

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. Дана 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: фотохромным<sup>1-21</sup>, с физическим проявлением<sup>22-30</sup>, светочувствительным полимерам<sup>31-34</sup>, фотополимеризационным<sup>34-43</sup>, диазотипным<sup>44-52</sup>, везикулярным<sup>53-55</sup>, свободно-радикальным<sup>56-63</sup>, и в обзорах общего характера<sup>64-78</sup>.

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

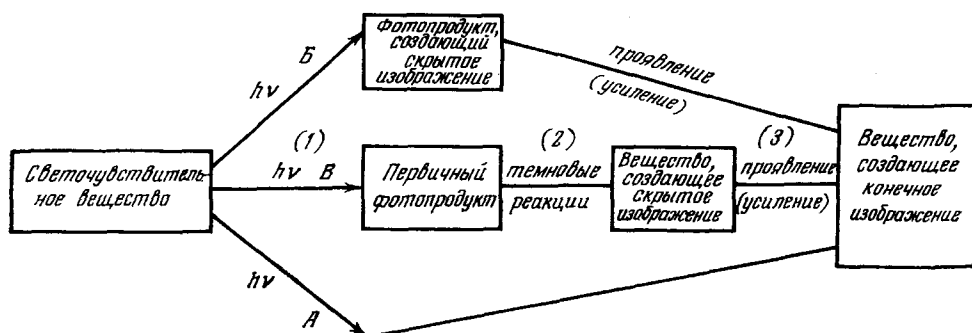


Рис. 1. Схема получения изображения при использовании химических несеребряных фотографических процессов

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 (А) первичный продукт представляет собой уже центр изображения. Как правило же (В), 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 сенсibilизации не рассматриваются.

Если процесс изображения имеет лишь одну стадию (путь А, 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)	$\Delta\lambda$ , нм	$Q$ , дж/см <sup>2</sup>	$R$ , мм <sup>-1</sup>	Число циклов перезаписи	Тип регистрации
1	Диазотипные <sup>46, 79, 80</sup>	Обработка в парах аммиака	300—500	$10^{-1}$ <sup>46</sup>	1500 <sup>80</sup>	1	Амплитудная
2	Везикулярные <sup>81—83</sup>	Тепловое	300—500	$10^{-2}$ * <sup>83</sup>	600 <sup>82</sup>	1	Фазовая
3	Светочувствительные полимеры (негативные) <sup>69, 84—86</sup>	Промывка в растворе	250—400	$5 \cdot 10^{-3}$ <sup>86</sup>	500 <sup>84</sup>	1	Рельефно-фазовая
4	Светочувствительные полимеры (позитивные) <sup>69, 87—89</sup>	То же	250—480	$3 \cdot 10^{-1}$ <sup>89</sup>	1400 <sup>88</sup>	1	Рельефно-фазовая
5	Фотохромные <sup>1—21</sup>	Отсутствует этап проявления	250—700	$10^{-2}$ <sup>4, 6</sup>	3500 <sup>6</sup>	$10^4$ раз <sup>4</sup>	Амплитудная, фазовая
6	Фотополимеризационные <sup>35—43, 90, 91</sup>	Промывка в растворе	280—700	$10^{-3}$ <sup>91</sup>	1000 <sup>90</sup>	1	Фазово-амплитудная Рельефно-фазовая
7	С физическим проявлением <sup>22—30, 92, 93</sup>	Физическое	300—700	$10^{-7}$ <sup>92</sup>	1200 <sup>93</sup>	1	Амплитудная
8	Свободно-радикальные <sup>56—63</sup>	Оптическое $\lambda > 500$	300—500	$4 \cdot 10^{-4}$ <sup>57</sup>	5000 <sup>56</sup>	1	То же
9	Хромированные коллоиды <sup>71, 94—96</sup>	Промывка в воде	250—580	$2 \cdot 10^{-3}$ <sup>71, 95</sup>	4000 <sup>96</sup>	1	Рельефно-фазовая
10	Фотодеформационные <sup>97—99</sup>	Тепловое	250—400	$10^{-4}$ <sup>97</sup>	1000 <sup>98, 99</sup>	1	То же
11	Фототермополимеризационные <sup>100</sup>	То же	230—260	$2$ <sup>100</sup>	500 <sup>100</sup>	1	»
12	Цианотипные <sup>75, 101, 103</sup>	Отсутствует этап проявления	280—400	—	—	1	Амплитудная
13	Люминесцентные <sup>104—107</sup>	Оптическое	150—380	$10^{-4}$ <sup>107</sup>	400 <sup>106</sup>	Несколько раз	То же
14	Фотоэнзеографические <sup>102</sup>	—	—	—	—	—	—

\* Расчет из рис. 2 <sup>88</sup> 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 фотоэнзографических; 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), тепловое, оптическое. Диапазон спектральной чувствительности ( $\Delta\lambda$ ) материалов: 200—700 нм.

