

8. *The Chemistry of the Azide Group*/Ed. S. Patai.— L.: Interscience, 1971.
9. Шеберстов В. И., Слущкин А. А. Фотографические процессы на бессеребряных светочувствительных материалах // Современные системы записи и воспроизведения изображения.— М., 1972.
10. А. с. 951223 (СССР). Способ получения изображений/Т. А. Андреева, В. И. Ерошкин, В. П. Кривопапов и др.— Оpubл. в Б. И., 1982, № 30.
11. Заявка на пат. 4118138/23—04. Светочувствительная композиция для люминесцентного фотоматериала/С. В. Коротаев, В. И. Ерошкин, Н. В. Павлова.— Полное описание пат. 30.07.87

УДК 77.021 : 473.11

В. И. ЕРОШКИН, Н. В. ПАВЛОВА

(Новосибирск)

ПОЗИТИВНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Одна из основных задач бессеребряной фотографии, интенсивно развивающейся в последнее время,— повышение светочувствительности фотоматериалов (ФМ). Эта задача может быть решена не только использованием новых ФМ, но и введением нетрадиционных способов считывания изображения.

В используемых в настоящее время ФМ считывание изображения происходит в основном за счет поглощения или рассеяния света проявленными центрами изображения. Такой способ визуализации позволяет получить значительную чувствительность ФМ только при наличии стадии усиления, заключающейся в увеличении размеров (концентрации) центров скрытого изображения, что приводит к уменьшению разрешающей способности.

Возможным направлением повышения светочувствительности является создание ФМ с люминесцентным способом считывания — позитивных люминесцентных ФМ (ПЛФМ). Визуализация изображения в этом случае производится по люминесценции фотопродукта, возбужденной считывающим светом.

В работе [1] дан анализ особенностей ПЛФМ по сравнению с другими бессеребряными ФМ. При люминесцентном способе считывания нет необходимости применять традиционное усиление, так как контрастность можно повысить за счет фильтрации света. ФМ с усилением подчиняются условию $RS = \text{const}$, где R — разрешающая способность, S — светочувствительность, т. е. чем выше разрешающая способность, тем ниже светочувствительность. Исключение стадии усиления позволяет разорвать эту связь. На основе теоретического расчета установлено, что ПЛФМ без стадии усиления могут иметь высокую светочувствительность до 10^6 — 10^7 см²/Дж.

Исследования по разработке ПЛФМ были начаты в начале 70-х годов. В настоящее время известно лишь несколько типов фотосистем для создания ПЛФМ. К ним относятся ФМ на основе карбоциклических ангидридов [2, 3], четвертичных солей 1-оксо — 1, 2, 3, 4-тетрагидроакридиния [4], свободнорадикальных реакций [5].

Создаваемые сегодня ПЛФМ должны иметь более высокую общую светочувствительность и удовлетворять ряду требований.

1. Имеется потребность в создании ПЛФМ со спектральной чувствительностью не только в УФ-области, что характерно для вышеприведенных фотосистем, но и в более длинноволновой части спектра (видимая и ИК-области спектра).

2. Максимум поглощения фотопродукта, формирующего изображение, а следовательно, и спектр возбуждения люминесценции должны находиться в длинноволновой области.

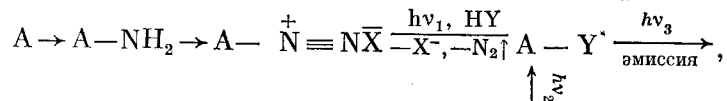
3. Для практического использования ПЛФМ необходимо, чтобы изображение было полностью закреплено.

диссоциировать при облучении светом. В диазотипии возможно полное закрепление изображения путем реакции сочетания нераспавшейся СД с азосоставляющей. Образующийся при этом азокраситель несветочувствителен. Диазотипные ФМ широко применяются в процессах регистрации информации на протяжении десятилетий, это обусловлено их низкой стоимостью и высокой разрешающей способностью, лежащей на молекулярном уровне. Наряду с этими преимуществами, для диазотипии характерны существенные недостатки: низкая общая интегральная светочувствительность и узкая спектральная чувствительность в основном в УФ-области; высокая контрастность с малой фотографической шириной, что не позволяет получать полутоновые изображения [8].

