

В монографии методами общей и спектральной сенситометрии, низкотемпературной люминесцентной спектроскопии с временным разрешением, электронной микроскопии, абсорбционной спектроскопии рассмотрен состав центров светочувствительности и связанный с этим составом механизм люминесценции эмульсионных микрокристаллов (ЭМК) $\text{AgBr}(I)$, распределенных в различных связующих средах. Рассмотрены механизмы свечения ЭМК $\text{AgBr}(I)$ при фотовозбуждении галогенида серебра (стоксовый случай) и при фотовозбуждении адсорбированного на поверхности ЭМК $\text{AgBr}(I)$ красителя в разных агрегированных состояниях (анистоксовый случай). Определены механизмы самодесенсибилизации I-го и II-го рода, обусловленные взаимодействием молекулярного и агрегированного красителя, адсорбированного на поверхности ЭМК $\text{AgBr}(I)$. Установлена возможность проведения химической сенситизации после спектральной, в том числе и из газовой фазы. Люминесцентными и абсорбционными методами выяснено взаимодействие нанокластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ и $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ расположенных на поверхности ЭМК AgHal с красителями в разных агрегированных состояниях.

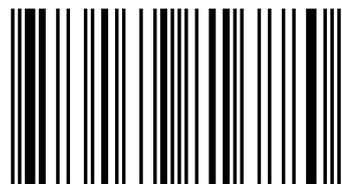
Микрокристаллы AgHal с красителем



Александр Тюрин
Сергей Жуков

Фотоиндуцированные процессы в микрокристаллах AgHal с красителем

ТЮРИН АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ Родился 23.10.1946. Окончил физфак ОГУ (1969). Защитил кандидатскую диссертацию (1975), докторскую (1995). Директор НИИ физики ОНУ с 2004 года.
ЖУКОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ Родился 20.03.1954. Окончил физфак ОГУ (1976). Защитил кандидатскую диссертацию (1992). Старший научный сотрудник НИИ физики ОНУ.



978-613-9-81688-0

Тюрин, Жуков

LAP
LAMBERT
Academic Publishing

Александр Тюрин
Сергей Жуков

Фотоиндуцированные процессы в микрокристаллах AgHal с
красителем

Фотоиндуцированные процессы в
микрокристаллах AgHal с
красителем

Александр Тюрин
Сергей Жуков

Фотоиндуцированные процессы в микрокристаллах AgI с красителем

.....	14
структура и температурное преобразование центров
люминесценции в ЭМК $AgBr(I)$	19
механизм образования центров скрытого
в ЭМК $AgBr(I)$	20
фотоиндуцированные процессы в ЭМК $AgBr(I)$
на их поверхности желатин.....	24
химические реакции обуславливающие «усталость» стоксовой
ЭМК $AgBr(I)$ распределенных в желатине.....	36
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ	
В ЭМК AgI СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ
КРАСИТЕЛЕМ.....	44
механизм действия стоксовой люминесценции в
сенсибилизированных красителем.....	46

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-613-9-81688-0

Copyright © Александр Тюрин, Сергей Жуков

Copyright © 2018 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

All rights reserved. Beau Bassin 2018

АННОТАЦИЯ

«ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ AgHal С КРАСИТЕЛЕМ»

– Рукопись.

В монографии методами общей и спектральной сенситометрии, низкотемпературной люминесцентной спектроскопии с временным разрешением, электронной микроскопии, абсорбционной спектроскопии, рассмотрен состав центров светочувствительности и связанный с этим составом механизм люминесценции эмульсионных микрокристаллов (ЭМК) AgBr(I) распределенных в различных связующих средах. Рассмотрены механизмы свечения ЭМК AgBr(I) при фотовозбуждении галогенида серебра (стоксовый случай) и при фотовозбуждении адсорбированного на поверхности ЭМК AgBrI красителя в разных агрегированных состояниях (анистоксовый случай). Определены механизмы самодесенсибилизации I-го и II-го рода, обусловленные взаимодействием молекулярного и агрегированного красителя, адсорбированного на поверхности ЭМК AgBrI. Установлена возможность проведения химической сенсibilизации после спектральной, в том числе и из газовой фазы. Люминесцентными и абсорбционными методами выяснено взаимодействие нанокластеров $(Ag_2S)_n$ и $(Ag_2O)_m$ расположенных на поверхности ЭМК AgHal с красителями в разных агрегированных состояниях.

Ключевые слова: нанокластеры, галогенид серебра, стоксова и антистоксова люминесценция, красители, агрегаты, самодесенсибилизация.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1 СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА.....3

1.1. Собственные и примесные дефекты в эмульсионных микрокристаллах галогенидов серебра.....3

1.2. Существующие механизмы образования центров скрытого изображения в эмульсионных микрокристаллах галогенидов серебра.....5

1.3. Механизмы низкотемпературной стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I).....7

1.3.1. Существующие механизмы низкотемпературной стоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I).....8

1.3.2. Температурное «тушение» стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I).....14

1.3.3. Предлагаемая структура и температурное преобразование центров рекомбинации стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I).....19

1.4. Предлагаемый механизм образования центров скрытого изображения в ЭМК AgBr(I).....20

1.5. Влияние на фотоиндуцированные процессы в ЭМК AgBr(I) адсорбированной на их поверхности желатины.....24

1.6. Фотохимические реакции обуславливающие «усталость» стоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине.....36

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В ЭМК AgHal СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ.....44

2.1. Существующие механизмы антистоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I) сенсibilизированных красителем46

2.2. Исследование антистоксовой люминесценции в ЭМК

AgBr(I), сенсibilизированных красителем	50
2.3. Предлагаемый механизм антистоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом из области поглощения J-агрегатов красителя.....	57
2.4. Механизмы самодесенсibilизации в ЭМК AgBr(I) сенсibilизированных красителем.....	69
2.5. Влияние кислорода на сенсibilизирующие свойства красителя при спектральной сенсibilизации ЭМК AgBr(I).....	74
2.6. Взаимное влияние химической и спектральной сенсibilизаций ЭМК AgBr(I).....	84
ВЫВОДЫ.....	104
ЛИТЕРАТУРА.....	108

ГЛАВА 1. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Фотоиндуцированные процессы в эмульсионных (содержащихся в связующей среде) микрокристаллов (ЭМК) галогенидов серебра AgHal (AgBr , AgCl) определяют их светочувствительные и люминесцентные свойства, которые находят широкое практическое применение. Под светочувствительными свойствами ЭМК AgHal мы будем понимать фотохимическую реакцию с образованием частиц серебра, получивших название центров скрытого изображения (ЦСИ), состоящих из небольших устойчивых групп атомов серебра, способных к проявлению и образованию достаточно крупных коллоидов серебра, которые становятся видимыми. Формирование ЦСИ под действием света и люминесцентные свойства как основной результат фотоиндуцированных процессов в ЭМК AgHal во многом определяется структурой ЭМК AgHal , наличием в них собственных и примесных дефектов.

1.1. Собственные и примесные дефекты в эмульсионных микрокристаллах галогенидов серебра

Подобно щелочно-галогидным кристаллам, ЭМК галогенидов серебра (AgBr , AgCl) имеют ионную кубическую решетку [1, 2]. В вершинах кубов попеременно расположены положительные ионы серебра и отрицательные ионы галогена.

Вопрос о природе собственных дефектов в галогенсеребряных кристаллах был решен при рассмотрении электропроводности [3], экспериментами по изучению термического расширения [4], а также методом радиоактивных изотопов [5].

В отличие от щелочно-галогидных кристаллов, в которых преобладают собственные дефекты по Шотки [1, 2], в галогенидах серебра преобладают дефекты Френкеля [3 – 5]. Это межузельные ионы серебра Ag_i^+ (индекс i указывает на расположение иона серебра Ag^+ в междоузлии) и катионные вакансии, которые

образуются после ухода иона серебра Ag^+ из узла кристаллической решетки в пространство между ионами решетки. Свободная энергия, необходимая для перехода иона серебра Ag^+ из узла в междоузлие с образованием пары дефектов по Френкелю, составляет для монокристаллов $\text{AgBr} \approx 1,22$ эВ, $\text{AgCl} \approx 1,53$ эВ [1]. Электронейтральность кристалла при образовании собственных точечных дефектов сохраняется благодаря тому, что после ухода иона серебра Ag^+ в междоузлие образовавшаяся при этом катионная вакансия в узле кристаллической решетки приобретает относительно решетки равный по величине отрицательный заряд. Междоузельные ионы серебра Ag_i^+ обладают большей подвижностью по сравнению с подвижностью отрицательно заряженных катионных вакансий и вносят преобладающий вклад в ионную проводимость во внешнем электрическом поле, возрастающую с повышением температуры. Так, например, энергия активации для перемещения междоузельного иона серебра и катионной вакансии имеют значения для AgBr соответственно $\approx 0,15$ и $\approx 0,34$ эВ [6].

К примесным дефектам, влияющих на кристаллизацию, огранку и размеры образующихся при синтезе ЭМК AgNaI и играющим значительную роль в формировании их светочувствительных свойств в первую очередь следует отнести ионы йода [7].

На важность роли йода в формировании светочувствительных свойств ЭМК AgNaI указывают многочисленные работы, посвященные этому вопросу [8 – 17].

Кристаллы галогенидов серебра с малой концентрацией примесных ионов йода (оптимальным является содержание йодида в кристаллах между 2,5 и 5 мол.%) сохраняют кубическую решетку, а ионы йода встраиваются в узлы кристаллической решетки вместо ионов галогена [1]. При этом если в соседних узлах кристаллической решетки AgNaI не содержится ионов йода, то такой примесный дефект принято называть одиночным йодным центром, который принято обозначать I_a^- . Если же ионы йода располагаются в соседних узлах кристаллической решетки AgNaI , то такой примесный дефект принято называть парный йодный центр и в дальнейшем будем его обозначать $(\text{I}_a^- \text{I}_a^-)$.

Собственные и примесные дефекты распределяются в ЭМК AgHal неравномерно. Наиболее вероятным местом сегрегации собственных и примесных дефектов является дислокации, а также поверхность ЭМК AgHal [18].

1.2. Существующие механизмы образования центров скрытого изображения в эмульсионных микрокристаллах галогенидов серебра

Центры скрытого изображения в галогенидах серебра могут быть обнаружены опосредованно, по изменению микроволновой фотопроводимости [19], либо методом электронного парамагнитного резонанса [20]. В настоящее время нет строгой теории образования ЦСИ. Было предложено несколько основополагающих концепций [7, 21 – 24].

Так в основе механизма образования ЦСИ по Е. А. Галашину [22] лежит предположение, что в ЭМК AgHal создается пересыщенный твердый раствор в виде квазиравновесного распределения серебряных центров атомарной дисперсности. Фотоэлектроны, локализуясь на центрах захвата, вызывают поляризацию серебряных центров, и их дрейф в направлении центров захвата, что приводит к агрегации мелких частиц серебра атомарной дисперсности в ЦСИ.

Наиболее распространенной является концепция Герни-Мотта, развитая в [23]. При разработке механизма образования ЦСИ они исходили из двух экспериментальных фактов – наличия темновой проводимости, обусловленной движением междоузельного иона серебра и явления внутреннего фотоэффекта, вызванного переходом электронов под действием света в зону проводимости.

Согласно механизму Герни-Мотта, электрон, освобождающийся в кристалле при поглощении кванта света, может закрепляться на центре светочувствительности – электроноакцепторной ловушке. Локализованный электрон сообщает центру отрицательный заряд, нейтрализуемый положительно заряженным междоузельным ионом серебра. В результате на центре светочувствительности образуется нейтральный атом серебра. Повторный захват электрона, возникшим после поглощения второго кванта света этим центром,

приводит к миграции к этому центру положительно заряженного межузельного иона серебра и после его нейтрализации на ловушке образуются уже два нейтральных атома серебра. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не образуется устойчивый ЦСИ, способный инициировать проявление.

Экспериментальное определение минимального количества атомов серебра в ЦСИ было проведено в [25]. В этой работе было установлено, что при облучении ЭМК AgBr способность к проявлению появляется, начиная с образования на поверхности ЭМК четырехатомных кластеров серебра Ag_n ($n = 4$). Полученные результаты авторы [25] рассматривают как прямое доказательство того, что при оптимальных условиях четыре кванта света могут обеспечить образование ЦСИ способного к проявлению. Альтернативная же модель [22, 26] в основе которой лежит необходимость наличия нарушения стехиометрии кристалла в сторону избытка ионов серебра представляется ими окончательно опровергнутой.

Малиновский [24] дополнил механизм Герни-Мотта, рассмотрев движение фотодырок в процессе образования ЦСИ. При этом было установлено, что времена жизни и подвижность электронов и дырок в монокристаллах и ЭМК галогенидов серебра разнятся. В крупных монокристаллах AgHal времена жизни фотоэлектронов имеют величину $10^{-7} - 10^{-5}$ с [1, 27] и увеличиваются до 10^{-3} с при температуре жидкого азота [28]. Времена жизни фотодырок изменяются в пределах $10^{-6} - 10^{-4}$ с. По данным [29, 30] в ЭМК AgHal эти времена составляют для электронов – $3 \cdot 10^{-6}$ с для дырок – $15 \cdot 10^{-6}$ с. Если для монокристаллов и ЭМК AgHal времена жизни электронов и дырок имеют сравнимые значения, тогда как подвижности этих носителей заряда для них значительно разнятся. Для монокристаллов AgBr при комнатной температуре дрейфовая подвижность электронов составляет $60 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [31]. В монокристаллах AgBr при температуре 250-300 К дрейфовая подвижность дырок составляет 1-2 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [32]. В ЭМК AgHal величины дрейфовых подвижностей электронов и дырок несколько меньше и равны соответственно 0,2 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [33], что связано с более высокой дефектностью ЭМК AgHal.

Таким образом, при образовании ЦСИ под действием света в монокристаллах и ЭМК AgHal происходят два взаимосвязанных процесса: первичный – состоящий в поглощении падающей лучистой энергии с рождением свободных фотоэлектронов и положительных дырок и вторичный – состоящий в локализации электронов на центрах светочувствительности – электроноакцепторных ловушках. Вопрос о природе центров светочувствительности до настоящего времени остается дискуссионным и сегодня многие исследования направлены на выяснение природы этих центров. В основе этих исследований лежит люминесцентная методика, так как большинство рекомбинационных процессов в процессе формирования ЦСИ являются излучательными в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра, что позволяет проследить за электронно-дырочными процессами, которые способствуют формированию ЦСИ [34, 35]. Поэтому прежде чем перейти к выяснению механизмов формирования и природы ЦСИ в ЭМК AgHal рассмотрим сначала их люминесцентные свойства.

1.3. Механизмы низкотемпературной стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I)

Поглощение света ЭМК AgHal из собственной области поглощения ЭМК AgHal с $\lambda \leq 460$ нм (энергия фотона $\leq 2,7$ эВ) приводит к образованию в них неравновесных экситонов, электронов и дырок соответственно в зоне проводимости и валентной зоне [1, 2], рекомбинация которых сопровождается люминесценцией [36]. Для того чтобы спектр люминесценции приходился в видимую область (энергия фотона от 2,7 эВ до 2 эВ) необходимо, чтобы ЭМК AgHal содержали примесь на которой происходит рекомбинация неравновесных экситонов, электронов и дырок, обеспечивающая свечение в видимой области спектра. В нашем случае, эту роль выполняла примесь йода. Наиболее ярко люминесцентные свойства при протекании фотоиндуцированных процессов в ЭМК AgHal проявляются в ЭМК AgBr с примесью йода AgBr(I) [37]. Именно ЭМК AgBr(I) и посвящена большая часть исследований данной работы.

1.3.1. Существующие механизмы низкотемпературной стоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I)

В спектре стоксовой люминесценции как монокристаллов, так и ЭМК AgBr(I) при температурах $T \approx 4,2$ К и при возбуждении ее светом из области собственного поглощения кристалла AgBr(I) с $\lambda \leq 460$ нм наблюдаются две полосы свечения с максимумами на длине волны $\lambda_{\max} \approx 495$ нм и $\lambda_{\max} \approx 530$ нм. Результаты измерений полученные нами на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы "Hitachi" в флуоресцентном режиме этих полос при $T \approx 4,2$ К для ЭМК AgBr (I) распределенных в желатиновой среде, представлены на рис. 1.

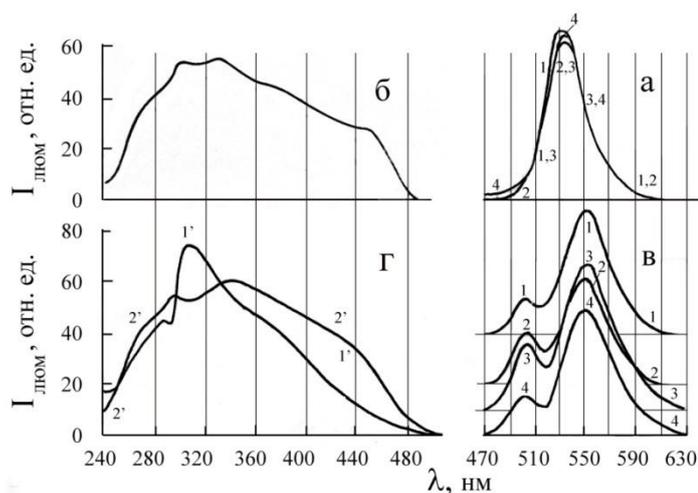


Рис. 1. Спектр низкотемпературной ($T \approx 4,2$ К) флуоресценции (а, в) и спектры возбуждения флуоресценции (б, г) ЭМК AgBr (I) в желатиновой среде различной огранки: а, б – кубической; в, г – октаэдрической:

а) Спектры флуоресценции при возбуждении светом с λ (нм): 1 – 285; 2 – 295; 3 – 305; 4 – 335,

б) Спектр возбуждения полосы флуоресценции с $\lambda_{\max} = 530$ нм,

в) Спектры флуоресценции записаны при возбуждении светом с λ (нм): 1 – 285; 2 – 295; 3 – 305; 4 – 335,

г) Спектры возбуждения полос флуоресценции с λ_{\max} (нм): 1' – 495; 2' – 530.

В работах [9, 37 – 40] показано, что ответственными за полосу свечения с максимумом на $\lambda \approx 495$ нм являются одиночные йодные центры I_a^- , расположенные в анионных узлах кристаллической решетки ЭМК AgBr(I). Следует отметить, что свечение одиночного иона йода (рис. 1, в кривые 1 – 4) характерно для октаэдрической огранки ЭМК AgBr(I), как более дефектной и разупорядоченной [41, 42]. За длинноволновое стоксовое зеленое свечение с максимумом на $\lambda \approx 530$ нм – парные йодные центры $(I_a^- I_a^-)$ – ионы йода, расположенные в соседних анионных узлах кристаллической решетки ЭМК AgBr(I), причем положение максимума свечения парных йодных центров зависит от огранки микрокристаллов. С повышением температуры при $T > 50$ К коротковолновое излучение претерпевает температурное тушение и при азотных температурах $T \approx 77$ К наблюдается только длинноволновое зеленое свечение максимум которого смещен на $\lambda \approx 560$ нм, причем при высокой плотности возбуждения зеленая полоса свечения наблюдается вплоть до комнатных температур [43].

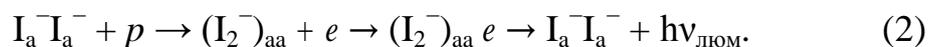
Так как в настоящей работе исследования люминесценции проводились, в основном, при азотных температурах $T \approx 77$ К, остановимся подробнее на свойствах стоксовой зеленой полосы свечения, за которую ответственны парные йодные центры.

При изучении свойств стоксовой зеленой полосы люминесценции в ЭМК AgBr(I) [44 – 46] для ее возникновения было предложено два механизма.

Механизм стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) при $T \approx 77$ К, предложенный в работе [44, 45] состоит в следующем: образующиеся в валентной зоне при поглощении света дырки p локализуются на парных йодных центрах $I_a^- I_a^-$, квазисвободные фотоэлектроны e рекомбинируют с локализованными дырками с излучением зеленого кванта света (схема Шена-Клазенса [47]). Предполагается также, что при локализации дырки парным йодным центром в AgBr(I) возникает молекулярное образование $(I_2^-)_{aa}$, аналогичное V_K -центру в ЩГК [48]:



В таком случае указанное свечение является типичной люминесценцией локализованного на молекулярном парном йодном центре $(I_2^-)_{aa}$ экситона:



В работе [46] было высказано предположение о том, что одна из полос люминесценции ЭМК AgBr(I) в зеленом участке спектра может возникать по механизму рекомбинации донорно-акцепторных пар, и описывается схемой Вильямса – Пренера [47] (туннельная рекомбинация). На сегодняшний день наиболее убедительным, считается предположение, что донорным центром локализации электронов является поверхность ЭМК AgBr(I), находящаяся в контакте с желатиной [49], а акцепторным – парные йодные центры $I_a^- I_a^-$.

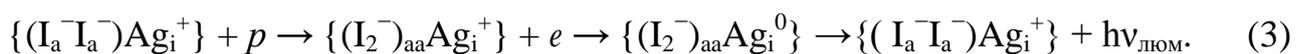
По предположению [50, 51] при взаимодействии желатины с поверхностью ЭМК AgBr(I) происходит хемосорбция желатины, макромолекулы которой связывают поверхностные ионы серебра с образованием прочной внутрикомплексной соли. Возникновение серебряно-желатиновых комплексов [46] сопровождается вытягиванием электронов из объема ЭМК AgBr(I) к поверхности с локализацией их на дефектах приповерхностного слоя [46, 52]. Поэтому, по мнению авторов работы [46], возникновение стоксового зеленого свечения у распределенных в желатине ЭМК AgBr(I), определяется рекомбинацией дырок локализованных на парных йодных центрах с электронами, локализованными на поверхности ЭМК AgBr(I).

Связывание поверхностных подвижных ионов серебра желатиной было подтверждено опытами по измерению ионной проводимости ЭМК [53, 54]. У ЭМК AgBr(I), находящихся в 7%-ной желатиновой среде, темновая проводимость равна $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для таких же ЭМК AgBr(I) в водной среде (золей) или желатиновых образцов обработанных энзимами, и лишенных таким образом желатиновой оболочки, темновая проводимость составила $29 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Кроме того, ЭМК AgBr(I) при наличии и отсутствии желатины на поверхности имели различную топографию центров скрытого

изображения. У ЭМК AgBr(I), находящихся в желатиновой среде, центры скрытого изображения расположены по периметру, а после десорбции желатины – на некотором расстоянии от поверхности кристаллов.

Заряд поверхности ЭМК AgBr(I) может быть изменен не только адсорбцией желатины на поверхности ЭМК AgBr(I), но и в результате адсорбции молекул различных поверхностно-активных веществ. Установлено [55, 56], что при этом в зависимости от вида вещества рекомбинационные потоки через поверхностные и объемные центры свечения изменяются. Это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что серебряно-желатиновые комплексы, расположенные на поверхности ЭМК AgBr(I) не являются единственными центрами локализации неравновесных электронов, которые обеспечивают стоксовое зеленое свечение по туннельному механизму Вильямса – Пренера.

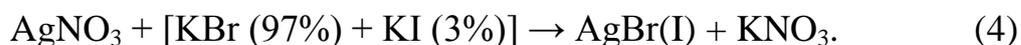
Например, если предположить, что электрон локализуется междуузельными ионами серебра Ag_i^+ , находящегося в ближайшем расположении парного йодного центра и данное образование рассматривать как единый донорно-акцепторный комплекс $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$. Появление стоксового зеленого свечения по туннельному механизму, в данном случае можно описать следующей схемой:



Для более детального выяснения возможных механизмов стоксовой зеленой люминесценции нами были изучены при разных температурах спектры люминесценции ЭМК AgBr(I) (примесь йода в которых составляла ≈ 3 мол.%) в различных связующих средах, а также влияние на люминесценцию инфракрасного света. Результаты таких исследований речь, о которых пойдет ниже позволили нам, во-первых, прийти к выводу о том, что поверхность ЭМК AgBr(I) не является единственным центром локализации неравновесных электронов, которые обеспечивают стоксовое зеленое свечение ЭМК AgBr(I) по механизму Вильямса-Пренера и, во-вторых, позволили также предложить природу этих центров.

Для исследований нами синтезированы следующие эмульсии, содержащие ЭМК AgBr(I):

Тип-А. ЭМК AgBr(I) получены в желатиновой среде методом контролируемой двухструйной эмульсификации по реакции двойного обмена



В готовых эмульсиях содержание ионов серебра и брома изменялось добавлением растворов KBr или AgNO₃ и доводилось до рBr 2; 3; 7; 7,5. Типичные электронно-микроскопические фотографии ЭМК AgBr(I) кубической и октаэдрической формы, полученные при рAg 8,7 и 10,2, соответственно, и содержании NH₄OH в количестве 0,3 г-моль/л, приведены на рис. 2.

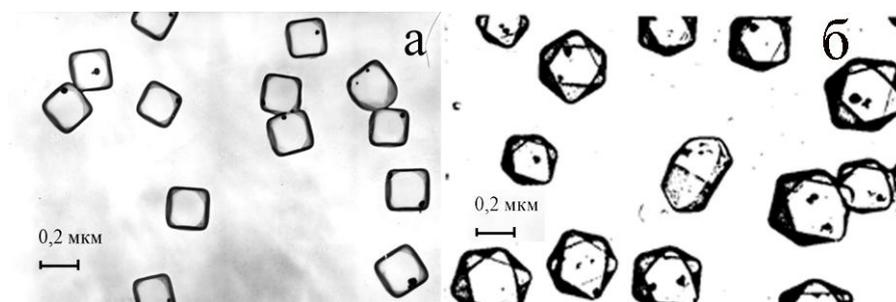


Рис.2. Электронно-микроскопические фотографии угольно-платиновых реплик кубических (а) и октаэдрических (б) ЭМК AgBr(I).

По электронно-микроскопическим исследованиям, средний размер ЭМК составлял $\bar{d} \approx 0,24$ мкм.

Для исследований нами отбирались ЭМК AgBr(I) кубической формы.

Тип-Б. ЭМК AgBr(I) получены в 5 % водном растворе поливинилового спирта (ПВС) методом контролируемой двухструйной эмульсификации. При рBr = 9,4 и рН = 6,5. В конце синтеза рBr эмульсии доводили до 3. По электронно-микроскопическим исследованиям, средний размер ЭМК составлял $\bar{d} \approx 0,07$ мкм.

По мере необходимости в эмульсию тип-Б определенного количества добавляли одинаковый объем раствора желатины различной концентрации.

Таким образом, получали серию образцов эмульсий тип-Б, содержащих равные весовые количества галогенида серебра в единице объёма и разный процент введённой желатины.

Тип-В. МК AgBr(I) в воде (золь), которую получали сливанием водных растворов AgNO₃, KBr и KI соответствующих концентраций. Возникающие при этом МК AgBr(I) характеризовались большой неоднородностью по размерам. Для получения более однородной системы МК AgBr(I) в воде в синтезе использовали прием, который реализован при получении эмульсии тип-Г.

Тип-Г. ЭМК AgBr(I), содержащиеся в эмульсии тип-Б, синтезированной по двухструйной методике на ПВС, отделялись от связующего центрифугированием, и после длительной промывки осадка водой приготавливали золь МК AgBr(I) в воде (в дальнейшем условно будем называть этот золь тип-Г "однородным", соответственно золь тип-В – "неоднородным"), средний размер МК AgBr(I) как и для эмульсии тип-Б составлял $\bar{d} \approx 0,07$ мкм.

По мере необходимости в золь тип-Г определенного количества добавляли одинаковый объём раствора желатины различной концентрации. Таким образом, получали серию образцов золя тип-Г, содержащих равные весовые количества галогенида серебра в единице объёма и разный процент введённой желатины.

Измерения спектров люминесценции ЭМК AgBr(I) проводились нами как при непрерывном возбуждении (в дальнейшем этот режим измерения будем называть *стационарным*), так и при возбуждении П-импульсами с заданной частотой их следования (этот режим измерения будем называть *фосфоресцентным*) светом с $\lambda \leq 460$ нм на установке и по методике описанной в [57].

При непрерывном возбуждении регистрируются все виды свечения – флуоресценция, фосфоресценция и аномально замедленная фосфоресценция.

При возбуждении же П-импульсами в нашем случае регистрируется лишь фосфоресценция и аномальная замедленная флуоресценция с временами

релаксации $\tau > 2,0$ мс. Свечение же с временем релаксации $\tau < 0,2$ мс, характерное для флуоресценции в данном режиме измерения не регистрируется.

1.3.2. Температурное «тушение» стоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I)

Результаты измерений спектров стоксовой люминесценции ЭМК AgBr(I) в эмульсиях тип-Б, тип-В и тип-Г при $T \geq 77$ качественно не отличались и для эмульсии тип-В представлены на рис. 3. Измерения проводились в фосфоресцентном режиме, так как исследуемые процессы характеризуются длительными временами релаксации.

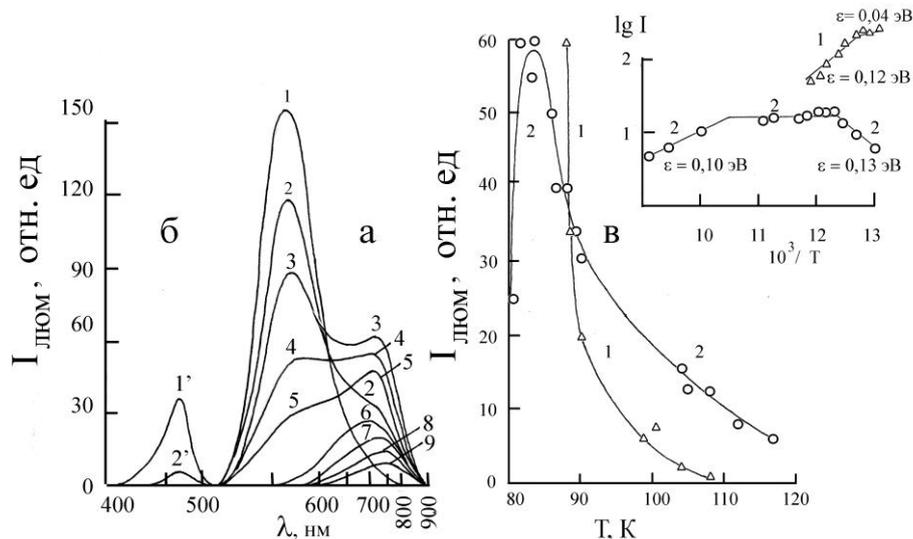


Рис. 3. Температурное «тушение» люминесценции ЭМК AgBr(I) в эмульсии тип-В:

а) Спектры фосфоресценции при возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм при разных температурах T (К): 1 – 77; 2 – 86; 3 – 88; 4 – 88,5; 5 – 90; 6 – 104; 7 – 108; 8 – 112; 9 – 117,

б) Спектры возбуждения фосфоресценции на $\lambda = 750$ нм (1') и $\lambda = 560$ нм (2') при разных температурах (T , К): 1' – 96; 2' – 104,

в) Зависимость интенсивности фосфоресценции при возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм от температуры для двух полос (λ_{\max} , нм): 1 – 560; 2 – 750. На

вставке: логарифмическая зависимость интенсивности фосфоресценции этих полос от обратной температуры $10^3/T$.

Спектр стоксовой люминесценции ЭМК AgBr(I) при $T \approx 77$ К характеризуется широкой полосой зеленого свечения с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм (рис. 3,а, кривая 1). В области температур $T > 77$ стоксовая зеленая люминесценция испытывает резкий спад интенсивности (рис. 3,в, кривая 1), т. е. температурного «тушения» зеленого свечения ЭМК AgBr(I). При этом температурное «тушение» стоксовой зеленой люминесценции с максимумом свечения на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм сопровождается появлением новой полосы люминесценции с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм (рис. 3,а, кривые 3 – 9). Спектры возбуждения полос люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм и $\lambda_{\max} \approx 750$ нм одинаковы (рис. 3,б кривые 1' и 2') независимо от температуры измерения. Интенсивность новой полосы люминесценции с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм увеличивается до температур $T \approx 87$ К затем при дальнейшем повышении температуры происходит резкое температурное «тушение» интенсивности этой полосы (рис. 3,в, кривая 2).