Энергетическая светочувствительность фотографического материала  $Q$  определяется как минимальное количество энергии (в  $\text{дж/см}^2$ ), вызывающее определенный фотографический эффект, т. е. изменение оптической плотности изображения  $\Delta D$  (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  $10^{-1}$ — $10^{-7}$   $\text{дж/см}^2$ . Разрешающая способность  $R=400$ — $5000 \text{ мм}^{-1}$  более чем достаточна для большинства технических применений данных материалов. Число циклов перезаписи равно 1— $10^4$ ; материалы допускают амплитудную, фазовую и фазово-амплитудную регистрацию.

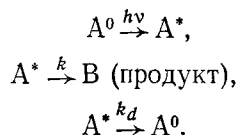
Вопросы применения материалов в данной работе не рассматриваются, с ними можно ознакомиться в обзорах и монографиях<sup>3, 4, 15, 32, 36, 73</sup>. Следует отметить, что лишь разрешающая способность этих материалов удовлетворяет всем требованиям практики. По таким важным характеристикам, как область 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  $\lambda_{гр}$ . Проанализировав далее зависимость квантового выхода фотореакции от свойств исходной светочувствительной системы, мы можем связать  $Q$  и  $\lambda_{гр}$  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



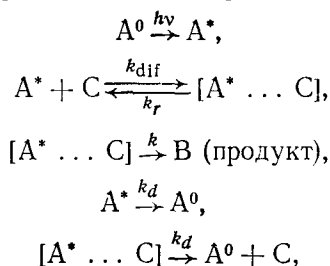
где  $A^0$  — исходное вещество в основном электронном состоянии, а  $A^*$  — в возбужденном.

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, контролируруемыми 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

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

где  $\theta_1$  — 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  $\epsilon_{S(r)}$  электронного состояния, распределения электронной плотности в возбужденном состоянии, а также свойств среды, в которой протекает реакция, вязкости, температуры и т. д. Для каждой конкрет-

ной 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. Теория<sup>108</sup> и эксперимент<sup>109</sup> показывают, что для сопряженных органических молекул с  $\epsilon_{S(T)} < 20\,000\text{ см}^{-1}$  (при оценке красной границы области спектральной чувствительности представляет 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  $\epsilon_{S(T)}$ , и зависимость ее значений от  $\epsilon_{S(T)}$  имеет экспоненциальный характер. Эмпирическая зависимость константы скорости  $k_{nr}^T$  от энергии триплетного состояния  $\epsilon_T$  для ароматических соединений описывается формулой

$$k_{nr}^T = {}^0k_{nr}^T \exp(-\epsilon_T/\epsilon_0), \quad (3)$$

где  ${}^0k_{nr}^T$  и  $\epsilon_0$  являются постоянными внутри одного класса соединений и их численные значения  ${}^0k_{nr}^T = 10^{7.5}\text{ сек}^{-1}$ ,  $\epsilon_0 = 1000\text{ см}^{-1}$  рассчитаны в работе<sup>109</sup>. Согласно теоретическому рассмотрению, приведенная закономерность нарушается при  $\epsilon_T \leq \epsilon_{vib}$ .

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 фотореакции участвует колебательное не возбужденное синглетное (или триплетное) состояние, спектральная чувствительность совпадает со спектром поглощения светочувствительного вещества<sup>110</sup>; в ряде случаев эти спектральные кривые могут несовпадать<sup>111</sup>. Для определения красной границы области спектральной чувствительности материалов необходимо оценить минимальную энергию фотонов  $\epsilon^{TP}$ , при возбуждении которыми фотореакция протекает с достаточным квантовым выходом, например  $q = 10^{-1}$ . Этот выбор произволен, однако при  $q < 10^{-1}$  общая светочувствительность материал становится низкой (при незначительном или равном нулю коэффициенте усиления), и области возможного использования материала ограничены.

Минимальную энергию фотонов, необходимую для протекания мономолекулярной фотохимической реакции,  $\epsilon^{TP}$ , можно получить из формулы (1), подставив в нее  $k$  и  $k_{nr}$  как функции энергии реакционноспособного состояния  $\epsilon_T$  (в данном случае триплетного) и решив уравнение относительно  $\epsilon_T$  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  $\epsilon_T$  меньших, чем энергетические затраты первичной фотореакции  $\epsilon(I)$  (т. е.  $k=0$  при  $\epsilon_T < \epsilon(I)$ ), а при  $\epsilon_T > \epsilon(I)$  значение  $k$  увеличивается с ростом  $\epsilon_T$  (т. е.  $k=f(\epsilon_T)$  при  $\epsilon_T > \epsilon(I)$ ). К сожалению, закономерности зависимости  $k$  от  $\epsilon_T$ , как правило, неизвестны. При этом, если зависимость константы скорости безызлучательного перехода  $k_{nr}$  от энергии возбужденного состояния  $\epsilon_T$  дается выражением (3), то из формулы (1), с учетом сказанного выше, для минимальной энергии триплетного реакционного состояния имеем