Суть идеи использования СД в ПЛФМ заключается в следующем. Известно, что СД не обладают люминесценцией. Это обусловлено тем, что на энергетической диаграмме диазониевых ионов имеется уровень триплетного преддиссоционного состояния, расположенный ниже уровня первого синглетного возбужденного состояния. С триплетного уровня эффективно протекает фотодиссоциация диазониевых ионов [9, 10].

При введении диазогруппы в несветочувствительный органический люминофор образуется светочувствительное нелюминесцирующее соединение, которое при облучении светом распадается с образованием люминесцирующего фотопродукта.

Схему процесса можно представить следующим образом:



где A — органический люминофор, X^- — Cl^- , BF_4^- , Y — H , OH , Cl ...

Таким образом, при облучении светом ФМ, содержащего в качестве светочувствительной компоненты СД люминофора, образуется позитивное люминесцирующее изображение, формируемое молекулами фотопродукта.

С целью создания ПЛФМ были изучены диазопроизводные следующих органических люминофоров: 5-амино-2-оксифенилкарбоновая кислота (I), 4-аминофлуоресцеин (II), 3-амино-6-диметиламино-2-метилакридиний хлорид (III), 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислота (IV), 4-аминоотильбен (V) и 9-аминоатрацен (VI).

Экспериментальная часть. СД синтезированы из соответствующих аминов (I—VI) по известной методике [11]. СД VI окисляется уже при диазотировании и не может быть использована в фотослоях.

Получение конечного изображения в ПЛФМ состоит из приготовления фотослоев, экспонирования, закрепления и визуализации изображения.

Диазотипные ФМ могут быть как однокомпонентными (например, на основе СД II—V), так и двухкомпонентными (СД I).

Приготовление фотослоев. Бумажная подложка, или триацетатная пленка, пропитывалась в водных растворах композиций следующих составов, М/л:

а) СД I — $5 \cdot 10^{-3}$, резорцин — $2 \cdot 10^{-2}$, лимонная кислота — $2 \cdot 10^{-3}$, поверхностно-активное вещество (ОП-7) — $5 \cdot 10^{-4}$, HCl до pH = 1.

Фотографические характеристики ПЛФМ на основе солей диазония

СД	Максимум поглощения фото-слоя λ , нм	Подложка	Источник облучения	Длина волны облучения λ , нм	Интенсивность источника J , Вт/см ² × 10 ³	Светочувствительность S , см ² /Дж × 10 ⁻²	Разрешающая способность R , мм ⁻¹	Цвет люминесценции
I	330	Бумага, пленка, полимер на стекле	ПРК-2М	Полный спектр	2,5	1,6 1,0 2,0	≥400	Голубой
II	460	То же	—	То же	—	2,5 1,6 2,5	—	Зеленый
		»	ДКСШ-1000	436	8,0 · 10 ⁻¹	2,0 1,3 2,2	—	То же
III	—	Бумага	ПРК-2М	Полный спектр	2,5	8,0	—	Оранжево-желтый
			ДКСШ-1000	436	8,0 · 10 ⁻¹	5,0	—	
IV	365	Бумага, пленка, полимер на стекле	ПРК-2М	Полный спектр	2,5	2,0 1,5 2,0	—	Голубой
V	405	То же	—	То же	—	1,0 · 10 ¹ 6,0 8,0	—	То же
		»	ДКСШ-1000	405	2,0 · 10 ⁻¹	1,0 · 10 ¹ 5,0 8,0	—	»

б) СД II—V — $2 \cdot 10^{-2}$, лимонная кислота — $4 \cdot 10^{-2}$, поверхностно-активное вещество (ОП-7) — $5 \cdot 10^{-4}$, HCl до pH = 1.

Для нахождения фотослоев в полимерной матрице на стекле полученные композиции смешивались с 12 %-м раствором поливинилового спирта в соотношении 1 : 3. Фотослой сушили в токе холодного воздуха.