Данные результаты, несомненно, свидетельствуют о том, что центры свечения ответственные за стоксовую зеленую полосу люминесценции в ЭМК AgBr(I) имеют сложную структуру и при повышении температуры претерпевают структурные изменения, в результате которого возникают центры со свечением в более длинноволновой области спектра.

Температурное «тушение» интенсивности зеленого свечения ЭМК AgBr(I) на начальной стадии (рис. 3,в, вставка, кривая 1) происходит с энергией активации $\varepsilon \approx 0,05 \pm 0,01$ эВ. При дальнейшем повышении температуры, когда наблюдается значительный рост полосы люминесценции с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм «тушение» интенсивности зеленого свечения ЭМК AgBr(I) происходит по механизму с энергией $\varepsilon \approx 0,13 \pm 0,03$ эВ. Точно с такой же энергией активации $\varepsilon \approx 0,13 \pm 0,03$ эВ происходит как рост, так и температурное

«тушение» интенсивности полосы люминесценции с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм.

Данные результаты свидетельствуют, на наш взгляд, о том, что температурное «тушение» как стоксовой зеленой люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, так и свечения на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм с энергией активации $\varepsilon \approx 0,13 \pm 0,03$ эВ происходит по ионному механизму, и определяется междуузельными ионами серебра Ag_i^+ , так как энергия перемещения междуузельного иона серебра Ag_i^+ в объеме AgI составляет $\varepsilon = 0,11 - 0,16$ эВ [58]. Что же касается температурного «тушения» стоксовой зеленой люминесценции на начальной стадии с энергией активации $\varepsilon \approx 0,05 \pm 0,01$ эВ то механизм такого «тушения» не может быть обусловлен термической ионизацией центров локализации в объеме ЭМК AgBr(I) неравновесных электронов или дырок. Напомним, что при $T > 77$ К из нашего рассмотрения исключается термическая ионизация экситонов локализованных на парных йодных центрах $(\text{I}_a^- \text{I}_a^-)$, в соответствии с реакцией (2), так как при данных температурах их концентрация незначительна. Центрами локализации дырок с энергией активации $\varepsilon \approx 0,05$ эВ не могут рассматриваться парные йодные центры $(\text{I}_a^- \text{I}_a^-)$, которые являются единственными центрами локализации дырок, так как термическая энергия активации с парных йодных центров $(\text{I}_a^- \text{I}_a^-)$ в валентную зону ЭМК AgBr(I) составляет $\varepsilon \approx 0,24 - 0,25$ эВ [42]. Из рассмотрения следует исключить также центры локализации электронов междуузельные атомы серебра Ag_i^0 распределенные в объеме ЭМК AgBr(I) термическая энергия ионизации ε электронов, которых в зону проводимости ЭМК AgBr(I) составляет $\approx 0,01$ эВ [59].

Таким образом, механизм температурного «тушения» стоксовой зеленой люминесценции с энергией активации $\varepsilon \approx 0,05 \pm 0,01$ эВ остается открытым и его обсуждение будет проведено нами в дальнейшем.

Тот факт, что при температурном «тушении» по ионному механизму интенсивность зеленого свечения ЭМК AgBr(I) происходит по

экспоненциальному закону с постоянной энергией активации, с нашей точки зрения, является одним из критериев обоснования того, что свечение происходит по туннельному механизму, например, в соответствии с реакцией (3). Действительно, рассмотрим процесс температурного «тушения» при условии туннельной люминесценции для случая изолированных электронно-дырочных пар. Вероятность туннельного перехода в рассматриваемой паре определяется формулой:

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (5)$$

где W_0 и r_0 – постоянные параметры.

Изменение концентрации локализованных электронов n при стационарном возбуждении образцов и ионном механизме температурного «тушения» туннельной люминесценции описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - W_0 n \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - \Phi n, \quad (6)$$

где α – число возникающих электронно-дырочных пар, равное числу поглощенных квантов возбуждающего света. Второе слагаемое в правой части описывает убыль электронов за счет туннельной рекомбинации в генетических парах изолированных дефектов. Величина Φn в уравнении (6) связана с уменьшением концентрации локализованных электронов за счет дрейфа к ним междоузельных ионов серебра. Это слагаемое аналогично тому, которое выведено в диффузионной теории фосфоресценции [65] в случае сферически симметричной задачи. Указанную величину Φ можно определить, как $\Phi = \frac{4\pi\sigma}{\kappa}$, где $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$, а σ_0 – удельная электропроводность, обусловленная междоузельными ионами серебра, κ – диэлектрическая проницаемость среды, ε – энергия активации перемещения междоузельного иона серебра. Таким образом, из (6) для стационарного случая, получаем:

$$n = \frac{\alpha}{W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) + \Phi} \quad (7)$$

При подстановке в (7) значения σ , получаем:

$$n = \frac{n_0}{1 + C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} \quad (8)$$

Где $n_0 = \frac{\alpha}{W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)}$, $C = \frac{4\pi\sigma_0}{\kappa W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)}$.

В области сильного «тушения», когда $C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \gg 1$

$$n = n_0 C \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (9)$$

Скорость убыли электронов в результате туннельной рекомбинации после прекращения возбуждения описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -W_0 n \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right). \quad (10)$$

Разделяя переменные, имеем:

$$n = n_0 \exp\left[-W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) t\right], \quad (11)$$

используя же (9), получаем:

$$n = n_0 C' \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (12)$$

где $C' = C \exp\left[-W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) t\right]$.

Приведенное значение n определяет интенсивность I туннельной люминесценции в определенный момент Δt после прекращения возбуждения. В проведенных экспериментах мы всегда измеряли I для строго определенного временного интервала (от 10^{-3} до 10^{-2} с). Если при этом учесть, что в указанном интервале Δt рекомбинация локализованных носителей происходит в парах, заряды в которых находятся на приблизительно одинаковом расстоянии r , то для зависимости I от T имеем:

$$I = W_0 n(T) \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$

и, подставляя значение $n(T)$ из (12) окончательно:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (13)$$

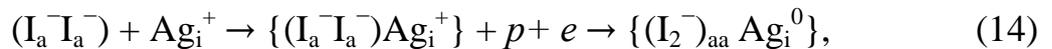
где $I_0 = const = 4\pi a \sigma_0 \exp[-W_0 \exp(-r/r_0)]t / W_0 \exp(-r/r_0)$ при принятых выше условиях.

Итак, если механизм стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) происходит по туннельному механизму, а температурное «тушение» по ионному механизму, то уменьшение интенсивность свечения, измеренная в определенный момент затухания, при повышении температуры допускает экспоненциальную зависимость, что соответствует описанным ранее экспериментальным данным.

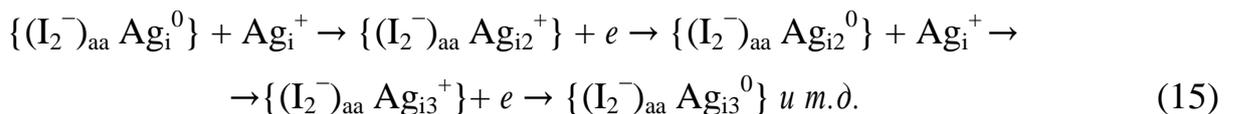
Кроме этого полученные нами результаты свидетельствуют также, что в процессе температурного «тушения» центры свечения ответственные за стоксовую зеленую полосу люминесценции в ЭМК AgBr(I) претерпевают при этом структурные изменения, вызванные междоузельными ионами серебра Ag_i^+ . Выяснению этих вопросов посвящен следующий раздел.

1.3.3. Предлагаемая структура и температурное преобразование центров рекомбинации стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I)

Приведенные выше результаты дают нам основание предположить, что интенсивность стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) при температурах $T \geq 77$ К определяется туннельными переходами согласно реакции (3) в центрах $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$, образованных в результате реакции:



а ее «тушение» – междоузельными ионами серебра Ag_i^+ позволяет описать следующей последовательностью реакций:



Из приведенной схемы, описывающей процесс температурного «тушения» стоксовой зеленой люминесценции, следует, что в результате температурного «тушения» происходит структурное преобразование центров $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ с образованием центров $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2, 3, \dots$ молекулярно-кластерной

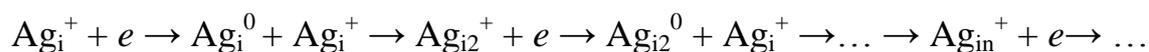
дисперсности. Это дает основание в свою очередь предположить, что полоса свечения с $\lambda_{\max} \approx 750$ нм обусловлена туннельными переходами в первую очередь в центрах $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2$, которые возникают при температурном «тушении» зеленого свечения на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм в результате реакции (15). Которые затем также испытывают «тушение» с той же энергией активации с образованием более крупных серебряных кластеров в центре $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 3, \dots$

Подводя итог вышесказанному, мы приходим к выводу, что образование ЦСИ и температурное «тушение» стоксовой зеленой люминесценции в соответствии с реакцией (15) обусловлены одним и тем же двухстадийным процессом. Первичный процесс, состоящий в поглощении света с рождением неравновесных свободных электронов и дырок, которые локализуются на структурных нарушениях и, вторичных процессов, миграции к ним междоузельных ионов серебра Ag_i^+ с образованием серебряных кластеров молекулярной дисперсности.

Таким образом, возникновение и эволюция серебряных центров молекулярно-кластерной дисперсности в структурном дефекте $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ при освещении по реакции (15) может рассматриваться как один из возможных механизмов образования ЦСИ в ЭМК AgBr(I), а центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ представляют собой центры светочувствительности.

1.4. Предлагаемый механизм образования центров скрытого изображения в ЭМК AgBr(I)

Как известно, рассмотрение образования ЦСИ в рамках атомистической модели [23] в соответствии с реакцией



сталкивается с существенной трудностью, связанной с термической неустойчивостью при комнатной температуре междоузельного атома серебра Ag_i^0 в AgHal. В предлагаемом механизме образования ЦСИ по реакции (15)

атомарно-молекулярные серебряные центры Ag_{in}^0 образуются вблизи примесного парного йодного центра $(I_a^- I_a^-)$, что существенно, как будет показано в дальнейшем, увеличивает их термическую устойчивость, а механизм образования сводится к следующему. При локализации дырок парными йодными центрами $(I_a^- I_a^-)$ происходит возникновение молекулярных центров $(I_2^-)_{aa}$ (реакция (1)). Образование молекулярных центров $(I_2^-)_{aa}$ сопровождается сближением двух анионов на 30 – 40%, что в свою очередь приводит к возрастанию в некоторых направлениях межионного расстояния в ближайших к $(I_2^-)_{aa}$ – центру координационных сферах (рассматриваемая область увеличенного межионного пространства в решетке была условно названа в [61] "междоузельной порой"). Увеличение междоузельного расстояния обуславливает энергетическое углубление уровня локализации электрона у Ag_i^+ – иона, находящегося в области "междоузельной поры", по сравнению с энергетическим уровнем локализации электрона у Ag_i^+ – иона в недеформированной решетке. Вопрос о стабильности атомно-молекулярных серебряных центров в МК AgBr(I) при наличии "междоузельной поры" теоретически был рассмотрен в работе [62]. В приведенных расчетах реальный потенциал электрона примесного атома в кристалле заменяется модельным:

$$V(r) = \begin{cases} -e^2/r + e^2(1 - \kappa_0^{-1})/R, & r < R \\ -e^2/\kappa_0 r, & r \geq R \end{cases}$$

где R – радиус поры, κ_0 – статистическая диэлектрическая проницаемость. Для определения энергии основного состояния использовался вариационный метод с пробной функцией $\Psi = A \exp(-ar)$. Решение уравнения для энергии основного состояния в зависимости от радиуса поры показывает, что переход от мелкого уровня к глубокому уровню происходит очень резко в области $1,6 r_B \leq R \leq 1,7 r_B$ (r_B – боровский радиус). Радиус междоузельной поры в МК AgBr(I) в модели плотной упаковки может достигать $R \approx 1,8 r_B$, что соответствует энергии основного состояния $E = -1,0$ эВ. Однако радиус поры определяется с точностью до величины порядка $0,2 r_B$, что позволяет очень грубо оценить значение энергии основного состояния, и указать на возможность

существования глубокого донорного уровня, находящегося в области поры в ЭМК AgBr(I).

Введение рассматриваемого положения о возрастании энергии E_- ионизации Ag_i^0 или центра молекулярной дисперсности Ag_{in}^0 , находящихся в определенных местах в ближайшей к $(I_2^-)_{aa}$ – центру области, позволяет преодолеть трудности атомистической модели [59] образования ЦСИ, связанной с малым временем жизни атома Ag_i^0 в галогенидах серебра (величина E_- для междоузельного атома серебра в ЭМК AgBr составляет $\approx 0,011$ эВ [63 – 65]). Если время существования некоторых примесных центров $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2, 3, \dots$ превышает время нейтрализации локализованного ими электрона подвижным междоузельным ионом серебра Ag_i^+ (при комнатной температуре величина τ в ЭМК AgBrI составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ с), то именно образование указанных центров будет способствовать возникновению ЦСИ по двухстадийному электрон-ионному механизму.

На основании развиваемых представлений одна из причин различия в эффективности образования ЦСИ разными галогенидами может быть связана с тем, что поскольку в ряду ионов Br^- , I^- , радиус Br^- меньше, чем у I^- , и возникновение $(BrI)_{aa}^-$ или $(I_2^-)_{aa}$ будет сопровождаться не одинаковой локальной деформацией решетки, то это и определит существенное для явления фотохимической чувствительности различие энергий ионизации Ag_i^0 , входящего в соответствующие донорно-акцепторные пары.

Полученные нами экспериментальные результаты, относящиеся к различным полосам туннельной люминесценции $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ центров, позволяют определить энергии ионизации электрона (E_-) и дырки (E_+) центра из соотношения

$$h\nu = E_g - (E_- + E_+) + e^2/\kappa r,$$

где E_g – ширина запрещенной зоны AgHal, r – расстояние между этими центрами, e – заряд электрона, κ – диэлектрическая постоянная среды. При малых значениях r ($5 \div 15$ Å), соответствующих рассматриваемой нами модели, когда электронно-донорный центр находится в «междоузельной поре»,

величина κ может оказаться меньше статистической диэлектрической постоянной $\kappa_0 = 10,6$ ($T = 4,2$ К). Поэтому, для оценки энергии кулоновского взаимодействия можно принять $e^2/\kappa r \approx 0,25$ эВ. Таким образом, энергия ионизации Ag_i^0 и Ag_{i2}^0 – центров, расположенных в «междуузельной поре» возле $(I_2^-)_{aa}$, равна, соответственно, 0,3 – 0,35 и 0,7 эВ. Обнаруженное увеличение энергии ионизации Ag_i^0 и Ag_{i2}^0 по сравнению с энергией ионизации $E_- \approx 0,011$ эВ для свободного междуузельного иона Ag_i^0 имеет большое значение для обоснования предлагаемого механизма образования ЦСИ. Кроме того, если учесть, что энергия термической ионизации E^T атомарных центров в кристаллах составляет 2/3 энергии оптической ионизации, то вычисленные значения E_-^T , относящиеся к Ag_i^0 и Ag_{i2}^0 , совпадают с приводимыми во многих статьях величинами энергии активации термического разрушения серебряных центров, появляющихся на начальных стадиях возникновения ЦСИ.

Таким образом, можно заключить, что фотохимическая реакция (15) может рассматриваться как один из возможных механизмов образования ЦСИ в ЭМК AgBrI, в которых $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ рассматриваются как центры светочувствительности. С другой стороны эти центры ответственны за зеленую люминесценцию в ЭМК AgBr(I) и, следовательно, исследуя кинетику зеленой люминесценции в этих соединениях при различных внешних воздействиях (облучение, температура, ИК подсветка и др.) мы можем получать информацию о протекании электронно-ионных процессов, при создании центров скрытого изображения в ЭМК AgBr(I). Кроме этого открытым остается также вопрос о механизме температурного тушения зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) с термической энергией ионизацией $\epsilon \approx 0,05$ эВ о котором было сказано выше, а также влияние на фотоиндуцированные процессы в ЭМК AgBr(I) адсорбированных на их поверхности желатины и кислорода. Все это и послужило предметом последующих исследований в данной главе.

1.5. Влияние на фотоиндуцированные процессы в ЭМК AgBr(I) адсорбированной на их поверхности желатины

Как было показано в разделе 1.3.1 желатина, адсорбированная на поверхности ЭМК AgBr(I) оказывает существенное влияние на их светочувствительные и люминесцентные свойства. Предполагается также, что такое влияние вызвано взаимодействием желатины с поверхностными ионами серебра, которое сопровождается образованием серебряно-желатиновых комплексов [46, 51]. Для выяснения, каким образом образующиеся комплексы оказывают влияние на фотоиндуцированные процессы в ЭМК AgBr(I) нами проводились исследования «вспышки» свечения на разных длинах волн свечения ЭМК AgBr(I) при стимуляции ее ИК светом, после того как действие возбуждающего света было прекращено. Измерения производились при температуре $T = 77$ К по схеме представленной на рис. 4.

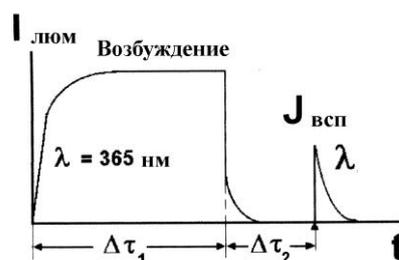


Рис. 4. Схема измерения «вспышки» люминесценции на заданной длине волны λ , $\Delta\tau_1$ – время возбуждения, $\Delta\tau_2$ – время темнового промежутка перед измерением «вспышки».

Измерение осуществлялось следующим образом: образец возбуждался светом ртутной лампы с $\lambda = 365$ нм в течение $\Delta\tau_1 = 1$ минуты, после этого возбуждающий свет перекрывался фотозатвором (время срабатывания $\approx 10^{-2}$ с) затем, через темновой промежуток $\Delta\tau_2 \approx 30$ с, включалось неразложенное ИК излучение с длинами волн $\lambda_{ИК} \geq 1000$ нм (фильтр ИКС-3 или германиевый светофильтр толщиной 1,5 мм). Время темнового промежутка $\Delta\tau_2 \approx 30$ с выбиралось с тем условием, чтобы мелкие уровни локализации электронов с

энергией термической ионизации $\approx 0,011$ эВ, например, междоузельные атомы серебра Ag^0 в объеме ЭМК AgBr(I) были практически полностью за время Δt_2 термически ионизованы и «вспышку» люминесценции обеспечивали более глубокие уровни локализации неравновесных зарядов.

Влияния ИК подсветки на заданной длине волны оценивалось максимальным изменением интенсивности люминесценции во «вспышке» (рис. 4): $J_{всп} = I_{max} - I_0$, где I_{max} – максимальное значение интенсивности свечения во «вспышке», I_0 – интенсивность послесвечения в конце темного промежутка перед измерением «вспышки». В основном воздействие ИК подсветки осуществлялось при условии, когда $I_0 \approx 0$.

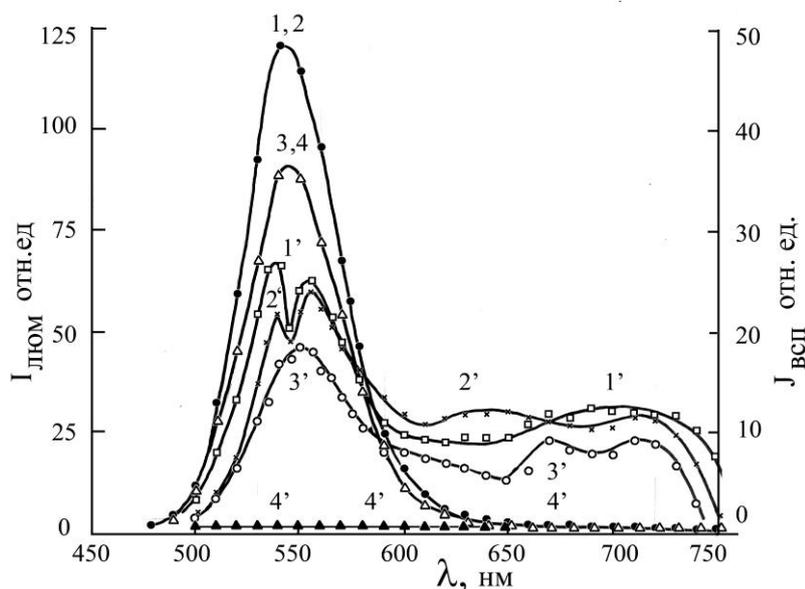


Рис. 5. Спектры низкотемпературной ($T = 77$ К) стационарной люминесценции ($I_{люм}$) однородного золь ЭМК AgBr(I) тип-Г измеренные при непрерывном возбуждении светом ртутной лампы $\lambda = 365$ нм (1 – 4) и величины «вспышки» люминесценции $J_{всп} = I_{max} - I_0$ (1'– 4') после прекращения действия возбуждающего света с дополнительно введенной желатиной моль %: 1,1' – 0; 2,2' – 0,05; 3,3' – 0,5; 4,4' – 5.

На рис. 5 и рис. 6 приведены спектры стационарной люминесценции и спектры «вспышки» ЭМК AgBr(I), относящиеся к однородному золю тип-Г и

эмульсии синтезированной на ПВС тип-Б как без, так и с дополнительно введенной желатиной различной концентрацией. В обоих случаях наблюдается стимулируемая ИК светом «вспышка» зелёного свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, характерная для парных йодных центров, величина, которой зависит от концентрации желатины в золе либо эмульсии на ПВС, и уменьшается по мере роста содержания желатины в образцах. При концентрации желатины равной 5 мол.% образцы уже не обладали «вспышечными» свойствами.

Обращает на себя внимание то, что «вспышка» стимулируемая ИК светом рис. 5 и рис. 6, наблюдается не только в области зеленого свечения $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, но и в длинноволновой области спектра $\lambda_{\max} \approx 750$ нм. На наш взгляд, «вспышка» с $\lambda_{\max} \approx 750$ нм может определяться рекомбинацией освобожденных с локализованных состояний ИК светом неравновесных электронов и дырок на центрах молекулярно-кластерной дисперсности $\{(I_2)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2$, которые возникают при действии возбуждающего света в соответствии с фотохимической реакцией (15) и наблюдались нами при повышенных температурах рис. 4, либо в эмульсиях с большим содержанием серебра.

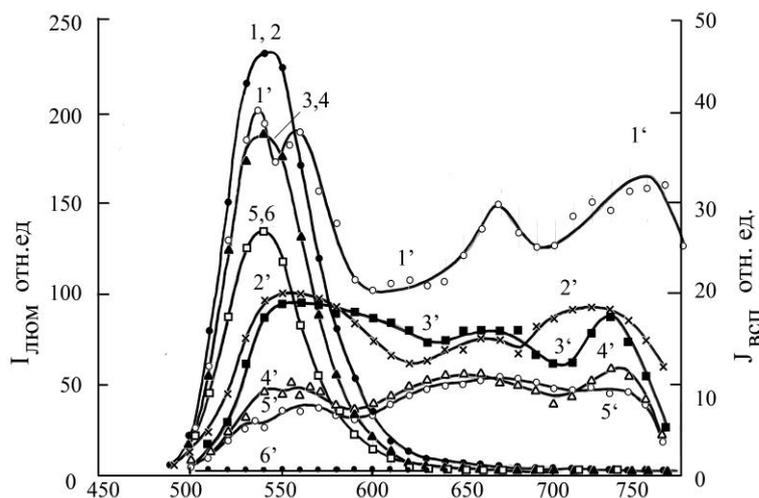


Рис. 6. Спектры низкотемпературной ($T = 77$ К) стационарной люминесценции ($I_{\text{люм}}$) ЭМК AgBr(I) тип-Б синтезированной на ПВС измеренные при непрерывном возбуждении светом ртутной лампы $\lambda = 365$ нм (1 – 6) и величины «вспышки» люминесценции ($J_{\text{всп}}$) (1'– 6') после

прекращения действия возбуждающего света с дополнительно введенной желатиной моль %: 1,1' – 0; 2,2' – 0,05; 3,3' – 0,5; 4,4' – 3; 5,5' – 5; 6,6' – 10.

Следует обратить внимание также на то, что в спектре «вспышки» зеленого свечения ЭМК AgBr(I) наблюдаются два близко расположенных, но разрешимых при $T \approx 77$ К максимума на $\lambda_{\text{макс}} \approx 545$ нм и $\lambda_{\text{макс}} \approx 560$ нм (рис. 5, кривые 1', 2').

Из этих данных находит подтверждение тот факт, что полоса зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) имеет сложную структуру и обусловлена перекрытием как минимум двух полос свечения с максимумами при $T \approx 77$ К на $\lambda_{\text{макс}} \approx 545$ нм и $\lambda_{\text{макс}} \approx 560$ нм. Ранее в п. 1.3.1 нами уже отмечалось, что в случае ЭМК AgBr(I) люминесценция в зеленом участке спектра определяется перекрытием двух близко расположенных полос свечения, причем коротковолновое свечение связано с люминесценцией локализованного на молекулярном парном йодном центре $(I_2^-)_{\text{aa}}$ экситона в соответствие с реакцией (2) (при $T \approx 4,2$ К с $\lambda_{\text{макс}} \approx 495$ нм), а длинноволновое – с излучательным туннельным переходом в центре $\{(I_2^-)_{\text{aa}} Ag_i^0\}$ в соответствие с реакцией (3) (при $T \approx 4,2$ К с $\lambda_{\text{макс}} \approx 560$ нм). Возможно также, что коротковолновое свечение с $\lambda_{\text{макс}} \approx 545$ нм связано с излучательным туннельным переходом в центре $\{(I_2^-)_{\text{aa}} Ag_i^0\}$ находящегося на гранях $\{100\}$ ЭМК AgBr(I), а длинноволновое с $\lambda_{\text{макс}} \approx 560$ нм – с излучательным туннельным переходом в центре $\{(I_2^-)_{\text{aa}} Ag_i^0\}$ находящегося на грани $\{111\}$ [15].

Введение желатины в образцы сопровождается уменьшением величины «вспышки» стимулируемой ИК светом во всем спектральном диапазоне свечения. При концентрации желатины больше либо равной 5 мол.% «вспышка» во всем спектральном диапазоне свечения не наблюдается (рис. 5, кривая 4', рис. 6, кривая 6'). Указанный результат свидетельствует о том, что центры локализации неравновесных носителей заряда ответственные за «вспышку» люминесценции при используемой ИК подсветки находятся на

поверхности ЭМК AgBr(I) и при введении желатины взаимодействуют с ней. После взаимодействия с желатиной энергетические уровни локализации неравновесных носителей заряда с энергией ионизации, которая необходима для обеспечения «вспышки» люминесценции при воздействии ИК облучения ($\lambda_{ИК} \geq 1000$ нм), отсутствуют.

По существующим в настоящее время представлениям [49 – 51] адсорбция желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) определяется электростатическим, гидрофобным и химическим взаимодействием [66, 67] причём, наиболее прочная связь молекул желатины с галогенидом серебра обуславливается взаимодействием карбоксильной группы аспарагиновой кислоты, либо ее аминными группами с ионами Ag_i^+ [49 – 51, 68, 69]. Кроме того, адсорбция желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) приводит к вытеснению с поверхности ионов брома [53]. В силу указанных причин ЭМК AgBr(I), находящиеся в желатиновой среде, имеют малую ионную проводимость [53, 54]. В работе [70] с помощью фотоэлектрического и фотографического методов также установлено, что адсорбция желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) способствует движению электронов к его поверхности. Как известно [71, 72], поверхность ЭМК AgBr(I) в желатиновой среде, заряжена отрицательно. Это дает основание предположить, что центрами локализации неравновесных электронов, ответственными за наблюдаемую нами «вспышку» люминесценции под действием используемого ИК облучения являются поверхностные междоузельные ионы серебра Ag_i^+ . Следует предположить также, что энергетические глубины залегания уровней локализации электронов от дна зоны проводимости в ЭМК AgBr(I) на междоузельном ионе серебра Ag_i^+ в объеме и на поверхности различаются. Глубина залегания энергетического уровня локализации электрона от дна зоны проводимости для поверхностных междоузельных ионов серебра Ag_i^+ несколько больше чем для междоузельных ионов серебра Ag_i^+ в объеме ЭМК AgBr(I) и при температуре 77 К, в отличие от междоузельных ионов серебра Ag_i^+ в объеме ЭМК AgBr(I), поверхностные

междоузельные ионы серебра Ag_i^+ через 30 с после прекращения действия возбуждающего света из области собственного поглощения ЭМК AgBr(I) при температуре 77 К практически полностью заполнены неравновесными электронами и при облучении ИК светом обеспечивают «вспышку» люминесценции. Действительно, как следует из литературных источников [73] энергетические глубины ϵ залегания уровней локализации электронов от дна зоны проводимости в ЭМК AgBr(I) на междоузельном ионе серебра в объеме и на поверхности различаются и составляют соответственно $\epsilon \approx 0,011$ эВ и $\epsilon \approx 0,05$ эВ.

Следовательно, в отличие от междоузельных ионов серебра распределенных в объеме ЭМК AgBr(I) концентрация локализованных неравновесных электронов на поверхностных междоузельных ионах серебра является вполне достаточной для обеспечения при $T = 77$ К «вспышки» зеленой люминесценции стимулируемой используемым нами ИК светом, а также возможно и для температурного «тушения» зеленой полосы люминесценции, вызванной рекомбинацией на донорно-акцепторном центре $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ наблюдаемой нами на начальной стадии температурного «тушения» с энергией активации $\epsilon \approx 0,05$ эВ. При адсорбции желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) концентрация поверхностных междоузельных ионов серебра на которых локализуются неравновесные электроны уменьшается за счет образования ими с желатиной химической связи.

Возможно также, что этими поверхностными центрами локализации электронов являются междоузельные ионы молекул серебра Ag_{i2}^+ образование которых на поверхности ЭМК AgBr(I) с большим содержанием ионов атома серебра Ag^+ в отличие от объема значительно облегчено из-за значительно большей подвижности междоузельных ионов серебра на поверхности чем в объеме ЭМК AgBr(I) [74]. Известно также [20, 21], что ионы молекул серебра Ag_{i2}^+ активно взаимодействуют с желатиной.

Подтверждением того, что при адсорбции желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) концентрация поверхностных междоузельных ионов серебра на которых локализуются неравновесные электроны уменьшается за счет образования ими с желатиной химической связи могут служить также следующие эксперименты.

В ЭМК AgBr(I) синтезированные на ПВС тип-Б были введены антиуаленты – фенилмеркаптотетразол (рис. 7,а) и 5 метил-7 окси-1,3,4-триазиноиндолизин (рис. 7,б).

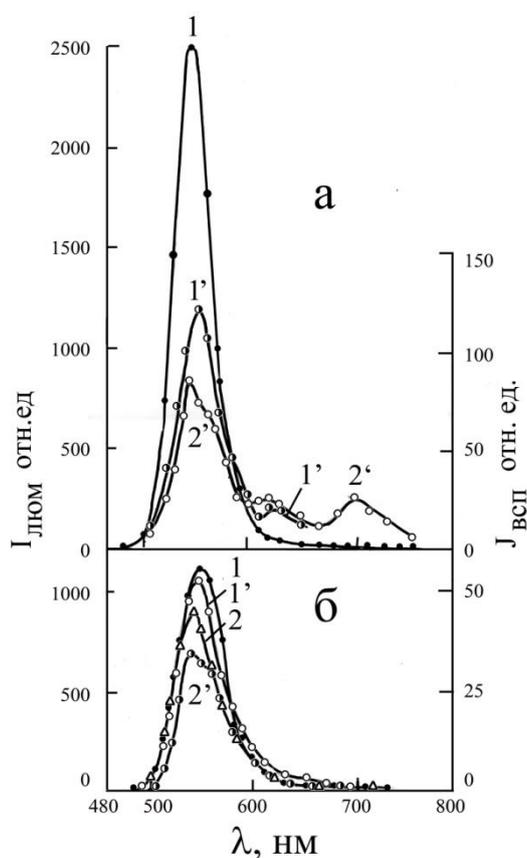


Рис. 7. Спектры низкотемпературной ($T = 77 \text{ K}$) люминесценции ($I_{\text{люм}}$) при непрерывном возбуждении светом ртутной лампы $\lambda = 365 \text{ nm}$ (1) и «вспышки» (1', 2') люминесценции ($J_{\text{всп}}$) ЭМК AgBr(I) в эмульсии, синтезированной на ПВС тип-Б с дополнительно введенной в эмульсию желатиной 8 мол. %:

а) с введенным антиуалентном – фенилмеркаптотетразолом в концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль AgBr, сразу же после введения ФМТ (1, 1'), и после проведения цикла температурного тушения (2'),

б) с введенным стабилизатором 5 метил-7 окси-1,3,4-триазиноиндолизин в концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль AgBr (1, 2), сразу же после введения Ста-соли (1, 1'), и после проведения цикла температурного тушения (2, 2').

