

Агрегаты цианиновых красителей: фотографические проблемы

Б.И.Шапиро

Научно-исследовательский и проектный институт химико-фотографической промышленности
125167 Москва, Ленинградский просп., 47, факс (095) 157–6690

Рассмотрена агрегация цианиновых красителей на поверхности микрокристаллов AgHal. Показано, что фотохимическая активность агрегатов в процессах спектральной сенсibilизации фотографических материалов в значительной степени обусловлена протеканием вторичных темновых реакций рекомбинации фотоэлектронов с дырками красителей, так называемых процессов самодесенсибилизации красителей II типа. Ингибирование самодесенсибилизации красителей приводит к росту эффективности спектральной сенсibilизации, т.е. к суперсенсibilизации. Обсуждаются основные механизмы суперсенсibilизации фотографических слоев.

Библиография — 149 ссылок.

Оглавление

I. Введение	243
II. Десенсибилизирующее действие <i>J</i> -агрегатов	245
III. Селективная десенсибилизация и самодесенсибилизация <i>J</i> -агрегатов	248
IV. Суперсенсibilизация <i>J</i> -агрегирующихся красителей как ингибирование самодесенсибилизации красителей	251
V. Заключение	265

I. Введение

Более чем вековая история разработок спектральной сенсibilизации галогенидов серебра (AgHal) привела к определенной селекции цианиновых красителей, применяемых для сенсibilизации AgHal в видимом и инфракрасном диапазонах спектра. В настоящее время для спектральной сенсibilизации цветных и черно-белых фотографических материалов повсеместно применяют, как правило, *J*-агрегирующиеся красители, которые позволяют достичь наибольшего уровня дополнительной светочувствительности. Явление агрегации цианиновых красителей — яркий пример самоорганизации материи. Оно, как известно, было открыто Джелли¹ и Шайбе,² хотя первые наблюдения относятся, по видимому, к более раннему периоду.³ Ими было показано, что повышение концентрации растворов красителей приводит к сдвигу максимума поглощения в сторону меньших длин волн (*H*-агрегация), либо резко смещает его к большим длинам (*J*-агрегация). Аномально большой (до 90–100 нм) длинноволновый сдвиг поглощения и сенсibilизации некоторых красителей, адсорбированных на галогениде серебра, характерные для тиакарбодиазонинов с заместителями в мезоположении цепи, были классифицированы в 1939 г. Шварцем как сенсibilизация 2-го рода.⁴ Явлению агрегации красителей и влиянию на нее субстрата, строения красителей, ряда эмульсионных факторов, а также вопросам структуры и свойств самих агрегатов посвящено большое число работ и обзоров (см., например,^{3–7}).

Само по себе *J*-агрегирование красителей на поверхности микрокристаллов галогенидов серебра является необходи-

мым, однако не достаточным условием их высокой фотографической эффективности. Многие хорошо *J*-агрегирующиеся красители в определенных эмульсионных условиях малоэффективны. Характерно при этом, что нет однозначной связи между энергетическими уровнями красителей, входящих в агрегат, и сенсibilизирующим действием *J*-состояний. Это иллюстрируется рис. 1, на котором приведены кривые поглощения и спектрального распределения чувствительности фотослоев, сенсibilизированных четырьмя цианиновыми красителями, образующими *J*-агрегаты с близкими максимумами поглощения *J*-полос. Энергетические уровни красителей (Кр), как это принято в литературе,⁷ характеризуют полярографическими потенциалами полуволн окисления и восстановления. Потенциал $E_{1/2}^{Ox}$ отражает энергию высшего заполненного электронного уровня красителя ($\epsilon_{вз}$), а $E_{1/2}^{Red}$ энергию нижнего вакантного ($\epsilon_{нв}$), с которого происходит переход фотоэлектрона на AgHal. Считается, что для эффективных спектральных сенсibilизаторов уровень $\epsilon_{нв}$ красителя должен быть выше или близок ко дну зоны проводимости AgHal (см.⁷). В электрохимической шкале потенциал дна зоны проводимости (E_{zp}^{Ox}) бромида серебра равен –1.1 В (отн. н.в.э.) или –1.34 В (отн. н.к.э.).⁸ Потенциал потолка валентной зоны (E_{wz}^{Ox}) = 1.5 В (отн. н.в.э.) или 1.26 В (отн. н.к.э.).⁸

