

УДК 771.534.2
PACS 78.55.-m

Взаимодействие фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgHal

А.В. Тюрин, С.А. Жуков, Ю.Н. Берков, А.А. Ахмеров, П.В. Зеленин

*Научно-исследовательский институт физики Одесского национального университета
65026 г. Одесса ул. Пастера 27
tyurin@onu.edu.ua zhukov@onu.edu.ua*

Предложена люминесцентная методика, которая позволяет идентифицировать молекулярные и полимолекулярные формы красителя, установить характер их адсорбции на поверхности микрокристаллов AgHal. Впервые обнаружена фосфоресценция и антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекул красителя при возбуждении J-агрегатов красителя, а также антистоксовая флуоресценция H- агрегатов красителя и стоксовая флуоресценция J-агрегата красителя при возбуждении молекул красителя адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgHal.

Ключевые слова: люминесцентная методика, молекулярные и полимолекулярные формы красителя, микрокристаллы.

Запропоновано люмінесцентна методика, яка дозволяє ідентифікувати молекулярні і полімолекулярних форми барвника, встановити характер їх адсорбції на поверхні мікрокристалів AgHal. Вперше виявлена фосфоресценція і антистоксової аномально уповільнена флуоресценція молекул барвника при порушенні J-агрегатів барвника, а також антистоксової флуоресценція H-агрегатів барвника і стоксова флуоресценція J-агрегату барвника при порушенні молекул барвника адсорбованих на поверхні мікрокристалів AgHal.

Ключові слова: люмінесцентна методика, молекулярні і полімолекулярних форми барвника, мікрокристали.

We propose a fluorescence technique that allows the identification of molecular and polymolecular form of the dye, to establish the nature of their adsorption on the surface of microcrystals AgHal. First detected by phosphorescence and anti anomalously delayed fluorescence of dye molecules excited J-aggregates of the dye, as well as anti-Stokes fluorescence of H-aggregates of dye and fluorescence Stokes J-aggregate dye excited dye molecules adsorbed on the surface of the microcrystals AgHal.

Keywords: fluorescence technique, molecular and polymolecular form of the dye, microcrystals.

Введение

Молекулы и объединенные в агрегаты молекулы красителя с высокой эффективностью поглощают свет разных спектральных диапазонов, и это их свойство находит применение как в фотохимических элементах, в которых фотовозбужденный краситель передает электрон полупроводнику – квантовой точке диоксиду титана, являясь основой оптоэлектронных устройств [1] так и при спектральной сенсibilизации светочувствительных материалов.

Эффективность действия красителя-сенсibilизатора определяется переносом фотовозбужденных в красителе электронов и дырок активным центрам [2]. Однако, не все фотовозбужденные в красителе электроны и дырки доставляются к этим центрам, часть из них может быть потеряна в результате рекомбинации в самом красителе т.н. эффект самодесенсibilизации [3].

Для случая фотографических эмульсий, в которых активными центрами выступают

микрокристаллы AgHal, в [4-6] определены два типа самодесенсibilизации красителем:

- если электрон и дырка фотовозбужденного красителя захватываются самим красителем сенсibilизатором и в нем же рекомбинируют, то такой процесс рекомбинации называется самодесенсibilизацией красителем I-рода

- электрон фотовозбужденного красителя доставляется активному центру, а дырка остается в красителе, в результате чего возникает катион-радикал красителя (Kr^+). Затем (Kr^+) захватывает электрон с активного центра переходя в основное невозбужденное состояние. Этот процесс рекомбинации электронов и дырок наиболее вероятен для агрегирующих красителей и называется самодесенсibilизацией II-рода.

Таким образом для оценки и управления эффективностью использования красителя во всех областях его применения, необходимо проводить учет процессов самодесенсibilизации, которые характеризуются не только количественным

содержанием красителя, но и взаимодействием его фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм [7]. Такой учет весьма затруднительно сделать на основании только спектросенситометрических данных [4], поэтому нами в работе исследована возможность применения для этих целей люминесцентной методики, которая в первую очередь контролировала бы процессы взаимодействия фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя, ответственные за самодесенсбилизацию.

Методы и объекты исследований

Люминесцентные исследования при $T \approx 4,2$ К были проведены в НИИ физики АН Украины на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы "Hitachi", регистрируемое свечение относится к флуоресценции – а режим измерения можно назвать флуоресцентным.