Антиуаленты образуют с поверхностным серебром атомно-молекулярной степени дисперсности ЭМК AgBr(I) труднорастворимые соли не влияющие на способность междузельных ионов серебра локализовать неравновесные электроны, а при введении желатины препятствуют образованию между желатиной и ионами серебра химической связи. В этом случае в зеленой полосе люминесценции ЭМК AgBr(I) «вспышка» люминесценции стимулируемая ИК светом после введения желатины сохранялась (рис. 7,а и б), как до, так и после проведения цикла температурного «тушения».

Находящийся на поверхности ЭМК AgBr(I) в эмульсии тип-А слой желатины может быть вытеснен также некоторыми красителями [75]. Это должно приводить к восстановлению поверхностных междузельных ионов серебра участвующих в локализации неравновесных электронов и при ИК подсветке обеспечивать «вспышку» люминесценции.

В наших опытах были использованы два катионных карбоцианиновых красителя 3,3'-диэтил-тиапентакарбоцианинийодид и 3,3'-диэтил – 9, 11, 15, 17 – бис (β , β' – диметил – триметилен) тиапентакарбоцианинийодид, которые в исследуемом диапазоне длин волн сами не люминесцируют и не приводят к сильному гашению зеленого свечения парных йодных центров. Кроме того, как показано в [76], процесс адсорбции красителей на ЭМК AgBr(I) осуществляется за счёт электростатического взаимодействия катионов красителей с поверхностными ионами брома. Поэтому концентрация поверхностных

междоузельных ионов серебра при адсорбции красителей на поверхности ЭМК AgBr(I) не изменяется.

Контрольная эмульсия содержащая ЭМК AgBr(I) тип-А с адсорбированной на их поверхности желатиной «вспышечных» свойств не обнаруживала (рис. 8,а,б кривая 1).

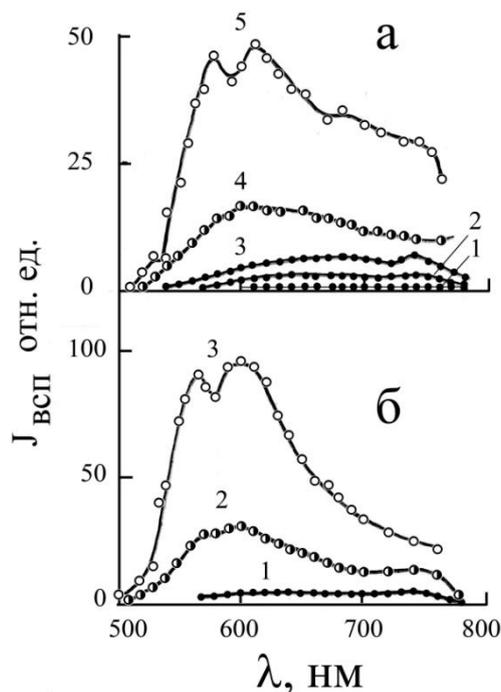


Рис. 8. Спектры ($T = 77$ К) «вспышки» ($J_{всп}$) люминесценции ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине тип-А:

а) с различным содержанием ионов серебра на поверхности ЭМК (pBr): 1 – 0,5; 2 – 4; 3 – 6 и с дополнительно введенным красителем 3, 3' – диэтилтиапентакарбоцианинийодид при pBr = 4, в концентрации $C_{кр}$ моль/моль AgBr: 4 – 10^{-5} ; 5 – $5 \cdot 10^{-5}$.

б) с дополнительно введенным красителем 3, 3' – диэтил – 9, 11, 15, 17 – бис (β , β' – диметил – триметил) тиапентакарбоцианинийодид при pBr = 4, в зависимости от концентрации $C_{кр}$ моль/моль AgBr: 1 – 0; 2 – 10^{-5} ; 3 – $5 \cdot 10^{-5}$.

Введение в эмульсию красителя сопровождается появлением «вспышки» в зелёной полосе люминесценции (рис. 8,а, кривая 4, рис. 8,б, кривая 2). По мере увеличения концентрации красителя до оптимальной наблюдается рост интенсивности «вспышки» (рис. 8,а, кривая 5, рис. 8,б кривая 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, краситель действительно десорбирует желатину, во-вторых, что краситель сам адсорбируется на поверхности ЭМК AgBr(I).

Следует обратить внимание также на тот факт, что как следует из рис. 8,а кривые 1 – 3 увеличение интенсивности «вспышки» свечения ЭМК AgBr(I) с адсорбированной на их поверхности желатиной происходит не только с введением красителя, но и при увеличении концентрации ионов серебра на их поверхности. Это является дополнительным экспериментальным подтверждением нашего предположения о том, что центры локализации неравновесных носителей заряда ответственные за «вспышку» люминесценции находятся на поверхности ЭМК AgBr(I) и ими являются междоузельные ионы серебра Ag_i^+ , а при большом содержании серебра и молекулы Ag_{i2}^+ серебра.

Здесь следует особо остановиться на красителях поглощающих свет в области спектрально близкой к полосе зеленого свечения ЭМК AgBr(I). В этом случае спектральный состав «вспышки» люминесценции претерпевает существенные изменения.

Согласно полученным результатам (рис. 9,а кривые 1 – 3) спектры люминесценции при возбуждении ЭМК AgBr(I) тип-А светом зона-зона ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) характеризуются наличием полос с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм, $\lambda_{\text{max}} \approx 600$ нм и $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм.

Максимумы свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм и $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм являются предметом нашего исследования и обусловлены рекомбинацией неравновесных электронов и дырок на парных йодных центрах $I_a^- I_a^-$ и донорно-акцепторных центрах $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1, 2$. Максимум свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 600$ нм обусловлен свечением молекулярного красителя наблюдаемого во многих работах [77].

При повышении концентрации красителя интенсивность люминесценции ЭМК AgBr(I) в зеленом участке спектра с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм падает, а молекулярного красителя – $\lambda_{\max} \approx 600$ нм незначительно растет (рис. 9,а, кривые 1 – 3).

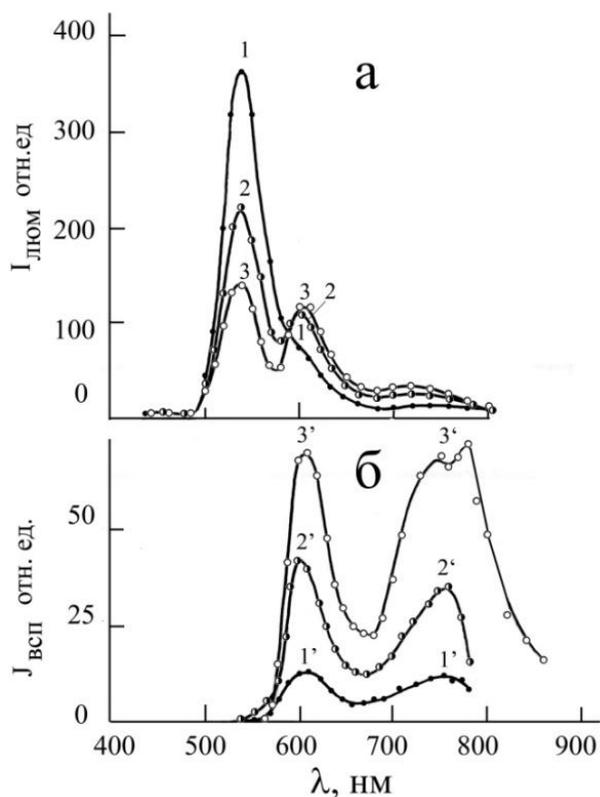


Рис. 9. Спектры ($T = 77$ К) люминесценция ($I_{\text{люм}}$) при непрерывном возбуждении светом ртутной лампы $\lambda = 365$ нм (а) и «вспышки» люминесценции ($J_{\text{всп}}$) (б) ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине тип-А с введенным катионным красителем 3, 3' – диэтилтиакарбоцианинйодидом. Концентрация введенного красителя $C_{\text{кр}}$ моль/ моль AgBr: 1, 1' – 10^{-5} , 2, 2' – $2 \cdot 10^{-5}$; 3, 3' – 10^{-4} .

Спектральный состав величины «вспышки» люминесценции характеризуется наличием двух максимумов $\lambda_{\max} \approx 600$ нм и $\lambda_{\max} \approx 750$ нм (рис. 9,б кривые 1'– 3'). В спектре «вспышки» отсутствует полоса с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм

обусловленная рекомбинацией неравновесных электронов и дырок на парных йодных центрах $I_a^- I_a^-$ и донорно-акцепторных центрах $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1$.

При повышении концентрации красителя величина «вспышки» люминесценции эмульсии как с $\lambda_{max} \approx 600$ нм, так и с $\lambda_{max} \approx 750$ нм увеличивается. Кроме того полоса с $\lambda_{max} \approx 750$ нм при повышенных концентрациях красителя характеризуется наличием двойного максимума, как это наблюдалось нами ранее (рис. 6)

Своеобразное влияние на спектральный состав «вспышки» люминесценции ЭМК AgBr(I) с адсорбированной на их поверхности желатиной и дополнительно введенным красителем оказывают также и красители десенсибилизаторы (рис. 10).

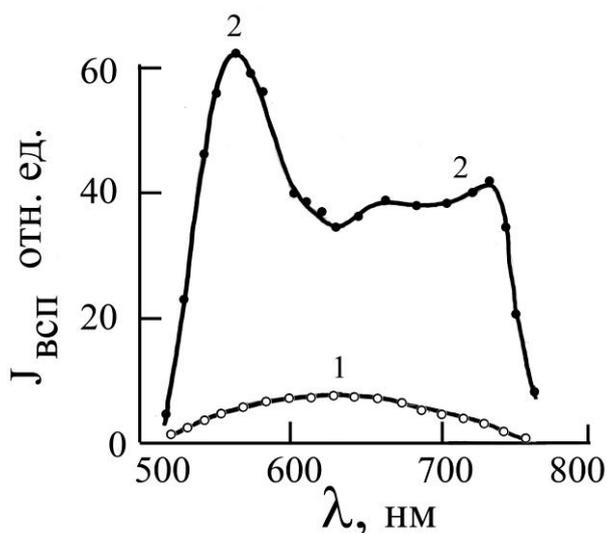


Рис. 10. Спектральное распределение величины «вспышки» люминесценции ($J_{всп}$) ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине тип-А (1) и с дополнительно введенным красителем пинакриптолом желтым с концентрацией $C_{кр} = 5 \cdot 10^{-5}$ м/м AgBr (2).

В отличие от спектра «вспышки» представленного на рис. 9,б когда «вспышка» на $\lambda_{max} \approx 560$ нм отсутствует в случае же красителя

десенсибилизатора пинакриптола желтого «вспышка» люминесценции на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм присутствует (рис. 10).

Приведенные на рис. 8 – 10 результаты измерений свидетельствуют о разностороннем влиянии различных красителей на фотоиндуцированные процессы в ЭМК AgBr(I). Выяснение причин и установление механизмов такого разностороннего влияния требует дополнительных исследований, которым посвящены последующие главы настоящей работы.

1.6. Фотохимические реакции обуславливающие «усталость» стоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине

По представлениям, развиваемым в [78 – 85] кинетика изменения интенсивности стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgHal распределенных в желатине от момента включения возбуждающего света до момента достижения ею стационарного значения носит не монотонный характер. В начальные моменты освещения, возбуждающим светом интенсивность люминесценции непрерывно возрастая, достигает своего максимального (квазистационарного) значения, а затем, со временем происходит медленное падение значения интенсивности люминесценции до достижения ею стационарного значения. Относительно фотоиндуцированных изменений вызывающих такое падение до настоящего времени нет единого мнения в первую очередь по тому, что падение зависит от свойств среды, в которой распределены ЭМК AgHal и может обуславливаться различными физико-химическими процессами. Как правило, этот спад связан с процессом перераспределения неравновесных электронов и дырок по уже имеющимся в образце глубоким уровням локализации с малым сечением захвата (этот процесс получил условное название «вспышечное разгорание»), либо в результате протекания фотохимических реакций с возникновением новых центров локализации неравновесных электронов и дырок, возможно также с разрушением центров свечения (этот процесс получил условное название «усталость»). Так в [82, 83] было показано, что падение значения интенсивности

после достижения ею квазистационарного значения люминесценции в ЭМК AgHal в результате протекания фотохимических реакций («усталость») может происходить в течение десятков минут.

В данном разделе исследования по выяснению причин спадания квазистационарного значения интенсивности люминесценции проведены для ЭМК AgBr(I) распределенных в различных связующих средах. Спектры возбуждения зеленой люминесценции и интенсивности зеленой люминесценции (рис. 11,а, рис. 12,а) исследуемых образцов ЭМК AgBr(I), измеренные при $T = 77$ К как в стационарном, так и в фосфоресцентном режимах, а также независимо от того в какой среде они распределены характеризуются наличием только одного максимума свечения и возбуждения, существенных различий в спектральном положении максимумов для них при этом не наблюдается.

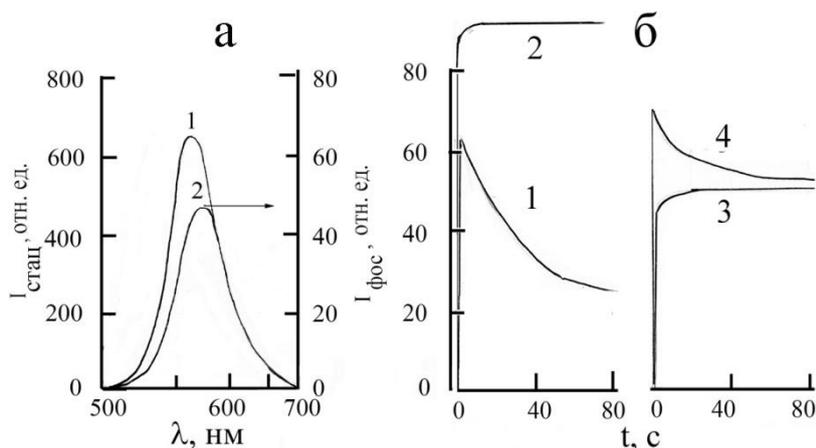


Рис.11. а) Спектры ($T = 77$ К) интенсивности $I_{\text{люм}}$ люминесценции ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине (тип-А), измеренные в стационарном (1) и фосфоресцентном (2) режимах при возбуждении светом $\lambda = 450$ нм.

б) Кинетики изменения интенсивности зеленой люминесценции на $\lambda = 560$ нм под действием возбуждающего света $\lambda = 450$ нм: для ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине (тип-А) (2); для ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине (тип-А) при введении фенилмеркаптотетразола (10^{-3} моль/моль AgBr)

(3); для ЭМК AgBr(I) распределенных в ПВС (тип-Б) (4); для МК AgBr(I) распределенных в ПВС и при дополнительном введении желатины (5).

Измерения кинетики изменения интенсивности стоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) проводились на $\lambda = 560$ нм при возбуждении ее светом с $\lambda = 450$ нм. Точно также как и для случая «вспышки» свечения в ЭМК AgBr(I) под действием ИК света кинетика изменения, интенсивности стоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) зависит от связующего в котором ЭМК AgBr(I) содержатся. Так для ЭМК AgBr(I), распределенных в водной среде (золь) тип-Г либо в ПВС тип-Б кинетика изменения интенсивности стоксовой зеленой люминесценции после включения возбуждающего света характеризуется монотонным нарастанием интенсивности до стационарного уровня (рис. 11,б, кривая 4; рис. 12,в, кривая 1).

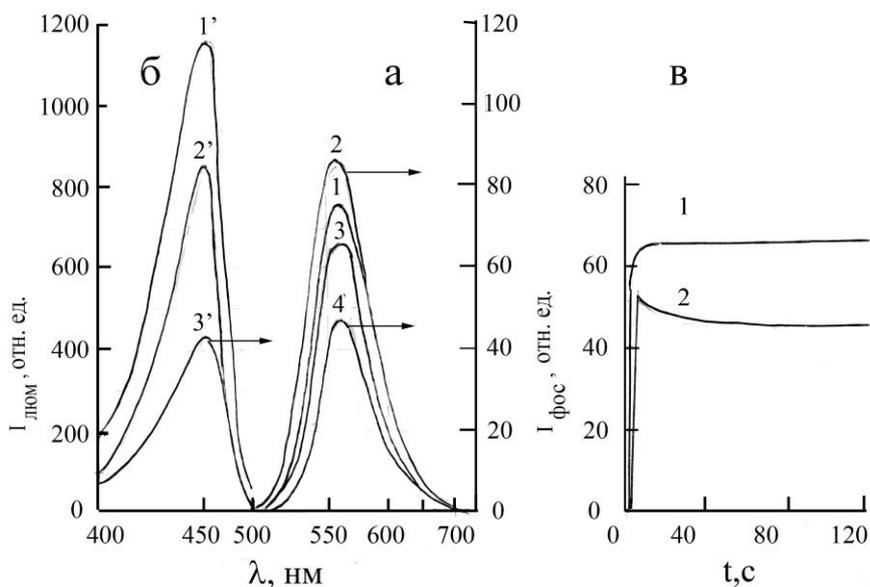


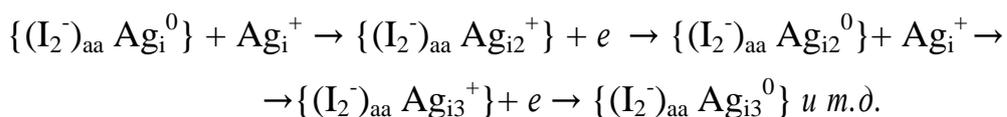
Рис. 12. а) Спектры ($T = 77$ К) интенсивности $I_{\text{люм}}$ люминесценции, измеренные в стационарном (1,3) и фосфоресцентном (2,4) режимах ЭМК AgBr(I), распределенных в воде (1,2) и с дополнительно введенным желатиновым раствором (6 мол.%) (3,4) при возбуждении светом $\lambda = 450$ нм.

б) Спектры возбуждения люминесценции для длины волны $\lambda_{\max} = 560$ нм при стационарном (1', 2') и фосфоресцентном (3') режимах измерения золя ЭМК AgBr(I) (1) и золя ЭМК AgBrI с дополнительно введенной желатиной (6 мол.%) (2', 3')

в) Кинетики изменения интенсивности зеленой люминесценции на $\lambda = 560$ нм под действием возбуждающего света $\lambda = 450$ нм: для золя ЭМК AgBr(I) (1) и золя ЭМК AgBr(I) с дополнительно введенной желатиной (6 мол.%) (2).

В случае ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине (рис. 11,б, кривая 2), либо в водной среде с добавлением желатины (рис. 12,в, кривая 2), либо в ПВС с добавлением желатины (рис. 11,б, кривая 5), кинетика изменения интенсивности стоксовой зеленой люминесценции после включения возбуждающего света характеризуется наличием медленного спадания максимального (квазистационарного) уровня интенсивности зеленой люминесценции. Следует отметить также, что при введении в желатину, содержащую ЭМК AgBrI фенилмеркаптотетразола (10^{-3} моль/моль AgBr) эффект спадания квазистационарного уровня интенсивности зеленой люминесценции отсутствует, и кинетика изменения интенсивности стоксовой зеленой люминесценции после включения возбуждающего света характеризуется монотонным нарастанием интенсивности до стационарного уровня (рис. 11, кривая 3).

Для температурной активации процесса спадания квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции с целью получения его энергетических характеристик, а также установления связи этого процесса с фотохимической реакцией (15)



нами проведены измерения эффекта спадания квазистационарного уровня зеленой люминесценции при разных температурах.

Для характеристики эффекта спадания квазистационарного уровня зеленой люминесценции мы использовали величину $B = (I_0 - I_{ст})/I_0$, где I_0 – максимальная интенсивность свечения в момент достижения квазистационарного уровня, $I_{ст}$ – интенсивность свечения когда люминесценция выходит на стационарный уровень ($I_0 > I_{ст}$) и скорость спадания квазистационарного уровня люминесценции $V = (I_1 - I_2)/I_1 \Delta t$, где I_1 и I_2 – интенсивности люминесценции на стадии уменьшения свечения, измеренные через некоторый временной интервал Δt .

Как показали наши исследования (рис. 13) изменения величины B и скорости V эффекта спадания квазистационарного уровня зеленой люминесценции с повышением температуры происходит с энергией активации $\varepsilon = 0,05 - 0,1$ эВ (рис. 13,в). Значительный разброс в измеряемой энергии активации обусловлен малым температурным интервалом (всего 3 К) на котором эта энергия определяется. После охлаждения образца до $T = 77$ К эффект спадания квазистационарного уровня зеленой люминесценции отсутствует (рис. 13,б, кривая 4).

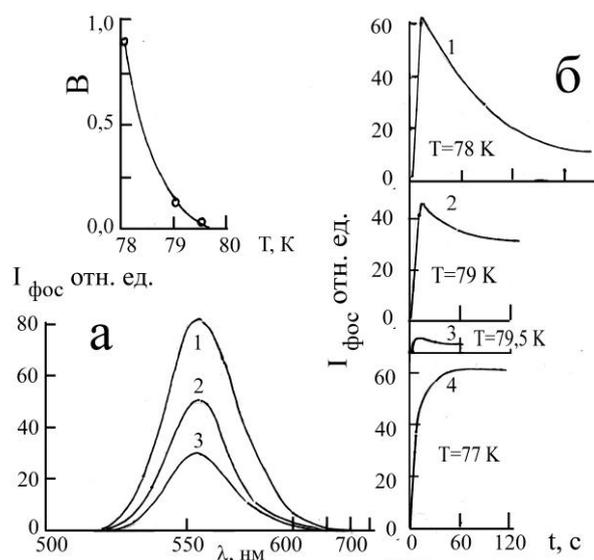


Рис. 13 а) Спектры свечения ЭМК AgBr(I) тип-А в зависимости от температуры (Т, К): 1 – 78; 2 – 79; 3 – 79,5; 4 – 77. Кривая 4 относится к охлажденному образцу после того как были измерены кривые 1, 2 и 3.

б) Соответствующие этим спектрам кинетики зеленой полосы люминесценции в зависимости от температуры.

в) Температурная зависимость величины B характеризующую относительный спад квазистационарного уровня зеленой люминесценции.

Полученные результаты по «вспышке» зеленого свечения в ЭМК AgBr(I) под действием ИК света и спада квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции под действием возбуждающего света, свидетельствуют о том, что эти два процесса взаимосвязаны и обусловлены присутствием желатины на поверхности ЭМК AgBr(I). В отсутствие желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) наблюдается «вспышка» стимулируемая ИК светом, но отсутствует спад квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции «усталость». В присутствии же желатины на поверхности ЭМК AgBr(I), наоборот – отсутствует «вспышка» стимулируемая ИК светом, но наблюдается «усталость» стоксовой зеленой люминесценции. Следует отметить, что ранее для зеленой полосы люминесценции ЭМК AgBr(I) «вспышка» под действием ИК и «усталость» рассматривались отдельно.

Естественно предположить теперь, что эти два явления обусловлены одним и тем же процессом, который происходит на поверхности ЭМК AgBr(I) при взаимодействии с желатиной. Рассмотренная нами ранее специфичность адсорбции молекул желатины на поверхности ЭМК AgBr(I) сводится к восстановлению поверхностных междуузельных ионов серебра Ag_i^+ (либо междуузельных молекул серебра Ag_{i2}^+) до атома Ag_i^0 (либо до молекулы Ag_{i2}^0), которая с желатиной образует ионную химическую связь и больше не является центром локализации неравновесного электрона, по крайней мере с такой энергией ионизации, которая необходима для обеспечения «вспышки» люминесценции при действии применяемого ИК облучения. Это дает основание предположить нам, что возникающие в результате химической связи ионов серебра Ag_i^+ (либо молекул серебра Ag_{i2}^+) с желатиной центры, и ответственны за спад квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I), распределенных в желатине. В дальнейшем

эти центры будем обозначать $\{Ag_{in}^0J^+\}$, где $n = 1, 2, \dots$, а J^+ – ион молекулы желатины.

Подтверждением указанных выводов могут послужить также результаты работы [83] посвященной изучению «усталости» зеленой стоксовой люминесценции ЭМК AgBr(I). Регистрацию ($T = 77\text{ K}$) люминесценции проводили при непрерывном возбуждении светом с $\lambda = 365\text{ нм}$ в течение 30 с. Объектами исследований были выбраны образцы с кубическими монодисперсными ЭМК AgBr(I) размером 0,2 мкм, содержащие различное количество йодида (2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 мол.%). Скорость «усталости» зеленой стоксовой люминесценции ЭМК AgBr(I) измеряли на образцах эмульсии до химического созревания, а светочувствительность на образцах той же эмульсии, подвергнутой оптимальной сернисто-золотой сенсibilизации. Оказалось, что светочувствительность и скорость «усталости» коррелируют между собой и имеют максимальное значение при концентрации йодида 4 мол.%. Скорость спада квазистационарного уровня вычисляли по формуле $V_0 = (I_0 - I)/(I_0 \cdot 1800)\text{ с}^{-1}$. Всего было исследовано около 100 образцов, Исследования [83] дали следующие результаты: адсорбция желатина увеличивает среднюю скорость спада квазистационарного уровня в области вершины и ребра почти в 5 раз, а в области грани в 8 раз. Если до обработки желатиной ЭМК AgBr(I) имели нулевую скорость спада квазистационарного уровня, то после обработки желатиной, все образцы имели определенную, не равную нулю скорость спада квазистационарного уровня люминесценции. Для термической энергии активации процесса распада «центров усталости» в [83] получено значение 0,05 эВ. Как и в нашем случае, энергия активации процесса распада «центров усталости» определяется по двум температурным точкам, что является недостаточным. Сказать что-либо о механизме влияния желатины на спад квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) исходя из работы [83] нельзя т. к. эти вопросы в работе не рассматривались.

Итак, предположение о том, что возникающие в результате химической связи ионов серебра Ag_i^+ , либо молекул серебра Ag_{i2}^+ с желатиной центры $\{Ag_{in}^0Ж^+\}$, $n = 1, 2$ ответственны за спад квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I), распределенных в желатине дает основание предложить нам следующий рабочий вариант механизма спада квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) для последующих исследований. Вероятно этот эффект связан как с процессом локализации неравновесных электронов на центрах $\{Ag_{in}^0Ж^+\}$, $n = 1, 2$ с малым сечением захвата («вспышечное разгорание»), так и с «усталостью» в результате протеканием фотохимических реакций на поверхности ЭМК AgBr(I). Для эффекта «усталости» можно предложить следующую фотохимическую реакцию:



Возникновение центров $\{Ag_{i2}^+Ж^0\}$ локализации неравновесных электронов в результате фотохимической реакции (16) определяется подвижностью в ЭМК AgBr(I) не объемных, а поверхностных междоузельных ионов серебра Ag_i^+ . Поэтому вполне вероятно, что энергия активации для перемещения приповерхностных междоузельных ионов серебра может быть несколько ниже, чем энергия активации для перемещения объемных междоузельных ионов серебра в ЭМК AgBr(I) ($\varepsilon = 0,11 - 0,16$ эВ), и укладываться в энергетический интервал активации, для спада квазистационарного уровня стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) ($\varepsilon = 0,05 - 0,1$ эВ). Аналогичное предположение о подвижности приповерхностных междоузельных ионов серебра делается и в работе [83].

Данные результаты позволяют высказать также следующее предположение. Температурное «тушение» интенсивности зеленого свечения ЭМК AgBr(I) в соответствие с реакцией (15) на начальной стадии (рис. 3, в, вставка, кривая 1) и «усталость» которые происходят согласно реакции (16) в одном и том же температурном интервале $77 \text{ К} < T < 80 \text{ К}$ с энергией активации $\varepsilon \approx 0,05 \pm 0,01$

эВ обусловлены одной и той же причиной, а именно подвижностью поверхностных междоузельных ионов серебра Ag_i^+ .

Подводя итог исследованиям данной главы можно заключить, что фотохимическая реакция (15) может рассматриваться как один из возможных механизмов образования ЦСИ в ЭМК AgBrI, в которых $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ рассматриваются как центры светочувствительности, определяющие также и их люминесцентные свойства. Следующей проблемой, которая является предметом исследований второй главы это выяснение механизмов сенсibilизации ЭМК AgBr(I) красителями.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В ЭМК AgHal СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ

Хорошо известно [1–3, 7, 86, 87], что собственная светочувствительность ЭМК AgBr(I) лежит в ультрафиолетовой части спектра и захватывает видимую область лишь до 490 нм, что явно не достаточно для многих практических приложений.

Наиболее эффективным способом расширения диапазона спектральной чувствительности ЭМК AgBr(I) на видимый и ближний инфракрасный участки спектра является сенсibilизация их красителем, т. е. адсорбция на их поверхности красителей, которые поглощают свет необходимых длин волн [88] и затем передают энергию фотовозбуждения ЭМК AgBr(I) для образования в них центров скрытого изображения. Существует большое количество красителей минерального и органического происхождения, которые адсорбируются на поверхности ЭМК AgBr(I), и эффективно поглощают свет в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра, обеспечивая при этом в ЭМК AgBr(I) формирование ЦСИ. Такие красители получили название красителей сенсibilизаторов. Следует отметить также, что красители адсорбируются на поверхности ЭМК AgBr(I) в различных состояниях,

молекулярном, условно обозначаемом как (M), и агрегированных (полимолекулярных формах) – (H, J) и т. д. [1, 74, 86].

Важнейшим вопросом спектральной сенсibilизации ЭМК AgBr(I) красителями-сенсibilизаторами является вопрос «дефицита энергии», который можно сформулировать так: каким образом при ширине запрещенной зоны AgBr(I) $\sim 2,64$ эВ (300 К) [1], поглощение света красителем, энергия фотона которого меньше ширины запрещенной зоны AgBr(I) может создавать центры скрытого изображения в AgBr(I). Для этого, в первую очередь, необходимо выяснить каким образом при поглощении света красителем, адсорбированного на поверхности ЭМК AgBr(I), возникшие неравновесные электроны, попадают на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I). При этом релаксационные и рекомбинационные процессы в системе ЭМК AgBr(I) – краситель должны способствовать возникновению центров скрытого изображения в ЭМК AgBr(I).

В предыдущей главе нами высказано предположение о том, что одним из возможных механизмов образования ЦСИ в ЭМК AgBr(I) является механизм, в котором центры светочувствительности представляют собой донорно-акцепторные пары $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1, 2, \dots$. Рекомбинация при $T \approx 77$ К на центрах $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1$ неравновесных электронов и дырок, возникших при возбуждении ЭМК AgBr(I) светом из области собственного поглощения с $\lambda \approx 450$ нм, сопровождается стоксовой зеленой люминесценцией с $\lambda_{max} \approx 560$ нм, а на центрах $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ стоксовой люминесценцией с $\lambda_{max} \approx 750$ нм. В этом случае естественно ожидать, что передача фотовозбуждения от красителя ЭМК AgBr(I) при $T \approx 77$ К может сопровождаться люминесценцией ЭМК AgBr(I), исследование которой даст информацию о процессах релаксации фотовозбуждения в ЭМК AgBr(I) сенсibilизированных красителем.