Из рис. 1 (кривые 2 и 3, рис. 1, б) следует, что для двух имидакарбодиазонинов близкого строения фотографическая эффективность, которая характеризуется логарифмом спектральной чувствительности ($\lg S_i$), существенно различна. Если иодид 2-[3-(1,3-диэтил-5-хлор-2,3-дигидробензимидазол-2-илиден)проп-1-енил]-1,3-диэтил-5-хлорбензимидазолия (1, $E_{1/2}^{Ox} = 0.55$ В; $E_{1/2}^{Red} = -1.73$ В, в метаноле отн. н.к.э.) малоэффективен, то иодид 2-[3-(1,3-диэтил-5,6-дихлор-2,3-дигидробензимидазол-2-илиден)проп-1-енил]-1,3-диэтил-5,6-дихлорбензимидазолия (2, $E_{1/2}^{Ox} = 0.60$ В, $E_{1/2}^{Red} = -1.58$ В) высокоэффективен, хотя различие потенциалов сравнительно невелико ($\Delta E_{1/2}^{Ox} = 0.05$ В, $\Delta E_{1/2}^{Red} = 0.15$ В). Для обоих красителей уровни $\epsilon_{нв}$ лежат выше дна зоны проводимости (–1.34 В). Резкое уменьшение активности *J*-агрегата иодида

Б.И.Шапиро. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических и фотографических исследований НИИХИМФОТОПроекта.

Область научных интересов: фотохимия, научная фотография.

Дата поступления 29 декабря 1993 г.

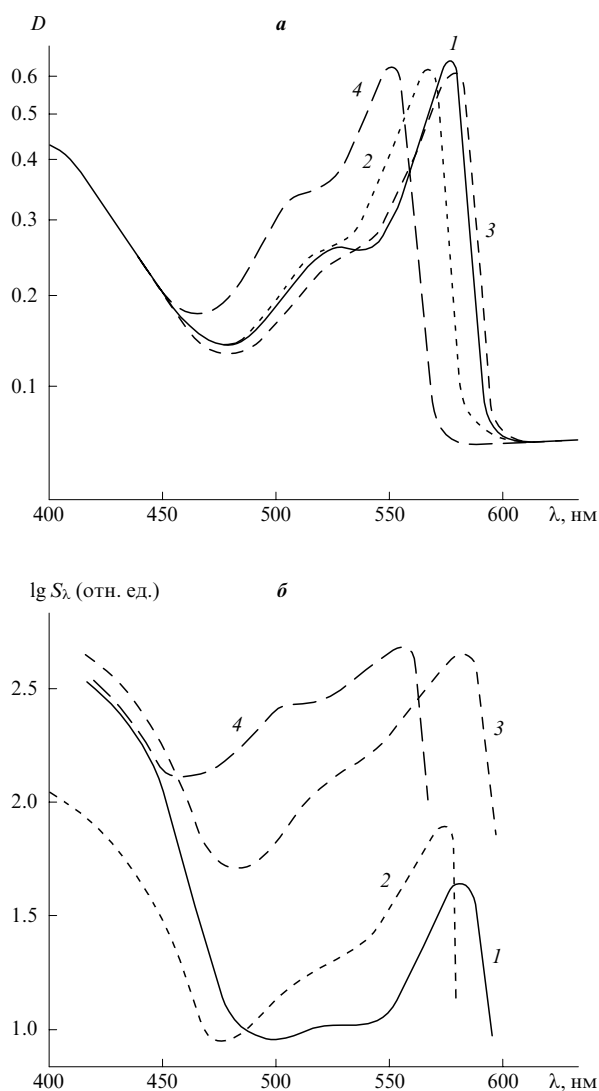
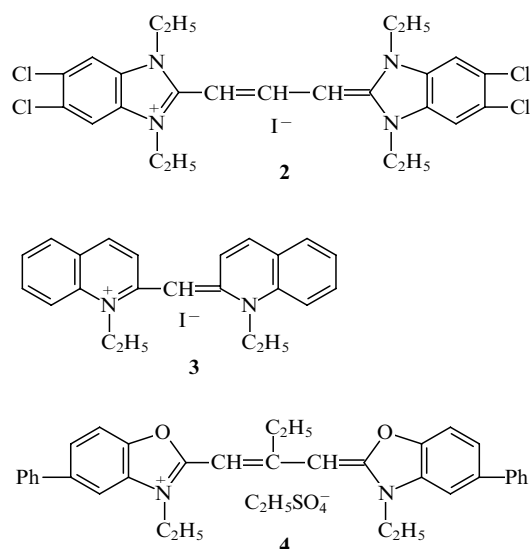
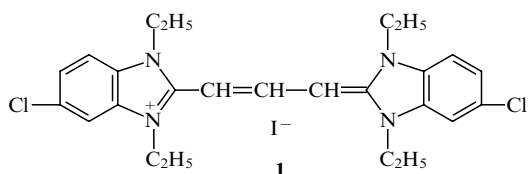