Измерения при $T \approx 77$ К были сделаны на экспериментальной установке, которая позволяет проводить регистрацию спектров свечения в двух режимах:

стационарном - люминесценция измеряется длительное время (более 10^{-3} с) при непрерывном возбуждении;

фосфоресцентном - возбуждение длится $\sim 10^{-4}$ с, затем идет «темновой» интервала $\sim 10^{-3}$ с и только после этого начинается регистрация люминесценции в течении $\sim 10^{-4}$ с. Затем цикл повторяется с частотой 800 Гц.

Такой способ регистрации спектров свечения дает основание считать, что в стационарном режиме регистрируется интегральная люминесценция, включающая в себя все виды свечения: флуоресценцию, фосфоресценцию и аномально замедленную флуоресценцию, максимум свечения которой совпадает с максимумом флуоресценции. В фосфоресцентном режиме наблюдается лишь фосфоресценция и аномально замедленная флуоресценция.

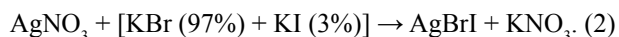
Объектом исследований были выбраны два типа однородных эмульсий:

тип-1 - содержит микрокристаллы (МК) AgBr, полученные в желатиновой среде методом контролируемой двухструйной эмульсификации по реакции двойного обмена



Следует отметить что, несмотря на использование для эмульсификации реактивов марки ОСЧ, соль KBr всегда содержит неконтролируемые гомологические примеси I⁻ и Cl⁻ первая из которых вносит существенный вклад в люминесценцию МК AgBr [8]. Чтобы нагляднее представлять роль йодных центров свечения в люминесценции МК AgBr, нами синтезирована эмульсия, содержащая контролируемую примесь йода:

тип-2 - содержит МК AgBrI полученные в желатиновой среде методом контролируемой двухструйной эмульсификации по реакции двойного обмена



В готовых эмульсиях pBr довели до 2, средний размер МК, по электронно-микроскопическим исследованиям, составлял $d \approx 0,24$ мкм.

Спектральная сенсбилизация эмульсий проводилась панхроматическим J-агрегирующим анионным красителем - пиридиновой солью 3,3'-ди-γ-сульфопрпил-9-этил-4,5,4',5'-добензокарбоцианинбетаина, в дальнейшем (Kp).

Экспериментальные результаты

На рис.1 представлен спектр свечения эмульсии тип-1 без Kp, измеренные во флуоресцентном режиме при $T \approx 4,2$ К и возбуждении светом с $\lambda \approx 360$ нм. В спектре флуоресценции такой эмульсии наблюдаются четыре полосы свечения: $\lambda_{\text{max}} \approx 465, 495$ нм и, сильно перекрытые между собой полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ и 595 нм.

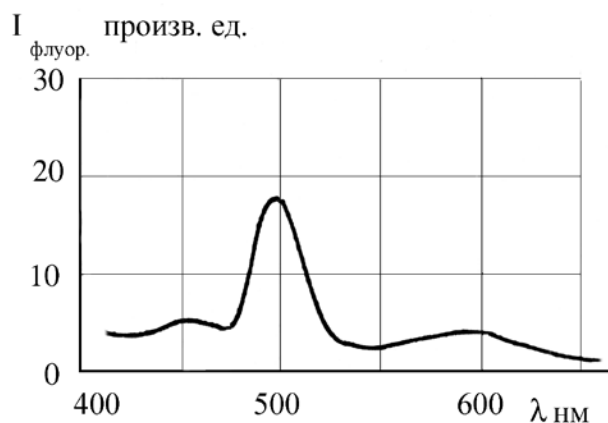


Рис. 1. Спектр флуоресценции эмульсии тип-1 без красителя при $T \approx 4,2$ К. Спектр флуоресценции записан при возбуждении светом с $\lambda \approx 360$ нм.

Установлено, что наиболее интенсивная полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} \approx 495$ нм, обусловлена неконтролируемой гомологической примесью ионов йода I, находящихся в узлах кристаллической решетки AgBr [8], полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ и $\lambda_{\text{max}} \approx 595$ нм относятся к свечению парных йодных центров I⁰I⁰ и парных галоидных центров смешанного состава Br⁰I⁰ центров соответственно [9]. Структура центра обуславливающего свечение в области $\lambda_{\text{max}} \approx 460$ нм окончательно не установлена, предполагается, что это свечение парного центра типа Cl⁰I⁰ либо Cl⁰Br [10].

