 90, 145, 146
Перекиси + Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	Фотоокисление	$\lambda_{\text{УФ}}$	76
Красители: тиазиновые, оксазиновые	$\text{A} + \text{H}_2\text{B} \xrightarrow[\text{hv}_2]{\text{hv}_1} \text{AH}_2 + \text{B}$	Фотохромные материалы Фотовосстановление	$\lambda_1 = \lambda_{\text{видим}}$	2
Производные парафенилендиамина	$\text{R}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}(\text{R})_2 \xrightarrow[\text{hv}_2, \Delta T]{\text{hv}_1} \text{R}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}(\text{R})_2^+ + \text{e}^-$	Фотоокисление	$\lambda_1 = \lambda_{\text{УФ}}, \lambda_2 = \lambda_{\text{видим}}$	147
Лейкоформа красителей (трифенилметановые, цианиновые)	$\text{AH} + \text{CBr}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{AH}^+ + \text{CBr}_4^-$ 	Свободно-радикальные материалы Фотоокисление	300-500	56-63

* Здесь λ_1 - область спектральной чувствительности исходного вещества, λ_2 - область спектральной чувствительности обратной реакции.

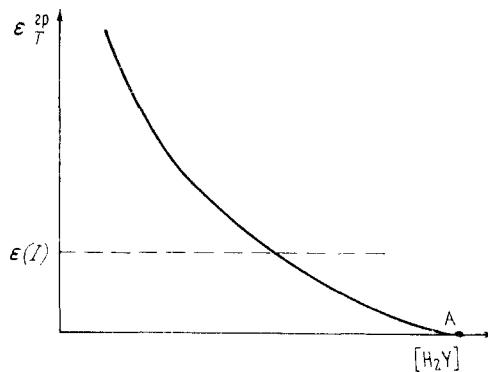


Рис. 3. Зависимость $\varepsilon_T^{\text{RP}}$ от концентрации донора электронов $[\text{H}_2\text{Y}]$. В точке A $\sim [\text{H}_2\text{Y}] = k_{nr}^T/9k_{\text{dif}}$

оценках использовать в качестве акцептора электронов (возбуждаемая молекула) класс сопряженных углеводородов, для которых $Q_A = 0 - 1,0 \text{ эв}$ ¹⁵¹.

Для донорно-акцепторной пары окись цинка ($I_{\text{ZnO}} = 6,6 \text{ эв}$ ¹⁵²) сопряженные углеводороды оценка минимального значения $\varepsilon(I)$ по формуле (10) для $W_e = 3 - 4 \text{ эв}$ дает значение $\varepsilon(I) = 1,6 \text{ эв}$ и соответственно $\lambda(I) = 770 \text{ нм}$.

4. Фотодиссоциация

В табл. 6 представлены материалы, в основе использования которых лежит реакция фотодиссоциации. Эта элементарная реакция объединяет самое большое число светочувствительных материалов. Установлено, что фотодиссоциация органических соединений может протекать по нескольким механизмам¹⁶².

Диссоциация в континуум. В этом случае возбуждение молекулы происходит непосредственно на отталкивательный терм. Молекула, возбужденная из основного состояния в несвязывающее, распадается за время колебания $\sim 10^{13} \text{ сек}$. Такой механизм распада характерен для несложных молекул (рис. 4a).

Термическая, или квазиравновесная диссоциация. Молекула возбуждается на связывающий терм, лежащий выше энергии разрыва связи