$$\epsilon_T^{\text{TP}} = \epsilon_0 \ln(^0k_{nr}^T/9k). \quad (4)$$

Для того, чтобы приведенное выражение имело физический смысл, должно соблюдаться граничное условие — энергия поглощенного фотона должна быть больше или равна энергии  $\epsilon(I)$ , необходимой для протекания первичной фотореакции  $\epsilon_T^{\text{TP}} \geq \epsilon(I)$ . 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  $k_a$  и  $\theta_1$  как функции энергии реакционноспособного состояния  $\epsilon_T$ .

В случае протекания реакции через синглетное состояние молекулы подход к получению предельных характеристик остается тем же, с той лишь разницей, что вместо  $^0k_{nr}^T$  в уравнение (4) войдет константа скорости  $^0k_{nr}^S$ , численное значение которой определяется соотношением  $^0k_{nr}^S/^0k_{nr}^T \approx 10^{6-112}$ .

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 работе<sup>18</sup>.

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

где  $\epsilon$  — молярный коэффициент экстинкции вещества (л/моль·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.

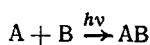
Если допустить, что квантовый выход всех первичных реакций равен единице, конечный продукт имеет коэффициент экстинкции  $\epsilon = 10^5$  л/моль·см (это практически предельное значение для молекулярных систем), а этап усиления первичного изображения отсутствует, то предельное значение энергетической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

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

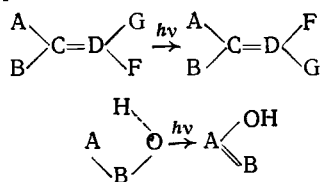
Проведем классификацию материалов и сопоставим характеристики материалов внутри каждой группы \*. С этой целью для перечисленных в табл. 1 светочувствительных материалов были проанализированы первичные фотореакции. Оказалось, что для материалов этой группы характерны четыре первичные фотохимические реакции.

##### I. Фотоприсоединение:



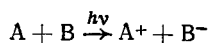
Здесь и далее А, В — радикалы, ионы, молекулы. К данной группе относятся: светочувствительные полимеры (негативные), фотохромные, фотодеформационные и люминесцентные материалы.

##### II. Фотоперегруппировка:



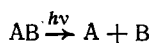
Фотохромные материалы и материалы с физическим проявлением относятся к этой группе.

##### 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: diaзотипные, везикулярные материалы, светочувствительные полимеры (негативные и позитивные), фотодеформационные, фотохромные, фотополимеризационные и фототермополимеризационные материалы и материалы с физическим проявлением.

Все четыре возможные элементарные фотореакции при образовании изображения используют только фотохромные материалы. 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, фотодиссоциация. Действие фотополимеризационных материалов основано на двух элементарных фото процессах: переносе электрона и диссоциации. На реакциях фотоприсое-

\* Классификация неорганических светочувствительных материалов по первичным фотопроцессам без анализа предельных характеристик проведена в работах <sup>74, 75</sup>.



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	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$
$Q, \text{дж/см}^2$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-1}-5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-7}$	$10^{-1}-10^{-4}$

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 фотореакций. 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 фотореакции, протекающие при записи изображения на светочувствительных материалах.

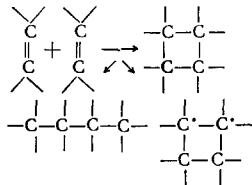
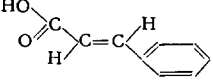
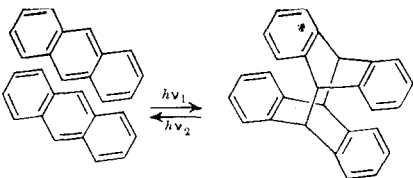
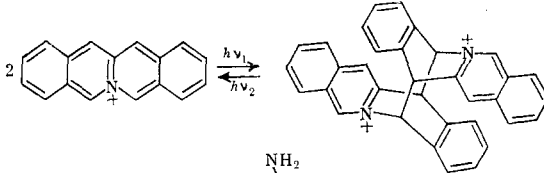
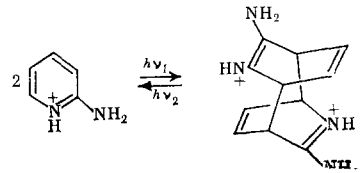
#### 1. Фотоприсоединение

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

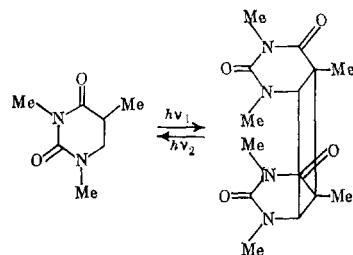
Димеризация по двойной этиленовой связи представляет собой бимолекулярную реакцию присоединения возбужденной молекулы к невозбужденной с образованием циклобутанового кольца. Экспериментами по сенсбилизации этой реакции триплет-триплетным переносом энергии показано, что она может протекать через триплетное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