Свечение эмульсии тип-1 содержащей Kp ($C_{\text{Kp}} \approx 10^{-4}$ моль Kp/моль AgBr) при $T \approx 4,2$ К, и возбуждении ее светом $\lambda \approx 360$ нм во флуоресцентном

режиме, характеризуется спектром (рис.2 кривая 1) подобным спектру приведенному на рис.1, для эмульсии тип-1 без Кр. Однако, интенсивности свечения парных I^0I и Br^0I центров по сравнению с эмульсией тип-1 без Кр значительно ниже (сравни рис.1 и рис.2 кривая 1).

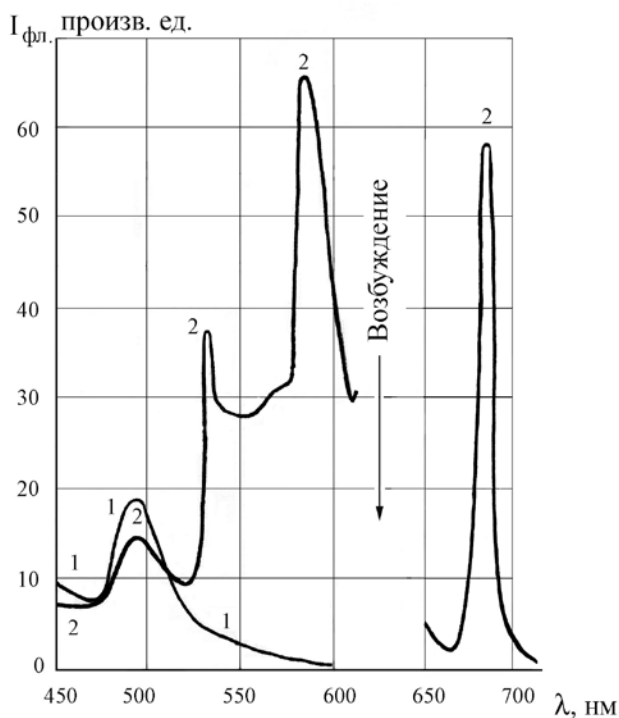


Рис.2. Спектры флуоресценции эмульсии тип-1 при $T \approx 4,2$ К содержащая Кр ($C_{Кр} \approx 10^{-4}$ моль Кр/моль $AgBr$). Спектры флуоресценции записаны при возбуждении монохроматическим светом с $\lambda \approx 360$ нм – кривая 1 и $\lambda \approx 630$ нм – кривая 2.

Свечение же эмульсии тип-1 во флуоресцентном режиме, при возбуждении ее светом из области поглощения молекул Кр $\lambda \approx 630$ нм, характеризуется наличием пяти полос флуоресценции (рис.2 кривая 2), за которые ответственны следующие центры: одиночные ионы йода I в узлах кристаллической решетки $AgBr$ ($\lambda_{max} \approx 495$ нм), Н-агрегаты Кр ($\lambda_{max} \approx 545$ нм), I^0I - центры ($\lambda_{max} \approx 560$ нм), Br^0I - центры ($\lambda_{max} \approx 595$ нм) и, наконец, J-агрегаты Кр ($\lambda_{max} \approx 680$ нм) [11].

Следует особо отметить, что свечение одиночных ионов йода, Н-агрегатов Кр, и интенсивное свечение парных йодных и смешанных йодобромных центров наблюдается в антистоксовом варианте возбуждения, и если антистоксовое свечение I , Br^0I и I^0I наблюдалось и ранее [12], то антистоксовое свечение Н-агрегатов Кр при возбуждении из области поглощения молекул Кр наблюдается нами впервые.

Итак, из пяти наблюдаемых полос свечения во флуоресцентном режиме при возбуждении светом из области поглощения молекул Кр: три полосы связаны с наличием неконтролируемой примеси ионов йода в МК $AgBr$, а две полосы свечения относятся к агрегатам Кр, которые люминесцируют в результате передачи возбуждения от молекул Кр к его Н- и J-агрегатам.

Подобной передачи фотовозбуждения от J-агрегата к молекулам Кр не наблюдается, и свечение молекул Кр при возбуждении светом из области поглощения J-агрегатов Кр, во флуоресцентном режиме, отсутствует.