В 1967 г. Овсянкин и Феофилов [89] установили, что при поглощении света красителем (энергия поглощенного кванта $h\nu_1$), адсорбированным на поверхности ЭМК AgHal, возможно возникновение люминесценции ЭМК AgHal (энергия кванта люминесценции $h\nu_2$), причем $h\nu_2 > h\nu_1$. Обнаруженное

явление получило название антистоксовой люминесценции галогенидов серебра при поглощении света адсорбированным красителем. Однако до настоящего времени нет однозначного представления о механизме этого явления. Поэтому, прежде чем использовать явление антистоксовой люминесценции для исследования процессов релаксации фотовозбуждения в ЭМК AgBr(I) сенсibilизированных красителем мы сначала выясним механизм этого явления. Исследования проведены для ЭМК AgBr(I) распределенных в желатине, так как именно такие эмульсии находят наибольшее практическое применения.

2.1. Существующие механизмы антистоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I), сенсibilизированных красителем

Механизмы антистоксовой люминесценции ЭМК AgBr(I), распределенных в желатине обсуждались в ряде работ [6, 7, 24, 37, 90 – 95]. Предлагаемые в [7, 24, 96 – 98] механизмы возникновения антистоксовой люминесценции неоднозначны и носят общий характер. Так в [7, 98] антистоксовая люминесценция рассматривается как вид кооперативной люминесценции, когда один квант антистоксовой люминесценции возникает при поглощении двух квантов света, например, J-агрегатами красителя, адсорбированными на различных дефектах поверхности ЭМК AgBr(I). Эти J-агрегаты поглощают приблизительно в одном и том же участке спектра, но энергетические уровни их основного (S_0) и первого возбужденного состояния (S_1) в зависимости от природы дефектов на которых они адсорбированы на поверхности ЭМК AgBr(I) занимают различное положение относительно энергетических зон галогенида серебра. Примерное положение энергетических уровней J-агрегата в зависимости от природы дефектов, на которых они адсорбированы на поверхности ЭМК AgBr(I), обозначенные условно J_1 и J_2 показаны относительно энергетических зон галогенида серебра на рис. 14.

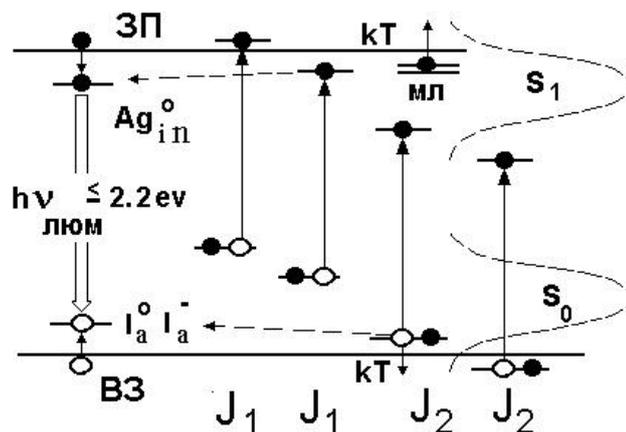


Рис. 14. Схематическое изображение возникновения антистоксовой зеленой люминесценции на центре $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ в ЭМК AgBr(I) при возбуждении энергетических уровней J_1 и J_2 агрегатов красителя адсорбированных на их поверхности. Возможное распределение энергетических уровней основного состояния S_0 и возбужденного состояния S_1 показано штриховыми линиями. Обозначение кТ отражает термически стимулированный переход; МЛ – мелкие ловушки электронов; ЗП – зона проводимости; ВЗ – валентная зона ЭМК AgBr(I).

В рассматриваемом случае рис. 14 появление электрона в зоне проводимости ЭМК AgBr(I) будет связано с поглощением света J_1 агрегатом, а возникновение дырки в валентной зоне с поглощением света J_2 агрегатом. После того как эти электрон и дырка прорекомбинируют на центре $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ ($n = 1$) с излучением зеленого кванта антистоксовой люминесценции на поверхности ЭМК AgBr(I) остаются заряженные агрегаты красителя J_1^+ и J_2^- дальнейшая судьба которых в работе не обсуждается.

Кроме этого такой предложенный механизм возникновения антистоксовой люминесценции галогенидов серебра, связанный с поглощением света J_1 и J_2 агрегатами красителя, не позволяет объяснить возможность возбуждения антистоксовой люминесценции в ЭМК γ -AgI, который мы наблюдали экспериментально.

В случае ЭМК γ -AgI при $T = 77$ К, как следует из данных, представленных на рис. 15, антистоксовая люминесценция ЭМК γ -AgI (полоса с $\lambda_{\text{max}} = 425$ нм, [45, 99]) может быть возбуждена даже при поглощении кванта с энергией 1,6 эВ ($\lambda = 700$ нм).

Для появления указанной антистоксовой люминесценции необходимо создание электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне γ -AgI (при рекомбинации разноименных носителей заряда образуется экситон, излучательный распад которого и определяет появление рассматриваемой полосы). Если предположить, что наблюдаемая антистоксовая люминесценция возникает при поглощении света разными типами J-агрегатов красителя, то, исходя из схемы Пеннера-Гилмана [7, 90] рис. 14, следует принять, что ширина распределения энергетических уровней этих J-агрегатов (ΔE) должна быть не меньше 1,3 эВ (ширина запрещенной зоны γ -AgI при 77 К равна 2,9 эВ, поэтому $\Delta E = 2,9 \text{ эВ} - 1,6 \text{ эВ} = 1,3 \text{ эВ}$). Найденная величина $\Delta E = 1,3 \text{ эВ}$ существенно превышает значение $\Delta E \leq 0,6 \text{ эВ}$, которое принимается во многих работах (см., например, [1, 100]).

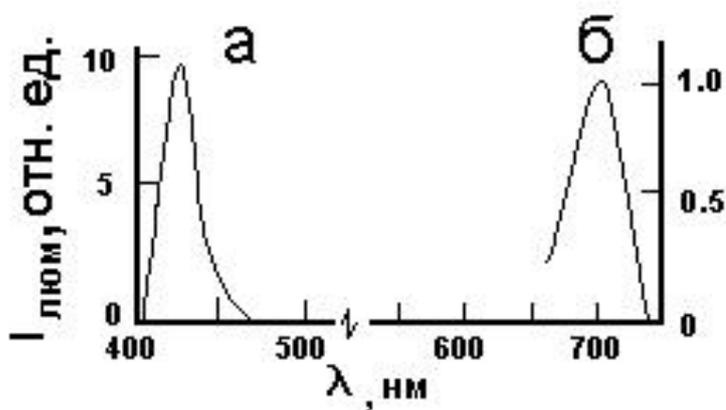


Рис. 15. Спектры низкотемпературной ($T=77$ К) антистоксовой люминесценции (а) и возбуждения антистоксовой люминесценции (б) ЭМК γ -AgI с адсорбированным на их поверхности красителем пиридиновой соль 3,3'-ди γ -сульфопропил – 9-этил-4,5,4',5'-добензотиакрабоцианинбетаина:

а) Спектр антистоксовой люминесценции при возбуждении светом с $\lambda = 700$ нм,

б) Спектр возбуждения люминесценции при $\lambda_{\max} = 425$ нм.

Таким образом, приведенные результаты ставят под сомнение возможность привлечения схемы Пеннера-Гилмана [8, 90] рис. 14 для объяснения появления антистоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) при возбуждении ее светом из области поглощения агрегата красителя, адсорбированного на его поверхности.

Авторы работ [24, 93, 101] развивают представление о двухфотонно – ступенчатом механизме антистоксовой люминесценции в AgHal, при котором, одна фотовозбужденная молекула красителя восстанавливает ион серебра до атома при этом образовавшийся катион-радикал красителя Kp^+ отдает дырку в ВЗ AgHal, а другая фотовозбужденная молекула красителя, взаимодействуя с ранее образованным атомом серебра, передает ему свою энергию возбуждения с переходом электрона в ЗП AgHal. Однако, каким образом энергия возбуждения красителя передается атому серебра, в работе не уточняется и этот вопрос остается открытым.

Отсутствие единого подхода в объяснении механизма возникновения одной и той же полосы антистоксовой люминесценции при интерпретации своих экспериментальных результатов приводит авторов [7, 24, 90, 93, 101] к противоречивым выводам. Это не дает возможности оценить роль и эффективность красителя при использовании его для различных практических приложений и в первую очередь, как спектрального сенсibilизатора ЭМК AgHal.

Все вышесказанное и послужило основанием для проведения дальнейшего нашего исследования, целью которого явилось выяснение механизма электронно-дырочных процессов при возникновении антистоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I), распределенных в желатине и сенсibilизированных красителем. Устранение противоречий, возникающие при интерпретации экспериментальных результатов по антистоксовой

люминесценции в ЭМК AgBr(I) позволит также прояснить каким образом, неравновесные электроны и дырки, возникшие при поглощении света красителем, адсорбированным на поверхности ЭМК AgBr(I) попадают на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I). Изучение начнем с исследования антистоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I).

2.2. Исследование антистоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I), сенсibilизированных красителем

Для исследований ЭМК AgBr(I) в желатиновой среде (7 мол.%) получали методом контролируемой двухструйной эмульсификации по реакции двойного обмена при подаче 1 N растворов AgNO₃ и KBr (3 мол % KI) со скоростью 6,0 мл/мин при температуре 60⁰ С и pAg = 8,7.



В готовых эмульсиях добавлением растворов KBr или AgNO₃ pBr варьировали от 2 до 7,5, по электронно-микроскопическим исследованиям, средний размер кубических ЭМК AgBr(I) составлял $\bar{d} \approx 0,24$ мкм. Содержание ЭМК AgBr(I) в готовой эмульсии составляло 0,31 г-моль/л.

Спектральная сенсibilизация эмульсий проводилась анионным панхроматическим J – агрегирующим красителем – пиридиновой солью 3, 3'-ди-γ-сульфопропил-9-этил-4, 5, 4', 5'-добензокарбоцианинбетаина в дальнейшем (Kp) с концентрацией $C_{Kp} \geq 10^{-5}$ (моль Kp/моль AgBr). Известно [102, 103], что при концентрации красителя $C_{Kp} \geq 10^{-4}$ на поверхности ЭМК AgBr(I) помимо молекул M возникают полимолекулярные формы красителя H- и J-агрегаты, приводящие к возникновению новых полос поглощения и люминесценции.

Измерения спектров как возбуждения так и люминесценции ЭМК AgBr(I) при T = 77 K проводились нами как и ранее (глава 1) для процессов релаксации с временами ≥ 2 мс в фосфоресцентном режиме.

На рис. 16 представлены спектры ($T = 77$ К) люминесценции и возбуждения люминесценции ЭМК AgBr(I) без красителя, и с введенным красителем небольшой концентрации $C_{\text{Кр}} = 10^{-5}$ (моль Кр/моль AgBr при $p\text{Br} = 2$). Для образца без красителя наблюдается одна широкая полоса стоксовой зеленой люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм, обусловленная наличием парных йодных центров $(I_a^- I_a^-)$ и центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ (рис. 16,а, кривая 1), спектр возбуждения которой характеризуется единственным максимумом при $\lambda \approx 460$ нм (рис. 16,б, кривая 1').

В спектре люминесценции ЭМК AgBr(I) с введенным красителем при возбуждении светом из края области собственного поглощения ЭМК AgBr(I) ($\lambda = 450$ нм), помимо стоксовой зеленой полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм, обусловленной наличием парных йодных центров $(I_a^- I_a^-)$ и центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ наблюдаются две дополнительные стоксовы полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 640$ нм и $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм (рис. 16,а, кривая 2).

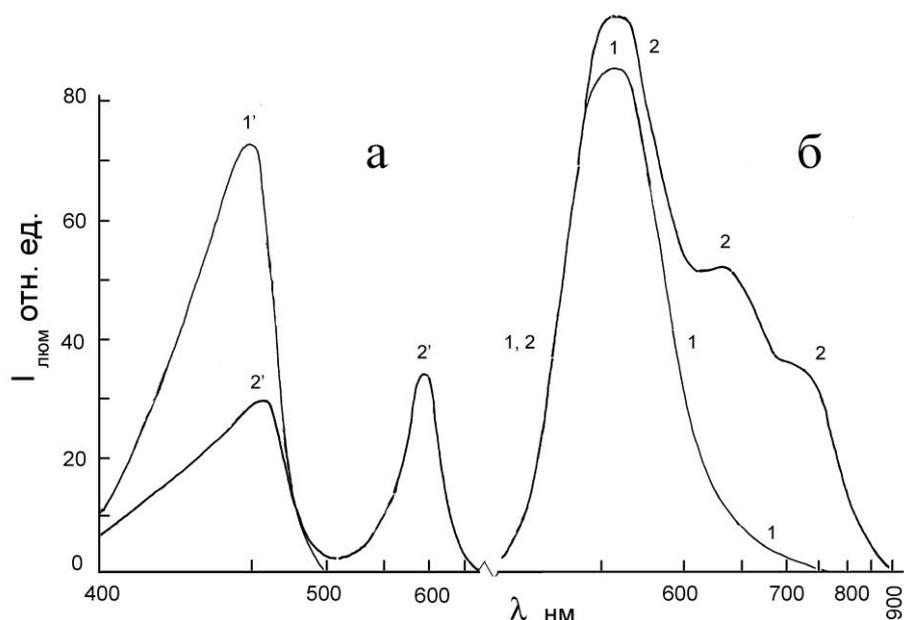


Рис. 16. Спектры ($T = 77$ К) люминесценции (а) и возбуждения люминесценции (б) ЭМК AgBr(I) в желатиновой среде при $p\text{Br} = 2$ с

концентрацией введенного красителя $C_{\text{Кр}}$ (моль Кр/моль AgBr): 1, 1' – 0; 2, 2', 3' – 10^{-5} .

а) Спектры люминесценции 1, 2 записаны при возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм.

б) Спектры возбуждения записаны для люминесценции на λ (нм): 1', 3' – 560; 2' – 750.

Согласно работам [104 – 107], стоксовой полосе люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 640$ нм соответствует аномально замедленная флуоресценция (АЗФ) красителя адсорбированного на поверхности ЭМК AgBr(I) в молекулярном состоянии ($M_{\text{АЗФ}}$).

По нашим данным [19, 105, 108 – 112] полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 750$ нм связана с наличием в ЭМК AgBr(I) центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ (см. глава 1), образование которых при адсорбции красителя на поверхности ЭМК AgBr(I) происходит по схеме:



где Ag_i^+ – междоузельный ион серебра.

В спектрах возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 640$ и 750 нм появляется дополнительная полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 600$ нм (рис. 16,б кривая 2'), которая соответствует полосе поглощения молекулярного красителя [113]. Для зеленой полосы люминесценции, при данной концентрации красителя, возбуждение характеризуется по прежнему только одним максимумом в спектре возбуждения $\lambda_{\text{max}} = 450 - 470$ нм (рис. 16,б кривая 3') и антистоксового зеленого свечения при возбуждении светом из области поглощения молекулярного красителя с $\lambda \approx 600$ нм не наблюдается.

При повышении концентрации введенного в эмульсию красителя более чем на порядок $C_{\text{Кр}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Кр/моль AgBr, $p_{\text{Br}} = 2$) возбуждение зеленой полосы люминесценции парных йодных центров $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$ нм (рис. 17,б, кривая 1') характеризуется уже не одним а двумя максимумами при $\lambda \approx 460$ нм,

обусловленный собственным поглощением ЭМК AgBr(I) и при $\lambda = 670 - 690$ нм соответствующий поглощению объединения молекул красителя в J-агрегат [20, 114].

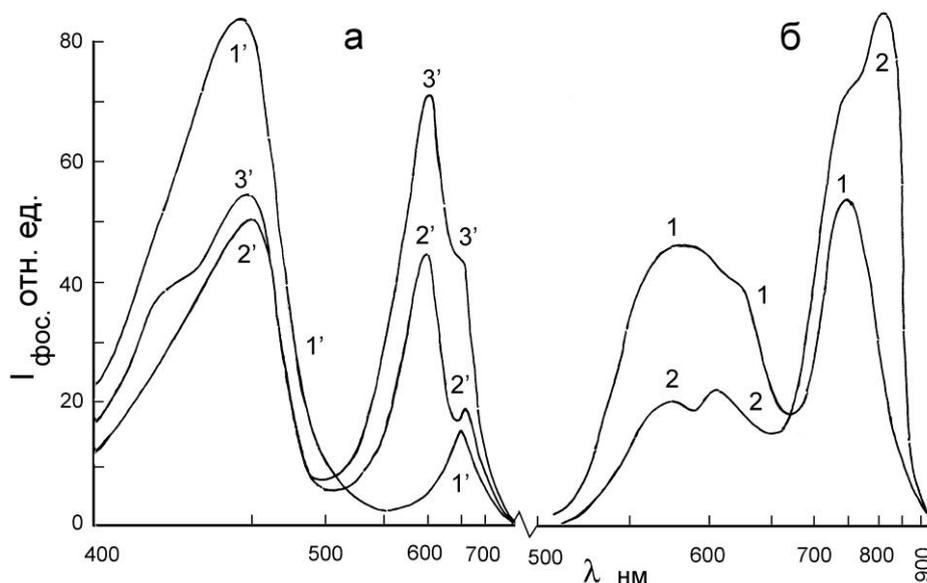


Рис. 17. Спектры ($T = 77$ К) люминесценции (а) и возбуждения люминесценции (б) ЭМК AgBr(I) с концентрацией введенного Kr $C_{Kr} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Kr/моль AgBr при $p_{Br} = 2$):

а) спектры люминесценции записаны при возбуждении светом длины волны λ (нм): 1 – 450; 2 – 680,

б) спектры возбуждения записаны для полос люминесценции с λ_{max} (нм): 1' – 560; 2' – 750; 3' – 800.

При возбуждении ЭМК AgBr(I) монохроматическим светом из области поглощения J-агрегатов красителя ($\lambda_{max} \approx 680$ нм) в спектре люминесценции (рис. 17,а кривая 2) наблюдаются четыре полосы свечения: $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центров $\lambda_{max} = 540 - 570$ нм; аномально замедленная флуоресценция молекулярного красителя $M_{A3Ф}$ $\lambda_{max} = 610 - 640$ нм; $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i2}^+\}$ центров $\lambda_{max} \approx 750$ нм, а также полоса с $\lambda_{max} \approx 800$ нм.

Спектральное положение полосы с $\lambda_{\max} \approx 800$ нм совпадает с максимумом фосфоресценции молекулярного красителя в желатине, при возбуждении из полосы поглощения молекулярного красителя с $\lambda_{\max} \approx 600$ нм. С другой стороны известно [17, 102], что краситель в J-состоянии в желатине, а также молекулярный краситель, первый возбужденный уровень которого находится в ЗП ЭМК AgBr(I), адсорбированные на поверхности ЭМК AgBr(I) при возбуждении из полосы поглощения J-агрегата с $\lambda_{\max} \approx 680$ нм не фосфоресцируют. Это дает нам основание считать, что полоса с $\lambda_{\max} \approx 800$ нм связана с фосфоресценцией молекулярного красителя (M_{Φ}), адсорбированного на поверхности J-агрегата красителя. В этом случае происходит переход электрона с первого синглетного уровня (S_1') красителя в J-состоянии непосредственно на триплетный уровень (Т) молекулярного красителя, а затем происходит перелокализация дырки с основного уровня (S_0') J-агрегата красителя на основной уровень (S_0) молекулярного красителя и дальнейшая их рекомбинация.

Спектр возбуждения полосы фосфоресценции молекулярного Кр ($\lambda_{\max} \approx 800$ нм) (рис. 17,б, кривая 3') содержит три полосы: первая – из области поглощения ЭМК ($\lambda_{\max} = 450 - 460$ нм), вторая – совпадает с областью поглощения молекулярного, а третья – с областью поглощения J-агрегированного красителя на $\lambda_{\max} \approx 630$ и $\lambda_{\max} \approx 690$ нм соответственно.

Важно отметить, что в спектре люминесценции (рис. 17,а, кривая 2) при возбуждении из J- полосы красителя ($\lambda \approx 680$ нм) наблюдаются две антистоксовые полосы свечения: $(I_a^- I_a^-)$ и $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центров с $\lambda_{\max} = 540 - 570$ нм и полоса $M_{A3\Phi}$ $\lambda_{\max} = 610 - 640$ нм.

Если зеленая люминесценция $(I_a^- I_a^-)$ и $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центров при антистоксовом возбуждении наблюдалась в ЭМК AgBr(I) и ранее [37, 90], то антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекулярного красителя ($M_{A3\Phi}$) $\lambda_{\max} = 610 - 640$ нм при возбуждении светом из области поглощения J-агрегированного красителя ($\lambda = 680$ нм) зарегистрирована нами

впервые. Свечение $M_{\text{ААЗФ}}$ зависит от содержания в ЭМК AgBr(I) ионов серебра. При увеличении содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I) до $p\text{Br} = 7,5$ антистоксовой anomalно замедленной флуоресценции молекулярного красителя на $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640$ нм в этом случае не наблюдается.

При дальнейшем повышении концентрации красителя до $C_{\text{Кр}} = 10^{-3}$ (моль Кр/моль AgBr при $p\text{Br} = 2$) в спектре люминесценции ЭМК AgBr(I) при возбуждении ее светом с $\lambda = 450$ нм наряду с наблюдавшимися ранее тремя полосами люминесценции: полосой зеленого свечения $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$ нм, полосой свечения $M_{\text{ААЗФ}}$ $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640$ нм и полосой свечения $\{(\text{I}_a \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$, $n = 2$ центров с максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм, обнаруживается, не наблюдаемая ранее, полоса свечения с максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 710$ нм (рис. 18,а, кривая 1).

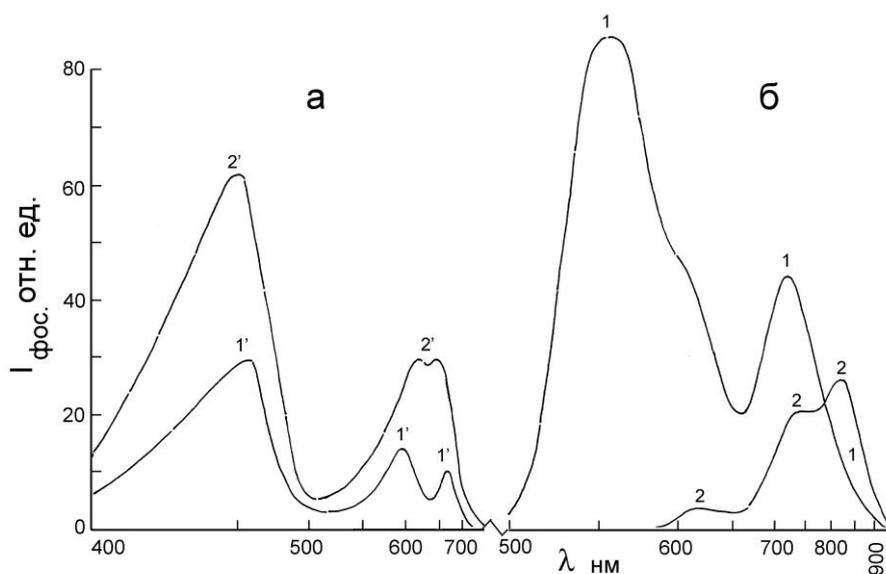


Рис. 18. Спектры люминесценции (а) и возбуждения люминесценции (б) ЭМК AgBr(I) при $T = 77$ К с концентрацией введенного красителя $C_{\text{Кр}} = 10^{-3}$ (моль Кр/моль AgBr при $p\text{Br} = 2$):

а) Спектры люминесценции записаны при возбуждении светом длиной волны λ (нм): 1 – 450; 2 – 680.

б) Спектры возбуждения записаны для люминесценции с λ_{max} (нм): 1' – 710; 2' – 800.

Полоса с $\lambda_{\max} \approx 710$ нм, по своему спектральному положению соответствует, полосе флуоресценции J-агрегата красителя [115], поэтому ее, подобно люминесценции $M_{A3Ф}$, можно отнести к аномально замедленной флуоресценции J-агрегата красителя ($J_{A3Ф}$).

В спектре возбуждения полосы люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 710$ нм, так же как и для полосы люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 750$ нм, регистрируются три полосы (рис. 18,б, кривая 1'): $\lambda_{\max} \approx 450, 600$ и 680 нм, которые относятся к галогениду серебра, молекулярному красителю и J-агрегированному красителю соответственно.

Кроме появления люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 710$ нм, для ЭМК AgBr(I) с повышенным содержанием красителя ($C_{кр} = 10^{-3}$ моль Кр/моль AgBr), следует отметить также следующее: при возбуждении люминесценции монохроматическим светом из области поглощения J-агрегатов красителя $\lambda = 670 - 690$ нм, в спектре люминесценции уже не регистрируется антистоксовая зеленая полоса люминесценции $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центров (рис. 18,а, кривая 2), наблюдается только антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекулярного красителя $M_{AA3Ф}$ ($\lambda = 610 - 640$ нм), полоса $J_{A3Ф}$ ($\lambda \approx 710$ нм) и перекрывающаяся с ней полоса с $\lambda_{\max} \approx 750$ нм, а также полоса $M_{Ф}$ с $\lambda_{\max} \approx 800$ нм.

Подводя итог проведенным нами исследованиям можно прийти к выводу о том, что наиболее эффективно передача фотовозбуждения на центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ и Ag_{i2}^+ светочувствительности ЭМК AgBr(I) происходит при возбуждении J-агрегатов красителя. В меньшей степени передача неравновесных электронов и дырок на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I) наблюдается при возбуждении молекул красителя M и практически отсутствует передача неравновесных электронов и дырок на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I) при возбуждении H-агрегатов красителя.

Как было уже сказано в начале этой главы, чтобы использовать явление антистоксовой люминесценции для исследования сенсibiliзационных процессов в ЭМК AgBr(I) красителями необходимо знать механизм передачи неравновесных электронов и дырок от красителя на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I), который до настоящего времени окончательно не установлен и существуют различные точки зрения. В связи с этим остановимся подробнее на механизме антистоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) при возбуждении ее светом из области поглощения J-агрегатов красителя.

2.3. Предлагаемый механизм антистоксовой люминесценции в ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом из области поглощения J-агрегатов красителя

Для получения наиболее детальной и полной информации о механизме антистоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) при возбуждении ее светом из области поглощения J-агрегатов красителя нами вначале проведены исследования температурного «тушения» ($77 \leq T \leq 100$ K) антистоксовой зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) (рис. 19).

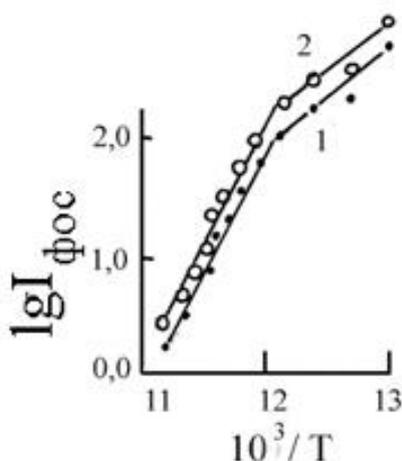


Рис. 19. Зависимости логарифма интенсивности зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) с концентрацией введенного красителя $C_{\text{кр}} = 10^{-4}$ (моль Кр/моль

AgBr AgBr(I), pBr = 3,0) на $\lambda_{\max} = 560$ нм от обратной температуры при возбуждении светом с λ (нм): 1'' – 450 (стоксовая люминесценция); 2'' – 680 (антистоксовая люминесценция).

Затем нами проводилась регистрация при $T = 77$ К кинетик изменения интенсивности люминесценции ЭМК AgBr(I) для разных длин волн возбуждения и дополнительной подсветки ИК светом различного спектрального состава (рис. 20,Б, В). Характерные спектры люминесценции и возбуждения исследуемых образцов показаны на рис. 20,А.

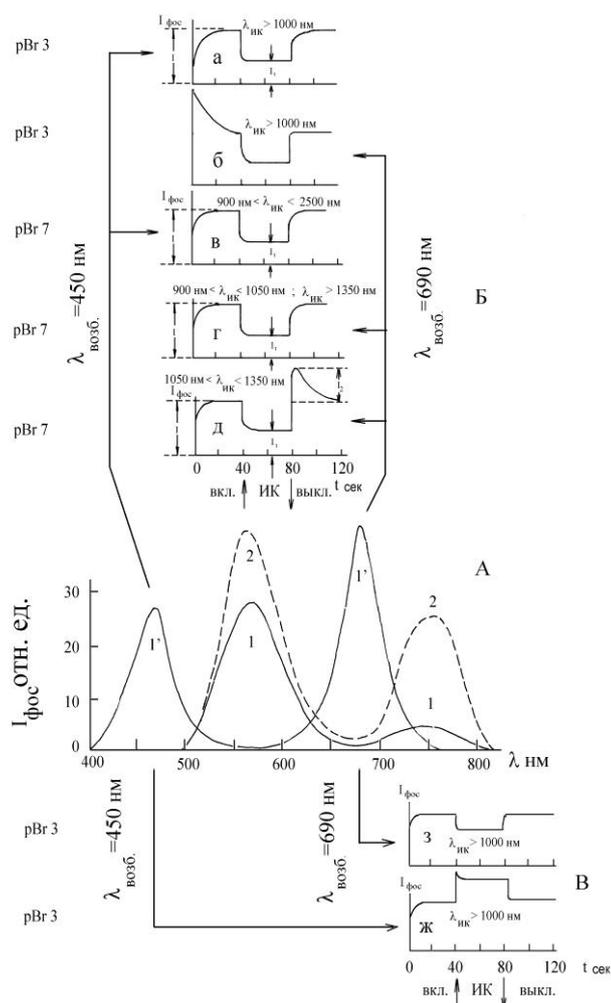


Рис. 20. Спектры ($T = 77$ К) люминесценции и кинетики свечения ЭМК AgBr(I) с концентрацией введенного красителя $C_{\text{Кр}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Кр/моль AgBr):

А) Спектры люминесценции (1, 2) при возбуждении светом с λ (нм): 1 – 450; 2 – 680 (пунктир). Кривая 1' – спектр возбуждения для люминесценции с $\lambda_{\max} = 560$ нм, pBr = 7,

Б) Кинетики изменения интенсивности стоксовой зеленой полосы люминесценции на $\lambda_{\max} = 560$ нм при возбуждении светом $\lambda = 450$ нм (а, в) и – антистоксовой при возбуждении светом с $\lambda = 680$ нм (б, г, д) с различным содержанием ионов серебра (pBr). Кинетики а, б – pBr = 3, кинетики в, г, д – pBr = 7,

В) Кинетики изменения интенсивности люминесценции на $\lambda = 750$ нм (pBr = 3) при возбуждении светом с λ (нм): ж – 450; з – 680.

Моменты включения и выключения дополнительной ИК подсветки указаны на рисунке стрелками. Для кинетик (а, б, ж, з) ИК подсветка осуществлялась светом с $\lambda_{\text{ИК}} > 1000$ нм, для кинетики (в) – $900 < \lambda_{\text{ИК}} < 2500$ нм, для кинетики (г) – $900 < \lambda_{\text{ИК}} < 1050$ нм, для кинетики (д) – $1050 < \lambda_{\text{ИК}} < 1350$ нм,

Как следует из рис. 19 температурное «тушение» интенсивности зеленого свечения на $\lambda = 560$ нм как при стоксовом возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм, так и при антистоксовом возбуждении светом из области поглощения J-агрегатов красителя с $\lambda = 680$ нм (рис. 19,в, кривые 1'' и 2'' соответственно) абсолютно одинаковы и характеризуются двумя участками (см. глава 1, раздел 1.3.2). Температурное «тушение» интенсивности зеленого свечения ЭМК AgBr(I) на начальной стадии происходит с энергией активации $\varepsilon \approx 0,05 \pm 0,01$ эВ. При дальнейшем повышении температуры, когда наблюдается рост полосы люминесценции с максимумом на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм «тушение» интенсивности зеленого свечения ЭМК AgBr(I) происходит по механизму с энергией $\varepsilon \approx 0,13 \pm 0,03$ эВ.