Рис. 1. Спектры отражения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсии (кубические кристаллы, $\bar{l} = 0.17$ мкм, (S + Au)-сенсibilизация), сенсibilизированной красителями **3** (1), **1** (2), **2** (3) и **4** (4), концентрация красителей — $2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr

2-(1-этил-1,2-дигидрохинолин-2-илиденметил)-1-этилхинолиния (**3**, кривая 1, рис. 1, б) казалось бы можно связать с углублением уровней $\epsilon_{\text{вз}}$ и $\epsilon_{\text{нв}}$ ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.99$ В, $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.04$ В) относительно уровней **2** и, в первую очередь, с увеличением $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ ($\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.39$ В). Однако этилсульфат 2-[3-(5-фенил-3-этил-2,3-дигидробензоксазол-2-илиден)-2-этилпроп-1-енил]-5-фенил-3-этилбензоксазолия (**4**) со значением $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.93$ В, близким к потенциалу **3**, и с величиной $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.33$ В менее отрицательной, чем у **2**, является столь же высокоэффективным как **2** (кривая 4, рис. 1, б). Исходя из этого можно заключить, что энергетика молекул, входящих в *J*-агрегат, не является основным лимитирующим фактором.



Отсутствие корреляции между фотографической активностью цианиновых красителей и положением их энергетических уровней, по-видимому, обусловлено следующей причиной. Процесс спектральной сенсibilизации происходит на той поверхности микрокристалла AgHal, где адсорбирован краситель. На той же поверхности локализованы примесные центры (ПЦ), образующиеся при химической сенсibilизации фотографической эмульсии. Примесные центры играют чрезвычайно важную роль в разделении фотогенерированных зарядов — фотоэлектронов и фотодырок. Захват фотоэлектронов ПЦ является, по существу, первой стадией образования скрытого фотографического изображения. Однако при обсуждении проблемы спектральной сенсibilизации рассматривают, как правило, процессы в двойной системе Кр–AgHal. В то же время реальные процессы включают третий важный компонент системы — примесные центры, которые могут акцептировать как фотоэлектроны, так и дырки. Взаимодействие красителей с ПЦ может быть причиной вторичных реакций, уменьшающих фотографическую чувствительность, так называемых процессов десенсibilизации AgHal. Для подавления таких процессов применяют методы суперсенсibilизации фотографических материалов.

Хорошо известно влияние дополнительно вводимых органических соединений — суперсенсibilизаторов (С) — на фотографический процесс в области поглощения *J*-агрегатов красителей (см. обзоры^{7–13}). Применение суперсенсibilизаторов позволило резко повысить фотографическую активность ряда *J*-агрегирующихся красителей часто без изменения полос поглощения сенсibilизаторов. Благодаря этому, как будет показано ниже, эффективность рассмотренных красителей **1–4** можно сделать практически одинаковой. Первые публикации по суперсенсibilизации относятся к 1920 г., когда Блохом и Ренвиком¹⁴ было показано значительное суперсенсibilизирующее действие аурамина на слои, сенсibilизированные различными цианинами. Углубленные исследования, приведшие к появлению ряда механизмов суперсенсibilизации, были выполнены Вестом и Кэрролом,¹⁵ Шайбе с соавт.,^{16,17} Бердом, Розенофом, Цукерманом и др.,^{18–21} Ристером,^{22,23} Гильманом^{10,24} и другими исследователями.^{10–13} Как отмечают авторы работы¹⁵, роль суперсенсibilизатора заключается в создании ловушки для экситона, образующегося при фотовозбуждении *J*-агрегата и движущегося по нему с большой скоростью. Благодаря захвату экситона возрастает вероятность его распада и перехода фотоэлектрона на AgHal. По представлениям авторов работ^{16,17} в акте суперсенсibilизации происходит передача энергии возбуждения от красителя к суперсенсibilизатору, большее время жизни возбужденного (триплетного) состояния которого обуславливает и большую вероятность пере-

носа энергии к AgHal. В работах^{18–21} рассмотрена гипотеза расчленения агрегатов красителя с помощью молекул суперсенситизатора, из-за чего антисенситизатор, включенный в *J*-агрегат и уменьшающий эффективность действия красителя, локализуется в малых областях агрегата и тем самым снижается его дезактивирующее влияние на фотовозбужденное состояние всего *J*-агрегата красителя (Kr^*). Отделение красителя от AgHal с помощью суперсенситизатора лежит в основе адсорбционной модели Ристера.^{22, 23} Образование прокладки между Kr и AgHal из молекул суперсенситизатора (потенциатора) способствует, по мнению Ристера,^{22, 23} более эффективной передаче энергии или электронов от фотовозбужденного красителя Kr^* к AgHal, в частности за счет уменьшения доли рекомбинационных процессов.