Для уточнения механизма передачи фотовозбуждения между молекулярными и полимолекулярными формами Кр, который бы включала в себя и долговременные фосфоресцентные механизмы, нами проведены люминесцентные исследования при $T \approx 77$ К во втором – фосфоресцентном режиме, при условиях фотовозбуждения описанных в методической части работы.

Из выше приведенных данных следует что, при передаче фотовозбуждения основную роль играет неконтролируемая примесь йода в МК $AgBr$, для того чтобы этот процесс сделать контролируемым нами намеренно вводилась примесь йода и дальнейшие исследования проводили на эмульсии тип-2.

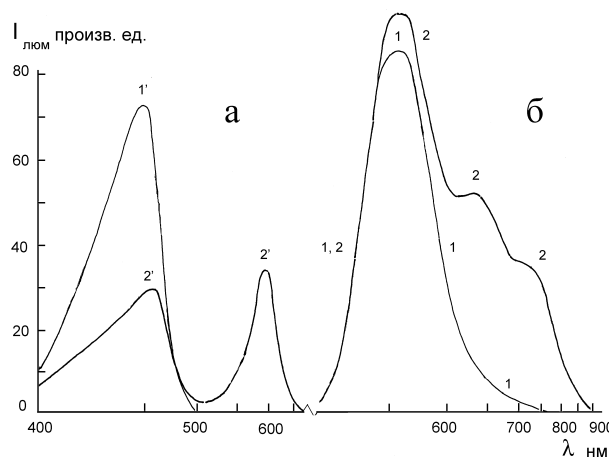


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) при $T = 77$ К эмульсии тип-2 с концентрацией введенного Кр: $C_{Кр} \approx 0$ кривые 1,1'; $C_{Кр} \approx 10^{-5}$ (моль Кр / моль $AgBr$) кривые 2,2'. Спектры люминесценции 1,2 записаны при возбуждении светом длиной волны $\lambda \approx 450$ нм. Спектры возбуждения записаны для люминесценции на $\lambda \approx 560$ нм (кривая 1') и $\lambda \approx 750$ нм (кривая 2').

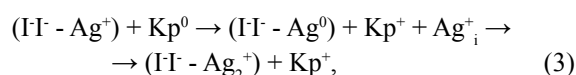
На рис.3 представлены спектры люминесценции ($T \approx 77$ К) и возбуждения люминесценции эмульсии тип-2 без Кр и с введенным Кр с концентрацией $C_{Кр} = 10^{-5}$ моль Кр/моль $AgBr$. Для образца без Кр в спектре люминесценции наблюдается лишь одна ярко выраженная полоса свечения в зеленом участке спектра с $\lambda_{max} \approx 560$ нм, обусловленная наличием парных йодных центров I^0I локализованных на поверхности МК $AgBrI$ [13,14] (рис.3, кривая 1). Возбуждение этого свечения характеризуется единственным максимумом при $\lambda_{max} \approx 460$ нм и приходится на край собственного поглощения $AgBr$ (рис.3, кривая 1').

При введении в эмульсию тип-2 Кр ($C_{Кр} = 10^{-5}$ моль Кр/моль $AgBr$) в спектре люминесценции ($T \approx 77$ К) при возбуждении из края полосы собственного поглощения

AgBr монохроматическим светом ($\lambda \approx 450$ нм), помимо зеленой полосы свечения парных йодных центров с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм наблюдаются две дополнительные полосы свечения с $\lambda_{\max} \approx 640$ нм и $\lambda_{\max} \approx 750$ нм (рис.3, кривая 2).

Согласно работам [15,16], полосе люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 640$ нм соответствует anomalно замедленная флуоресценция Кр, адсорбированного на поверхности МК в молекулярном состоянии.

Полоса люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 750$ нм по нашим данным [17-19] связана с наличием ($\Gamma^- - Ag_2^+$) центров в эмульсии тип-2, образование которых при адсорбции анионного Кр на поверхности МК происходит по схеме:



где Ag_i^+ – межузельный ион серебра.

В спектрах возбуждения люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 640$ и 750 нм помимо полосы с $\lambda_{\max} \approx 460$ нм появляется дополнительная полоса с $\lambda_{\max} \approx 600$ нм (рис.3, кривая 2'), которая соответствует полосе поглощения молекул Кр. Для зеленой полосы люминесценции, при данной концентрации Кр, возбуждение характеризуется по прежнему только одним максимумом при $\lambda_{\max} \approx 460$ нм.