Получение люминесцентного изображения. Приготовленный фотослой экспонируют за штриховым или полутоновым негативом, фильтровальным светом лампы ДКСШ-1000, за интерференционными светофильтрами для выделения $\lambda = 405$ и 436 нм и нефильтрованным светом лампы ПРК-2М.

Экспонированный однокомпонентный ФМ выдерживался в растворе, содержащем, М/л: резорцина — $6 \cdot 10^{-2}$, ОП-7 — $5 \cdot 10^{-4}$, NaOH⁻ до pH = 10. В случае двухкомпонентного фотослоя изображение закреплялось в парах аммиака.

Позитивное люминесцирующее изображение визуализировалось путем облучения считывающим светом.

Для ПЛФМ на основе СД определялись некоторые фотографические характеристики.

Светочувствительность ПЛФМ находилась по первому светящемуся полю на образце после экспонирования за оптическим клином. Разрешающая способность измерялась по стандартным мирам на люминесцентном микроскопе «Люам». Результаты измерений приведены в таблице.

Для выяснения характера фотопревращений СД в слоях исследовали фотолиз этих соединений по изменению электронных спектров поглощения в условиях экспонирования фотоматериала. Спектры записывали на спектрофотометре «Спекорд uv — vis».

Обсуждение результатов. ПЛФМ получены на основе СД II, IV, V на трех типах подложек при начальной плотности фотослоя 0,6 и выше в длинноволновых максимумах поглощения соответствующей соли диазония. Фотослой на основе СД III удалось приготовить только на бумажной подложке, по-видимому, из-за низкой термостойкости этой соли. При использовании СД I ПЛФМ получаются лишь при низкой концентрации светочувствительной компоненты в фотослое. При высоких концентрациях СД I, когда фотослой заметно поглощает в видимой области ($D \geq 0,3$ при $\lambda = 420$ нм), образуется позитивное окрашенное нелюминесцирующее изображение.

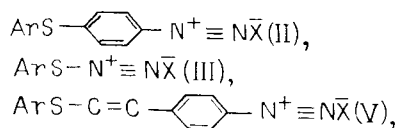
Светочувствительность ПЛФМ на основе СД выше на 1—2 порядка, чем в диазотипии. Для этих ФМ также характерны высокая разрешающая способность и оптимальная контрастность, что следует из адекватной передачи полутонов на изображении.

Полученное люминесцирующее изображение закреплено на всех типах подложек, поэтому оно светостойчиво и не стирается при визуализации.

По электронным спектрам и результатам фотолиза можно судить об отсутствии побочных реакций при фотораспаде СД II, IV, V в слоях и образовании фотопродукта, по спектральным свойствам и интенсивности люминесценции близкого к исходному люминофору. При фотолизе фотослоя, содержащего высокие концентрации СД I, идет реакция самосочетания нефотолизованной формы с фотолизованной с образованием азокрасителя по аналогии с [12].

Квантовый выход фотораспада СД I, III и V в видимой области в фотослое имеет значения от 0,05 до 0,2. Максимальное значение этой величины получено для СД V. Это, очевидно, связано с тем, что в видимой области у этого соединения расположена полоса $\pi - n$ -перехода, характеризующего поглощение самой диазониевой группы. Следует отметить, что фотографическая чувствительность ПЛФМ на основе СД V также максимальная по сравнению с другими СД.

Попытки оптической сенсibilизации ПЛФМ по смещению спектральной чувствительности красителями по аналогии с [13—15] оказались безуспешными. Спектральную чувствительность ПЛФМ удалось сдвинуть в видимую область за счет внутримолекулярной сенсibilизации СД (II, III, V). Структурные формулы СД, поглощающих в видимой области, можно представить следующим образом:



где ArS — ароматическая система.

Наиболее оптимальными свойствами для использования в ПЛФМ обладают СД II и V. Их спектральную чувствительность можно сместить еще дальше в видимую область за счет усложнения ароматической системы и придания ей донорных свойств.