По Гильману^{10, 24} суперсенситизатор, как более легко окисляемое соединение, захватывает дырку красителя, образующуюся при фотовозбуждении *J*-агрегата и фотопереносе электрона от Kr^* к AgHal. При этом возможен перенос электрона от суперсенситизатора к молекуле Kr^* на освободившийся при фотовозбуждении уровень ϵ_{B3} красителя с образованием анион-радикала $Kr^{\cdot-}$, либо к катион-радикалу $Kr^{+\cdot}$, возникающему после переноса электрона на AgHal, с регенерацией красителя. В первом случае эффективность спектральной сенситизации возрастает благодаря более высокому уровню электрона в $Kr^{\cdot-}$ по сравнению с Kr^* , во втором — за счет уменьшения вероятности рекомбинации электронов с дырками красителя ($Kr^{+\cdot}$). Подробнее упомянутые механизмы рассмотрены в обзорах^{7–13}.

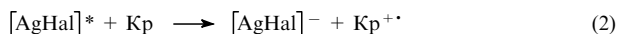
Обращает на себя внимание факт, что в мировой литературе отсутствует единый подход к процессам суперсенситизации, а обсуждаемые механизмы носят частный, иногда противоречивый и не всегда экспериментально обоснованный характер. Наиболее обоснован для *J*-агрегирующихся красителей механизм захвата дырок по Гильману, однако и он имеет ряд исключений, о чем будет сказано ниже. Необходимо отметить, что продолжительное время исследования процессов суперсенситизации и десенситизации галогенидов серебра красителями были в значительной степени разобщены.

В цикле работ автора^{8, 25, 26} была изложена обобщенная химическая концепция процессов спектральной сенситизации, согласно которой эффективность сенситизации определяется вторичными темновыми реакциями десенситизации красителей, а суперсенситизация фотографических материалов тормозит (ингибирует) эти процессы. При этом кинетика процессов десенситизации, зависящая от суперсенситизаторов в большей степени, чем энергетика уровня сенситизатора, лимитирует фотографическую активность красителя. Поэтому основная задача данной работы состоит в систематическом рассмотрении взаимосвязи процессов десенситизации галогенсеребряных эмульсий *J*-агрегатами красителей и ингибирования этих процессов органическими соединениями различной природы. Рассмотрены также новые подходы к проблеме эффективности спектральной сенситизации.

II. Десенситизирующее действие *J*-агрегатов

Под десенситизацией понимают уменьшение собственной (синей) светочувствительности галогенидов серебра под действием адсорбированного красителя. Известно, что десенситизацию AgHal вызывают красители с малым сродством к электрону ($E_{1/2}^{Red} < -1.0$ В).^{7, 27} Десенситизация такими красителями — десенситизация II типа — осуществляется по механизму захвата дырки AgHal (см.^{7, 28–36}). Образующиеся при этом катион-радикалы красителей могут служить центрами рекомбинации с фотоэлектронами, которые тем самым отвлекаются от построения скрытого изображения. Впервые этот процесс рассмотрен в работах^{37, 38}. Десенси-

билизация, как правило, возрастает с увеличением концентрации красителя и особенно характерна для красителей, адсорбирующихся в виде полимолекулярных *J*-агрегатов.⁷ Дырка красителя, передвигаясь по агрегату, может достигать центра захвата электронов и рекомбинировать с захваченным электроном или даже окислять серебро скрытого изображения. Схематически десенситизацию II типа можно представить в виде последовательности реакций:²⁷



Согласно приведенной схеме, фотовозбужденный «синим» квантом света ($h\nu_c$) галогенид серебра окисляет краситель до катион-радикала $Kr^{+\cdot}$ (условно дырка красителя), который конкурирует с ионами серебра за захват фотоэлектрона (стадии (3), (4)), либо окисляет образовавшееся на стадии (3) серебро скрытого изображения (стадия (5)).