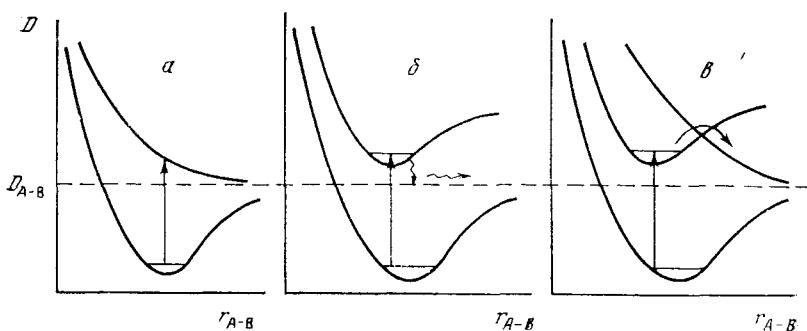
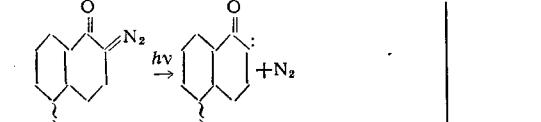
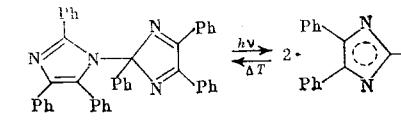
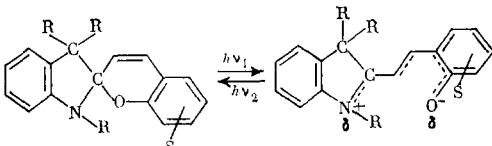


Рис. 4. Механизмы фотодиссоциации молекул
a) диссоциация в континуум; б) термическая или квазиравновесная диссоциация. Стрелками показаны две стадии процесса — переход электронной энергии в колебательную и разрыв связи; в) преддиссоциация

ТАБЛИЦА 6

Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda$, нм*	Ссылки
Соли диазония	Диазотипные материалы $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+Y^- \xrightarrow{h\nu} X-\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{N}_2 + Y^-$ Везикулярные материалы $X-\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{N}_2 + Y^-$	Гетеролитический распад Гомолитический распад	300—500	44—46, 153, 154
Соли диазония	То же	Гомолитический распад на молекулу и бирадикал	То же <500	81 44, 46, 49
Диазосоединения	$\text{RC}\equiv\text{N} \xrightarrow{h\nu} \text{R}\ddot{\text{C}} + \text{N}_2$			
Ароматические и гетероциклические азиды	$\text{R}-\text{N}=\text{N} \xrightarrow{h\nu} \text{R}-\ddot{\text{N}} + \text{N}_2$ Светочувствительные полимеры (негативные) $\text{N}-\text{R}-\text{N}_3 \xrightarrow{2h\nu} 2\text{N}_2 + \ddot{\text{N}}-\text{R}-\ddot{\text{N}}$	То же	250—400	155
Бисазиды	$\text{SO}_2\text{N}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{SO}_2\ddot{\text{N}} + \text{N}_2^{***}$	»	250—400	156—159
Арилсульфонилазидная группа		»	240—290	86
Азидные полимеры	$[-\text{CH}_2-\text{CH}-] \xrightarrow{h\nu} [-\text{CH}_2-\text{CH}-] + \text{N}_2$ Светочувствительные полимеры позитивные 	»	300**	160
Гифтохинондиазиды		»	420**	87—89
Азиды	$\text{R}-\text{N}=\text{N} \xrightarrow{h\nu} \text{R}-\ddot{\text{N}} + \text{N}_2$	»	250—400	161
Триазены	$\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{R}_1 + \text{N}_2 + \ddot{\text{N}}\text{H}-\text{R}_2$	»	285—400	97
Биимидазолилы		Гомолитический распад на радикал и радикал	$\lambda_1 = 365, \lambda_2 = 351, 574$	2, 4

β-Тетрахлоркетодигидрофталин



»

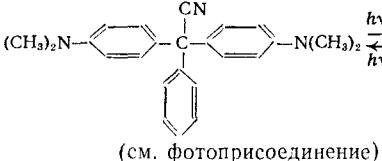
$\lambda_1 = \lambda_{y\Phi}$, $\lambda_2 = 550$

2

Спиропираны

Производные триарилметановых красителей

Фотодимеры: антрацена, акридициновых и бензакридициновых солей, 2-аминопиридиния, 1,3-диметилтиамина