Поглощение конечного фотопродукта, а следовательно, и спектр возбуждения люминесценции находятся в видимой области для СД II и III. Это позволяет устранить люминесцентный фон, который обусловлен люминесценцией подложки и неконтролируемых примесей в фотослое.

С учетом высокой разрешающей способности и возможности получения полутоновых изображений ПЛФМ на основе СД могут быть использованы в микрофильмировании и для полутонового копирования. ПЛФМ, светочувствительность которых находится в УФ-области, можно предложить для записи фонограммы на киношленке по всей ее ширине, так как такие фотоматериалы до и после экспонирования прозрачны в видимой области.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность создания позитивных люминесцентных материалов на основе солей диазония, относящихся к различным классам органических соединений.

2. Позитивные люминесцентные фотоматериалы имеют светочувствительность выше на 1-2 порядка, чем диазотипные фотоматериалы.

3. Смещение спектральной чувствительности позитивных люминесцентных фотоматериалов на основе солей диазония в видимую область происходит преимущественно за счет внутримолекулярной сенсбилизации этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- в качестве компонента светочувствительной композиции для получения резких несцизирующих изображений лимонно-желтого цвета/Б. М. Гуцуляк, В. С. Манжара, М. В. Мельник.— Оpubл. в Б. И., 1984. № 5.
5. А. с. 1224778 (СССР). Способ получения изображения в светочувствительном материале/М. В. Алфимов, В. А. Сажников, В. Б. Назаров и др.— Оpubл. в Б. И., 1986, № 14.
 6. Заявка на пат. 4118138/23 (СССР). Светочувствительная композиция для люминесцентного фотоматериала/С. В. Коротаев, В. И. Еропкиц, Н. В. Павлова.— Оpubл. 30.07.87.
 7. Орешин М. М. Диазотипия. Состояние исследований и перспективы развития // Успехи научной фотографии.— М.: Наука, 1977.— Т. 18.
 8. Biederman K. Information storage materials for holography and optical data-processing // Optica Acta.— 1975.— V. 22, N 2.— P. 103.
 9. Жарков И. П., Кондратенко П. А. Исследование спектров поглощения солей диазония // Оптика и спектроскопия.— 1979.— Т. 47, № 5.
 10. Жарков И. П., Кондратенко П. А. Фосфоресценция солей диазония // Оптика и спектроскопия.— 1981.— Т. 50, № 2.
 11. Общая методика получения растворов диазотированных ароматических аминов // Органикум.— М.: Мир, 1979.— Т. 2.
 12. Динабург М. С. Производные о-аминофенолов // Светочувствительные диазосоединения и их применение.— М.—Л.: Химия, 1964.
 13. Кондратенко П. А., Жарков И. П., Орешин М. М. Исследования сенсбилизированного тиазиновыми красителями фотолиза солей диазония // Фундаментальные основы оптической памяти и среды.— Киев, 1979.— Т. 10.
 14. Кондратенко П. А., Жарков И. П. Определение квантового выхода сенсбилизированной красителями фотодиссоциации солей диазония // ТЭХ.— 1979.— № 6.
 15. Кондратенко П. А., Гордина Т. А., Мхитаров Р. А., Петрова Е. Н. Фотокаталитическое разложение солей диазония в растворах // ТЭХ.— 1984.— № 5.

Поступила в редакцию 29 декабря 1987 г.

УДК 535 : 621.373.8

И. Ф. КАНАЕВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, А. М. ПУГАЧЕВ

(Новосибирск)

ФОТОДЕФОРМАЦИЯ И ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В LiNbO_3

В настоящее время для объяснения фотогальванического эффекта (ФГЭ) (генерации стационарного электрического тока при равномерном освещении сегнетоэлектрического кристалла [1]) используются новые физические принципы фотовозбуждения токов [2]. Однако ряд экспериментальных фактов [3] находится в противоречии с разноточными представлениями. Это указывает на необходимость дальнейшего совершенствования моделей и поиска новых экспериментальных доказательств.