При повышении концентрации введенного в эмульсию тип-2 Кр ($C_{Kp} \approx 10^{-4}$ моль Кр/моль AgBr) возбуждение зеленой полосы люминесценции парных йодных центров $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при $T \approx 77$ К (рис.4, кривая 1') характеризуется уже не одним а двумя максимумами при $\lambda_{\max} \approx 460$ нм, и при $\lambda_{\max} \approx 680$ нм.

Максимум $\lambda_{\max} \approx 680$ нм, не наблюдавшийся при малых концентрациях Кр, соответствует полосе поглощения полимолекулярного объединения Кр, в J-полосу [20].

При возбуждении люминесценции монохроматическим светом из полосы поглощения J-агрегатов Кр ($\lambda_{\max} \approx 680$ нм) в спектре люминесценции (рис.4, кривая 2) наблюдаются три полосы свечения, за которые ответственны: фосфоресценция парных йодных центров ($\lambda_{\max} \approx 560$ нм), anomalно замедленная флуоресценция молекул Кр ($\lambda_{\max} \approx 620$ нм), фосфоресценция ($\Gamma^- - Ag_2^+$) центров ($\lambda_{\max} \approx 750$ нм), а также полоса с $\lambda_{\max} \approx 800$ нм, которая по своему спектральному положению, соответствует фосфоресценции молекулярного Кр. Центры люминесценции, ответственные за возникновение свечения с $\lambda_{\max} \approx 800$ нм, предварительно рассмотрены нами в [21], и их природа окончательно не установлена.

Важно отметить, что в спектре люминесценции (рис.4, кривая 2) при возбуждении светом из области поглощения J-агрегата Кр ($\lambda_{\max} \approx 680$ нм) наблюдаются две антистоксовы полосы свечения: парных йодных центров с $\lambda_{\max} \approx 560$ нм и anomalно-замедленная флуоресценция молекул Кр ($\lambda_{\max} \approx 620$ нм). Если люминесценция парных йодных центров

при антистоксовом возбуждении из J-агрегата Кр наблюдалась и ранее [22], то антистоксовая anomalно замедленная флуоресценция молекул Кр при фотовозбуждении J-агрегатов Кр, адсорбированных на МК AgBrI зарегистрирована нами впервые.

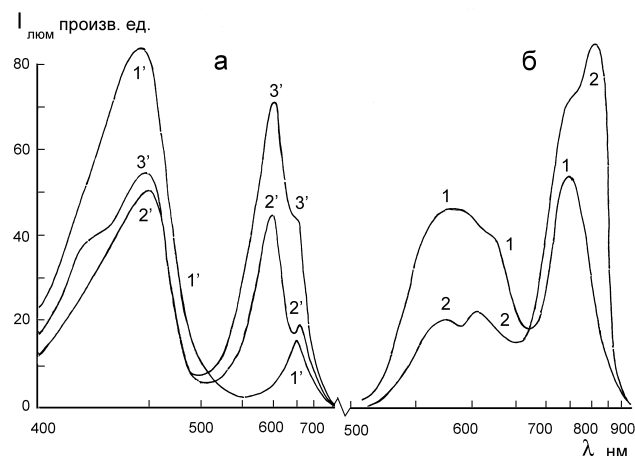


Рис. 4. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) при $T \approx 77$ К эмульсии тип-2 с концентрацией введенного красителя $C_{Kp} \approx 10^{-4}$ (моль Кр/моль AgBr). Спектры люминесценции 1,2 записаны при возбуждении светом длиной волны $\lambda \approx 450$ нм и $\lambda \approx 680$ нм соответственно. Спектры возбуждения записаны для люминесценции на $\lambda \approx 560$ нм (кривая 1'), $\lambda \approx 750$ нм (кривая 2') и $\lambda \approx 800$ нм (кривая 3').