Наблюдаемые на рис. 20,Б особенности поведения кинетики зеленой люминесценции ЭМК AgBr(I) на $\lambda = 560$ нм могут быть сведены к следующим:

– после включения возбуждающего света для кинетик «а, в, г, д», рост интенсивности зеленой люминесценции происходит монотонно от нуля до некоторого стационарного уровня, который обозначен на кривых как I ;

– для кинетики «б» после включения возбуждающего света возникновение антистоксовой люминесценции характеризуется достижением максимального значения интенсивности люминесценции, которая затем спадает, выходя на стационарное значение, т.е. наблюдается «вспышечное разгорание» или «усталость» люминесценции (см. глава 1);

– в момент включения ИК света для всех типов кинетик «а – д» поведение интенсивности люминесценции характеризуется «гашением» интенсивности от I – до некоторого стационарного значения, обозначенного на кривых кинетик «а – д» как I_1 . Зависимость величины относительного «гашения» I_1/I от длины волны ИК-подсветки показана на рис. 21, кривые 1, 2. Откуда следует, что ход относительного «гашения» люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм (I_1/I) вне зависимости от длины волны возбуждения одинаков для всех длин волн ИК-подсветки и характеризуется монотонным спадом своей величины при $\lambda_{\text{ИК}} > 1000$ нм.

– выключение ИК света для кинетик «а – г» приводит к монотонному возвращению уровня люминесценции от I_1 до стационарного уровня I .

– для кинетики «д» выключение ИК-подсветки приводит к возникновению «вспышечного разгорания» антистоксовой зеленой люминесценции, в которой максимальная интенсивность люминесценции после выключения ИК-подсветки на кинетике «д» обозначена как I_2 , а стационарный уровень обозначен как I .

Таким образом, как следует из вышесказанного для антистоксовой зеленой люминесценции по сравнению со стоксовой люминесценцией, имеют место следующие отличия. Для кинетики интенсивности люминесценции ЭМК AgBr(I) с концентрацией введенного красителя $C_{\text{Кр}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль Кр/моль AgBr

при $pBr = 3$ наблюдается «вспышечное разгорание», которое с увеличением содержания ионов серебра от $pBr = 3$ до $pBr = 7$ исчезает.

Для эмульсии с $pBr = 7$ в довольно узком спектральном диапазоне действия дополнительного ИК света от 1050 нм до 1350 нм после его выключения наблюдается «вспышечное разгорание» («усталость») антистоксовой зеленой люминесценции, в результате которой интенсивность антистоксовой зеленой люминесценции I_2 после выключения ИК-подсветки превышает ее стационарный уровень I . Зависимость относительной величины I_2/I антистоксовой зеленой люминесценции от длины волны ИК-подсветки показана на рис. 21, кривая 3 – пунктир.

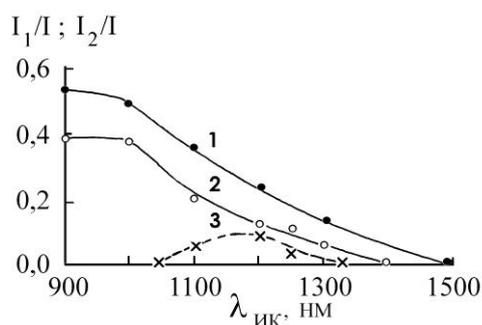


Рис. 21. Зависимости I_1/I (1) и I_2/I (2, 3) для зеленой люминесценции ЭМК $AgBr(I)$ на $\lambda = 560$ нм с концентрацией введенного красителя $C_{кр} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Kp /моль $AgBr$ при $pBr = 7$).

Для возбуждения люминесценции использовали монохроматический свет длин волн λ (нм): 1 – 450; 2, 3 – 680.

Условные обозначения I , I_1 , I_2 – указаны на кинетических кривых зеленой люминесценции рис. 20,Б, кинетики «в», «г» и «д».

Кинетики интенсивности люминесценции на $\lambda_{max} = 750$ нм, представленные на рис. 20,В, кривыми «ж, з» характеризуются следующими особенностями:

- после включения возбуждающего света рост интенсивности люминесценции на $\lambda_{max} = 750$ нм идет монотонно от нуля до некоторого

стационарного значения I вне зависимости от длины волны возбуждающего света (кинетики з, ж);

- для случая возбуждения монохроматическим светом из края полосы поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda = 450$ нм в момент включения ИК-подсветки (кинетика ж) наблюдается повышение уровня интенсивности люминесценции до значения $I' > I$ с незначительной «вспышкой». При выключении ИК света интенсивность люминесценции возвращается к исходному уровню I ;

- при возбуждении монохроматическим светом с $\lambda = 680$ нм из области поглощения J-агрегата красителя и под действием ИК света интенсивность люминесценции с $\lambda_{\max} = 750$ нм испытывает только снижение интенсивности – «гашение».

Сравнение двух основных механизмов возникновения антистоксовой люминесценции кооперативной люминесценции и двухфотонно-ступенчатой рассмотренных нами в разделе 2.1 настоящей главы для случая зеленой полосы свечения ЭМК AgBr(I) обусловленной возбуждением J-агрегата красителя, с учетом полученных нами экспериментальных данных привело нас к выводу о том, что предпочтительным, является двухфотонно-ступенчатый механизм антистоксовой люминесценции. В своих рассуждениях мы исходили из следующего:

- интенсивность антистоксовой люминесценции ЭМК AgBr(I) с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при $T = 77$ К растет с повышением содержания ионов серебра. В тоже время интенсивность стоксовой люминесценции $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при этих же условиях, уменьшается. Если исходить из предположения кооперативной люминесценции, то электроны и дырки, возбуждаемые в красителе, непосредственно передаются соответственно в ЗП и ВЗ ЭМК AgBr(I) и вряд ли, в этом случае, следовало бы ожидать различия в стоксовом и антистоксовом свечении зеленой люминесценции при изменении содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I),

- температурное «тушение» стоксовой и антистоксовой зеленой люминесценции происходит совершенно одинаково (рис. 19) и обусловлены перемещением междоузельных ионов атома серебра Ag_i^+ . Исходя из двухфотонно-ступенчатого механизма антистоксовой люминесценции такое поведение температурного «тушения» стоксовой и антистоксовой люминесценции вполне очевидно. Сначала электрон локализуется на промежуточном центре, расположенном в запрещенной зоне ЭМК $AgBr(I)$, вероятнее всего серебряной природы, а затем оптически довозбуждается в ЗП ЭМК $AgBr(I)$. Дырки же от фотовозбужденного J-агрегата красителя непосредственно поступают в ВЗ ЭМК $AgBr(I)$ или туннелируют на близко расположенный парный йодный центр ($I_a^- I_a^-$).

Если же при объяснения антистоксовой люминесценции исходить из того, что электроны и дырки сразу поступают соответственно в ЗП и ВЗ ЭМК $AgBr(I)$ от разных J-агрегатов красителя с образованием в адсорбированном красителе пространственно разделенных пар Kp^- и Kp^+ , для нейтрализации которых $Kp^- + Kp^+ \rightarrow 2Kp^0$, естественно требуется энергия отличная от энергии активации перемещения междоузельных ионов серебра. Поэтому в этом случае температурное «тушение» стоксовой и антистоксовой люминесценции должны были бы характеризоваться различными энергиями активации,

- после проведения цикла температурного «тушения» в спектре люминесценции при $T = 77\text{ K}$ при возбуждении светом как из края собственного поглощения ЭМК $AgBr(I)$, так и из полосы поглощения J-агрегатов красителя проявляет себя полоса свечения с максимумом на $\lambda = 750$ нм. Данный факт, также, безусловно, свидетельствует в пользу двухфотонно-ступенчатого механизма антистоксовой люминесценции, по которому фотовозбуждение от J-агрегата красителя передается ЭМК $AgBr(I)$ через промежуточные центры, серебряной природы, расположенные в ЗЗ ЭМК $AgBr(I)$, способные к тому же эволюционировать под действием температуры, образуя устойчивые излучательные центры рекомбинации.

Таким образом, согласно нашим представлениям, антистоксовая зеленая люминесценция ЭМК AgBr(I), сенсibilизированных красителем реализуется по двухфотонно-ступенчатому механизму, согласно которому фотовозбуждение от J-агрегата красителя передается ЭМК AgBr(I) через промежуточные центры, расположенные в приповерхностной области ЭМК AgBr(I). Влияние этих центров на процесс передачи фотовозбуждения от красителя ЭМК AgBr(I) зависит от содержания в ЭМК AgBr(I) серебра. В связи с этим естественно предположить, что этими центрами являются центры серебряной природы, основной энергетический уровень которых расположен в запрещенной зоне ЭМК AgBr(I). Энергетическая глубина залегания этого центра от дна ЗП ЭМК AgBr(I) превышает энергию перемещения междоузельного иона серебра Ag_i^+ в объеме ЭМК AgBr(I) $\varepsilon \approx 0,11$ эВ, так как температурное «тушение» стоксовой и антистоксовой зеленой люминесценции одинаково и контролируется подвижностью междоузельного иона серебра Ag_i^+ . В качестве этих центров могут быть рассмотрены кластеры Ag_{in}^+ ($n \geq 2$), для $n = 1$, как было установлено в главе 1 $\varepsilon = 0,01 - 0,05$ эВ, а также центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1, 2$, которые способны преобразовываться при повышенных температурах, когда междоузельные ионы Ag_i^+ достаточно подвижны.

Все полученные нами экспериментальные результаты поведения люминесценции ЭМК AgBr(I) при спектральной сенсibilизации красителем проиллюстрированы на зонной схеме электронно-дырочных переходов и представлены на рис. 22 для двух случаев: при возбуждении люминесценции светом из края полосы поглощения галогенида серебра ($\lambda = 450$ нм) рис. 22,а, и при возбуждении светом из области поглощения J-агрегированного красителя ($\lambda = 670 - 690$ нм) рис. 22,б.

При возбуждении ЭМК AgBr(I) светом с $\lambda = 450$ нм (переход 1 на рисунке 22,а) неравновесные дырки из ВЗ ЭМК AgBr(I) локализуются на энергетических уровнях парных йодных центров $(I_a^- I_a^-)$, центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ и центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$, расположенных в запрещенной зоне ЭМК AgBr(I),

а также на основном энергетическом уровне молекулярного красителя (S_0), расположенного в запрещенной зоне ЭМК AgBr(I) и J-агрегата красителя (S_0'), расположенного в валентной зоне ЭМК AgBr(I).

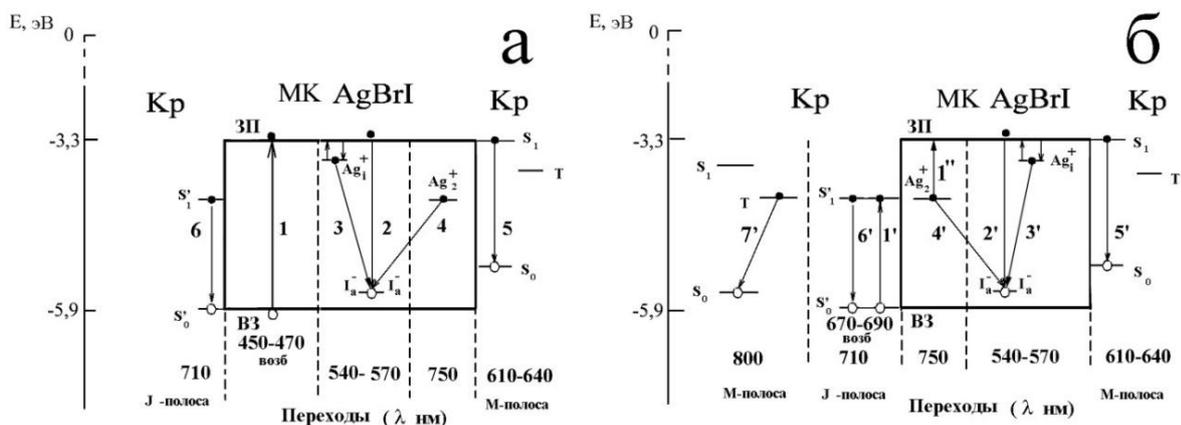


Рис. 22. Зонная схема электронно-дырочных переходов в ЭМК AgBr(I), сенсibilизированных красителем:

а) При возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм (переход 1),

б) При возбуждении светом из области поглощения J-агрегата красителя $\lambda = 670 - 690$ нм (переход 1').

Под переходами указаны длины волн максимумов полос люминесценции, возникающих при рекомбинации носителей заряда. Энергетическое положение зоны проводимости ЗП и валентной зоны ВЗ ЭМК AgBr(I) указаны по отношению к электрону в вакууме.

Неравновесные электроны, возникшие в ЗП при возбуждении ЭМК AgBr(I) светом с $\lambda = 450$ нм локализуются на энергетическом уровне свободных междоузельных ионов серебра Ag_i^+ , центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$, центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$, а также на первом возбужденном синглетном уровне молекулярного красителя (S_1) находящимся в ЗП или непосредственно под дном ЗП (в результате чего триплетный (Т) уровень молекулярного красителя, расположенный в запрещенной зоне ЭМК AgBr(I), остается незаполненным и

мы не наблюдаем флуоресценции молекулярного красителя) и, наконец, – на первый возбужденный синглетный уровень J-агрегата красителя (S_1'). Излучательная рекомбинация неравновесных электронов и дырок, наблюдаемая нами экспериментально связана с переходами 2 – 6 (переход 3 соответствует туннельной рекомбинации в центре $\{(I_a^- I_a^0) Ag_i^0\}$). Переходы 2, 3 ответственны за зеленую люминесценцию (механизм люминесценции Шена-Клазенса и Вильямса-Пренера соответственно), переход 5 – за флуоресценцию молекулярного красителя $M_{AZФ}$, переход 4 – за туннельную рекомбинацию в центре $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^0\}$, $n = 2$ (реализация перехода 4 рис. 22,а приводит к уменьшению числа дырок локализованных на центрах $(I_a^- I_a^-)$ и $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1$ снижая тем самым темп рекомбинации в области $\lambda_{max} \approx 560$ нм), переход 6 – за флуоресценцию J-агрегата красителя. Рекомбинация свободных неравновесных электронов из ЗП и свободных дырок из ВЗ нами не рассматривается.

При возбуждении ЭМК AgBr(I) светом с $\lambda = 670 - 690$ нм (переход 1' рис. 22,б) неравновесные дырки с основного энергетического уровня S_0' J-агрегата красителя непосредственно переходят в ВЗ ЭМК AgBr(I) и локализуются на энергетических уровнях парных йодных центров $(I_a^- I_a^-)$, центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ и на основном энергетическом уровне молекулярного красителя (S_0), а неравновесные электроны с первого возбужденного синглетного уровня J-агрегата красителя S_1' туннелируют на триплетный (Т) уровень молекулярного красителя и энергетические уровни центров Ag_{i2}^+ или $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$. Появление неравновесных электронов в ЗП ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом с $\lambda = 670 - 690$ нм связано, по нашему мнению, с оптическим возбуждением электронов, которые туннелировали с первого возбужденного синглетного уровня J-агрегата красителя S_1' на энергетические уровни центров $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$, а также на центры Ag_{i2}^+ , которые присутствуют в ЭМК AgBr(I) с большим содержанием серебра (переход 1'' рис. 22,б), с образованием нейтральной молекулы Ag_{i2}^0 . Затем при поглощении света с $\lambda = 670 - 690$ нм

самым серебряным кластером Ag_{i2}^0 либо центром $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^0\}$, $n = 2$ [25, 116] происходит возбуждение электрона в ЗП ЭМК AgBr(I) (переход $1''$, рис. 22,б). J-агрегаты красителя восстанавливаются, передавая дырки с основного уровня J-агрегата красителя (S_0) в ВЗ ЭМК AgBr(I). Излучательная рекомбинация неравновесных электронов и дырок, наблюдаемая нами экспериментально связана с переходами $2' - 7'$ (переход $3'$ соответствует туннельной рекомбинации в центре $\{(I_a^- I_a^0) Ag_i^0\}$). Переходы $2'$ (механизм люминесценции Шена-Клазенса), $3'$ (механизм туннельной люминесценции Вильямса-Пренера) ответственны за антистоксовую зеленую люминесценцию, переход $5'$ – за антистоксовую аномально замедленную флуоресценцию молекулярного красителя $M_{AA3Ф}$, переход $4'$ – за туннельную рекомбинацию в центре $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^0\}$, $n = 2$ (механизм туннельной люминесценции Вильямса-Пренера), переход $7'$ – за фосфоресценцию молекулярного красителя $M_{Ф}$, переход $6'$ – за аномально замедленную флуоресценцию J-агрегата $J_{A3Ф}$.

При рассмотрении экспериментальных результатов по влиянию дополнительного ИК-света на кинетику люминесценции ЭМК AgBr(I) тот факт, что при возбуждении светом из края собственного поглощения ЭМК AgBr(I) воздействие ИК-света приводит к «гашению» интенсивности стоксовой зеленой полосы люминесценции на $\lambda = 560$ нм (рис. 20,б, кинетика а) и возрастанию интенсивности стоксовой люминесценции на $\lambda = 750$ нм свидетельствует, что ИК-свет ($\lambda_{ИК} > 1000$ нм), высвобождая электроны с мелких ловушек Ag^0 и Ag_2^0 обеспечивает перелокализацию их на более глубокие, в том числе и на центры $\{(I_{aa}^0) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$, а это, в свою очередь, увеличивает интенсивность люминесценции в полосе с $\lambda_{max} \approx 750$ нм. Кроме этого перелокализация электронов с мелких ловушек на более глубокие приводит к уменьшению концентрации электронов в ЗП ЭМК AgBr(I) и, соответственно, к уменьшению интенсивности зеленой люминесценции по механизму Шена-Клазенса. В пользу этого говорит также следующее:

• при возбуждении J-агрегатов красителя на поверхности ЭМК AgBr(I) кинетика изменения интенсивности антистоксовой зеленой полосы люминесценции обнаруживает «вспышечное разгорание» (рис. 20,Б, кинетика «б»). Это свидетельствует, что существует «медленный» рекомбинационный процесс, ответственный за «вспышечное разгорание» антистоксовой зеленой люминесценции. Естественно предположить, что таким процессом при возбуждении J-агрегата красителя является переход 4' рис. 22,б, время релаксации которого для установления стационарного значения больше чем перехода 3' рис. 22,б. Переход же фотовозбужденного электрона с уровня (S_1') J-агрегата красителя на Ag_2^+ -центр, рядом с которым расположен $I_a^-I_a^0$ -центр, вероятнее всего требует других более длительных временных характеристик. Действительно, как показали наши исследования, времена нарастания антистоксовой зеленой люминесценции до квазистационарного значения (рис. 22,б, переход 3') и люминесценции на $\lambda = 750$ нм (рис. 22,б, переход 4') практически совпадают.

Как было уже сказано, если возбуждение люминесценции происходит из края собственного поглощения ЭМК AgBr(I), то освещение ИК-светом приводит к «гашению» стоксовой зеленой люминесценции и возрастанию стоксовой люминесценции на $\lambda = 750$ нм. Если же возбуждение осуществляется из полосы поглощения J-агрегатов красителя, то освещение ИК-светом приводит к «гашению» как антистоксовой зеленой полосы люминесценции, так и стоксовой люминесценции на $\lambda = 750$ нм (рис. 20, кинетики «б, г, д» и «з»). Возможной причиной такого поведения может быть дополнительный канал рекомбинации, который возникает в самом красителе, под воздействием ИК-света, например, в результате оптического взаимодействия молекулярных и полимолекулярных форм красителя [20, 114], в пользу чего говорит возникновение «вспышечного» разгорания после снятия ИК света в пределах 1000 – 1300 нм рис. 20,Б, кинетика «д».

Оптическое взаимодействие молекулярных и полимолекулярных форм красителя-сенсibilизатора в результате, которого рекомбинационные процессы при релаксации фотовозбуждения в системе ЭМК AgBr(I) – красителя происходят в самом красителе, оказывают существенное влияние, на процесс спектральной сенсibilизации, определяя при этом так называемые, процессы самодесенсibilизации [14, 117].

На сегодняшний день различают два основных механизма самодесенсibilизации: самодесенсibilизация I рода – когда неравновесные электроны и дырки могут мигрировать по молекулам и агрегатам молекул красителя и в нем же рекомбинировать; самодесенсibilизация II рода – когда часть инжектируемых в ЭМК AgBr(I) от красителя неравновесных носителей заряда возвращаются в краситель и там рекомбинируют. Вклад этих процессов в десенсibilизирующее действие красителя зависит от донорно-акцепторных свойств красителя локализовать электрон и дырку и тем самым уменьшать концентрацию инжектируемых носителей заряда в ЭМК AgBr(I) является малоизученным. Это и послужило темой наших дальнейших исследований, так как информация об этих процессах позволит оценить вклад самодесенсibilизации в эффективность суммарного процесса спектральной сенсibilизации.

2.4. Механизмы самодесенсibilизации в ЭМК AgBr(I) сенсibilизированных красителем

Проведенные исследования, описанные нами выше показали, что процессы передачи фотовозбуждения от красителя-сенсibilизатора на светочувствительные центры ЭМК AgBr(I), а также процессы взаимодействия фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя, ответственные за сенсibilизацию и самодесенсibilизацию красителем, довольно детально контролируются предлагаемой люминесцентной методикой, и она вполне может быть использована не только для управления процессами

сенсibilизации и самодесинсibilизации, но и для установления характера адсорбции красителя на поверхности ЭМК AgBr(I) [117].

Краситель адсорбируется на поверхности ЭМК AgBr(I) как в молекулярном М, так и полимолекулярных формах Н и J, которые находятся в непосредственном «оптическом» контакте с ЭМК AgBr(I) и между собой. Передача фотовозбуждения от этих центров на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I) обусловлена передачей неравновесных электронов и дырок, возникших при фотовозбуждении этих центров, и происходит по разным механизмам. При $T = 77$ К наиболее эффективно эта передача происходит при возбуждении J-агрегатов Кр. Согласно нашим данным это обусловлено тем, что неравновесные электроны, возникшие при фотовозбуждении J-агрегатов Кр туннелированием непосредственно, поступают на центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ и Ag_{i2}^+ светочувствительности ЭМК AgBr(I), а неравновесные дырки в валентную зону ЭМК AgBr(I) или туннелированием локализуются на парных йодных центрах $(I_a^- I_a^-)$. В меньшей степени передача неравновесных электронов и дырок на центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ и Ag_{i2}^+ светочувствительности ЭМК AgBr(I) наблюдается при возбуждении молекул красителя М и практически отсутствует передача неравновесных электронов и дырок на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I) при возбуждении H-агрегатов красителя.

Теперь перейдем к рассмотрению процессов передачи фотовозбуждения между различными агрегатными формами красителя, ответственными за самодесенсibilизацию. Люминесцентный метод позволяет самодесенсibilизации красителя поставить в соответствие электронно-дырочные процессы, которые обусловлены взаимодействием полимолекулярных с молекулярными формами красителя сенсibilизатора.

Исходя из предложенной зонной схемы электронно-дырочных переходов, представленных на рис. 22,б, можно сделать вывод, что фотовозбуждение J-агрегата красителя (рис. 22,б, переход $1'+1''$), сопровождается возникновением антистоксовой аномально замедленной флуоресценцией молекулярного

красителя (M_{AA3F} рис. 22,б переход 5'), что соответствует самодесенсibilизации красителем II-рода, а возникновение флуоресценции молекулярного красителя, адсорбированного непосредственно на J-агрегате (M_{Φ} – рис. 22,б, переход 7') – самодесенсibilизация I-рода.

Таким образом в случае $T = 77$ К при возбуждении J-агрегатов красителя самодесенсibilизация происходит только в молекулярном красителе и зависит от особенностей его адсорбции. Процессы самодесенсibilизации не связаны, как предполагалось в [14, 118], с возникновением интеркомбинационной рекомбинации между молекулярными и полимолекулярными формами красителя. Что касается J-агрегатов Кр, то им фотовозбуждение передается от молекул Кр в стоксовом режиме, и, следовательно, они выступают как самодесенсibilизаторы I-рода.

Для того чтобы проверить предложенные схемы самодесенсibilизации и через них управлять этими процессами изучим влияния содержания ионов серебра на спектральную сенсibilизацию ЭМК AgBr(I). Для этого рассмотрим результаты исследований люминесценции ЭМК AgBr(I) с введенным красителем концентрацией $C_{Kp} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль Кр/ моль AgBr и различным содержанием серебра: $pBr = 2$ и 7 (рис. 17).

Согласно данным исследованиям при низкой концентрации ионов серебра ($pBr = 2$) в спектре люминесценции ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом из области поглощения J-агрегатов красителя ($\lambda_{max} \approx 680$ нм) в спектре люминесценции (рис. 17,а кривая 2) наблюдаются две антистоксовыe полосы свечения: $(I_a^- I_a^-)$ и $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центров с $\lambda_{max} = 540 - 570$ нм и аномально замедленная флуоресценция молекулярного красителя M_{A3F} с $\lambda_{max} = 610 - 640$ нм, а также две перекрытые стоксовыe полосы $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i2}^+\}$ центров $\lambda_{max} \approx 750$ нм и полоса флуоресценции молекулярного красителя M_{Φ} с $\lambda_{max} = 800$ нм. Свечение M_{AA3F} зависит от содержания в ЭМК AgBr(I) ионов серебра. При увеличении содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I) до $pBr = 7,5$

антистоксовой аномально замедленной флуоресценции молекулярного красителя на $\lambda_{\max} = 610 - 640$ нм в этом случае не наблюдается.

Исходя из этих экспериментальных данных, мы приходим к выводу, что снижение содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I) при возбуждении светом из области поглощения J-агрегата красителя приводит к значительному увеличению фосфоресценции молекулярного красителя M_{Φ} с $\lambda_{\max} = 800$ нм (переход 5' на рис. 22,б), за счет уменьшения антистоксовой зеленой люминесценции центров $(I_a^- I_a^-)$ и $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ (переходы 2' и 3' рис. 22,б) и антистоксовой аномально замедленной флуоресценции молекулярного красителя $M_{AA3\Phi}$ (переход 5' на рис. 22,б). Это свидетельствует о превалировании самодесенсibilизации I-рода над сенсibilизацией, т.е. над процессом передачи фотоносителей от J-агрегата ЭМК AgBr(I).

Еще одним подтверждением этого механизма самодесенсibilизации может послужить различие в поведении полос возбуждения фосфоресценции молекулярного красителя $\lambda_{\max} = 800$ нм под действием дополнительного ИК света. Так, при возбуждении из области поглощения молекулярного красителя $\lambda = 630$ нм фосфоресценция испытывает «гашение» под действием ИК света, на фосфоресценцию же молекулярного красителя при возбуждении ее светом из области поглощения J-агрегированного красителя $\lambda = 690$ нм, ИК свет ($\lambda_{ИК} \geq 1000$ нм) не оказывает влияния. Следовательно, для фосфоресценции молекулярного красителя на поверхности ЭМК AgBr(I) реализуется канал передачи фотофозбуждения от J-агрегата молекулярному красителю, в котором не принимают участия поверхностные серебряные центры атомно-молекулярной степени дисперсности. Это дает основание предположить, что данный канал рекомбинации ответственен за самодесенсibilизацию I-рода.

Повышение содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I), при возбуждении J-агрегата, устраняет фосфоресценцию M_{Φ} с $\lambda_{\max} = 800$ нм (переход 5' на рис. 22,б) а, следовательно, и самодесенсibilизацию I-рода, и способствует эффективной передаче электронов и дырок от J-агрегата красителя галогениду

серебра, что приводит к существенному повышению интенсивности антистоксовой люминесценции $(I_a^- I_a^-)$ и $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центров с $\lambda_{max} = 540 - 570$ нм (переходы 2' и 3' рис. 22,б). В случае высокой концентрации введенного красителя этим и обусловлено повышение спектральной светочувствительности при повышении содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I) при комнатной температуре [17, 102]. Учет такого рода электронно-дырочных процессов особенно существенен для случая спектральной сенсibilизации мелкодисперсных галогенсеребряных эмульсий применяемых в голографии.

Таким образом, как показали проведенные исследования, процессы взаимодействия молекулярных и полимолекулярных форм красителя, ответственные за самодесенсibilизацию красителем I и II-рода, довольно детально контролируются предлагаемой люминесцентной методикой, и она вполне может быть использована для управления процессами самодесенсibilизации.

Что же касается предлагаемого нами механизма сенсibilизации, путем передачи неравновесных электронов и дырок от красителя на центры светочувствительности ЭМК AgBr(I), то он не может пока претендовать на исчерпывающее объяснение всей совокупности имеющихся экспериментальных фактов, например, почему при возбуждении молекул красителя передача фотовозбуждения от красителя сенсibilизатора ЭМК AgBr(I) происходит менее эффективно, чем эта передача происходит при возбуждении J-агрегатов и практически отсутствует при возбуждении H-агрегатов красителя.

Кроме этого для красителей сенсibilизаторов малоизученным является также процесс десенсibilизации (уменьшение чувствительности) ЭМК AgHal как в области собственной чувствительности, так и в области спектральной сенсibilизации [119 - 121]. В работах [122, 123] было отмечено, что десенсibilизирующее действие красителей проявляется только в присутствии кислорода. Значительное внимание роли O_2 и H_2O в процессах

десенсибилизации уделено в работах [119, 124, 125]. Кроме того, в [125] было установлено, что кислород оказывает влияние на собственную чувствительность ЭМК AgHal и в отсутствие красителя. Удаление кислорода посредством вакуумирования приводит к возрастанию собственной чувствительности ЭМК AgHal ($\lambda < 500$ нм), а некоторые красители десенсибилизаторы, в высоком вакууме, становятся эффективными сенсibilizаторами [119, 124, 125].

Таким образом, в вопросе механизмов спектральной сенсibilизации, десенсибилизации и самодесенсибилизации красителями ЭМК AgHal существенную роль играет кислород и его участие остается до настоящего времени мало изученным и до конца неясным. Установление механизмов спектральной сенсibilизации, десенсибилизации и самодесенсибилизации красителями ЭМК AgHal в присутствии кислорода, которые непротиворечиво описывали бы, как низкотемпературные люминесцентные, так и спектросенситометрические свойства ЭМК AgHal, является актуальной задачей, решению которой и посвящен следующий раздел.

2.5. Влияние кислорода на сенсibilизирующие свойства красителя при спектральной сенсibilизации ЭМК AgBr(I)

В экспериментах использовалась эмульсия синтезированная по двухструнной аммиачной методике при подаче 1N растворов AgNO₃ и KBr (3 мол % KI) со скоростью 6,0 мл/мин при температуре 60⁰ С и pAg = 8.6. Содержание галогенида серебра в готовой эмульсии составляло 0.28 г-моль/л, а желатины – 7%. В результате синтеза в эмульсии были сформированы кубические ЭМК AgBr(I) размером $\approx 0,2$ мкм. После этого введением раствора AgNO₃ содержание серебра в эмульсии доводилось до pAg = 4,0.

Для спектральной сенсibilизации ЭМК AgBr(I) нами был использован анионный J-агрегирующий панхроматический краситель – пиридиновая соль

3,3'-ди- γ -сульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина в дальнейшем Кр, спиртовые растворы которого вводились в готовую эмульсию, не адсорбированный на поверхности ЭМК AgBr(I) краситель отделяли центрифугированием.

В наших исследованиях спектральная сенсбилизация эмульсии, содержащей ЭМК AgBr(I), красителем проводилась в концентрации 10^{-4} моль Кр / моль AgBr. Данная концентрация красителя выбрана с тем, чтобы помимо взаимодействия молекул красителя с поверхностью ЭМК AgBr(I) было обеспечено образование агрегированных форм красителя, зависящее в первую очередь от взаимодействия молекул красителя между собой [98, 126].