Фотоприсоединение

ТАБЛИЦА 3

Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda$ , нм*	Ссылки
<p>Производные циннамовой кислоты</p> $R_1-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$ <p><math>R_1</math> — полимерная цепь; = 1, 2 ...</p>	<p>Светочувствительные полимеры (негативные)</p> 	<p>Фотодимеризация по двойной олефиновой связи</p>	<p>275**</p>	<p>31, 33, 69, 85, 113—115</p>
<p>транс-Циннамовая кислота</p>  <p>Антрацен</p>	<p>То же</p> <p>Фотохромные материалы</p> 	<p>То же</p> <p>Фотодимеризация ароматических углеводородов</p>	<p><math>\lambda &lt; 300</math>, <math>\lambda &gt; 300</math></p> <p><math>\lambda_1 = 380</math>, <math>\lambda_2 = 280</math></p>	<p>116—117</p> <p>118—120</p>
<p>Акридизиневые и бензакридизиневые соли</p>		<p>Фотодимеризация ароматических гетероциклов</p>	<p><math>\lambda_1 = 500</math>, <math>\lambda_2 = 360</math></p>	<p>118</p>
<p>2-Аминопиридин</p>				

1,3-Диметилтимин



То же

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

118

»

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

118

#### Фотодеформационные материалы

Канифоль

Замена двух двойных сопряженных связей  
одинарными

Абиетиновая кислота

Фотосенсибилизированный перенос кислорода

$\lambda_{y\Phi}$

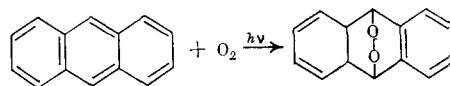
118, 119

$\lambda_{y\Phi}$

98, 99

#### Люминесцентные материалы

Антрацен



Фотоприсоединение кислорода

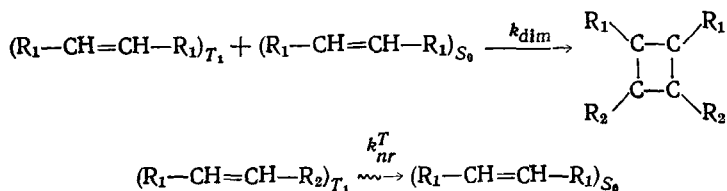
$\lambda_{y\Phi}$

104—107

\* Здесь  $\lambda_1$  — область спектральной чувствительности исходного вещества,  $\lambda_2$  — область спектральной чувствительности обратной реакции.

\*\* Приводятся значения  $\lambda_{\max}$ .

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:

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

где  $k_{\text{ст}}$  — константа скорости процесса столкновения в клетке, а  $\theta_2$  — 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  $k_{\text{dim}} = k_{\text{ст}}$ . Значение  $k_{\text{ст}}$  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

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

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

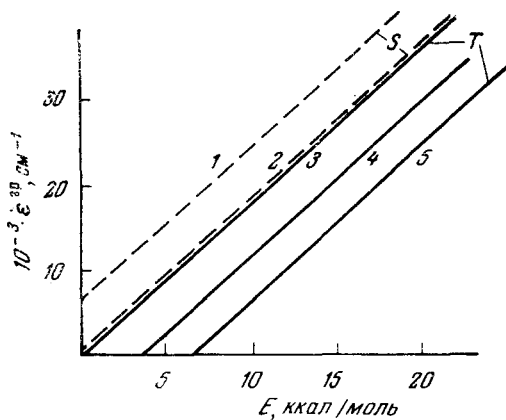
Для численных оценок значения  $\epsilon_T^{\text{sp}}$  нужно знать конкретные значения констант скоростей и энергии активации  $E$ . Моделью реакции присоединения молекул в клетке является рекомбинация в радикальной паре, внедренной в матрицу. Сам процесс рекомбинации, как и реакция присоединения, протекает без энергии активации, а наблюдаемая энергия активации  $E$  обусловлена кинетическими причинами — энергией активации сближения молекул. Для реакции рекомбинации радикалов

вида  $\cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$  найдена константа скорости рекомбинации  $k_{\text{rec}}^{126}$  ( $k_{\text{rec}}^0 = 10^{8.5} \text{ сек}^{-1}$ ,  $E = 7000 \text{ кал/моль}$ ).

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  $k_{\text{dim}}$  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  $\epsilon_T^{\text{rp}} = 6000 \text{ см}^{-1}$ .