Для десенситизации по дырочному механизму необходимо, чтобы высший заполненный электронный уровень красителя ϵ_{B3} был выше потолка валентной зоны (B3) AgHal. Так как уровень ϵ_{B3} может быть охарактеризован полярографическим потенциалом $E_{1/2}^{Ox}$, то, казалось бы, должна наблюдаться взаимосвязь между десенситизацией II типа и $E_{1/2}^{Ox}$ красителей. К сожалению, зависимость десенситизации от $E_{1/2}^{Ox}$ красителей изучена значительно меньше, чем ее зависимость от потенциалов восстановления $E_{1/2}^{Red}$. Это обусловлено тем, что для *J*-агрегирующихся красителей, которые в максимальной степени десенситизируют эмульсии (особенно монодисперсные с сернистой сенситизацией), измеренные величины $E_{1/2}^{Ox}$ (в растворе в молекулярном состоянии) не совсем адекватно характеризуют уровень ϵ_{B3} агрегата.

В работах Лейбнера^{39, 40} показано, что красители, имеющие $E_{1/2}^{Ox} < 0.95$ В, при малых концентрациях, наоборот, повышают собственную чувствительность эмульсий за счет акцептирования дырок AgHal. Лишь при увеличении концентрации красителей наблюдается десенситизация.⁴⁰ Рост чувствительности мелкозернистых эмульсий под действием красителей в молекулярном состоянии с $E_{1/2}^{Ox} \leq 0.76$ В (отн. н.к.э.) показан также в работах^{41, 42}. В работе Тани⁴³ для серии красителей изучена зависимость десенситизации от величины ϵ_{B3} , которую определяли расчетным методом. Найдено, что с повышением уровня ϵ_{B3} десенситизация возрастает. Характерно, что для красителей, у которых ϵ_{B3} на 0.3 эВ выше потолка валентной зоны AgHal, наблюдается не только десенситизация, но и появляется сигнал ЭПР, который автор относит к образуемому при возбуждении AgHal катион-радикалу красителя (стадия (2)). Эти выводы о положении ϵ_{B3} относительно валентной зоны AgHal неоднозначны, ибо исследованные красители находились в адсорбированном виде в различных состояниях (в молекулярном — *M* и в агрегированных — *H* и *J*), а расчеты ϵ_{B3} были выполнены для молекулярных форм красителей. Вопросам обмена дырок между красителем и валентной зоной AgHal посвящена другая работа автора.⁴⁴

Необходимо отметить, что дырочная десенситизация в значительной степени определяется топографией центров, образующихся при химической сенситизации. Например, эмульсии с глубинной химической сенситизацией^{45, 46} или содержащие ионы Ir^{3+} в глубине микрокристаллов⁴⁰ десенситизируются *J*-агрегирующимися красителями меньше, чем с поверхностными центрами чувствительности. Влияние кислорода на десенситизацию II типа не столь однозначно, как для электроноакцепторных красителей.⁷

Для выявления зависимости десенсибилизации II типа от строения красителей и их окислительно-восстановительных потенциалов (прежде всего от $E_{1/2}^{Ox}$) в работах^{47–49} было систематически изучено влияние на светочувствительность четырех типов красителей с малым сродством к электрону ($E_{1/2}^{Red} < -1.0$ В): имидакарбоцианинов, тиакарбоцианинов, оксакарбоцианинов и хино-2-монометинцианинов. Исследовали красители **1–4**, а также **5–17**, строение которых приведено ниже.