Гетеролитический распад на ион и ион

$\lambda_1 = 400$, $\lambda_2 = \lambda_{y\Phi}$

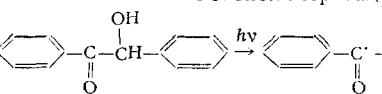
2,4

$\lambda_1 = 313$, $\lambda_2 = 430$ 625

2

Карбонилы

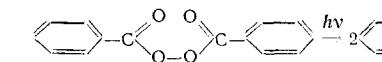
Фотополимеризационные материалы



Гомолитический распад на радикал и радикал

390**

73,76

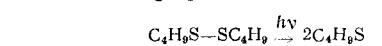


Гомолитический распад на радикал и радикал

<320

76

Органические соединения серы



Гомолитический распад на молекулу и радикал

340**

76

Полибутилметакрилат, сополимер БМА с метакриловой кислотой

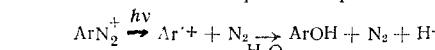
Предположительно фотодиссоциация фрагмента полимерной цепи

Гомолитический распад на радикал и радикал

100

Соли диазония

Фототермополимеризационные материалы

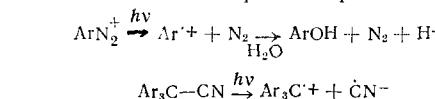


Гомолитический распад на радикал и радикал

380—420

29,52

Лейкоцианиды трифенилметановых красителей



Гомолитический распад на радикал и радикал

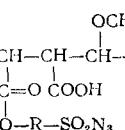
$\lambda_{y\Phi}$

24

* Здесь λ_1 — область спектральной чувствительности исходного вещества, λ_2 — область спектральной обратной реакции.

** Приводятся значения λ max.

*** Здесь SO_2N_3 — светочувствительная группа полимера — $[-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{COOH}-\text{O}-\text{R}-\text{SO}_2\text{N}_3-]$



(рис. 4б). После того, как электронная энергия переходит в колебательную энергию всей молекулы, эта колебательная энергия сосредоточивается на одной связи и разрывает ее. Как правило, это наиболее слабая связь.

Неадиабатическая диссоциация. В этом случае электронная энергия сосредоточивается на одном определенном колебании (или на нескольких). Как правило, это наиболее ангармоничное колебание. В молекулах углеводородов, например, наиболее ангармоничным является колебание С—Н-связи.

Преддиссоциация. Этот механизм диссоциации реализуется в сложных органических молекулах. Молекула возбуждается на более высокий связывающий терм, т. е. электронное возбуждение делокализуется по всей молекуле (рис. 4в). Этот высокий связывающий терм пересекается с отталкивательным термом какой-либо связи, и в результате взаимодействия термов происходит переход молекулы со связывающего на отталкивательный терм. Затем следует разрыв данной связи в результате сосредоточения на ней электронной энергии.

Диссоциация, включающая многостадийный внутримолекулярный процесс. В сложных молекулах, содержащих несколько хромофорных групп, процесс диссоциации может состоять из нескольких внутримолекулярных стадий. В первой стадии происходит внутримолекулярный перенос заряда, в результате чего ослабляется либо разрывается одна из связей. Следующий этап состоит в том, что образовавшаяся неустойчивая форма распадается на молекулярные осколки.

Для определения красной границы области спектральной чувствительности материалов, в основе использования которых лежит реакция фотодиссоциации, необходимо рассмотреть энергетические и кинетические ограничения этой реакции.

С энергетической точки зрения минимальное значение энергии поглощенного фотона, вызывающее фотохимическое действие, ограничено величиной энергии диссоциации самой слабой связи, и в случае термической диссоциации светочувствительных веществ непосредственно равно величине энергии самой слабой связи (рис. 4б) ¹⁶³: $h\nu^{\text{р}}(I) = D_{\text{A-B}} = 30 \text{ ккал/моль} = 1,3 \text{ эв}$, и, следовательно, $\lambda_{\text{р}}(I) = 1000 \text{ нм}$. Если же реализуется механизм преддиссоциации, то минимальная энергия фотона должна в $\sim 1,5$ раза превосходить величину энергии разрываемой связи (рис. 4в).