При фотовозбуждении системы триплетное состояние образуется из

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

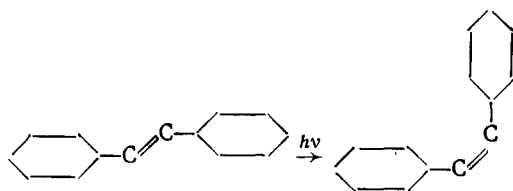


синглетного в результате  $S \rightarrow T$ -конверсии. Поскольку для молекул с низколежащими триплетными состояниями  $\epsilon_{S-T} = 2000\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ , то красная граница фотореакции с участием триплетного состояния определяется следующим образом:  $\nu^{\text{rp}} = \epsilon_T^{\text{rp}}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

Зависимости величины граничной энергии триплетного и синглетного состояний  $\epsilon_T$  и  $\epsilon_S$  от энергии активации  $E$  для различных значений констант  $k_{\text{ст}}^0$ ,  ${}^0k_{\text{nr}}^T$  и  ${}^0k_{\text{nr}}^S$  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 <sup>131, 132</sup>, так и через синглетное <sup>133–135</sup> возбужденные состояния. Общую схему процесса можно представить следующим образом:

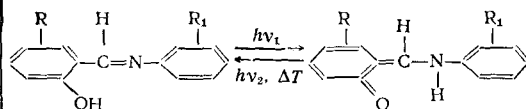


Фотоперегруппировка

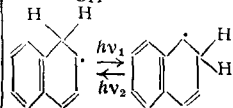
ТАБЛИЦА 4

Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda$ , 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	$\lambda_1=\lambda_{YФ}, \lambda_2=600$	2, 14

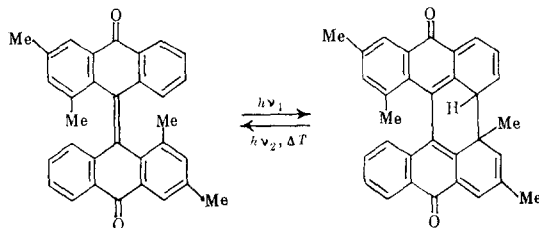
Анилы



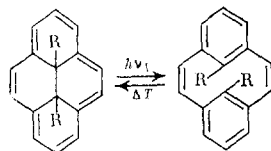
Радикалы прилипания водорода к ароматическим углеводородам



2,4,2',4' - Тетраметилбиантрон



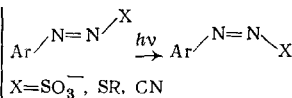
Производные *транс*-15,16-диалкилдигидропирена



Ароматические углеводороды



Бензодиазосульфиды  
Бензодиазосульфиды  
Бензодиазоцианиды



» »

$$\lambda_1=\lambda_{\text{УФ}}, \lambda_2=500$$

2, 4, 9, 16

» »

$$\lambda_1=335, \lambda_2=385^*$$

130

Валентная таутомеризация

$$\lambda_1=\lambda_{\text{УФ}}, \lambda_2=650$$

2, 11, 16

То же

$$\lambda_1=600$$

2

T—T-поглощение

$$\lambda_1=\lambda_{\text{УФ}}, \lambda_2=\lambda_{\text{видим}}$$

2

#### Материалы с физическим проявлением

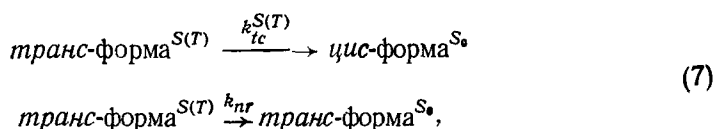
*транс* — *цис*-Изомеризация

$$<450$$

24, 29

\*  $\lambda_1$  — здесь область спектральной чувствительности исходного вещества,  $\lambda_2$  — область спектральной чувствительности обратной реакции.

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



где  $k_{ic}$  — 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)<sup>136, 137</sup> 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. запишется в форме:

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

где  $E_{\text{rot}}$  — 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  $k = k_{ic}^{S(T)}$  от энергии возбужденного состояния  $\epsilon_{S(T)}$ , 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  $k_{ic}^0 = 4 \cdot 10^{18}$  сек<sup>-1</sup><sup>138</sup>), из формулы (4) для  $k_{ic}$ , вычисленной по формуле (8), можно оценить значение  $\epsilon_T^{\text{rp}} = 3000$  см<sup>-1</sup> при 300 К. Полученное значение  $\epsilon_T^{\text{rp}} = 3000$  см<sup>-1</sup> соизмеримо с  $\epsilon_{\text{vib}}$ .

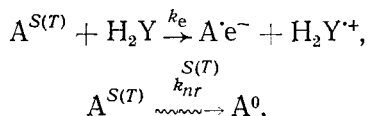
Красная граница фотореакции с участием триплетного состояния при прямом возбуждении молекулы в синглетное состояние и последующей *S* — *T*-конверсии в триплетное состояние определяется следующим образом:  $\nu^{\text{rp}} = \epsilon_T^{\text{rp}} + \epsilon_{ST} = 5000$  см<sup>-1</sup>,  $\lambda_{\text{rp}} = 2000$  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<sup>139</sup>. 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 схемой<sup>148</sup>:



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  $k_e = 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ <sup>149</sup>), 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:  $\epsilon_{T^{rp}}^S = \epsilon(I)$ .