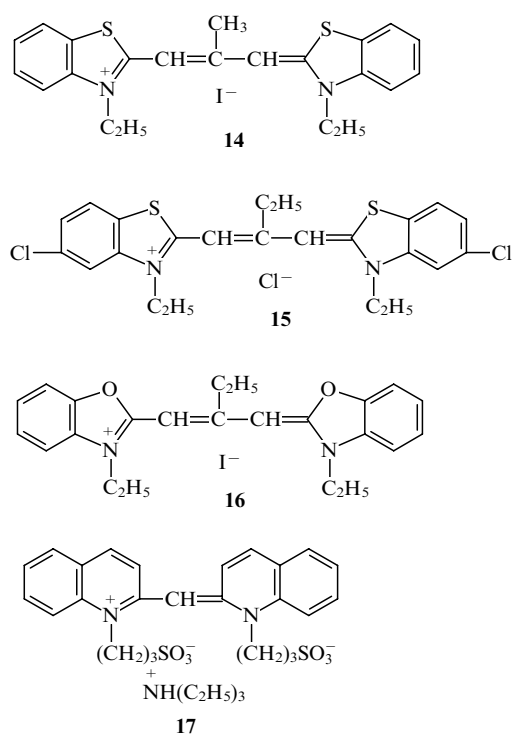
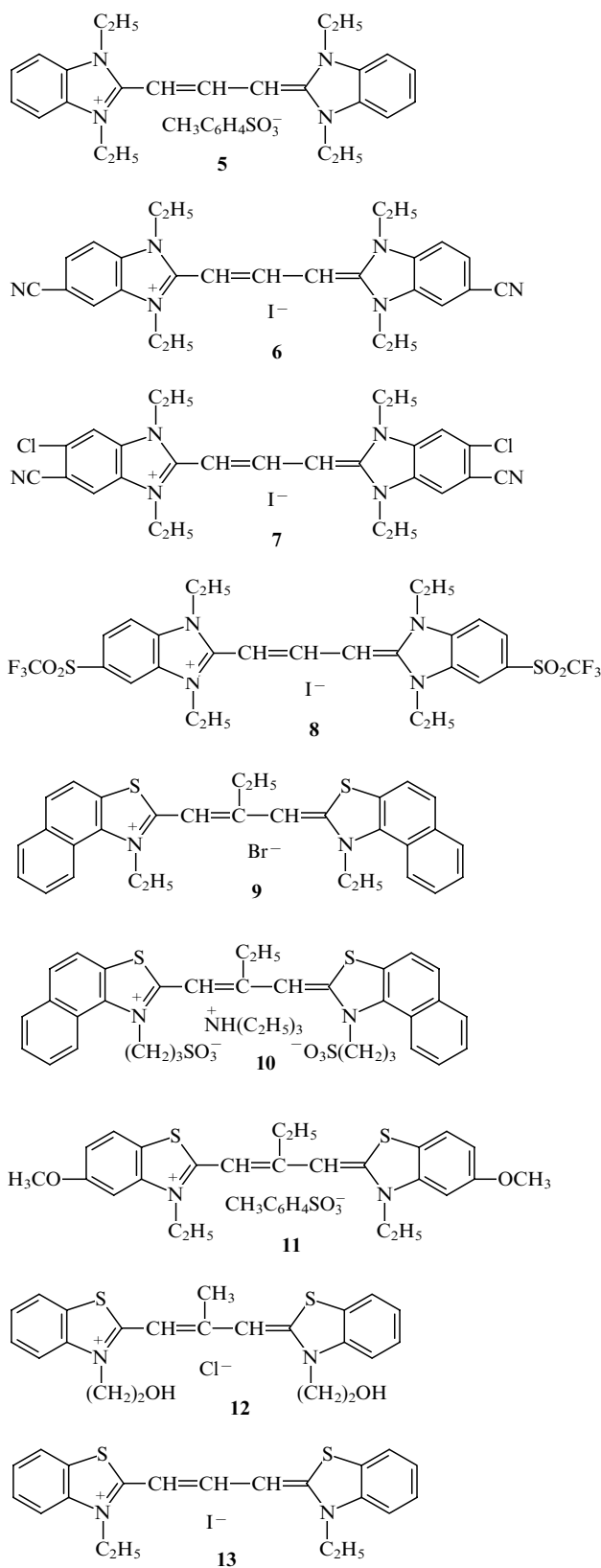


Таблица 1. Десенсибилизирующее действие цианиновых красителей и их некоторые характеристики⁴⁹

Краситель	СД	$E_{1/2}^{Ox}$, В	$E_{1/2}^{Red}$, В	$\lambda_{C_2H_5OH}^{max}$, нм	λ_{AgBr}^{max} , нм	Состояние
5	3.0	0.49	–1.83	500	507 528 555	<i>M</i> <i>J</i> ₁ <i>J</i> ₂
1	3.5	0.55	–1.73	507	568	<i>J</i>
2	1.6	0.60	–1.58	515	577	<i>J</i>
6	3.3	0.67	–1.53	513	581	<i>J</i>
7	1.7	0.70	–1.44	523	598	<i>J</i>
8	1.5	0.79	–1.37	522	555	<i>M (H)</i>
9	1.9	0.67	–1.27	578	606 662	<i>M</i> <i>J</i>
10	2.1	0.67	–1.34	581	668	<i>J (H)</i>
11	3.1	0.68	–1.31	562	590 630	<i>M</i> <i>J</i>
12	1.6	0.76	–1.28	549	523 595 ^a	<i>J</i>
13	1.7	0.76	–1.04	562	592	<i>M (H)</i> <i>(J)</i>
14	2.1	0.77	–1.16	544	518 590 ^a	<i>J</i>
15	2.8	0.94	–1.05	553	643	<i>J</i>
16	1.4	0.93	–1.36	492	500 524	<i>M</i> <i>J</i>
4	2.1	0.93	–1.33	504	545	<i>J</i>
3	1.3	0.99	–1.04	523	575	<i>J</i>
17	1.2	0.99	–1.14	530	575	<i>J</i>