Однако, если $k_{\text{diss}} \ll k_{\text{nr}}$, то квантовый выход первичной фотореакции может быть близок к нулю даже при условии, что энергия фотона превышает величину энергии связи. В этом случае вступают в действие кинетические ограничения, и $\lambda_{\text{р}} < 1000 \text{ нм}$. Получить кинетическую оценку красной границы области спектральной чувствительности не представляется возможным из-за отсутствия достаточно разработанных моделей реакции фотодиссоциации сложных молекул. Если реакция фотодиссоциации протекает по механизму диссоциации в континуум, то выполняется условие $k_{\text{diss}} \gg k_{\text{nr}}$, и такие фотореакции будут иметь рассчитанную выше энергетическую красную границу.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре рассмотрены свойства несеребряных светочувствительных материалов, действие которых основано на фотохимических реакциях, проанализирована природа использованных первичных фотохимических реакций и приведена классификация материалов по первичным фотохимическим реакциям. Проведенная классификация показала,

что тип первичной фотохимической реакции определяет тип первичного фотопродукта, т. е. возможность последующего химического усиления, и тем самым энергетическую светочувствительность материала. Важность анализа возможности усиления первичного эффекта действия следует из того, что экспериментальные значения энергетической светочувствительности таких материалов обычно не превышают 10^{-1} дж/см^2 . Такое отличие от предельного расчетного значения светочувствительности связано, по-видимому, с тем, что квантовый выход фотопревращения использованных веществ $q < 1$ и коэффициент экстинкции фотопродукта $\varepsilon < 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$.

Таким образом, видна важность поиска возможности проведения процессов усиления. Проведение химических реакций усиления в принципе возможно лишь при условии, что исходное вещество и продукт отличаются по реакционной способности. Обсудим, какие фотопреакции допускают дальнейшее усиление.

Согласно табл. 3, в результате реакции фотоприсоединения образуются, как правило, стабильные продукты, причем, как исходное вещество, так и конечный продукт не обладают каталитической активностью и не могут инициировать окислительно-восстановительные или полимеризационные процессы. Следовательно, процесс химического усиления в этих материалах маловероятен.

При фотоперегруппировке, как правило, образуются стабильные продукты. Однако известны случаи образования и реакционноспособных продуктов. Например, авторы работ^{24, 29} нашли возможность усиления первичного действия света. Они использовали способность образующихся в результате *транс* — *цис*-изомеризации *цис*-бензодиазосульфидов и сульфонатов диспропорционировать ионы ртути с образованием металлических зародышей ртути — центров физического проявления. Это позволило для материалов с физическим проявлением на реакции *транс* — *цис*-изомеризации достичь светочувствительности $Q = 5 \cdot 10^{-4} \text{ дж/см}^2$.

В результате реакции фотопереноса электрона образуются продукты, сильно отличающиеся от исходных веществ по реакционной способности, которые способны инициировать окислительно-восстановительные реакции, полимеризацию и т. д. Вследствие этого материалы, в основе использования которых лежит реакция фотопереноса электрона, имеют самую высокую энергетическую светочувствительность — до 10^{-7} дж/см^2 .

При фотодиссоциации образуются радикалы, бирадикалы или ион-радикалы, которые способны инициировать процессы полимеризации, что и обеспечивает высокие значения коэффициента усиления первичного действия света.

Предложенный в данной работе подход, учитывающий как кинетические, так и энергетические ограничения первичной фотопреакции, с использованием некоторых конкретных моделей позволил оценить для первичных фотопреакций красную границу области спектральной чувствительности. Однако следует отметить, что полученные значения носят сугубо оценочный характер. Их можно скорее рассматривать как иллюстрацию того, что предлагаемый подход дает возможность провести количественный анализ свойств светочувствительных материалов на основании характеристик фотохимических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. Н. Герулайтис, I Всесоюзн. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972, секция 4, стр. 108.
2. В. А. Барачевский, ЖВХО им. Менделеева, 19, 423 (1974).