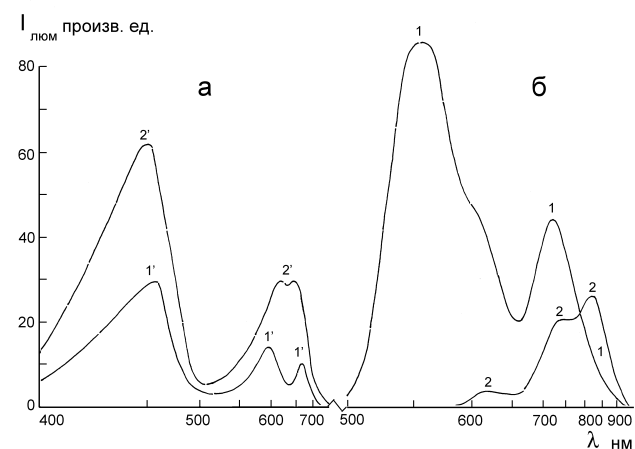


Рис.5. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) при $T \approx 77$ К эмульсии тип-2 с концентрацией введенного Кр ($C_{Kp} \approx 10^{-3}$ моль Кр/моль AgBr). Спектры люминесценции 1,2 записаны при возбуждении светом длиной волны $\lambda \approx 460$ нм и $\lambda \approx 680$ нм соответственно. Спектры возбуждения записаны для люминесценции на $\lambda \approx 750$ нм (кривая 1') и $\lambda \approx 800$ нм (кривая 2').

При дальнейшем повышении концентрации Кр ($C_{Kp} \approx 10^{-3}$ моль Кр/моль AgBr) введенного в эмульсию тип-2 при возбуждении светом из края полосы поглощения галогенида серебра $\lambda_{\max} \approx 460$ нм, в спектре люминесценции ($T \approx 77$ К) наряду с наблюдавшимися ранее тремя полосами люминесценции: парных

йодных центров $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, аномально замедленной флуоресценции молекул Кр $\lambda_{\max} \approx 620$ нм и свечения ($I^{\Gamma} - Ag_2^+$) – центров с максимумом при $\lambda_{\max} \approx 750$ нм, обнаруживается не наблюдаемая ранее полоса свечения с максимумом при $\lambda_{\max} \approx 710$ нм (рис.5, кривая 1).

В спектре возбуждения этой полосы люминесценции ($\lambda_{\max} \approx 710$ нм), так же как и для полосы люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 750$ нм, регистрируются три полосы возбуждения с максимума при $\lambda_{\max} \approx 450, 600$ и 680 нм, которые относятся к собственному поглощению галогенида серебра, поглощению молекул и J-агрегатов Кр соответственно, однако, обращает на себя внимание, перераспределение интенсивностей двух длинноволновых полос возбуждения при $\lambda_{\max} \approx 600$ и 680 нм в пользу полосы J-агрегатов Кр (сравни рис.4 кривая 2' и рис.5 кривая 1').

Новая полоса люминесценции с $\lambda_{\max} = 710$ нм, появившаяся в эмульсии при повышенной концентрации Кр, по своему спектральному положению, соответствует, полосе флуоресценции J-агрегата Кр [11], поэтому данную люминесценцию подобно аномально замедленной флуоресценции молекул Кр можно отнести к аномально замедленной флуоресценции J-агрегата Кр.

Кроме появления люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 710$ нм, для эмульсии тип-2 с повышенным содержанием Кр ($C_{\text{Кр}} \approx 10^{-3}$ моль Кр/моль AgBr), следует отметить также следующее: при возбуждении монохроматическим светом с $\lambda \approx 680$ нм из области поглощения J-агрегатов Кр, в спектре люминесценции уже не регистрируется антистоксова зеленая полоса люминесценции парных йодных центров (рис.5, кривая 3), хотя при меньших концентрациях Кр эта полоса присутствовала.

Обсуждение результатов

Как показали проведенные исследования, процессы взаимодействия фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя, ответственные за самодесенсибилизацию красителем I- и II-рода, довольно детально контролируются предлагаемой люминесцентной методикой, и она вполне может быть использована не только для управления процессами самодесенсибилизации, но и для установления характера адсорбции Кр на поверхности МК AgHal. Так, отсутствие флуоресцентного свечения парных I^{Γ} и I^{Γ} центров эмульсии тип-1 при возбуждении светом с $\lambda = 360$ нм из области собственного поглощения МК AgBr (рис.2 кривая 1), и интенсивное свечение этих полос во флуоресцентном режиме при возбуждении их из области поглощения молекул Кр (рис.2 кривая 2), говорит о том, что молекулы Кр адсорбируются в непосредственном «оптическом» контакте с этими центрами, что и обеспечивает эффективную передачу фотовозбуждения от Кр этим центрам во флуоресцентном режиме. Затем, в таком же тесном

оптическом контакте адсорбированные молекулы Кр находятся с H- и J-агрегатами, обеспечивающее довольно интенсивное свечение этих агрегатов при возбуждении молекул Кр. Следует отметить также, что полоса свечения H-агрегатов очень узкая. Это, по нашему мнению, свидетельствует о том, что свечение обусловлено локализованными на H-агрегате экситонами.