2. Реакция контролируется диффузией, и квантовый выход реакции определяется вероятностью встреч. Этот случай соответствует малым концентрациям акцептора или малой константе скорости диффузии  $k_{diff}$  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

$$\epsilon_T^{rp} = \epsilon_0 \ln(k_{nr}^T/9k_{diff}[H_2Y]) \quad (9)$$

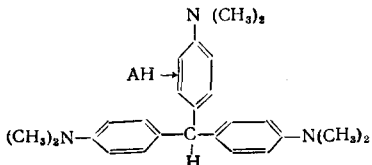
На рис. 3 представлена зависимость  $\epsilon_T^{rp}$  от  $[H_2Y]$ , построенная по формуле (9). Следует отметить, что эта зависимость имеет физический смысл только для  $\epsilon_T^{rp} > \epsilon(I)$ . Необходимое энергетическое ограничение реакции фотопереноса электрона  $\epsilon(I)$  определяется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

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

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

Поскольку в данной работе использованы экспериментальные зависимости  $k_{nr}^T$  от  $\epsilon_T$  для сопряженных углеводов, целесообразно при

ТАБЛИЦА 5

Фотоперенос электрона				
Светочувствительное вещество	Первичная фотохимическая реакция	Тип реакции	Область спектральной чувствительности $\Delta\lambda$ , нм*	Ссылки
Цианотипные материалы				
Оксалат железа	$2\text{Fe}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_2$	Фотовосстановление	$\lambda_{\text{УФ}}$	75, 101, 103
Хромированные коллоиды				
Хромированная желатина	$\text{Cr}^{6+} + \text{коллоид} \xrightarrow{h\nu} \text{Cr}^{3+} + \text{коллоид окисленный сшитый}$	Окислительно - восстановительная реакция	$< 580$	71, 94—96
Материалы с физическим проявлением				
Соли $\text{Fe}^{3+}$ орган. кислот + соли Pd, Pt, Rh, Ag, Au, Hg, Cu	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) + 2\text{CO}_2$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Pd}^0$	Фотовосстановление	$< 400$	24, 140, 141
2,7-Антрахиондисульфонат	$\text{AQ} + \text{BH}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{AQH}(\text{AQH}_2) + \text{BH}(\text{B})$	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
Фотополимеризационные материалы				
Красители: розовый бенгальский, эозин и др.	$\text{A} + \text{RH} \xrightarrow{h\nu} \text{AH} + \text{R}$	Фотовосстановление	$\lambda_{\text{видим}}$	76, 90, 145, 146
Перекиси + $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO} \cdot + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	Фотоокисление	$\lambda_{\text{УФ}}$	76
Фотохромные материалы				
Красители: тиазиновые, оксазиновые	$\text{A} + \text{H}_2\text{B} \xrightleftharpoons[h\nu_2]{h\nu_1} \text{AH}_2 + \text{B}$	Фотовосстановление	$\lambda_1 = \lambda_{\text{видим}}$	2
Производные парафенилендиамина	$\text{R} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{R} \xrightleftharpoons[h\nu_2, \Delta T]{h\nu_1} \left[ \text{R} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{R} \right]^+ + e^-$	Фотоокисление	$\lambda_1 = \lambda_{\text{УФ}},$ $\lambda_2 = \lambda_{\text{видим}}$	147
Свободно-радикальные материалы				
Лейкоформа красителей (трифенил-метановые, цианиновые)	$\text{AH} + \text{CBr}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{AH} \cdot + \cdot \text{CBr}_4^-$ 	Фотоокисление	300—500	56—63

\* Здесь  $\lambda_1$  — область спектральной чувствительности исходного вещества,  $\lambda_2$  — область спектральной чувствительности обратной реакции.

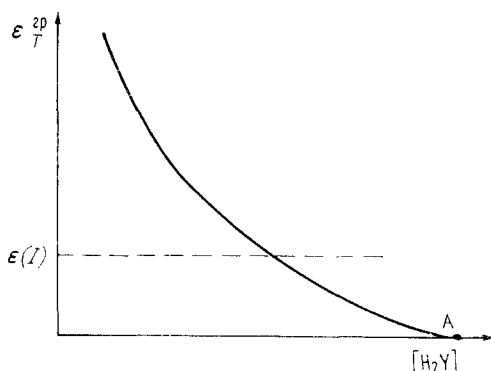


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon_T^{rp}$  от концентрации донора электронов  $[H_2Y]$ . В точке  $A \sim [H_2Y] = k_{nr}^T/9k_{dif}$

оценках использовать в качестве акцептора электронов (возбуждаемая молекула) класс сопряженных углеводородов, для которых  $Q_A = 0 - -1,0$  эв<sup>151</sup>.