3. В. А. Барачевский, М. А. Гальберштам, Ю. Е. Герасименко, Ю. Н. Герулайтис, Там же, 19, 85 (1974).
4. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. Н. Герулайтис, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 161 (1974).
5. В. А. Барачевский. II Всесоюзн. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Кишинев, 1975, секция 3, стр. 85.
6. В. М. Козенков, В. А. Барачевский, Тр. Всес. научно-исследовательского кинофотоин-та, 1972, вып. 65, стр. 89.
7. В. А. Цехомский, Оптико-мех. пром-сть, 1967, № 7, 58.
8. М. В. Савостьянова, Там же, 1966, № 5, 31.
9. G. H. Brown, W. G. Shaw, Rev. Pure Appl. Chem., 11, 2 (1961).
10. S. D. Cohen, G. A. Newman, J. Photogr. Sci., 15, 290 (1967).
11. S. Dähne, Z. wiss. Photogr., 62, 183 (1968).
12. R. Dessauer, I. P. Paris, Adv. in Photochemistry, 1, 275 (1963).
13. G. H. Dorion, SPSE, II Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, 1967, p. 98.
14. G. H. Dorion, L. Weissbein, Discovery, 24, 32 (1963).
15. G. H. Dorion, A. F. Wiebe, Photochromism: Optical and Photographic Application, Focal Press, London, 1970.
16. R. Fexley, R. Grinter, Chem. Rev., 65, 247 (1965).
17. F. Fischer, Fortschr. chem. Forsch., 7, 605 (1967).
18. G. Jackson, Optica Acta, 16, 1 (1969).
19. Photochromism, ed. G. H. Brown, Wiley-Intersci., N. Y., 1971.
20. A. Bertrand, Revue Inst. Francais Petrole, Ann. Combust. Lig. 21, 1009 (1966).
21. В. А. Барачевский, Материалы VII Всесоюзн. школы по голограммии, Л., 1975, стр. 399.
22. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев. См. 1, секция 4, стр. 181.
23. 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, 1973, вып. 4, стр. 26.
24. H. Jonker, C. J. Dippel, H. J. Houtman, A. Molenaar, E. J. Janssen, L. H. van Beek, Photogr. Sci. Eng., 13, 1 (1969).
25. H. Jonker, C. J. Dippel, H. J. Houtman, A. Molenaar, E. J. Spiertz, Там же, 13, 33 (1969).
26. H. Jonker, A. Molenaar, C. J. Dippel, Там же, 13, 38 (1969).
27. H. Jonker, C. J. G. F. Janssen, C. J. Dippel, Th. P. G. W. Thijssens, L. Postma, Там же, 13, 45 (1969).
28. H. Jonker, L. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Kolsterman, E. J. Spiertz, J. Photogr. Sci., 19, 187 (1971).
29. H. Jonker, L. H. van Beek, H. J. Houtman, F. T. Kolsterman, E. J. Spiertz, Там же, 20, 53 (1972).
30. H. Jonker, L. H. van Beek, C. J. Dippel, C. J. G. F. Janssen, A. Molenaar, E. J. Spiertz, Там же, 19, 96 (1971).
31. К. С. Ляпиков, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 71 (1969).
32. Современное развитие фотографических процессов, сб. под ред. Н. И. Кириллова, «Искусство», М., 1960, стр. 302.
33. В. А. Янчевский, В. В. Магдинец, сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, Киев, 1974, вып. 5, стр. 54.
34. M. J. Michiels, X Photogr. Sci. Symp., Paris, 1965, 1967, p. 86.
35. В. И. Глембоцкий, О. И. Сонова, В. М. Гречут, сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, Киев, 1971, вып. 3, стр. 91.
36. Н. И. Кириллов, Проблемы фотографии, «Искусство», М., 1965, стр. 36—37.
37. Современное развитие фотографических процессов, сб. под ред. Н. И. Кириллова, «Искусство», М., 1960, стр. 300.
38. P. Walker, V. J. Webers, G. A. Thommes, J. Photogr. Sci., 18, 150 (1970).
39. G. Oster, N. L. Yang, Chem. Rev., 68, 125 (1968).
40. D. W. Woodward, V. C. Chambers, A. B. Cohen, Photogr. Sci. Eng., 7, 360 (1963).
41. A. B. Cohen, SPSE, II Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, 1967, p. 122.
42. G. Delzenne, Ind. Chim. Belge, 24, 739 (1959).
43. S. Levinos, SPSE, Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, 1964, p. 145.
44. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, «Химия», М.—Л., 1964.
45. М. М. Орешин, Т. А. Ткачева, Н. Ф. Меньшикова, Е. Н. Петрова, Тр. ГосНИИ-Химфотопроекта, 1972, вып. 9, стр. 14.
46. Н. Ф. Меньшикова, Е. Н. Петрова, В. С. Халютин, Л. П. Юнина, М. М. Орешин, Там же, 1972, вып. 9, стр. 54.
47. М. М. Орешин, В. И. Успенский, М. С. Бородкина, Там же, 1972, вып. 9, стр. 4.
48. А. А. Сергунин, сб. Репография, оперативная полиграфия, промышленная фотогра-