Как известно из [11], фотовозбуждение полученное от молекул H-агрегатами Кр далее МК AgBr не передается, т.е. когда происходит процесс передачи фотовозбуждения от молекул Кр микрокристаллам AgBr, передача фотовозбуждения от молекул H-агрегатам Кр, выступает как самодесенсибилизация. Механизм самодесенсибилизации H-агрегатами целиком зависит от механизма антистоксового свечения H-агрегатов при возбуждении его светом из области поглощения молекул Кр. Но, поскольку это свечение обнаружено нами впервые, то механизм такого свечения требует отдельного исследования. Если механизм антистоксовой люминесценции в этом случае такой же, как и рассмотренный нами ранее в работе [23], то можно предположить, что и здесь имеет место самодесенсибилизация II-рода. Что же касается J-агрегатов Кр, то им фотовозбуждение передается от молекул Кр в стоксовом режиме, и, следовательно, они выступают как самодесенсибилизаторы I-рода.

При переходе к фосфоресцентному режиму измерений люминесценции МК AgBrI с адсорбированными на их поверхности Кр ($C_{\text{Кр}} \approx 10^{-5}$ моль Кр/моль AgBr) при возбуждении светом из области края собственного поглощения МК AgBr $\lambda = 460$ нм, в отличие от флуоресцентного режима, наблюдается свечение молекул Кр. Относительно H- и J-агрегатов Кр, исходя из спектров возбуждения, можно сделать заключение, что при такой концентрации они еще не образуются и их свечение отсутствует. Следует отметить, что адсорбция Кр на поверхности МК AgBrI приводит к возникновению новой полосы свечения обусловленной наличием центра ($I^{\Gamma} - Ag_2^+$) и как следует из реакции образования этих центров (3), оно обусловлено подвижностью межзельных ионов серебра, и поэтому при $T \approx 4,2$ К эти центры не наблюдались. Кроме того, не смотря на образование этих центров, возбуждение молекул Кр не приводит к антистоксовому свечению парных I^{Γ} центров, а все возбуждение локализуется в рамках этого центра ($I^{\Gamma} - Ag_2^+$), обеспечивая его стоксовое свечение. Антистоксовое свечение парных I^{Γ} - центров наряду со свечением ($I^{\Gamma} - Ag_2^+$) центров возникает, если концентрация Кр достигает 10^{-4} моль Кр/моль AgBr, когда уже образуются J-агрегаты Кр и именно их возбуждение обеспечивает антистоксовую люминесценцию парных I^{Γ} центров. Возбуждение же светом из области поглощения молекул Кр так и не приводит к возникновению антистоксового свечения парных I^{Γ} центров и обеспечивает лишь свечение (I^{Γ}

- Ag₂⁺) центров.

Особо следует отметить, что возбуждение из области поглощения J-агрегатов Кр передается не только МК AgBrI но и молекулам Кр обеспечивая как стоксовое фосфоресцентное их свечение, так и антистоксовую аномально замедленную их флуоресценцию, которые обеспечивают самодесенсибилизацию I-рода (в случае фосфоресценции молекул Кр) и, предположительно, самодесенсибилизацию II-рода (в случае антистоксовой аномально замедленной флуоресценции). Установить точно вид самодесенсибилизации в случае антистоксовой аномально замедленной флуоресценции молекул Кр в настоящее время не представляется возможным, так как антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекул Кр при возбуждении из области поглощения J-агрегатов Кр наблюдается нами впервые и механизм ее свечения требует выяснения.