Готовые образцы эмульсий поливали на стеклянные пластинки размером 9x12 сантиметров. Высушенные пластинки экспонировали светом, разложенным в спектр вдоль длины пластинки в диапазоне от 400 нм до 1100 нм в светосильном спектрографе ИСП-73. В результате такого экспонирования в МК AgBr(I) возникали центры скрытого изображения – восстановленные нейтральные серебряные центры атомно-молекулярной степени дисперсности [86]. Для визуализации центров скрытого изображения, возникших в микрокристаллах после экспонирования высушенный проэкспонированные пластинки проявляли УП-2 8 мин при 20° С [127].

Измерение спектрального распределения оптической плотности D вдоль длины экспонированной пластинки (400 – 1100 нм), которая пропорциональна концентрации проявленных центров скрытого изображения, проводили на микрофотометре МФ-4 по стандартной методике [87], что позволяет проследить за распределением концентрации восстановленных серебряных центров атомно-молекулярной степени дисперсности в ЭМК AgBr(I) от длины волны засвечивающего света.

Измерения люминесценции сенсбилизированных Кр ЭМК AgBr(I) при температуре $T = 77$ К были проведены в фосфоресцентном режиме.

Исследование люминесценции при $T = 77\text{ K}$ сенсibilизированной Кр эмульсии, не подвергнутой обработке в атмосфере кислорода, показало, что на поверхности ЭМК AgBr(I) Кр адсорбируется как в молекулярном, так и J-агрегированном состоянии. При этом спектры люминесценции и возбуждения характеризуются следующими полосами свечения.

При возбуждении светом из области собственного поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda = 450\text{ нм}$ в спектре люминесценции мы наблюдали максимумы свечения на $\lambda_{\text{max}} \approx 560\text{ нм}$ и на $\lambda_{\text{max}} \approx 750\text{ нм}$ (рис. 23,а, кривая 1). При возбуждении светом из области поглощения J-агрегата Кр ($\lambda = 680\text{ нм}$) спектр характеризуется полосой антистоксового зеленого свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 560\text{ нм}$, и длинноволновым свечением с $\lambda_{\text{max}} \approx 790\text{ нм}$ (рис. 23,а, кривая 2).

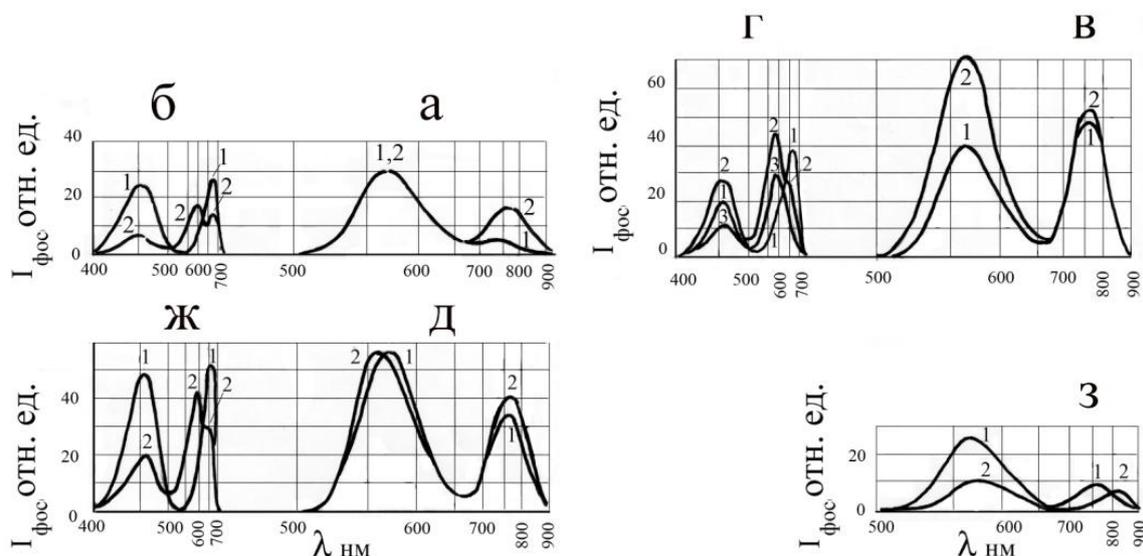


Рис. 23. Спектры люминесценции (а, в, д, з) и возбуждения люминесценции (б, г, ж) сенсibilизированных Кр ЭМК AgBr(I) при выдерживании эмульсии в атмосфере газообразного кислорода t (мин): а, б – 0; в, г – 1; д, ж – 2; з – 4:

а) Спектры свечения при возбуждении светом (λ нм): 1 – 450; 2 – 690,

б) Спектр возбуждения свечения с (λ_{max} нм): 1 – 560; 2 – 790,

в) Спектры свечения при возбуждении светом (λ нм): 1 – 450; 2 – 690,

г) Спектр возбуждения свечения с (λ_{max} нм): 1 – 560; 2 – 750; 3 – 800,

д) Спектры свечения при возбуждении светом λ (нм): 1 – 450; 2 – 690,

ж) Спектры возбуждения свечения с λ_{\max} (нм) 1 – 560; 2 – 800,

з) Спектры свечения при возбуждении светом λ (нм): 1 – 450; 2 – 690.

Спектр возбуждения зеленого свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм характеризуется двумя максимумами на $\lambda \approx 450$ нм – соответствующий краю поглощения ЭМК AgBr(I) и на $\lambda \approx 690$ нм – соответствующий области поглощения J-агрегатов Кр (рис. 23,б, кривая 1). Спектр возбуждения свечения на $\lambda_{\max} \approx 790$ нм характеризуется наличием трех максимумов $\lambda_{\max} \approx 450, 600$ и 690 нм, которые соотносятся с поглощением: ЭМК AgBr(I), молекулярного и J-агрегированного Кр, соответственно (рис. 23,б, кривая 2).

Выдерживание эмульсии в атмосфере кислорода от 1 до 2 минут приводит к увеличению приблизительно в два раза, интенсивности люминесценции ЭМК AgBr(I) всех полос свечения для различных длин волн возбуждения, при этом, спектральное положение максимумов люминесценции, и возбуждения люминесценции не изменяются (рис. 23,в, г, д, ж).

Дальнейшее выдерживание эмульсии в атмосфере кислорода более 2 минут приводит к следующим изменениям в интенсивности люминесценции ЭМК AgBr(I): интенсивности свечения на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм и $\lambda_{\max} \approx 790$ нм при возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм снижаются, при дальнейшем выдерживании до 4 минут, интенсивности свечения достигают уровня, что и до обработки образца в атмосфере кислорода (рис. 23,з, кривая 1). При возбуждении же светом с $\lambda = 690$ нм интенсивность антистоксового зеленого свечения на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм падает ниже уровня, который наблюдался до обработки образца в атмосфере кислорода, а максимум свечения в длинноволновой области спектра при этом смещается от $\lambda_{\max} \approx 790$ нм до $\lambda_{\max} \approx 810$ нм (рис. 23,з, кривая 2).

Исследования зависимости оптической плотности $D - D_0$ потемнения проявленной эмульсии ($T=300$ К) от длины волны засвечивающего света и времени (t мин) выдерживания в атмосфере газообразного кислорода

приводят к следующему. Для эмульсии с $t = 0$ максимумы оптической плотности потемнения, наблюдаются при $\lambda \approx 450, 600$ и 690 нм (рис. 24,а), которые соответствуют области поглощения ЭМК AgBr(I), молекулярному и J-агрегированному Кр соответственно. Величина оптической плотности потемнения в области поглощения молекулярного Кр максимальна, и превосходит таковую для J-агрегированного Кр в 7 – 8 раз. Выдерживание эмульсии в атмосфере кислорода $t = 10$ мин, как и следовало ожидать, не приводит к изменению оптической плотности потемнения в области поглощения ЭМК AgBr(I). В области поглощения молекулярного Кр оптическая плотность потемнения снижается, а в области поглощения J-агрегата Кр растет (рис. 24,б) и при $t = 20$ мин оптическая плотность в области поглощения J-агрегированного Кр достигает значения предельной оптической плотности потемнения, как и для эмульсии необработанной кислородом в области поглощения молекулярного Кр (рис. 24,в).

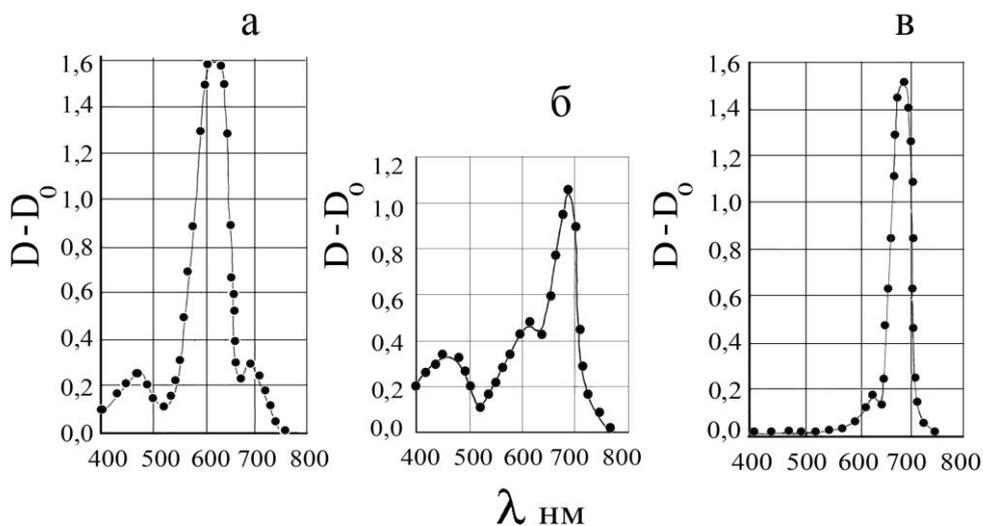


Рис. 24. Зависимости оптической плотности $D - D_0$ потемнения эмульсии ($T=300$ К) содержащей Кр от длины волны засвечивающего света и времени выдерживания в атмосфере газообразного кислорода t (мин): а – 0; б – 10; в – 20.

При сенситометрических исследованиях время воздействия кислородом на эмульсию превышает таковое при люминесцентных исследованиях. Это связано с тем, что для люминесцентных исследований достаточно, чтобы кислород воздействовал на электронную подсистему, которая откликается на воздействие достаточно быстро. При сенситометрических исследованиях воздействие кислородом сопряжено с протеканием топохимических реакций с образованием серебряных кластеров, т. е. с изменениями в ионной подсистеме, что и определяет длительность процесса.

Как показали наши исследования действия кислорода на спектральную сенсibilизацию ЭМК AgBr(I) анионным Кр, не может быть сведено, как это утверждают литературные источники, лишь к десенсibilизации чувствительности ЭМК AgBr(I), и его влияние на спектральную сенсibilизацию ЭМК AgBr(I) анионным Кр не так однозначно. При выдерживании эмульсии в атмосфере газообразного кислорода до 2 минут интенсивность люминесценции ЭМК AgBr(I) с адсорбированным на их поверхности Кр во всех полосах свечения возрастает, снижение интенсивности люминесценции во всех полосах свечения происходит, когда время выдерживания ЭМК AgBr(I) – превышает 2 минуты. Различия во влиянии кислорода на ЭМК AgBr(I) с адсорбированным на их поверхности Кр наблюдаются и в сенситометрических исследованиях. До выдерживания ЭМК AgBr(I) в атмосфере газообразного кислорода наибольшая концентрация проявленного серебра наблюдается при освещении светом из области поглощения молекулярного Кр. Выдерживание ЭМК AgBr(I) в атмосфере газообразного кислорода сопровождается уменьшением концентрации проявленного серебра при освещении светом из области поглощения молекулярного Кр, и возрастанием D при освещении светом из области поглощения J-агрегатов Кр. Для сравнения люминесцентных и

сенситометрических данных, от времени выдерживания эмульсии в атмосфере кислорода, они приведены на одном графике (рис. 25).

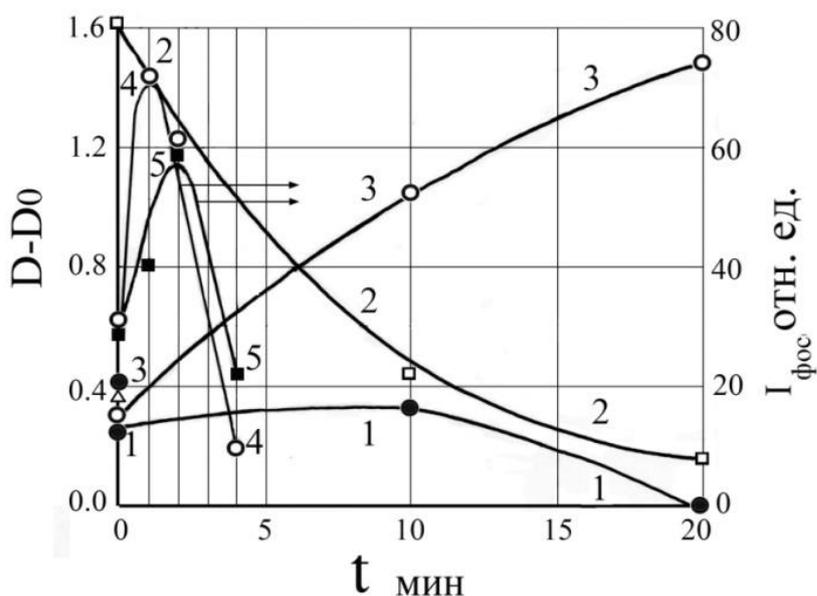


Рис. 25. Зависимость оптической плотности $D - D_0$ потемнения (кривые 1, 2, 3) и интенсивности низкотемпературного ($T = 77$ К) свечения с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм (кривые 4, 5) от времени выдерживания ЭМК AgBr(I), содержащей Кр в атмосфере газообразного кислорода. Длина волны засвечивающего и возбуждающего света λ (нм): 1, 4 – 450, 2 – 590; 3, 5 – 690.

Для выяснения физико-химических процессов обуславливающих влияния кислорода на спектральную сенсбилизацию ЭМК AgBr(I) анионным Кр, которые дадут объяснение наблюдаемым нами зависимостям, представленным на рис. 25, воспользуемся высказанным нами ранее предположением о том, что передача фотовозбуждения от ЭМК AgBr(I) красителю, и от Кр – ЭМК AgBr(I) происходит при участии серебряных центров.

Синтезированные нами ЭМК AgBr(I) содержат по сравнению со стехиометрией избыточную концентрацию ионов серебра Ag^+ . Часть ионов серебра Ag^+ находится, в междоузельном пространстве кристаллической решетки ЭМК AgBrI в подвижном состоянии Ag_i^+ . Часть междоузельных

ионов серебра Ag_i^+ образуют с регулярными ионами серебра Ag^+ кристаллической решетки ЭМК AgBr(I) центры атомно-молекулярной степени дисперсности Ag_{i2}^+ .

Передача фотовозбуждения, т. е. неравновесных зарядов, генерируемых светом из области собственного поглощения ЭМК AgBr(I), молекулам и J-агрегатам Кр, адсорбированных на их поверхности, а так же передача неравновесных носителей заряда генерируемых светом из области поглощения J-агрегатов Кр, ЭМК AgBr(I) и молекулам Кр, происходит при участии междуузельных ионов серебра Ag_i^+ и серебряных центров атомно-молекулярной степени дисперсности Ag_{i2}^+ , следующим образом: при возбуждении светом из области собственного поглощения ЭМК AgBr(I) с $\lambda = 450$ нм серебряные центры Ag_i^+ и Ag_{i2}^+ являются активными ловушками для неравновесных электронов, а Кр и парные йодные центры ($I_a^- I_a^-$), расположенные в соседних анионных узлах кристаллической решетки [126] – для неравновесных дырок. Энергетические электронные состояния этих центров по отношению к энергетическому электронному спектру ЭМК AgBr(I) и интересующие нас излучательные и термические переходы между ними, при таком возбуждении, схематически представлены на рис. 22,а.

В рамках предложенной модели влияние кислорода на люминесцентные и сенситометрические свойства ЭМК AgBr(I) с адсорбированным на их поверхности анионным Кр, представляется нам следующим образом. Адсорбированный на поверхности ЭМК AgBr(I) молекулярный Кр преимущественно взаимодействует с междуузельными ионами серебра Ag_i^+ , на что указывает наибольшая концентрация проявленного серебра, наблюдаемая при освещении светом из области поглощения молекулярного Кр. Данное взаимодействие, как было показано в главе 1, не приводит к изменению роли Ag_i^+ в генерационно-рекомбинационных процессах, и они остаются активными ловушками для неравновесных электронов. При адсорбции на поверхность ЭМК AgBr(I) J-агрегатов Кр они преимущественно

взаимодействуют с серебряными центрами атомно-молекулярной степени дисперсности Ag_{i2}^+ , образуя на поверхности ЭМК AgBr(I) комплексы (Ag_{i2}^+J) , которые также активно участвуют в генерационно-рекомбинационных процессах при возбуждении светом как из области поглощения ЭМК AgBr(I) так и J-агрегата Кр.

При недлительном (до 2 минут) выдерживании ЭМК AgBr(I) с адсорбированным на их поверхности Кр в атмосфере газообразного кислорода в первую очередь кислород оказывает влияние на Ag_i^+ , расположенные рядом с молекулярным Кр. Присутствие кислорода приводит к изменению роли Ag_i^+ в генерационно-рекомбинационных процессах, и они уже не являются ловушками для неравновесных электронов тем самым концентрация ловушек Ag_i^+ для неравновесных электронов при возбуждении светом как из области поглощения ЭМК AgBr(I) так и J-агрегата Кр уменьшается, возможно с образованием O_2^- на поверхности ЭМК по реакции:



Как следствие это приводит к возрастанию интенсивности свечения парных йодных центров как при стоксовой (возбуждения галогенида серебра) так и при антистоксовой (возбуждение J-агрегата Кр) люминесценции.

Длительное выдерживание в атмосфере газообразного кислорода приводит к тому, что кислород, взаимодействуя с Ag_{i2}^+ , образует молекулы Ag_2O . Это, в свою очередь, приводит к исключению из генерационно-рекомбинационных процессов Ag_{i2}^+ центров и как следствие приводит к наблюдаемому нами уменьшению антистоксовой зеленой люминесценции с $\lambda_{max} \approx 560$ нм и люминесценции с $\lambda_{max} \approx 750$ нм (рис. 22,б, переходы 3' и 4', соответственно). С данным предположением согласуется и тот факт, что в этом случае концентрация проявленного серебра максимальна при возбуждении светом из области поглощения J-агрегата Кр. Действительно, электрон, попавший с S_0' на первый возбужденный уровень S_1' Кр теперь уже не переходит на Ag_{i2}^+ с последующим возбуждением в зону проводимости ЭМК

AgBr(I) (рис. 22,б, переход 2'), а закрепляется на расположенной рядом с J-агрегатам Кр молекулой Ag₂O, обеспечивая рост проявленного серебра по реакции:



При рассмотрении вопросов связанных с сенсбилизацией фотохимических процессов в ЭМК AgHal большое значение имеет химическая сенсбилизация. Задачей химической сенсбилизации является создание в ЭМК AgHal дополнительных центров светочувствительности способных локализовать фотолитическое серебро. Это достигается в зависимости от типа химической сенсбилизации образованием на их поверхности при восстановительной сенсбилизации нанокластеров (Ag₂O)_n, а при сернистой сенсбилизации – (Ag₂S)_n нанокластеров [128]. Задачей спектральной сенсбилизации ЭМК AgHal как следует из вышеизложенного, является расширение их спектральной чувствительности, что достигается высаживанием на их поверхность красителей.

Трудно себе представить, чтобы химическая сенсбилизация, столь важная для формирования светочувствительности галогенидов серебра, не оказывала бы специфического влияния на спектральную сенсбилизацию и наоборот. И, тем не менее, в литературе этому вопросу взаимного влияния химической и спектральной сенсбилизаций не придается должного значения [7]. Более того, существует устойчивое представление, что влияние химической сенсбилизации одинаково в области поглощения как AgHal, так и красителя [7]. Это обусловлено тем, что подход к вопросу установления взаимного влияния химической и спектральной сенсбилизаций обусловлен спецификой научных школ. Основным направлением исследования, которых были вопросы химической сенсбилизации либо вопросы спектральной сенсбилизации. Рассмотрению этого вопроса в ЭМК AgBr(I) и посвящен заключительный раздел нашей работы.

2.6. Взаимное влияние химической и спектральной сенсibilизаций ЭМК AgBr(I)

При рассмотрении вопросов связанных с взаимовлиянием химической и спектральной сенсibilизаций при создании центров скрытого изображения в ЭМК AgBr(I), следует учитывать последовательность сенсibilизаций. Мы, в отличие от п. 2.5, будем рассматривать традиционную последовательность: вначале проводится химическая сенсibilизация и только затем спектральная сенсibilизация. Такая последовательность определяет взаимовлияние химической и спектральной сенсibilизаций при создании скрытого изображения.

Как было уже сказано в результате двойной сенсibilизации, химическая сернистая сенсibilизация, приводит к образованию на поверхности ЭМК AgBr(I) нанокластеров $(Ag_2S)_n$, восстановительная нанокластеров $(Ag_2O)_m$, а при спектральной сенсibilизации на поверхности ЭМК AgBr(I) адсорбируется краситель. Эффективное использование такой светочувствительной микросистемы в практических целях требует детального и тщательного исследования, как структурных особенностей, так и механизма релаксации фотовозбуждения в такой микросистеме и в первую очередь передачи фотовозбуждения от Кр как ЭМК AgBr(I), так и нанокластеру $(Ag_2S)_n$, либо нанокластеру $(Ag_2O)_m$.

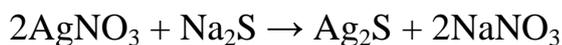
Если, как это было установлено в [78], при спектральной сенсibilизации различными красителями предварительно химически сенсibilизированных ЭМК AgBr(I) адсорбция красителей происходит не только на поверхности ЭМК AgBr(I), но и на поверхности нанокластеров Ag_2S , как в молекулярном, так и агрегированном состояниях, что и определяет специфику релаксации фотовозбуждения в такой микросистеме, то при химической восстановительной сенсibilизации как сама адсорбция красителя, так и механизмы процессов передачи фотовозбуждения от красителя ЭМК AgBr(I) и нанокластеру $(Ag_2O)_m$ до сих пор тщательно не изучали.

Актуальность данного исследования обусловлена еще и тем, что для случая мелкодисперсной голографической эмульсии содержащей ЭМК AgBr(I), восстановительная сенсibilизация протекает эффективнее, чем сернистая [129] и такие эмульсии, являются наиболее перспективной средой для регистрации трехмерных амплитудно-фазовых пропускающих голограмм [130].

Рассмотренные обстоятельства приводят к тому, что спектральная сенсibilизация красителями химически сенсibilизированных ЭМК AgBr(I) приобретает свою специфику и требует отдельного исследования в связи с возможностью возникновения новых механизмов взаимодействия фотовозбужденных состояний красителей с ЭМК AgBr(I) и нанокластерами. Роль этих процессов в релаксации фотовозбуждения в системе нанокластер-краситель, а также исследование характера адсорбции красителя на поверхности нанокластера рассматривается ниже.

Для исследования взаимодействия красителей с нанокластерами $(Ag_2S)_n$ и $(Ag_2O)_m$ были приготовлены следующие типы образцов эмульсий:

Тип 1. Путем дозированного введения $AgNO_3$ в желатиновый раствор, содержащий Na_2S , по реакции двойного обмена



получали нанокластеры $(Ag_2S)_n$, размеры, которых составляли ~ 50 нм и максимум их люминесценции при возбуждении светом из спектрального диапазона 550-650 нм приходился на длину волны $\lambda_{max} \approx 920$ нм.

Тип 2. Методом контролируемой двухструйной эмульсификации в желатиновой среде (300 мл 5% желатины) содержащей 0.012 г-моль NH_4OH /л, при $55^{\circ}C$ со скоростью 6 мл/мин вводили 1 N растворы $AgNO_3$ и KBr марки ч.д.а с концентрацией примеси йода $\leq 1\%$ основного вещества, pAg поддерживался постоянным 8,7. Продолжительность кристаллизации твердой фазы составляла 40 мин. После 20 мин перекристаллизации проводилась центрифугирование эмульсии и двойная промывка 10^{-3} молярным раствором KBr . После промывки осадок $AgBr(I)$ диспергировался в 7% желатины. Готовая

эмульсия содержала 0,31 г-моль AgBr(I)/л. В результате синтеза была получена мелкозернистая эмульсия, которая, по результатам электронной микроскопии, содержала кубические МК AgBr(I) со средним размером $d \approx 0,05$ мкм.

После промывки и физического созревания, эмульсия была подвергнута химической сернистой сенсibilизации путем введения в эмульсию раствора тиосульфата натрия в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /моль AgBr и выдерживании ее при температуре 47°C в течение 2 часов.

В результате химической сернистой сенсibilизации эмульсии на поверхности микрокристаллов AgBr(I) возникает большое количество нанокластеров сернистого серебра $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, размеры которых $d < 30\text{\AA}$ [131] и максимум их люминесценции при возбуждении из спектрального диапазона 550-650 нм приходился на $\lambda_{\text{max}} \approx 780$ нм.

Тип 3. Методом контролируемой двухструйной эмульсификации в желатиновой среде (300 мл 5% желатины), при 55°C со скоростью 1 мл/мин вводили 1 N растворы AgNO_3 и KBr марки ч.д.а с концентрацией примеси йода $\leq 1\%$ основного вещества при постоянном $p\text{Ag} = 8,7$. Продолжительность кристаллизации твердой фазы составляла 40 мин. После 20 мин перекристаллизации проводилась центрифугирование эмульсии и двойная промывка 10^{-3} молярным раствором KBr. После промывки осадок AgBr диспергировался в 7% желатины. Готовая эмульсия содержала 0.31 г-моль AgBr/л. В результате синтеза была получена мелкозернистая эмульсия, которая, по результатам электронной микроскопии, содержала кубические МК AgBr(I) со средним размером $d \approx 0.15$ мкм.

Сернистая сенсibilизация эмульсии проводилась при температуре $47,5^\circ\text{C}$ в присутствии 10^{-3} моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /моль AgBr. В процессе сенсibilизации pH и $p\text{Ag}$ поддерживались при 6,8 и 8,7 соответственно. В результате химической сернистой сенсibilизации эмульсии на поверхности микрокристаллов AgBr(I) возникает большое количество нанокластеров сернистого серебра $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, размеры которых $d < 30\text{\AA}$ [131] и максимум их люминесценции при

возбуждении из спектрального диапазона 550-650 нм приходился на $\lambda_{\max} \approx 820$ нм.

Тип 4. Методом контролируемой двухструйной эмульсификации получена мелкозернистая эмульсия, которая, по результатам электронной микроскопии, содержала кубические МК AgBr(I) со средним размером $d \approx 0.15$ мкм.

Восстановительная сенсбилизация эмульсии проводилась при 47°C и pH 11 (которое создавалось 1 молярным раствором КОН). Сенсбилизация проводилось более 2 часов с применением инертной желатины без содержания сернистых соединений.

В результате химической восстановительной сенсбилизации эмульсии на поверхности микрокристаллов AgBr(I) возникает большое количество нанокластеров $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, размеры которых $d < 30\text{\AA}$ [131] и максимум их люминесценции при возбуждении из спектрального диапазона 550-650 нм приходился на $\lambda_{\max} \approx 820$ нм

Образцы эмульсий (тип 3 и тип 4), подвергнутые химической сенсбилизации, прошли сенситометрические испытания по стандартной методике (рис. 26). Образцы поливали на стеклянные пластинки размером 9x12 см, нанос серебра составлял 15 г/см^2 . Проявление 8 мин УП-2 при температуре 20°C .

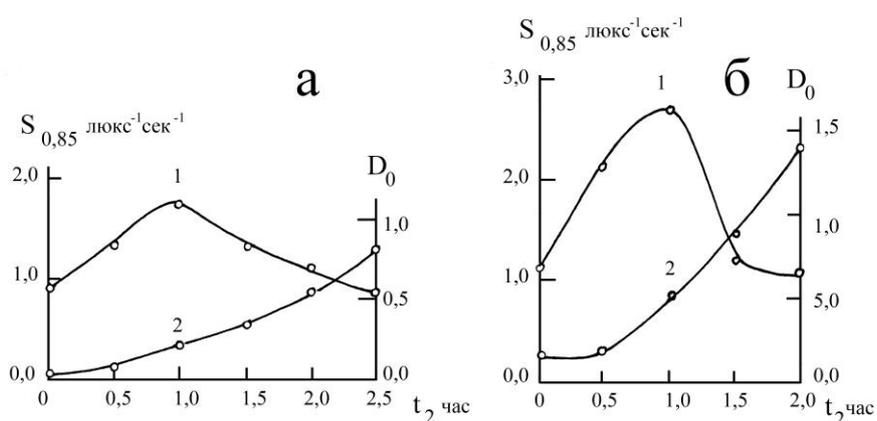


Рис. 26. Зависимость светочувствительности S (1) и вуали D_0 (2) эмульсии от продолжительности химической сенсбилизации t_2 (час): а – тип-3; б – тип-4.

На рис. 27 приведены спектры люминесценции ($T = 77\text{ K}$), а также возбуждения люминесценции, $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ и $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластеров, адсорбированных на поверхности ЭМК AgBr(I) , полученных в результате двух типов химической сенсibilизации.

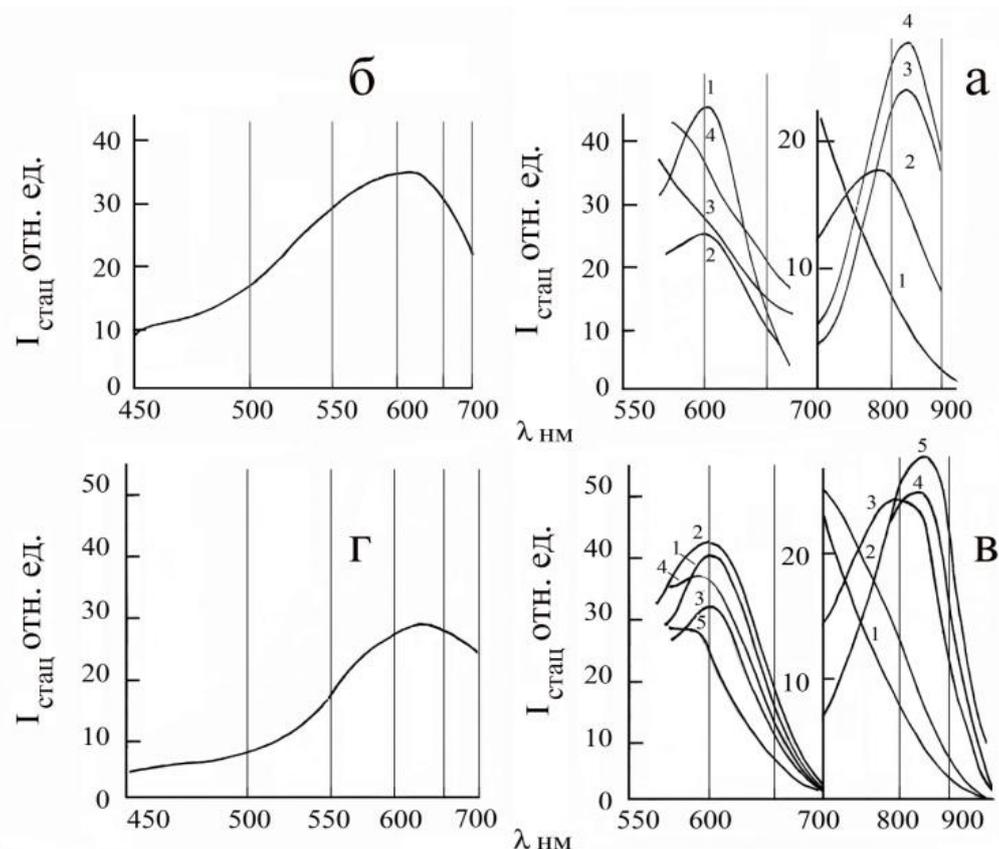


Рис. 27. Спектры люминесценции (а и в) (записаны при возбуждении светом $\lambda = 450\text{ нм}$) и возбуждения люминесценции (б и г) (для полосы с $\lambda_{\text{max}} = 820\text{ нм}$) нанокластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (а, б) и $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ (в, г) при различном времени химической сенсibilизации t (час): 1 – 0 (контроль); 2 – 0,5; 3 и б – 1,5; 4 и г – 3; 5 – 4.