Примечание. Концентрация красителей $2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль^{–1} AgHal, полярографические потенциалы в CH_3OH отн. н.к.э. Максимумы поглощения растворов красителей приведены в этаноле и в эмульсии AgBr; если состояние адсорбированного на AgBr красителя выражено недостаточно четко, чтобы определить максимум полосы поглощения, оно указано в скобках. СД рассчитана по критерию $D = 0.85 + D_0$, цветовая температура источника света — 5000 К; проявитель — УП-2, время проявления — 8 мин, коэффициент контрастности слоев $\gamma \geq 4.0$.

^a Два перехода.

Фотографическое действие красителей изучено на монодисперсной AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами, подвергнутой сернисто-золотой (S + Au)-сенсibilизации.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных красителей. Красители в зависимости от строения разбиты на следующие группы: 1, 2, 5–8 — имидакарбоцианины, 9–15 — тиакробоцианины, 4, 16 — оксакробоцианины и 3, 17 — хино-2-монометинцианины. Влияние сенсibilизаторов на собственную чувствительность AgBr-эмульсий (за светофильтром УФС-1 с областью пропускания 240–400 нм) охарактеризовано степенью десенсibilизации (СД).

Как следует из данных табл. 1 все исследованные красители десенсibilизируют AgBr-эмульсию. Степень десенсibilизации изменяется от 1.2 до 3.6. В рядах красителей меньшую десенсibilизацию вызывают красители в М-состоянии (8, 13). Максимальную десенсibilизацию (СД ≥ 3.0) обуславливают J-агрегирующие красители (1, 5, 6, 11). Однако однозначной связи между склонностью красителей к J-агрегации и десенсibilизирующим действиям не было выявлено. Например, близкие по строению и по поглощению красители 1 и 2, образующие агрегаты, существенно отличаются по десенсibilизации. Аналогичная картина наблюдается для красителей 6 и 7. Хино-2-монометинцианины 3 и 17, дающие J-агрегаты, десенсibilизируют слабо. Таким образом, собственно J-агрегирование не является необходимым и достаточным условием для десенсibilизации.

Следует отметить, что десенсibilизация не связана определенным образом с зарядом красителей, так как катионные и анионные красители с одинаковой хромофорной частью молекулы десенсibilизируют приблизительно в равной степени (ср. 11, 12 и 3, 17). Нет и однозначной связи между степенью десенсibilизации и величинами $E_{1/2}^{Ox}$ красителей. Например, красители 1 и 2, а также 6 и 7 с близкими потенциалами $E_{1/2}^{Ox}$ приблизительно в два раза отличаются по десенсibilизирующему действию. Частично это связано с тем, что при агрегации красителей их энергетика может изменяться, и характеристика агрегатов по их полярографическим потенциалам не совсем правомерна. Как показано люминесцентным и фотографическим методами на примере хино-2,2'-монометинцианина 3 (см.⁴⁸), энергия уровней красителя при J-агрегировании, действительно, изменяется. Методами фотоэлектрохимии также показано изменение положения энергетических уровней ряда карбоцианинов при J-агрегации.^{50, 51} Однако главная причина состоит в другом, а именно, вероятность десенсibilизации определяется не только энергетическими, но в значительной мере и кинетическими факторами.^{8, 26}

В работах автора^{8, 25–27, 52, 53} была развита кинетическая модель реакций переноса электронов в фотографической эмульсии на основе электрохимических потенциалов красителей и других компонентов эмульсии. Рассмотренные процессы являются типичными окислительно-восстановительными реакциями, поэтому к ним применимы представления теории Маркуса для описания реакций переноса электрона в полярных средах.^{54–56} Согласно этой теории, существует линейная зависимость между изменением свободной энергии переходного состояния и термодинамическими характеристиками элементарного окислительно-восстановительного акта:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k \cong a \Delta G^0 + b \cong anF\Delta E^0 + b, \quad (6)$$

где k — константа скорости реакции; ΔG^0 — изменение стандартной свободной энергии реакции; a и b — постоянные для определенного класса реакций; n — число электронов в реакции; F — число Фарадея; ΔE^0 — разность стандартных потенциалов в В.