При дальнейшем повышении концентрации Кр адсорбированного на поверхности МК AgBrI возбуждение J-агрегатов Кр в основном локализуется либо в самом J-агрегате Кр, либо передается молекулам Кр, обеспечивая их фосфоресценцию и антистоксовую аномально-замедленную флуоресценцию, микрокристаллам же AgBrI фотовозбуждение практически не передается, так как свечение парных I⁰I центров в этом случае фактически отсутствует. Следовательно, при данной концентрации Кр преобладающую роль играют процессы самодесенсибилизации и эффективность Кр как передатчика фотовозбуждения микрокристаллу незначительна.

Выводы

Предложена люминесцентная методика измерений, содержащая два режима - флуоресцентный и фосфоресцентный, которая позволяет:

идентифицировать молекулярные и полимолекулярные формы Кр, адсорбированные на поверхности МК AgHal;

определять оптимальные концентрации различных форм Кр при его применении, а также устанавливать характер их адсорбции на поверхности МК AgHal

контролировать процессы взаимодействия фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм Кр адсорбированных на поверхности МК AgHal, ответственные за самодесенсибилизацию I- и II-рода.

При концентрациях Кр $C_{кр} \geq 10^{-4}$ (моль Кр/моль AgBr) адсорбированных на поверхности МК AgBrI впервые обнаружены: фосфоресценция и антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекул Кр при возбуждении J-агрегата Кр ($T \approx 77$ K); антистоксовая флуоресценция H-агрегатов Кр при возбуждении молекул Кр ($T \approx 4,2$ K).

При концентрации Кр $C_{кр} \geq 10^{-3}$ (моль Кр/моль

AgBr) адсорбированного на поверхности МК AgBrI фотовозбуждение J-агрегатов Кр, микрокристаллу AgBrI практически не передается и локализуется, в основном, в Кр.

1. O'Regan B., Grätzel M.// Nature. 1991. 353. P.737.
2. Steiger R., Hediger H., Junod P., Kuhn H., Möbius D.// Photogr.Sci.Eng. 1980. v.24. N 4. P.185.
3. Шапиро Б.И.// Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1981. Т.26. №3. С. 208.
4. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 209 с.
5. Шапиро Б.И.// Успехи научн. фотогр. 1989. Т. XXIV. С. 69.
6. Шапиро Б.И.// Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т.22. №2. С. 143.
7. Collier S.S.// Phot. Sci. Eng. 1974. v.18. N4. P.430.
8. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Ленинград: «Химия», 1980, 672 с.
9. Белоус В.М., Ахмеров А.Ю., Жуков С.А., Орловская Н.А., Свиридова О.И.// Журн. научн. и прикл. фотогра. и кинематогр. 1996. Т.41. №6. С. 11.
10. Kanzaki H., Sakuragi S.// J. Phys. Soc. Japan. 1970. V.29. N4. P.924.
11. Dietz F.// J. für Signalsufzeichnungsmaterialien. 1978. Bd. 6. N 4. S. 245.
12. Belous V.M., Akhmerov A.Yu., Zhukov S.A., Sveridova O.I.// Sci. Appl. Photo. 1998. V.40 (1). P.1.
13. Tsukakoshi M., Kanzaki H.// J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. P. 1423.
14. Белоус В.М., Толстобров В.И., Чурашов В.П., Суворин В.В.// Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т.22. №5. С.390.
15. Costa L.F., Grum F., Gilman P.B.// Photogr. Sci. Eng. 1974. V.18. N3. P.261.
16. Costa L.F., Gilman P.B.// Phot. Sci. Eng. 1976. V.19. N4. P.207.
17. Белоус В.М., Ахмеров А.Ю., Жуков С.А., Орловская Н.А., Свиридова О.И.// Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1996. Т.41. №6. С. 11.
18. Belous V.M., Akhmerov A.Yu., Zhukov S.A., Orlovskaya N.A., Sviridova O.I.// Sci. Appl. Photo. 1997. V.38(6). P.529.
19. Belous V.M.// J. Imag. Sci. Technology. 1997. V.41. N2. P.85.
20. Шапиро Б.И.// Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т.34. №4. С.254.
21. Тюрин А.В., Чурашов В.П., Жуков С.А., Манченко Л.И., Левицкая Т.Ф., Свиридова О.И.// Оптика и спектроскопия. 2008. Т.104. №1. С.97.
22. Толстобров В.И., Жуков С.А., Белоус В.М.// Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т.29. №5. С.374.
23. Тюрин А.В., Чурашов В.П., Жуков С.А., Павлова О.В.// Оптика и спектроскопия. 2008. Т.104. №2. С.249.