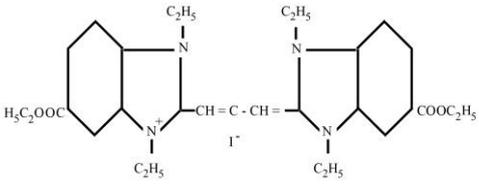
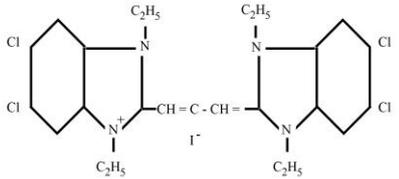
Следующим этапом приготовления этих эмульсии является их спектральная сенсibilизация, которую проводили при введении красителя в эмульсию и выдерживании при температуре 47°C при интенсивном перемешивании. Для спектральной сенсibilизации применяли две группы анионных и катионных красителей представленные в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Анионные красители

Кр	Наименование Кр	Структурная формула
I	пиридиновая соль 3,3'- ди-γ-сульфопропил-9-этил- 4,5,4',5'- добензотиакарбоцианинбета ина	
II	пиридиновая соль 3 – γ –сульфопропил – 1,1',3 – триэтил – 5,5' – дикарбоэтоксикарбоцианин	
III	натриевая соль 3,3' – ди – γ –сульфопропил – 1,1' – диэтил – 5,5' – дикарбоэтоксиимидакарбоци анин бетаина	

Таблица 2. Катионные красители

Кр	Наименование красителя	Структурная формула
IV	1,1'-диэтил-2,2' цианинийодид	
V	3,3'-триэтил-5,5' дифенилоксакарбоцианин нитрат	

VI	1,1',3,3' – тетраэтил – 5,5' – дикарбоэтоксиимидакарбоциани йодид	
VII	– 1,1',3,3' – тетраэтил – 5,5',6,6' – тетрахлоримидакарбоцианинйод ид	

Максимумы поглощения, фосфоресценции и флуоресценции соответствующего молекулярного (М) и J-агрегированного состояний КрI и КрIV в желатине взяты из [132 – 134], указаны в Таблице 3.

Таблица 3. Спектральные характеристики красителей

Краситель	Поглощение М-состояния λ_{\max} (нм)	Поглощение J-состояния λ_{\max} (нм)	Фос. М- состояния λ_{\max} (нм)	Флуор. J- состояния λ_{\max} (нм)
Анионный I	590-630	650-690	820	700
Катионный IV	500-520	550-570	680-690	580

Основные характеристики люминесценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$, содержащихся в эмульсии тип-1, как без красителя, так и с красителем изучены в [135].

На рис. 28 представлены полученные в [135] спектры возбуждения низкотемпературной ($T = 77$ К) люминесценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$, содержащихся в эмульсии тип-1, в которую был введен КрIV в разных концентрациях, и соответствующие этим образцам спектры поглощения, при комнатной температуре.

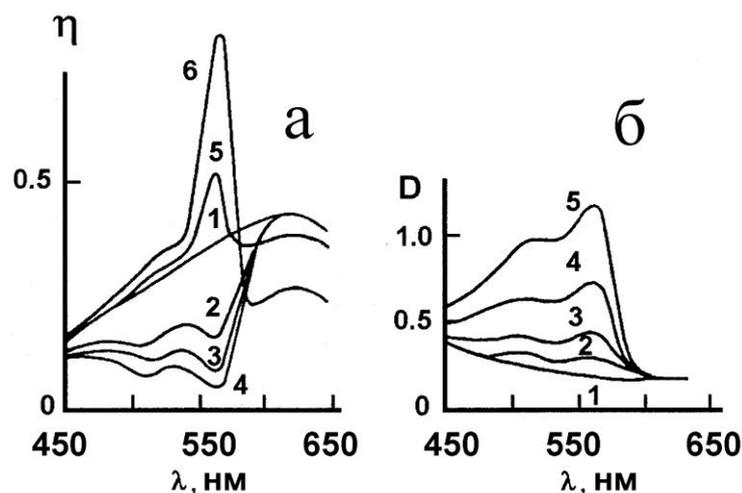


Рис. 28. Зависимость интенсивности люминесценции η нанокластеров $(Ag_2S)_n$ на $\lambda_{max} \approx 920$ нм, от длины волны непрерывно возбуждающего света (а) и спектральное распределение оптической плотности D (б), эмульсии тип-1 с различным содержанием КрIV (10^{-4} гмоль/л): 1- 0,0 (без красителя); 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 5,0; 6 – 10,0 (полученные в [135]).

На спектрах непрерывного возбуждения люминесценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$ (рис. 28, а, кривые 1 – 6), видно, что при повышении концентрации КрIV происходит переход от антирезонанса (рис. 28,а кривые 2 – 4) к резкому резонансному повышению интенсивности возбуждения люминесценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ в области соответствующей поглощению Кр IV (рис. 28,а, кривые 5, 6). Следует заметить, что резонансное повышение интенсивности люминесценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ в большей степени происходит в области поглощения J-агрегата КрIV ($\lambda \approx 560$ нм, см. таблицу 3). Резкого повышения интенсивности возбуждения люминесценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ в области поглощения молекулярного КрIV ($\lambda \approx 510$ нм) не происходит, либо происходит в значительно меньшей степени, чем для J-агрегата КрIV.

Для исследования механизма люминесценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ адсорбированного на ЭМК AgBr(I), нами проведены измерения спектров люминесценции (рис. 29,а, в) и спектров возбуждения люминесценции (рис.

29,б, г) эмульсии тип 2 без введенного красителя, как при стационарном (рис. 29,а, б) так и фосфоресцентном (рис. 29,в, г) режимах возбуждения. Как следует из рис. 29,а люминесценция нанокластеров $(Ag_2S)_n$, адсорбированных на ЭМК AgBr(I) при возбуждении непрерывным излучением характеризуется максимумом на $\lambda_{max} \approx 780$ нм. Максимум возбуждения такой люминесценции приходится на $\lambda_{max} \approx 600$ нм (рис. 29,б).

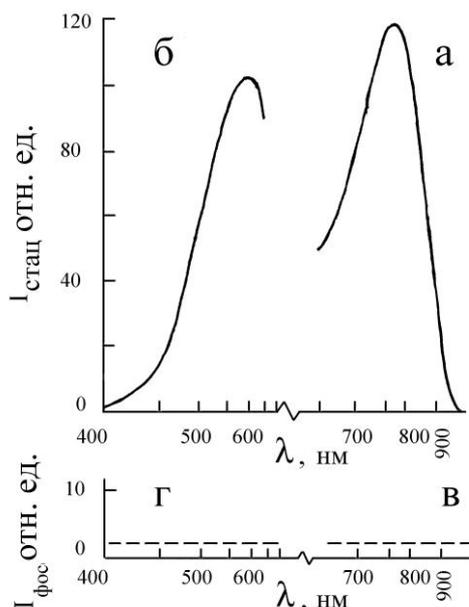


Рис. 29. Спектры люминесценции (а, в) при возбуждении светом с $\lambda = 450$ нм и возбуждения люминесценции на $\lambda = 780$ нм (б, г) эмульсии тип-2 без введенного красителя при непрерывном (а, б) и модулированном (в, г) возбуждении.

Измерение люминесценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$, адсорбированных на ЭМК AgBr(I) при возбуждении ее модулированным светом из спектрального диапазона 400 – 700 нм, показало, что фосфоресценция нанокластеров $(Ag_2S)_n$, при этом отсутствует (рис. 29,в, г). Таким образом, люминесценция нанокластеров $(Ag_2S)_n$ изображенная на рис. 29,а, представляет собой флуоресцентное свечение.

Следующим этапом исследований являлось изучение резонансного возбуждения люминесценции наносистем « $(Ag_2S)_n$ нанокластер – краситель» адсорбированных на поверхности ЭМК AgBr(I). Для этого в эмульсию тип 2

вводился краситель КрIV в концентрации ($5 \cdot 10^{-4}$ моль Кр/л эмульсии), которая в случае эмульсии тип-1 обеспечивала резонансное возбуждение люминесценции нанокластеров (Ag_2S)_n (см. рис. 28,а кривые 5,6).

При возбуждении такой эмульсии непрерывным светом с $\lambda = 500$ нм в спектре люминесценции наблюдается три перекрытые между собой полосы с максимумами на $\lambda \approx 580$ нм, 680 нм и 780 нм (рис. 30,а), которые могут быть отнесены к флуоресценции J-агрегатов КрIV, фосфоресценции молекулярного Кр IV (см. таблицу 3) и люминесценции нанокластеров (Ag_2S)_n, соответственно. В спектре непрерывного возбуждения люминесценции нанокластеров (Ag_2S)_n ($\lambda_{\text{max}} \approx 780$ нм) наблюдается только одна полоса с максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм (рис. 30,б), которая соответствует поглощению J-агрегированного КрIV (см. таблицу 3).

Необходимо отметить, что в спектре непрерывного возбуждения люминесценции нанокластера (Ag_2S)_n не наблюдается максимума на $\lambda \approx 600$ нм, который имел место для эмульсии тип-2, без красителя (рис. 29,б) и вызывавшего флуоресценцию нанокластера (Ag_2S)_n.

Для уточнения механизма люминесценции нанокластеров (Ag_2S)_n в эмульсии тип-2 с КрIV нами проводились исследования спектров люминесценции таких образцов, при модулированном возбуждении.

В отличие от эмульсии тип 2 не содержащей КрIV, где фосфоресценция нанокластеров отсутствует (рис. 29,в) в спектре люминесценции эмульсии тип 2 с Кр IV при модулированном возбуждении светом из спектрального диапазона 500 – 600 нм наблюдаются две полосы свечения с максимумами на $\lambda_{\text{max}} \approx 680$ нм и сильно перекрытая с ней – $\lambda_{\text{max}} \approx 780$ нм (рис. 30,в), которые могут быть отнесены к фосфоресценции молекулярного КрIV (см. таблицу 3) и не наблюдавшейся ранее фосфоресценции нанокластеров (Ag_2S)_n, соответственно. В спектре модулированного возбуждения люминесценции на $\lambda_{\text{max}} = 780$ нм эмульсии тип-2 с КрIV наблюдаются два максимума на $\lambda_{\text{max}} \approx 500$ нм и $\lambda_{\text{max}} \approx$

560 нм (рис. 30,г) соответствующие поглощению молекулярного и J-агрегированного КрIV (см. таблицу 3).

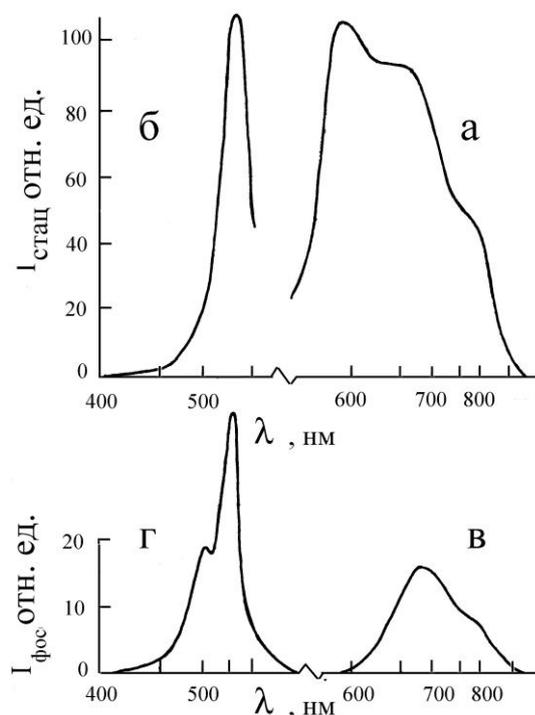


Рис. 30. Спектры люминесценции эмульсии тип-2, содержащей КрIV в концентрации ($5 \cdot 10^{-4}$ г моль Кр/л эмульсии) при непрерывном возбуждении светом $\lambda = 500$ нм (а) и спектр возбуждения люминесценции на $\lambda = 800$ нм (б), а также – спектр люминесценции при возбуждении модулированным светом с $\lambda = 550$ нм (в) и спектр модулированного возбуждения свечения на $\lambda = 780$ нм (г).

Поэтому, естественно предположить, что для фосфоресценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ фотовозбуждение передается как от молекулярного, так и J-агрегированного красителя. Как следует из рис. 30,г, наиболее интенсивная фосфоресценция нанокластеров наблюдается при модулированном возбуждении из полосы поглощения J-агрегатов КрIV.

Для более детального выяснения участия в процессе релаксации фотовозбуждения в системе « $(Ag_2S)_n$ нанокластер – краситель», расположенной на поверхности ЭМК AgBr(I) различных агрегатных образований красителя с нанокластером $(Ag_2S)_n$, нами проведены исследования люминесценции при

модулированном возбуждении эмульсии тип 2 с концентрацией введенного КрI ($5 \cdot 10^{-4}$ моль Кр/ л эмульсии), для которого установлено [76, 136], что такое взаимодействие наиболее ярко выражено.

Как следует из рис. 31,б, в спектре модулированного возбуждения свечения на $\lambda = 800$ нм такой эмульсии наблюдаются два максимума на $\lambda_{\max} \approx 580$ нм и $\lambda_{\max} \approx 650$ нм, которые соответствуют поглощению молекулярного и J-агрегированного КрI (см. таблицу 3).

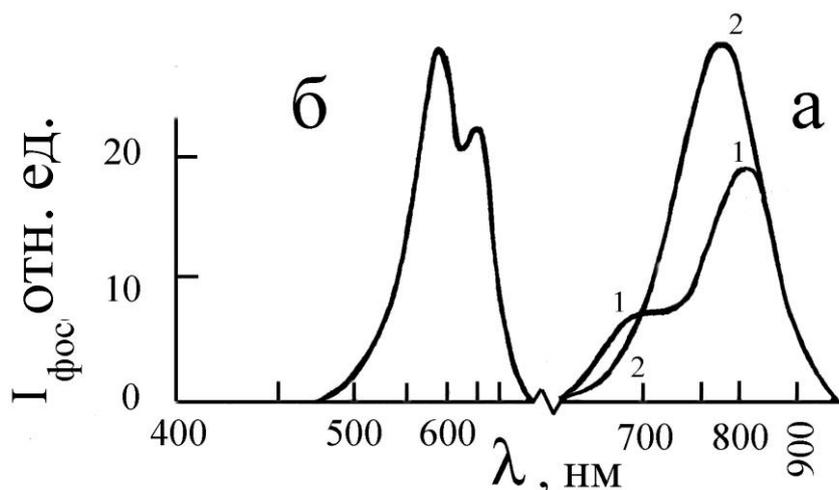


Рис. 31. Спектры люминесценции эмульсии тип-2 содержащей КрI в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г моль Кр/л эмульсии при модулированном возбуждении (а) и спектр модулированного возбуждения люминесценции на $\lambda_{\max} = 800$ нм (б). Для возбуждения фосфоресценции использовали модулированный свет λ (нм): 1 – 650; 2 – 600.

При модулированном возбуждении из области поглощения J-агрегата КрI ($\lambda_{\max} \approx 650$ нм), спектр люминесценции характеризуется наличием двух максимумов на $\lambda_{\max} \approx 690$ и $\lambda_{\max} \approx 820$ нм (рис. 31,а, кривая 1), которые можно отнести к аномально замедленной флуоресценции J-агрегата КрI, вызванной взаимодействием J-агрегированного КрI с ЭМК AgBr(I) [126] и фосфоресценции молекулярного КрI (см. таблицу 3), соответственно. При модулированном возбуждении из области поглощения молекулярного КрI в

спектре люминесценции наблюдается еще один максимум на $\lambda_{\max} \approx 780$ нм (рис. 31,а, кривая 2), который по своему спектральному положению совпадает с максимумом люминесценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$ и может быть отнесен к фосфоресценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$ (сравни рис. 29,а и рис. 31,а, кривая 2).

Таким образом, возбуждение модулированным светом эмульсии тип-2 с KpI из области поглощения молекулярного KpI приводит к возникновению фосфоресценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$. В то самое время, как возбуждение модулированным светом из области поглощения J-агрегатов KpI, не приводит к возникновению фосфоресценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$, как это имеет место для эмульсии тип 2 с KpIV, а выражается лишь в возникновении аномально замедленной флуоресценцией J-агрегатов KpIV и фосфоресценцией молекулярного KpIV.

Наконец, заключительным этапом исследований явилось установление природы сорбционных сил при адсорбции красителя на поверхность нанокластера $(Ag_2S)_n$. Исходя из предположения, что адсорбция красителей (как молекул, так и агрегатов) на поверхности нанокластеров $(Ag_2S)_n$ обусловлена силами кулоновского взаимодействия [137] попытаемся десорбировать краситель с поверхности нанокластеров, изменяя содержание ионов серебра в случае анионного KpI, или галоида, в случае катионного KpIV в растворе.

Для этой цели образцы эмульсии тип 2 содержащие KpIV в концентрации $(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л эмульсии) поливали на стеклянные пластинки и высушивали, после чего купали в водном растворе содержащем разные концентрации $AgNO_3$. Раствор после купания приобретал окраску характерную для раствора Kp IV, а пластинка с эмульсией обесцвечивалась.

Из представленных кривых на рис. 32 видно, что по мере повышения содержания ионов серебра в растворе все меньше красителя остается на пластинке (рис. 32,а, кривые 1 – 4), в растворе же азотнокислого серебра появляются полосы характерные для поглощения красителя (рис. 32,б).

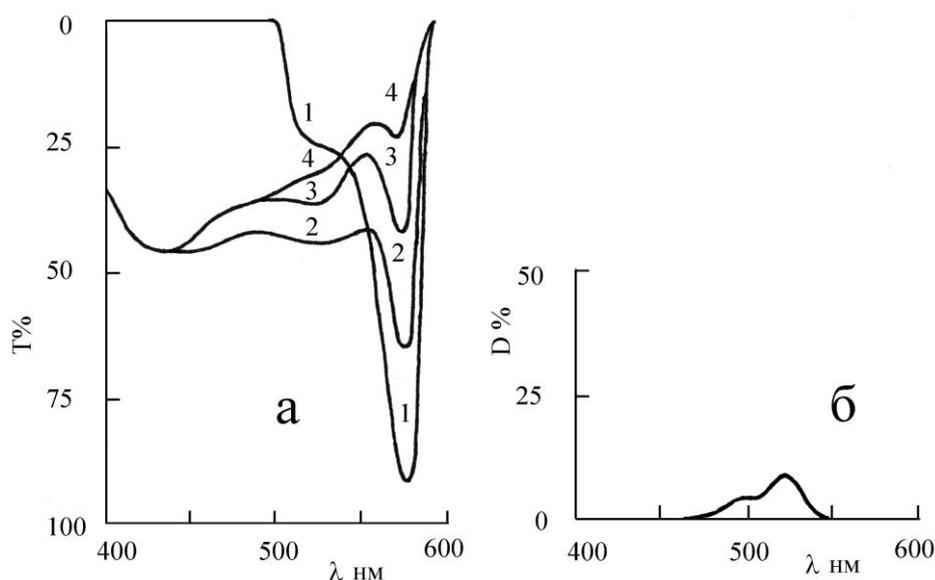


Рис. 32. а) Спектры отражения эмульсии тип 2 содержащей КрIV в концентрации ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л эмульсии) после купания в водном растворе азотнокислого серебра разных концентраций (AgNO_3 г/л H_2O): 1 – 0; 2 – 0,85; 3 – 1,7; 4 – 2,5.

б) Спектр поглощения водного раствора азотнокислого серебра содержащего десорбированный КрIV.

Все попытки провести десорбцию Кр I с поверхности нанокластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ путем купания пластинок в растворе, содержащем KBr в различных концентрациях, не увенчались успехом и можно считать, что десорбции КрI в таком случае не происходит. Следовательно, природа адсорбционных сил для КрI не обусловлена кулоновским взаимодействием а, вызвана силами химической природы, что согласуется также с результатами работы [137].

Из полученных экспериментальных данных следует, что красители, адсорбированные на поверхности нанокластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, которые в свою очередь расположены на поверхности ЭМК AgBr(I), приводят к возникновению длительного послесвечения – фосфоресценции нанокластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$. Возбуждение такой фосфоресценции носит резонансный характер и сопровождается наличием в спектре модулированного возбуждения свечения

нанокластеров максимумов соответствующих области поглощения как молекулярного, так и J-агрегированного красителя.

В зависимости от типа красителя эффективность возбуждения фосфоресценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ при освещении модулированным светом из области поглощения молекулярного и J-агрегированного красителя различна. Для КрIV, наиболее интенсивно, фосфоресценция нанокластера $(Ag_2S)_n$ возбуждается из области поглощения J-агрегированного, а для КрI – молекулярного красителя. Эти различия могут быть обусловлены либо разным характером адсорбции КрIV и КрI на нанокластере $(Ag_2S)_n$ и ЭМК AgBr(I), либо тем, что в случае J-агрегата КрI, затруднена передача фотовозбуждения от J-агрегата красителя нанокластеру $(Ag_2S)_n$, из-за дефицита энергии (максимум поглощения J-агрегата КрI находится в более длинноволновой области по отношению к максимуму возбуждения флуоресценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$).

На наш взгляд, наиболее вероятной, является первая причина и обусловлена она следующим. Как показали наши исследования природа сорбционных сил для Кр IV и Кр I в рассматриваемых условиях различна. Это дает возможность предположить, что адсорбция Кр IV на нанокластере $(Ag_2S)_n$ преимущественно происходит в J-агрегированном состоянии (что согласуется с предположением, высказанным в [135]), а на микрокристалле AgBr – в молекулярном. Для КрI происходит все наоборот. На нанокластере $(Ag_2S)_n$ краситель КрI адсорбируется преимущественно в молекулярном состоянии, а на микрокристалле AgBr – в J-агрегированном. В пользу этого свидетельствует также тот факт, что для эмульсии тип 2 с КрI наблюдается аномально-замедленная флуоресценция J-агрегатов КрI, а для эмульсии тип 2 с КрIV – не наблюдается. Установлено [102], что аномально замедленная флуоресценция J-агрегатов КрI обусловлена взаимодействием красителя с ЭМК AgBr(I), при взаимодействии же с нанокластером $(Ag_2S)_n$ такой аномально замедленной флуоресценции J-агрегатов КрI не наблюдается. Можно предположить, что с повышением концентрации КрI в эмульсии мы можем добиться образования J-

агрегатов красителя и на поверхности нанокластера, в результате чего возможно возникновение фосфоресценции нанокластера $(Ag_2S)_n$ при возбуждении из J-полосы КрI. Однако, наши исследования показывают, что этого не происходит. С повышением концентрации Кр I в эмульсии фосфоресценция нанокластера при возбуждении J-агрегатов Кр I не наблюдается, а возникает фосфоресценция молекулярного Кр I. Следовательно, J-агрегаты Кр I на поверхности нанокристаллов $(Ag_2S)_n$ так и не образуются, а дополнительно введенный молекулярный Кр I, адсорбируется на поверхности J-агрегатов, расположенных на ЭМК AgBr(I). Взаимодействие J-агрегированного и адсорбированного на его поверхности молекулярного Кр I приводит к возникновению фосфоресценции молекулярного Кр I при возбуждении J-агрегатов Кр I. Такое взаимодействие довольно детально изучено [114] и приводит к так называемому эффекту «самодесенсibilизации» в галогенсеребряных эмульсиях [137].

Введение анионного КрII в эмульсию тип-2, которая после химической сенсibilизации, содержит на поверхности ЭМК AgBr(I) нанокластеры $(Ag_2S)_n$, приводит, наряду с общим падением интенсивности ИК люминесценции нанокластеров $(Ag_2S)_n$ при возбуждении ее светом из области 450 – 700 нм (фильтр-эффект) (рис. 33,а, кривые 2, 3), к резонансному снижению интенсивности ИК люминесценции $(Ag_2S)_n$ нанокластеров (рис. 33,а, кривая 3) при возбуждении ее светом из спектральной области, совпадающей с областью поглощения J-агрегатов Кр II (эффект Фано).

Дальнейшее повышение концентрации КрII, на фоне общего падения интенсивности люминесценции $(Ag_2S)_n$ нанокластеров за счет фильтр-эффекта, так и избирательного уменьшения интенсивности, связанного с эффектом Фано, приводит к избирательному, резонансному повышению интенсивности люминесценции $(Ag_2S)_n$ нанокластера, при возбуждении ее светом из спектральной области, несколько смещенной в сторону больших длин волн, по сравнению с областью поглощения J-агрегатов КрII (рис. 33,а, кривая 6).

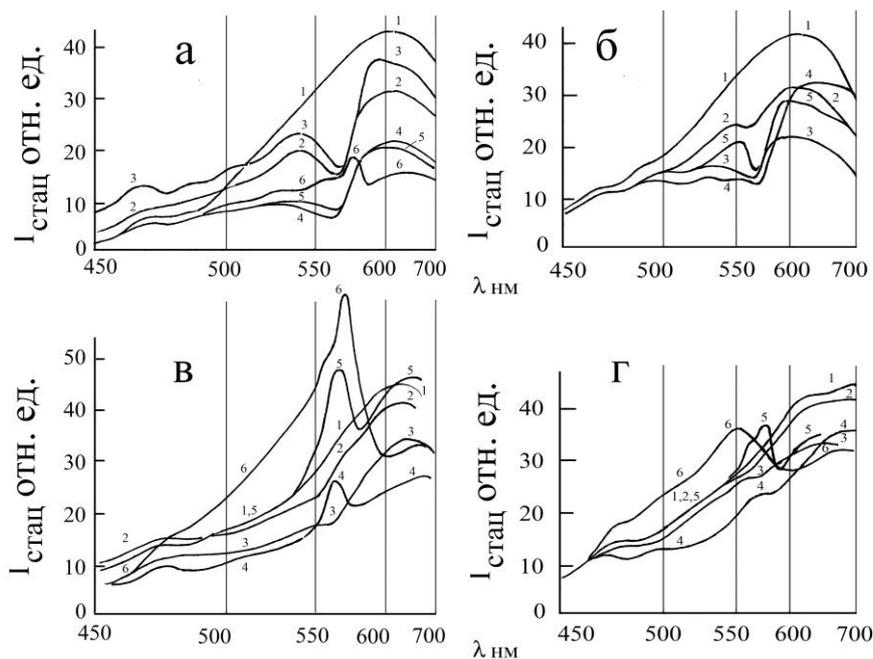


Рис. 33. Спектры возбуждения люминесценции на $\lambda = 820$ нм нанокластеров $(Ag_2S)_n$ (а, б) и $(Ag_2O)_m$ (в, г) после спектральной сенсбилизации КрII (а, в) и КрIII (б, г) с концентрацией введенного красителя (моль Кр/моль AgBr): 1 – 10^{-6} ; 2 – $5 \cdot 10^{-6}$; 3 – 10^{-5} ; 4 – $5 \cdot 10^{-5}$; 5 – 10^{-4} ; 6 – $5 \cdot 10^{-4}$.

Аналогичное поведение обнаруживает люминесценция эмульсии тип 2 химически сенсбилизированной при введении в нее анионного КрIII (рис. 33,б, кривые 2, 3) и катионных КрV (рис. 34,а), КрVI (рис. 34,б) и КрVII (рис. 34,в). Однако, следует отметить, что высокие концентрации КрIII и КрVII ($5 \cdot 10^{-4}$ моль Кр/моль AgBr) не приводят к избирательному увеличению интенсивности люминесценции $(Ag_2S)_n$ нанокластеров при возбуждении ее светом из длинноволновой области соответствующей поглощению J-агрегатов КрIII и КрVII, как это имело место для КрII, КрV и КрVI.

В отличие от рассмотренного выше случая, введение КрII в эмульсию тип-3, которая после проведения химической сенсбилизации, содержит на поверхности МК AgBr нанокластеры $(Ag_2O)_m$, приводит к существенному повышению общей интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров при

возбуждении ее светом из области 450 – 700 нм (сравни рис. 33 и рис. 34). Избирательного снижения интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров за счет эффекта Фано при этом не наблюдается. Повышение концентрации КрII приводит к незначительному снижению общей интенсивности люминесценции за счет фильтр-эффекта (рис. 33,в, кривые 2, 3) и резонансному увеличению интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров при возбуждении ее из спектральной области, совпадающей с длинноволновой областью поглощения КрII, вначале, в J-агрегированном состоянии (рис. 33,в, кривая 5), а затем, по мере повышения концентрации КрII, и в молекулярном и H-агрегированном состояниях (рис. 33,в, кривая 6).

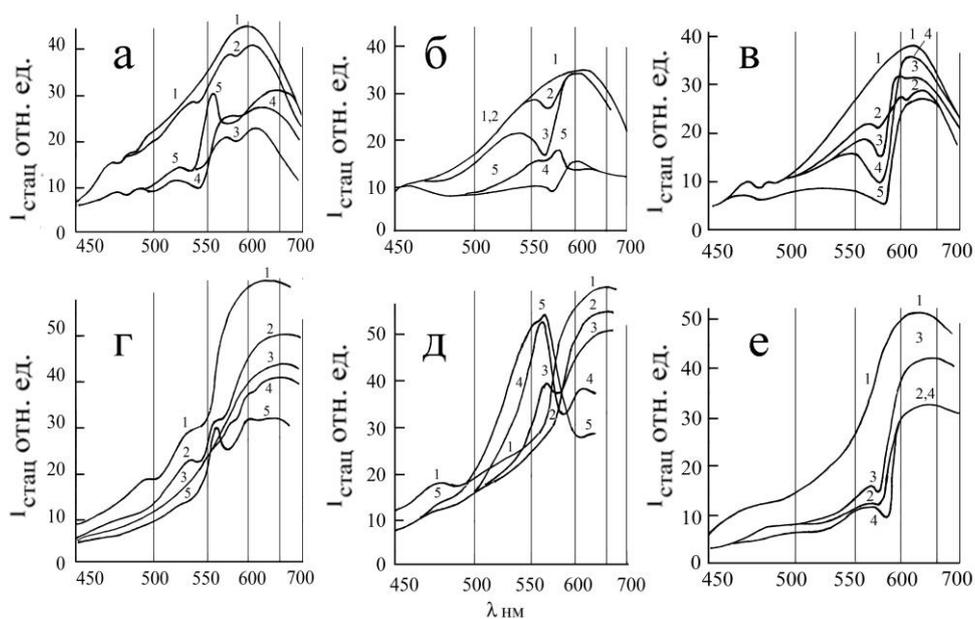


Рис. 34. Спектры возбуждения люминесценции на $\lambda = 820$ нм нанокластеров $(Ag_2S)_n$ (а, б, в) и $(Ag_2O)_m$ (г, д, е) после спектральной сенсibilизации КрV (а, г), КрVI (б, д) и КрVII (г, е). Концентрации введенных красителей (моль Кр/моль AgBr): 1 – 10^{-6} ; 2 – $5 \cdot 10^{-6}$; 3 – 10^{-5} ; 4 – $6 \cdot 10^{-5}$; 5 – 10^{-4} .

Данные характерные особенности обнаруживает и люминесценция эмульсии тип 3, подвергнутая химической сенсibilизации, при которой ЭМК AgBr(I), содержат на поверхности нанокластеры $(Ag_2O)_m$, и введенные КрVI, КрVI и КрVII. Как и для эмульсии с Кр II, имеет место увеличение общей интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров при возбуждении ее светом из области 450 – 700 нм (рис. 34,г, кривая 1; рис. 34,д, кривая 1; рис. 34,е, кривая 1).

По мере повышения в эмульсии концентрации красителей наблюдается незначительное общее уменьшение интенсивности люминесценции нанокластеров $(Ag_2O)_m$ за счет фильтр-эффекта (рис.33,г, кривые 2 – 4; рис. 34,г, кривые 2 – 4; рис. 34,д, кривая 2) и появление избирательного повышения интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров при возбуждении ее светом из длинноволновой области поглощения J-агрегатов красителей (рис. 33,д, кривая 5; рис. 34,г, кривая 5; рис. 34,д, кривая 5), а затем, также как и в случае КрII, из области поглощения молекул и димеров красителей.