- фия, Матер. семинара, Моск. дом научно-техн. пропаганды им. Дзержинского, 1969, стр. 52.
49. D. P. Habib, SPSE, II Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, 1967, p. 4.
50. A. A. Слуцкин, В. И. Шеберстов, В. П. Тихонов, М. С. Бородкина, В. И. Успенский, см. ⁴⁸, стр. 71.
51. D. P. Habib, G. R. Hodging, SRSE Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, D. C. 1964, p. 113.
52. P. de Moria, J. Photogr. Sci., 22, 187 (1974).
53. И. И. Левков, В. Д. Майбороша, В. И. Нагорный, В. И. Успенский, В. И. Шеберстов, Успехи научной фотографии, 16, 18 (1972).
54. В. И. Нагорный, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 384 (1966).
55. V. L. Wagner, Image Technology, 15, № 5—6, 14 (1973).
56. Н. Н. Маштадир, В. А. Барачевский, В. М. Козенков, В. В. Белов, Е. А. Кузьмина, Ю. М. Удачин, Н. Н. Артамонова, П. П. Кисилица, Ю. В. Шулев, см. ⁵, секция 3, стр. 90.
57. R. A. Fotland, J. Photogr. Sci., 18, № 2, 33 (1970).
58. R. A. Fotland, E. B. Noffsinger, Laser Focus, 6, № 7, 38 (1970).
59. E. Wainer, SPSE, III Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, 1971, p. 39.
60. R. H. Sprague, H. L. Fichter, E. Wainer, Photogr. Sci., 5, 98 (1961).
61. R. H. Sprague, M. Roscow, Там же, 8, 91 (1964).
62. R. H. Sprague, H. L. Fichter, Там же, 8, 95 (1964).
63. R. H. Sprague, J. Urbancik, J. Stewart, Там же, 9, 133 (1965).
64. В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, Вестник АН СССР, 1975, № 1, 43.
65. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, сб. Регистрирующие среды для голограммии, «Наука», Л., 1975.
66. В. М. Шеберстов, А. А. Слуцкин, В. И. Успенский, И. А. Черный, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 452 (1971).
67. В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, М. С. Бородкина, Там же, 20, 3 (1975).
68. О. Я. Коршак, Л. М. Панасюк, Тр. по физике полупроводников, Кишинев, Изд-во КГУ, 1971, вып. 3, 165.
69. Т. А. Юрре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов, ЖВХО им. Менделеева, 19, 412 (1974).
70. В. Н. Синцов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 298 (1970).
71. В. Н. Синцов, Материалы III Всесоюзн. школы по голограммии, Л., 1972, стр. 386.
72. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Материалы VII Всесоюзн. школы по голограммии, Л., 1975, стр. 330.
73. А. А. Слуцкин, В. И. Шеберстов, Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии, «Книга», М., 1971.
74. J. Epperlein, B. Hofmann, J. Signalauflzeichnungsmaster, 1, 395 (1973).
75. J. Epperlein, B. Hofmann, Там же, 2, 5 (1974).
76. J. Kosar, Light-Sensitive Systems: Chemistry and Application of Non-Silver Halide Photographic Processes, N. Y., J. Wiley, 1965.
77. J. D. Margerum, SPSE, III Symp. Unconv. Photogr. Syst., Washington, p. 54.
78. M. R. Tibbs, Phys. Educ., 6, 227 (1971).
79. А. А. Слуцкин, См. ⁷³, стр. 25.
80. A. Alfaia, Photogr. Sci. Engng., 6, 259 (1962).
81. А. А. Слуцкин, В. В. Шеберстов, См. ⁷³, стр. 37.
82. P. W. Howerton, Proc. XI Annual Meet. and Convent. National Microfilm Assoc., Аппаролис, 1962, p. 21.
83. N. T. Notley, Photogr. Sci. Eng., 10, 3 (1966).
84. Ф. П. Пресс, Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов, «Энергия», М., 1968, стр. 35.
85. Ф. П. Пресс, Там же, стр. 33, 51, 35.
86. E. A. Stuber, H. Ulrich, D. V. Rao, A. A. R. Sayigh, Photogr. Sci. Eng., 17, 446 (1973).
87. Ф. П. Пресс, см. ⁸⁴, стр. 36.
88. Ф. П. Пресс, см. ⁸⁴, стр. 46.
89. К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, И. Т. Березкина, Л. М. Озерова, Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1970, вып. 16, стр. 47.
90. J. D. Margerum, L. J. Miller, J. B. Rust, Photogr. Sci. Eng., 12, 177 (1968).
91. D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. G. Brault, F. J. McClung Appl. Physics Letters, 14, № 5, 159 (1969).
92. В. В. Свиридов, Г. П. Шевченко, Г. И. Сердюк, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр., 21, 48 (1976).
93. А. А. Слуцкин, В. И. Шеберстов, см. ⁷³, стр. 37.
94. L. H. Lin, Appl. Optics, 8, 963 (1969).
95. R. G. Brandes, E. E. Francois, T. A. Shankof, Там же, 8, 2346 (1969).
96. T. P. Sosnowski, H. Kogelnic, Там же, 9, 2186 (1970).

97. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Находкин, В. Я. Починок, Л. И. Скрипник, Л. Н. Федорова, Л. Ф. Авраменко, сб. Международный конгресс по фотографической науке, 1970. Внешторгиздат, М., 1970, стр. 121.
98. Н. Г. Кувшинский, А. А. Костюк, Н. И. Соколов, И. М. Почекняев, сб. Проблемы голограммии, 1973, вып. 3, стр. 161.
99. Н. И. Соколов, Н. Г. Кувшинский, А. А. Костюк, Н. Г. Чуприн, И. М. Почекняев, см. ¹, стр. 236.
100. Н. Г. Находкин, Н. Г. Кувшинский, Ю. А. Шевляков, В. П. Немцев, М. С. Бородкина, С. А. Недужий, В. И. Шеберстов, В. М. Успенский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 359 (1968).
101. Suzuki Shin, Matsumoto Kazuo, Harada Kieko, Tsubura Eiko, Photogr. Sci. Engng., 12, 2 (1968).
102. И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, К. Мартинек, Докл. АН СССР, 193, 932 (1970).
103. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов, см. ⁷⁸, стр. 47.
104. М. В. Курик, Г. А. Сандул, см. ⁵, секция 3, стр. 104.
105. Г. А. Сандул, М. В. Курик, см. ⁹⁷, стр. 146.
106. П. А. Кондратенко, М. В. Курик, Г. А. Сандул, сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, Киев, 1974, вып. 5, стр. 81.
107. A. Zweig, SPSE, III Symp. Unconvent. Photogr. Syst., Washington, 1971, p. 79.
108. K. F. Freed, J. Jortner, J. Chem. Phys., 52, 6272 (1970).
109. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия тринплетного состояния, «Мир», М., 1972, стр. 26.
110. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», Л., 1967, стр. 237.
111. М. В. Алфимов, В. А. Смирнов, Н. В. Серегин, В. Я. Агроскин, Докл. АН СССР, 191, 103 (1970).
112. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, см. ¹⁰⁹, стр. 27.
113. Г. Л. Гаева, К. С. Ляликов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 282 (1971).
114. К. С. Ляликов, Г. Л. Гаева, Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 12, 147 (1967).
115. К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, Т. П. Казбан, Успехи научной фотографии, 16, 31 (1972).
116. J. Rennert, Photogr. Sci. Eng., 15, 60 (1971).
117. J. Rennert, Internat. Congr. Photogr. Sci., Tokyo, 1967, Sek. 5, S. 1.
118. W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, R. L. Fork, C. A. Pryde, A. Lamola, Appl. Optics, 11, 533 (1972).
119. А. Н. Теренин, см. ¹¹⁰, стр. 243.
120. А. С. Черкасов, сб. Молекулярная фотоника, «Наука» Л., 1970, стр. 244.
121. Н. Г. Находкин, Н. Г. Кувшинский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 41 (1969).
122. Н. Г. Кувшинский, Ю. А. Шевляков, Укр. физ. ж., 14, 696 (1969).
123. S. Hosaka, S. Wakamatsu, Tetrahedron Letters, 1968, 219.
124. J. Runge, R. Kache, Z. Chem., 8, 382 (1968).
125. Annual Survey of Photochemistry N. Y., Wiley Intersci., 1970, v. 2, part 1, ch. I, II.
126. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 13, 660 (1972).
127. А. А. Ястребов, В. А. Барачевский, В. В. Белов, и др. II Всесоюзн. конф. по голограммии, Киев, 1975, т. 1, стр. 51.