Для донорно-акцепторной пары окись цинка ( $I_{ZnO} = 6,6$  эв<sup>152</sup>) сопряженные углеводороды оценка минимального значения  $\epsilon(I)$  по формуле (10) для  $W_e = 3-4$  эв дает значение  $\epsilon(I) = 1,6$  эв и соответственно  $\lambda(I) = 770$  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 механизмам<sup>162</sup>.

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

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

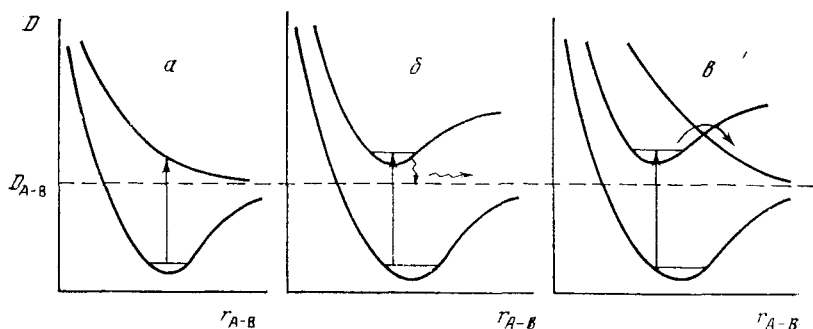
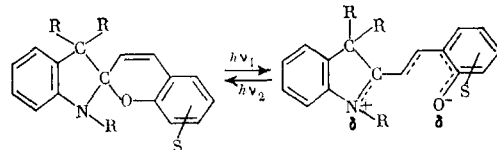


Рис. 4. Механизмы фотодиссоциации молекул  
а) диссоциация в континуум; б) термическая или квазиравновесная диссоциация. Стрелками показаны две стадии процесса — переход электронной энергии в колебательную и разрыв связи; в) преддиссоциация

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

β-Тетрахлоркетодигидронафталин



»

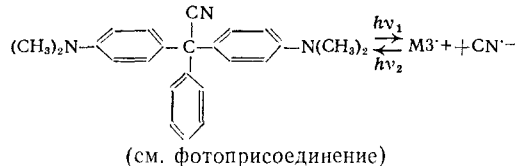
$$\lambda_1 = \lambda_{y\Phi}, \lambda_2 = 550$$

2

Спиропираны

Производные триарилметановых красителей

Фотодимеры: антрацена, акридиневых и бензакридиневых солей, 2-аминопиридина, 1,3-диметилтимина



Гетеролитический распад на ион и ион

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

2,4

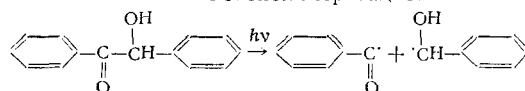
$$\lambda_1 = 313, \lambda_2 = 430 \text{ 625}$$

2

»

Фотополимеризационные материалы

Карбонилы

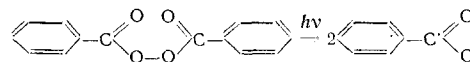


Гомолитический распад на радикал и радикал

$$390^{**}$$

73,76

Перекиси

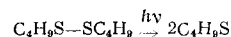


Гомолитический распад на радикал и радикал

$$< 320$$

76

Органические соединения серы



Гомолитический распад на молекулу и радикал

$$340^{**}$$

76

Фототермополимеризационные материалы

Полибутилметакрилат, сополимер БМА с метакриловой кислотой

Предположительно фотодиссоциация фрагмента полимерной цепи

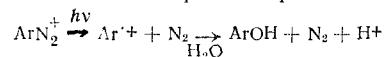
Гомолитический распад на радикал и радикал

$$—$$

100

Материалы с физическим проявлением

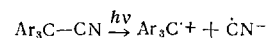
Соли диазония



$$380-420$$

29,52

Лейкоцианиды трифенилметановых красителей



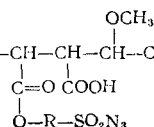
$$\lambda_{y\Phi}$$

24

\* Здесь  $\lambda_1$  — область спектральной чувствительности исходного вещества,  $\lambda_2$  — область спектральной обратной реакции.

\*\* Приводятся значения  $\lambda_{max}$ .

\*\*\* Здесь  $SO_2N_3$  — светочувствительная группа полимера  $—[CH-CH-CH-CH_2-]—$



(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 C — H-связи.

**Предиссоциация.** 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)<sup>163</sup>:  $h\nu^{rp}(I) = D_{A-B} = 30 \text{ ккал/моль} = 1,3 \text{ эв}$ , и, следовательно,  $\lambda_{rp}(I) = 1000 \text{ нм}$ . Если же реализуется механизм предиссоциации, то минимальная энергия фотона должна в  $\sim 1,5$  раза превосходить величину энергии разрываемой связи (рис. 4в).