Введение КрVII в эмульсию тип-3 с ЭМК AgBr(I), подвергнутую химической сенсibilизации, проявляет отличительные свойства по сравнению с другими красителями при таком типе сенсibilизации. Введение КрVII, как и в случае химической сенсibilизации тип 2 приводит к общему падению интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров за счет фильтр-эффекта (рис. 34,е, кривые 2 – 4), затем, по мере повышения концентрации КрVII, происходит избирательное уменьшение интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров при возбуждении ее светом из области соответствующей области поглощения J-агрегатов КрVII (рис. 34,е, кривые 2 – 4) за счет эффекта Фано. Избирательное повышение интенсивности люминесценции $(Ag_2O)_m$ нанокластеров при возбуждении ее светом из длинноволновой области соответствующей поглощению J-агрегатов КрVII, как и в случае $(Ag_2S)_n$ нанокластеров, не наблюдается.

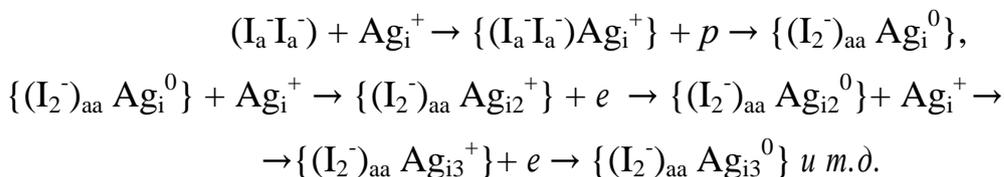
Приведенные выше экспериментальные результаты позволяют сравнить особенности адсорбции и релаксации фотовозбуждения одних и тех же Кр на нанокластерах, возникающих на поверхности ЭМК AgBr(I) в результате двух типов химической сенсibilизации ЭМК AgBr(I), и тем самым выяснить их отличительные особенности, которые нашли свое объяснение и описаны нами в работе [138].

ВЫВОДЫ

Из всей совокупности экспериментальных данных по фотоиндуцированным процессам в ЭМК AgBr(I) сенсibilизированных красителем нами сделаны следующие выводы:

1. Решена проблема механизма стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) ($T = 77$ K). Показано, что полоса стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) имеет сложную структуру и обусловлена перекрытием как минимум двух полос свечения с максимумами на $\lambda \approx 545$ нм и $\lambda \approx 560$ нм. Коротковолновое свечение с $\lambda_{\max} \approx 545$ нм связано с люминесценцией локализованного на молекулярном парном йодном центре $(I_2^-)_{aa}$ экситона, а длинноволновое с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм – с излучательным туннельным переходом в центре $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$.

Установлено, что центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ в результате фотохимической реакции с Ag_i^+ эволюционируют в серебряные центры молекулярно-кластерной дисперсности следующей последовательностью реакций:



Данная фотохимическая реакция ответственна за температурное «тушение» стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) и может рассматриваться как один из механизмов образования центров скрытого изображения в ЭМК AgBr(I), а центры $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ представляют собой центры светочувствительности. Центры $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$, $n = 2$ также являются центрами излучательной рекомбинации неравновесных электронов и дырок с максимумом свечения на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм.

2. Предложен механизм влияния желатины на процессы релаксации фотовозбуждения в ЭМК AgBr(I). Согласно данному механизму при взаимодействии поверхностных междоузельных ионов серебра с желатиной

возникают $\{Ag_i^0J^+\}$ центры, которые в результате фотохимической реакции с поверхностными ионами серебра Ag_i^+ , обеспечивают возникновение и эволюцию серебряных центров молекулярно-кластерной дисперсности в структурном дефекте $\{Ag_{in}^0J^+\}$, $n = 2, 3, \dots$. Данная фотохимическая реакция ответственна за эффект «усталости» и «гашение» под действием ИК света стационарного уровня интенсивности стоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I).

3. Представлен новый двухфотонно-ступенчатый механизм антистоксовой зеленой люминесценции в ЭМК AgBr(I) ($T = 77$ К) при возбуждении J-агрегированного анионного красителя, адсорбированного на его поверхности, согласно которому, при поглощении света J-агрегатом красителя происходит локализация электрона на серебряных кластерных центрах, а краситель Kr^+ восстанавливается при перелокализации дырки на парный йодный центр через ВЗ ЭМК AgBr(I). В дальнейшем, при поглощении света кластером серебра, электрон попадает в ЗП и при рекомбинации с дырками, локализованными на парных йодных центрах, возникает квант антистоксовой, зеленой люминесценции.

4. Систематизированы экспериментальные люминесцентные данные, характеризующие при спектральной сенсбилизации ЭМК AgBr(I) процессы самодесенсбилизации красителя первого и второго рода. Анализ полученных спектров как стоксовой, так и антистоксовой люминесценции позволил выяснить условия, при которых один и тот же краситель в J-агрегатном состоянии при поглощении света может по-разному генерировать в ЭМК AgBr(I) как электрон, так и дырку. Это в свою очередь означает, что в зависимости от условий данный краситель может быть как сенсбилизатором, так и десенсбилизатором. Например, повышение содержания ионов серебра в ЭМК AgBr(I) существенно снижает уровень самодесенсбилизации I-рода, и способствует переходу фотоносителей от J-агрегата красителя в ЭМК AgBr(I).

5. Предложен механизм возникновения самодесенсibilизации красителем II-рода, который связан с взаимодействием J-агрегата красителя с адсорбированной на его поверхности молекулой красителя, о чем свидетельствует, обнаруженные нами появление антистоксовой аномально замедленной флуоресценции и фосфоресценции молекулярного красителя при возбуждении светом из области поглощения его J-агрегата. Показано, что при возбуждении J-агрегатов красителя антистоксовая аномально замедленная люминесценция молекулярного красителя и фосфоресценция молекулярного красителя, ответственные за самодесенсibilизацию II-рода, относятся к разным молекулам красителя и определяются разными электронно-дырочными процессами при и различным взаимодействии молекул с его J-агрегатами.

6. Результаты, полученные во второй главе, послужили основой для создания люминесцентной методики, которая позволяет контролировать процессы передачи фотовозбуждения от красителя ЭМК AgBr(I), а также между молекулярными и полимолекулярными формами красителя, адсорбированного на поверхности ЭМК AgBr(I), ответственные за самодесенсibilизацию I и II-рода. Предложенная люминесцентная методика позволяет определять оптимальные концентрации красителей при их практическом применении и найти пути наиболее эффективного использования фотоносителей благодаря снятию эффекта самодесенсibilизации красителей.

7. Выяснено влияние на спектральную сенсibilизацию красителем ЭМК AgBr(I) предварительно подвергнутых химической как сернистой, так и восстановительной сенсibilизаций. Для ЭМК AgBr(I) на поверхности, которых после сернистой сенсibilизации расположены нанокластеры $(Ag_2S)_n$, адсорбция красителя, в основном, происходит в J-агрегированном состоянии и может носить полислойный характер, причем верхний слой состоит также из J-агрегатов Кр. В этом случае адсорбция не зависит от зарядового состояния красителя и обусловлена силами Ван-дер Ваальса. Для ЭМК AgBr(I) на поверхности, которых после восстановительной сенсibilизации расположены

нанокластеры $(Ag_2O)_m$, адсорбция красителей происходит в J-агрегированном состоянии не на поверхности $(Ag_2O)_m$ нанокластеров, а на поверхности ЭМК AgBr(I). При полислойной адсорбции красителей на ЭМК AgBr(I), верхние слои, адсорбированные на J-агрегате Кр состоят из молекулярного, а затем, по мере повышения концентрации красителя, - и H-агрегированного красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. – 399 с.
2. Белоус В. М., Барда Н. Г., Долбинова, Э. А., Лущик Ч. Б. и др. Электронные возбуждения, люминесценция и образование скрытого изображения в галогенидах серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 6. – С. 460-472.
3. Bassani F., Knox B. S., Fewler W. Band structure and electronic properties of AgCl and AgBr // Phys. Rev. 1965. V. 137. N 4. – P. 1217-1225.
4. Lowson A. W. Thermal expansion in silver halides // Phys. Rev. 1950. V. 78. N 2. – P. 185-190.
5. Мурин А. Н., Лурье В. Г. Диффузия меченых атомов и проводимость ионных кристаллов // Л.: ЛГУ, 1976. – 96 с.
6. Ханефт А. В. Дефекты Френкеля и Шоттки в ионных кристаллах // Saarbrücken, Deuschland, LAP, Lambert Academic Publishing. 2012, 299 с.
7. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности // М.: Наука, 1980. – 399 с.
8. Zhuang Si-Yong Study of the Properties of Photographic emulsions with varying iodide content // J. Imag. Sci. 1986. V. 30. N 1. – P. 16-21.
9. Садыкова А. А., Логинова И. С., Мейкляр П. В. Кинетика образования смешанной фазы AgBr(I) при отдельном введении галогенидов серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 5. – С. 417-423.
10. Claes F. H., Peelaers W. Crystal habit modification of AgBr by incorporation of Γ^- ions // Photogr. Korresp. 967. V. 103. N 10. – P. 161-164.
11. Galvin J. P. Sensitometric Effect in Iodine Addition to Silver Bromide Emulsions // Phot. Sci. Eng. 1970. V.14. N 4. – P. 256-261.
12. Bart J. U. Effect of I^- on interstitial silver ions in AgBr(I) microcrystals // Phot. Sci. Eng. 1971. V. 21. N 5. – P. 245-247.

13. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И. Люминесцентные исследования процессов, происходящих при химической сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий // Успехи научн. фотогр. 1989. Т. 25. – С. 5-42.

14. Пешкин А. Ф., Жуков В. В., Карманов В. В. и др. Люминесцентное исследование роли ионов йода при распределения йодида в AgBr(I) микрокристаллах и влияние этого распределения на фотографические свойства эмульсии // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30. № 5. – С. 339-346.

15. Белоус В. М., Мельничук Л. П., Чибисов К. В. Люминесцентное исследование ионов йода при формировании фотографической чувствительности бромйодосеребряных эмульсий // ДАН СССР. 1967. Т. 177. № 6. – С. 1367-1370.

16. Власов В. Г., Мейкляр П. В. Влияние ионов йода на фотоэлектрическую чувствительность эмульсионных слоев // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т. 22. № 1. – С. 59-61.

17. Cheng H. Study on dielectric spectra of doped octahedral AgBr emulsions with Γ^- ion // Proc. of an Intern. Congr. of Photographic Science. 10-17 Sept. 1986, Koln. 1986. – P. 103.

18. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров // М.: Высшая школа, 1982. – 376 с.

19. Hasegava A., Sakaguchi J. Detection of latent image by microwave photoconductivity // Imag. Sci. 1986. V. 30. N 1. – P. 13-15.

20. Eachus R. S. Experimental detection of photographic latent image // Pric. of an Intern. Symp." The physics of latent image formation in AgHal". 11-14 July, 1983. Triesta. 1983. – P. 249-276.

21. Mitchell J. W. The formation of the latent image in photographic emulsion grains // Phot. Sci. Eng. 1981. V. 25. N 5. – P. 170-188.

22. Галашин Е. А. Термодинамическая теория фотографического процесса // Журн. научн. и прикл. фотограф. и кинематограф. 1974. Т. 29. № 6. – С. 99-108.
23. Мотт Н. И., Герни Р. А. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1950. – 267 с.
24. Malinovski J. Latent image formation in silver halides // Phot. Sci. Eng. 1970. V. 14. N 2. – P. 112-121.
25. Fayet P., Granzer F., Hegenbart G. and others. The role of small silver clusters in photography // Z. Phys. D-Atoms, Mol. and Clust. 1986. V. 3. – P. 229-302.
26. Галашин С. А. Термодинамическая теория фотографической чувствительности // Автореф. дис. докт. хим. наук. М.: МГУ. 1970. –37 с.
27. Saunders V. I., Tyler R. W., West W. A Study of the primary photographic process in silver bromide crystals by measurements of transient photocharge // Phot. Sci. Eng. 1972. V. 6. N 2. – P. 87-103.
28. Kellogg L.M. Investigation of life - time of photoelectron in AgBr - microcrystals with microwave methods // Phot. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 4. – P. 378-382.
29. Hamilton J. F., Brady L. E. Electronic and ionic mechanism of latent image centers forming // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 8. – P. 2384-2390.
30. Hamilton J. F., Brady L. E. Influence of crystals face on surface -induced electrical properties of silver bromide photographic grains // J. App. Phys. 1985. V. 36. N 4. – P. 1439-1441.
31. Yamanaka C., Iton N., Swita T. Silver bromide crystal counters // Phys. Rev. 1951. V. 82. N. 4. – P. 522-526.
32. Ahrenkill R., Hegningen V. H. Life and drift mobility of holes in AgBr // Phys. Rev. 1968. V. 144. N 2. – P. 576-581.
33. Hamilton J. F., Brady L. E. Electrical measurement on photographic emulsion grains // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N 12. – P. 1893-1901.

34. Белоус В. М. О природе уровней захвата электронов в кристаллах хлористого серебра // *Опт. и спектроск.* 1962. Т. 13. № 6. – С. 852-854.
35. Латышев А. Н., Молоцкий М. И. Спектральные свойства мелких серебряных частиц // *Тез. докл. Международного конгресса по фотографической науке, секция А-В, 29 июля-5 августа. 1970, Москва. М. 1970.* – С. 147-150.
36. Агранович В. М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. – 382 с.
37. Moser P., Urbach P Luminescence of Silver Bromoiodide Crystals // *Phys. Rev.* 1957. V. 106. N 5. – P. 858 - 958.
38. Белоус В. М., Долбинова Э. А., Чурашов В. П. Определение энергетических уровней йодных центров в эмульсионных микрокристаллах // *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.* 1978. Т. 23. № 3. – С. 211 - 213.
39. Ваганова Е. В., Шварц В. М., Мейкляр П. В. Исследование люминесценции отдельных йодобромосеребряных эмульсионных микрокристаллов // *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.* 1979. Т. 24. № 4. – С. 307 - 308.
40. Czaja W. Concentration - induced spectral variation of luminescence in AgBr:I // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1983. V. 16. N 6. – P. 3197-3213.
41. Белоус В. М., Жуков С. А., Орловская Н. А. Люминесценция твердых растворов $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$, $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{I}$, $\text{AgCl}_{1-x}\text{I}_x$, $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ и механизм образования скрытого фотографического изображения // *Тез. докл. Всесоюз. конф. по люминесценции, посвящ. 100 -летию со дня рождения С. И. Вавилова. М., 1991.* Т. 2. – С. 163.
42. Белоус В. М., Жуков С. А., Долбинова Э. А., Ахмеров А. Ю. и др. Люминесцентные исследования механизма образования центров скрытого фотографического изображения в галогенидах серебра // *Журн. науч. и приклад. фотографии.* 1992. Т. 37. № 2. – С. 99-108.
43. Пешкин А. Ф., Жуков В. В., Суворин В. В. Высокотемпературная люминесценция микрокристаллов галогенидов серебра // *Тез. докл. Всесоюзн.*

конф. "Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра", ч. 2., 10-14 октября. 1986. Кемерово. КемГУ. 1986. – С. 29-30.

44. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М. :ИЛ. 1961. – 192 с.

45. Белоус В. М., Толстобров В. И., Чурашов В. П., Суворин В. В. Спектры люминесценции микрокристаллов фотографических эмульсий с различной огранкой // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т. 22. № 5. – С. 390 - 393.

46. Белоус В. М., Жуков С. А., Орловская Н. А. Люминесцентные исследования поверхностного заряда эмульсионных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1982. Т. 27. В. 3. – С. 218-220.

47. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия. 1973. – 572 с.

48. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига, «Зинатне». 1979. – 250 с.

49. Зимкин Е. А., Ключевич Р. Ф. Об адсорбции желатины на эмульсионных микрокристаллах бромида серебра // Успехи научной фотографии. 1972. Т. 16. – С. 136-138.

50. Зимкин Е. А., Ключевич Р. Ф. Об адсорбции желатины на микрокристаллах бромида серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1965. Т. 10. № 5. – С. 397-399.

51. Ключевич В. Ф. Изучение адсорбции фотографической желатины на микрокристаллах галогенидов серебра: автореф. дис....канд. хим. Наук. М: ГосНИИхимфотопроект, 1972. –31 с.

52. Белоус В. М., Мельничук Л. П., Орловская Н. А., Чибисов К. В. Исследование с помощью люминесцентного метода механизма формирования фотографической чувствительности бромйодосеребряных эмульсий // ДАН СССР. 1970. Т. 193. № 5. – С. 1086-1089.

53. Смирнов Ю. П. Исследование топографии центров проявления и ионной проводимости эмульсионных кристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1973. Т. 18. № 4. – С. 247-251.

54. Смирнов Ю. П. Влияние желатины на топографию центров проявления и ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. № 4. – С. 224-225.

55. Пешкин А. Ф., Уварова Н. В., Карманов В. В. и др. Люминесценция микрокристаллов йодосеребряных эмульсий // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 1. – С. 17-22.

56. Ефимов С. П., Захаров В. И., Картужанский А. Л., Мартыш Г. Г., Шур Л. И. Люминесценция и светочувствительность примитивных фотографических AgBr -эмульсий с полной или частичной заменой желатины поливиниловым спиртом // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 5. – С. 351-358.

57. Жуков С. А. Люминесценция кристаллов галогенидов серебра смешанного состава / канд. дисс. Одесса. 1992. – 150 с.

58. Белоус В. М. Люминесцентные и электретные свойства некоторых фотохимически чувствительных кристаллофосфоров и фотографических эмульсий: дисс., докт. физ.-мат. наук. Тарту. 1971. – 292 с.

59. Буймистров В. М. Континуальная модель F -центра в AgBr // Физика тв. тела. 1963. Т. 5. № 11. – С. 3264-3372.

60. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука. 1966. – 124 с.

61. Белоус В. М. Люминесценция галогенидов серебра и механизм образования скрытого фотографического изображения // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35. № 4. – С. 304- 312.

62. Диденко А. Я., Добродеева Н. А., Коноплич Р. В. Оценка энергии связи электрона в межузельном атоме серебра в рамках модели пустой межузельной поры // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Физические процессы в

светочувствительных системах на основе солей серебра", ч. 1., 10-14 октября. 1986. Кемерово.-КемГУ. 1986. – С. 63

63. Moisar E., Granzer F. Formation, Nature and Action of Sensitivity Centers and Latent Image Specks // *Photogr. Sci. and Eng.* 1982. V. 26. N 1. – P. 1-14.

64. Brandt R. S., Brown F. C. Induced Infrared Absorption Due Bound Charge in Silver Halides // *Phys. Rev.* 1969. V. 181. N3. – P. 1241-1244.

65. Sakuragi S., Kanzaki H. Identification of Shallow Electron Centers in Silver Halides // *Phys. Rev. Letters.* 1977. V. 38. N 22. – P. 1302-1305.

66. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Полимеры в кинофотоматериалах. Л: «Химия». 1991. – 240 с.

67. Дьяконов А. Н. Химия фотографических материалов. М: «Искусство». 1989. – 270 с.

68. Зимкин Е. А., Ключевич Р. Ф. Адсорбция желатины на галогенидах серебра // *Международный конгресс по фотографической науке.* М. 1970. В 3. – С. 212-215.

69. Зимкин Е. А., Механова В. Б., Смирнов Ю. П., Ястребова И. Я. К вопросу о торможении желатиной химического созревания фотографической эмульсии // *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.* 1975. Т. 20. В. 5. – С. 378-379.

70. Власов В. Г., Мейкляр П. В. Влияние адсорбции желатины на знак фото-э.д.с. эмульсионных слоев // *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.* 1974. Т. 19. № 3. – С. 218-219.

71. Trautweiler E. Поверхностный пространственный заряд в кристаллах бромида серебра и его влияние на фотографический процесс // *Phot. Sci. and Eng.* 1968. V. 12. № 2. – P. 98-101.

72. Harry A., Hoyer A. Jr. Physics and Chemistry of Silver Halide Surfaces – Space Charge Effects // *International Colloquium “The Physics and Chemistry of the Silver Halide Crystal”.* 1972. Preprints of Papers. – P. 1-16.

73. Куусманн И. Л., Лущик Ч. Б. Собственная люминесценция кристаллов с автолокализующимися экситонами // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40. №9. – С. 1785-1792.

74. Moisar E., Klein E. Der Einflub der Wachstumbedingungen auf die Kristalltracht der Silberhalogenide // Ber. Bunsengea. 1963. V. 67. N 9, 10. – S. 946 - 956.

75. Жуков С.А., Орловская Н.А. Люминесцентные исследования процессов десенсибилизации и суперсенсбилизации галогенидосеребряных эмульсий / Междунар симпозиум «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов», Тбилиси 19-21 сентября 1984 г. – С. 51-53.

76. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. Эдиториал УРСС. 2000. – 285 с

77. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / Успехи химии. 1991. Т. 60. В. 8. –С. 1708-1743.

78. Moisar E., Klein E. Der Einflub der Wachstumbedingungen suf die Kristalltracht der Silberhalogenide // Ber. Bunsennge. 1963. V. 67. N 9. – S. 946-956.

79. Moisar E., Wagner S. Untersuchungen über die Topographie des latenten Inner-und Aubenbildes // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1963. V. 67. N 4. – P. 356-359.

80. Чибисов К. В., Основные проблемы химии фотографических эмульсий. М: Изд-во МГУ. 1962. – 120 с.

81. Кушнир М. А., Латышев А. Н., Угай Я. А. Люминесценция кристаллов хлорида серебра, засвеченных при низких температурах // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. В. 5. – С. 380-382.

82. Денисова Н. В., Белоус В. М., Денисов И. Г., Деминов Р. Г. Механизм эффекта «усталости люминесценции» микрокристаллов бромйодосеребряных фотографических эмульсий // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 3. – С. 221-224.

83. Денисова Н. В. Люминесценция и фотографические свойства галогенсеребряных микрокристаллов: канд. диссер 01.04.05 (Оптика). Казань 1989. – 124 с.
84. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Орловская Н. А. Влияние продуктов фотохимического разложения галогенидов серебра на кинетику их люминесценции: механизм «усталости» люминесценции // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 2. – С.19-25.
85. Латышев А. Н., Овчинников О. В. От научной фотографии к физике наночастиц // Вестник ВГУ. Серия: физика, математика. 2013. №1. – С.63-93
86. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса // Л.: Химия, 1980. – 672 с.
87. Гороховский Ю. Н. Спектральные исследования фотографического процесса. М.: Физматгиз. 1960. – 183 с.
88. Фогель Герман «Химическое действие света и фотография». 1875 г. СПб.: «Знание». – 250 с.
89. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Кооперативная сенсibilизация фотофизических и фотохимических процессов // Молекулярная фотоника. М: Наука. 1970. – С. 86-106.
90. Penner T. L., Gilman P. B. Influence of Dye Energy Levels on the Spectrally Sensitized Luminescence from Silver Bromide // Photogr. Sci. Eng. 1975. V. 19. N 2. – P. 102 -114.
91. Tsukakoshi M., Kanzaki H. Radiative Decay-Time of Bound Excitons in Silver Bromide // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. N 5. – P. 1423 - 1432.
92. Акимов И. А., Шабля А. В. О многофотонном механизме спектральной сенсibilизации // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1968. Т. 13. В. 5. – С. 364-365.
93. Ицкович Л. Н., Мейкляр П. В. Сенсibilизированная люминесценция фотографических слоев // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т. 14. В. 2. – С. 132-135.

94. Белоус В. М., Толстобров В. И., Жуков С. А. Исследование сенсibilизированной красителем антистоксовой люминесценции галогенсеребряных микрокристаллов типа «ядро – оболочка» // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29. В. 5. – С. 374-376.

95. Толстобров В. И., Белоус В. М. Люминесцентные исследования процесса сокристаллизации галогенидов серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30. В. 2. – С. 95-99.

96. Steiger R., Hediger H., Junod P., Kuhn H., Möbius D. Studies on the Mechanisms of Spectral Sensitization of Silver Halides // Photogr. Sci. Eng. 1980. V. 24. N 4. – P. 185-195.

97. Sturmer D. M., Gaugh W. S., Bruschi B. J. Crossover Studies II: Effects of Emulsion Sensitization on Chemical and Spectral Sensitization by Dyes // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 1. – P. 56-63.

98. Шапиро Б. И. Агрегация цианиновых красителей: фотографические проблемы // Успехи химии. 1994. Т. 63. N 3. – С. 243-267.

99. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Свиридова О. И. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогенсеребряных микрокристаллах с адсорбированными красителями // Журн. научн. и приклад. фотографии. 1998. Т. 43. № 1. – С. 3-10.

100. Claes F. H., Peelaers W. Influence of Salvation on the Growth of AgBr Crystals // Photo. Sci. Eng. 1968. V. 12. N 4. – P. 207 - 212.

101. Ицкович Л. Н., Мейкляр П. В. Сенсibilизированная люминесценция фотографических слоев // Тез. докл. Международный конгресс по фотографической науке. - М.: Внешторгиздат. 1970. Секция А. – С. 95-98.

102. Dietz F. Zum stand der Theorie der spektralen Sensibilisierung. Teil 1-2. // J. Signal AM. - 1978. Bd. 6. Hf. 4. – S. 245-266; Hf. 5. – S. 341-361.

103. Gilman P. B. Jr. A Review of the Spectral Sensitization of Silver Halides: Past and Present // Photochem. Photobiology. 1972. V. 16. N 4. – P. 211-218.

104. Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. М.: Наука. 1975. – 344 с.
105. Malinovski J. Number and distribution of latent image specks inside the emulsion grains // J. Phot. Sci. 1964. V. 12. N 3. – P. 143-147.
106. Costa L. P., Grum P., Gilman P. B. A Comparison of the Photographic and Luminescent Properties of Spectral Sensitizing Dyes Adsorbed to AgBr(I)-Emulsions // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 3. – P.261-275.
107. Costa L. P., Gilman P. B. Use of the Luminescent Properties of Adsorbed Sensitizing Dyes to Establish the Energy Levels of Dyes Relative to there of Silver Bromide // Photogr. Sci. Eng. 1975. V. 19. N 4. – P. 207-211.
108. Malinowski N., Malinowski J. Physical parameters governing latent image formation // Imag. Sci. 1965. V. 29. N 3. – P. 105-122.
109. Tani T. Analysis of factors influencing on photographic sensitivity // J. Imag. Sci. 1965. V. 29. N 3. – P. 93-99.
110. Belous V. M. Review of Luminescence Studies on Latent Image Formation in Silver Halide Emulsions // J. of Imaging Science and Technology. 1997. V. 41. N 2. – P. 85-98.
111. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Орловская Н. А. и др. Люминесцентные исследования процессов, определяющих формирование фотографической чувствительности галогенсеребряных эмульсий // Журн. науч. и приклад. фотографии. 1996. Т. 41. В. 6. – С. 11-27.
112. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A., Orlovskaya N. A., Sviridova O. I. Luminescence studies of processes governing formation of sensitivity of silver halides emulsions // Sci. Appl. Photo. 1997. V. 38. N6. – P. 529-548.
113. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей / Успехи химии 2006. Т.75. В.5. – С 484-510.
114. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А., Манченко Л. И., Левицкая Т. Ф. Взаимодействие молекулярных и полимолекулярных форм красителя // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104. № 2. – С. 237-244.

115. Шапиро Б. И. Агрегаты цианиновых красителей: фотографические проблемы // Успехи химии. 1994. Т. 63. В. 3. – С. 243-268.

116. Ганеев Р. А., Ряснянский А. И., Камалов Ш. Р., Кодиров М. К., Усманов Т. Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 7. – С.95 - 99.

117. Белоус В.М., Ахмеров А.Ю., Жуков С.А., Свиридова О.И. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогенидосеребряных микрокристаллах с адсорбированным красителем / Журн. науч. и приклад. фотографии. 1998. Т. 43, № 1, С.3-9.

118. Collier S. S. Study of the Mechanism of Self-Supersensitization of an Efficient J-Aggregates // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 4. – P. 430-440.

119. James T. H. Modification of Spectral Sensitization by Alteration in Environment // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 1. – P. 100-108.

120. Lüppo-Cramer H. Zur Empfindlichkeitsverringierung des Bromsilbere durch Amidol und verwandte Substanzen // Photogr. Ind. 1920. H. 33. – S. 505-506.

121. Meyer K., Nesawibatko W. Über die Wirkung einiger Desensibilisatoren auf die Sensibilisierungsintensität von ms-äthylbenztiocarbocyaninen // Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1962. B. 56. H. 9-12. – S.196-202.

122. Blau M., Wambacher H. Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten // Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1934. B. 33. H. 8. – S. 191-197.

123. Blau M., Wambacher H. Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten. II. // Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1935. B. 34. H. 11. – S. 253-266.

124. Babcock T. A., Michrina B. P., McCue P. A., James T. H. Effect of Moisture on Photographic Sensitivity // Photogr. Sci. Eng. 1973. V. 17. N 4. – P. 373-381.

125. Lewis W. C., James T. H. Effects of Evacuation on Low Intensity Reciprocity Failure and on Desensitization by Dyes // *Photogr. Sci. Eng.* 1969. V. 13. N 2. – P. 54-64.

126. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А., Павлова О. В. Механизм антистоксовой люминесценции галогенсеребряной эмульсии sensibilizированной красителем // *Оптика и спектроскопия.* 2008. Т. 104. № 2. – С. 237-244.

127. Чибисов К. В. Фотографическое проявление. М.: Наука. 1989. – 208 с.

128. Белоус В. М., Толстобров В. И., Свиридова О. И., Чибисов К. В. Сравнительное исследование топографии образования скрытого изображения в фотографических эмульсиях, подвергнутых сернистой и восстановительной sensibilizации // *ДАН СССР* 1982. Т. 262. №5. – С.1156-1160.

129. Кириллов Н. И. Высокораesрешающие фотоматериалы для голографии и процессы их обработки. М.: Наука. 1979. – 135 с.

130. Гуревич Б. С., Гуревич С. Б., Пецкус А. М. Среды для объемной записи в голографических устройствах хранения и передачи информации / *Научное приборостроение.* Т. 16. №2. – С. 22-33.

131. Белоус В. М., Толстобров В. И., Свиридова О. И., Чибисов К. В. Исследование эволюции сернистосеребряных кластеров при sensibilizации фотографических эмульсий // *ДАН СССР.* 1982. Т. 262. № 4. – С. 907-910.

132. Gilman P. B. The Luminescent Properties of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine Alone and Adsorbed to Silver Halides // *Photogr. Sci. Eng.* 1967. V. 11. N 4. – P. 222-232.

133. Gilman P. B. Effects of Aggregation, Temperature and Supersensitization on the Luminescence of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine Adsorbed to Silver Chloride // *Photogr. Sci. Eng.* 1968. V. 12. N 5. – P.230-273.

134. Cooper W. Electronic Adsorption, Luminescence and Related Properties of Resolved J-Aggregates of 1, 1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Adsorbed to Silver Halide // *Photogr. Sci. Eng.* 1973. V. 17. N 2. – P. 217-221.

135. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И. Сенсibilизированная 1,1'-диэтил, -2,2' – цианином люминесценция бромосеребряных эмульсий, содержащих сернистосеребряные кластеры // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25. В. 2. – С. 135-137.

136. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A., Orlovskaya N. A., Sviridova O. I. Luminescence studies of processes governing formation of sensitivity of silver halides emulsions // Sci. Appl. Photo. 1997. V. 38. N6. – P. 529-548.

137. Шапиро Б. И. Эффективность спектральной сенсibilизации негативных фотографических материалов // Успехи научной фотографии. - 1982. Т.21. – С.79-87.

138. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А., Левицкая Т. Ф., Берков Ю. Н. Взаимодействие красителей с нанокластерами Ag_2S , адсорбированными на микрокристаллах $AgBr$ // Опт. и спектр. 2010. Т.108. № 6. – С.1007-1013.