128. В. И. Белый, О. А. Гудаев, А. Н. Потапов, И. А. Фокина, Там же, т. 1, стр. 47.
129. В. М. Козенков, В. А. Барачевский, В. В. Белов, Т. М. Иванова, Е. Д. Квасников, П. П. Кислица, А. А. Ястребов, см. ¹²⁷, т. 1, стр. 48.
130. О. М. Андреев, В. А. Смирнов, В. А. Сажников, М. В. Алфимов, Химия высоких энергий, 9, 512 (1975).
131. K. A. Muszkat, D. Gideon, E. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 18, 4814 (1967).
132. D. V. Bent, D. Schulte-Frohlinde, J. Phys. Chem., 78, 446, 451 (1974).
133. J. Saltiel, J. T. D'Agostino, J. Am. Chem. Soc., 94, 6445 (1972).
134. J. Saltiel D. W. L. Change, E. D. Megarity, A. D. Rousseau, T. P. Shannon, B. Thomas, A. K. Uriarte, Pure Appl. Chem., 41, 559 (1975).
135. J. Saltiel E. D. Megarity, J. Am. Chem. Soc., 94, 2742 (1972).
136. D. L. Ross, J. Blanc, см. ¹⁹, p. 471.
137. P. Borrell, H. H. Greenwood, Proc. Roy. Soc. (L), A298, 453 (1967).
138. А. М. Вассерман, А. Л. Букаченко, А. А. Коварский, Высокомолек. соед., A10, 1930 (1968).
139. А. М. Виноградов, Автореферат канд. дис., МГУ, 1977.
140. В. В. Свиридов, Автореферат докт. дис., БГУ, Минск, 1973.
141. 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, 1973, вып. 4, стр. 26.
142. С. М. Баранов, Н. М. Бажин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 39 (1974).
143. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 385 (1972).
144. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин, См.¹, стр. 224.
145. J. B. Rust, Opt. Spectra, 2, 41 (1968).
146. J. A. Jenney, J. Opt. Soc. Amer., 60, 1155 (1970).
147. R. Dessauer, I. P. Paris, см.¹², стр. 296.
148. А. Н. Теренин, см.¹¹⁰, стр. 410.
149. W. L. M. Cubbin, Trans. Faraday Soc., 59, 769 (1963).
150. см.¹¹⁰, стр. 277.
151. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, справочник под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», М., 1974, стр. 296.
152. И. А. Акимов, Успехи научной фотографии, 17, 43 (1976).
153. W. E. Lee, J. G. Calvert, E. W. Malmberg, J. Am. Chem. Soc., 83, 1928 (1961).
154. M. F. Miziany, E. A. Fitzgerald, G. H. Kimber, Photogr. Sci. Eng., 15, 331 (1971).
155. В. Н. Скопенко, Л. Ф. Авраменко, В. Я. Почкинок, В. Ф. Приходько, Н. Е. Смойловская, см.¹, стр. 153.
156. А. Г. Вавилов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 421 (1970).
157. А. Г. Вавилов, там же, 13, 411 (1968).
158. А. В. Олейник, В. М. Треушников, Н. В. Фролова, Там же, 19, 139 (1974).
159. Т. А. Юрре, Л. С. Эфрос, сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, Киев, 1970, вып. 2, стр. 45.
160. R. Sano K. Nasegawa, Photogr. Sci. Engng, 15, 309 (1971).
161. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Находкин, В. Я. Почкинок и др. сб. Физические основы электрофотографии, Вильнюс, 1969, стр. 193.
162. В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, Успехи научной фотографии, 19 (1978).
163. см.¹⁵¹, стр. 95.

Отделение института химической физики
АН СССР, Черноголовка