Однако, если  $k_{diss} \ll k_{nr}$ , 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  $\lambda_{rp} < 1000 \text{ нм}$ . 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  $k_{diss} \gg k_{nr}$ , 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  $10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>. Такое отличие от предельного расчетного значения светочувствительности связано, по-видимому, с тем, что квантовый выход фотопревращения использованных веществ  $q < 1$  и коэффициент экстинкции фотопродукта  $\epsilon < 10^5$  л/моль·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 фотореакции 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<sup>24, 29</sup> 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  $Q = 5 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>.

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<sup>2</sup>.

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 фотореакции, с использованием некоторых конкретных моделей позволил оценить для первичных фотореакций 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 Всесоюз. конф. по бесребриным 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. Fxelby, 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 голографии, Л., 1975, стр. 399.
22. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев. См. <sup>1</sup>, 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. Klosterman, 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. Ляников, 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. Гремут, 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. Levins, 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. Репрография, 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. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов, В. П. Тихонов, М. С. Бородкина, В. И. Успенский, см.<sup>48</sup>, 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. Левкоев, В. Д. Майборода, 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. Машталир, В. А. Барачевский, В. М. Козенков, В. В. Белов, Е. А. Кузьмина, Ю. М. Удачин, Н. Н. Артамонова, П. П. Кислица, Ю. В. Шулев, см.<sup>5</sup>, 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. P. 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 голографии, «Наука», Л., 1975.
66. В. М. Шеберстов, А. А. Слуцкий, 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 голографии, Л., 1972, стр. 386.
72. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Материалы VII Всесоюзн. школы по голографии, Л., 1975, стр. 330.
73. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов, Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии, «Книга», М., 1971.
74. J. Epperlein, B. Hofmann, J. Signalaufzeichnungsmaster, 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. Tubbs, Phys. Educ., 6, 227 (1971).
79. А. А. Слуцкий, см.<sup>73</sup>, стр. 25.
80. A. Alfaua, Photogr. Sci. Engng., 6, 259 (1962).
81. А. А. Слуцкий, В. В. Шеберстов, см.<sup>73</sup>, стр. 37.
82. P. W. Howerton, Proc. XI Annual Meet. and Convent. National Microfilm Assoc., Annapolis, 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.<sup>84</sup>, стр. 36.
88. Ф. П. Пресс, см.<sup>84</sup>, 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. фотогр. и кинематогр., 21, 48 (1976).
93. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов, см.<sup>73</sup>, 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. Почерняев, сб. Проблемы голографии, 1973, вып. 3, стр. 161.
99. Н. И. Соколов, Н. Г. Кувшинский, А. А. Костюк, Н. Г. Чуприн, И. М. Почерняев, см.<sup>1</sup>, стр. 236.
100. Н. Г. Находкин, Н. Г. Кувшинский, Ю. А. Шевляков, В. П. Немцев, М. С. Бородинкина, 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.<sup>78</sup>, стр. 47.
104. М. В. Курик, Г. А. Сандул, см.<sup>5</sup>, секция 3, стр. 104.
105. Г. А. Сандул, М. В. Курик, см.<sup>97</sup>, стр. 146.
106. П. А. Кондратенко, М. В. Курик, Г. А. Сандул, сб. Способы записи информации на бессерьбряных 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 триплетного 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.<sup>109</sup>, 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.<sup>110</sup>, 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 Всесоюз. конф. по голографии, 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.<sup>127</sup>, 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.<sup>19</sup>, p. 471.
137. P. Borrell, H. H. Greenwood, Proc. Roy. Soc., (L), A298, 453 (1967).
138. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, 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. Бодырев, 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. <sup>1</sup>, 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. <sup>12</sup>, стр. 296.
148. А. Н. Теренин, см. <sup>110</sup>, стр. 410.
149. W. L. M. Sibbin, Trans. Faraday Soc., 59, 769 (1963).
150. см. <sup>110</sup>, стр. 277.
151. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство 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. Mizianty, E. A. Fitzgerald, G. H. Kimber, Photogr. Sci. Eng., 15, 331 (1971).
155. В. Н. Скопенко, Л. Ф. Авраменко, В. Я. Починок, В. Ф. Приходько, Н. Е. Смойловская, см. <sup>1</sup>, 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. Hasegawa, Photogr. Sci. Engng, 15, 309 (1971).
161. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Находкин, В. Я. Починок и др. сб. Физические основы электрофотографии, Вильнюс, 1969, стр. 193.
162. В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, Успехи научной фотографии, 19 (1978).
163. см. <sup>151</sup>, стр. 95.

Отделение института химической физики  
АН СССР, Черногловка