В этом случае скорость реакций электронного переноса между компонентами фотографического слоя — молекулами Kr^* , Kr , $[AgHal]^*$, $AgHal$ и другими соединениями — можно

выразить кинетическими уравнениями, в которых энергия активации является функцией разности между нормальными окислительно-восстановительными потенциалами систем, участвующих в электронных переносах. Кинетика дырочных процессов определяется скоростью обмена дырок между $[AgHal]^*$ и Kr , Kr^* и $AgHal$, Kr^{++} и другими компонентами слоя. Скорость захвата дырок из валентной зоны $AgHal$ компонентами эмульсии и, прежде всего красителем, может быть представлена в виде суммы скоростей реакций

$$\sum_i -\frac{dn_i(p)}{dt} = \sum_i k_i c_i n(p) = \sum_i A_i \exp(-\alpha_i \Delta E_i^0 / T) c_i n(p), \quad (7)$$

где $n_i(p)$ — число дырок, c_i — концентрация дырочно-акцепторной формы i -й системы, ΔE_i^0 — разность между нормальным потенциалом i -той системы и потенциалом толка валентной зоны (E_{WZ}^0). В случае захвата дырки красителем $\Delta E_i^0 = E_{1/2}^{Ox} - E_{WZ}^0$. Согласно данным работы⁵⁷, для AgBr значение $E_{WZ}^0 = 1.5$ В (или 1.26 В отн. н.к.э.). Таким образом, захват дырок $AgHal$ красителем в принципе возможен для красителей с $E_{1/2}^{Ox} < 1.26$ В, т.е. для всех красителей, приведенных в табл. 1.

Однако захват дырок $AgHal$ красителем есть лишь начало процесса десенсibilизации II типа, который в конечном счете представляет собой рекомбинацию дырки красителя с фотоэлектронами, находящимися в ловушках, в том числе на примесных центрах (ПЦ_с). Такими примесными центрами могут быть продукты химической сенсibilизации (прежде всего сернистой или сернисто-золотой).⁷ Согласно кинетической модели, скорость рекомбинации будет определяться выражением типа (7), в котором ΔE_i^0 — разность электрохимических потенциалов электрона в ловушке и дырки красителя ($\Delta E_D^0 = E^0(ПЦ_с) - E_{1/2}^{Ox}(Kr)$). Следовательно, константу скорости десенсibilизации можно записать⁵³ в виде

$$k_D = A_D \exp(-\alpha_D \Delta E_D^0 / T). \quad (8)$$

Так как ΔE_D^0 является функцией $E_{1/2}^{Ox}(Kr)$, то следовало бы ожидать существования зависимости между степенью десенсibilизации, определяемой k_D , и $E_{1/2}^{Ox}(Kr)$. Однако, как отмечалось выше, такая зависимость отсутствует. Возникает вопрос: в чем причина такого поведения красителей?

В соответствии с уравнением (8) скорость десенсibilизации определяется не только экспоненциальными, но и предэкспоненциальным членом A_D . Можно полагать, что в процессах десенсibilизации II типа предэкспоненциальный член играет значительную роль. Как правило, для простых реакций электронного переноса скорость окислительно-восстановительных реакций в неорганизованных (стохастических) системах, в частности в растворах, существенно зависит от экспоненциального члена, т.е. от энергии активации, или по теории Маркуса, от ΔE^0 . Следует отметить, что подобная зависимость от ΔE^0 действительно наблюдается для реакций десенсibilизации I типа по механизму захвата электронов электроноакцепторными красителями в основном состоянии.^{7, 27, 46, 57–61} Это проявляется в закономерном увеличении степени десенсibilизации с ростом сродства красителей к электрону. Однако в случае организованных систем, каковыми являются J-агрегаты красителей на поверхности $AgHal$, закономерности скоростей окислительно-восстановительных процессов иные. При этом особое значение приобретает частотный фактор A_D . Процессы десенсibilизации II типа должны существенно зависеть от пространственного расположения J-агрегата, в котором локализована дырка, относительно примесного центра, на котором захватывается фотоэлектрон, т.е. от расстояния (r) между Kr и ПЦ_с.^{53, 62} Это

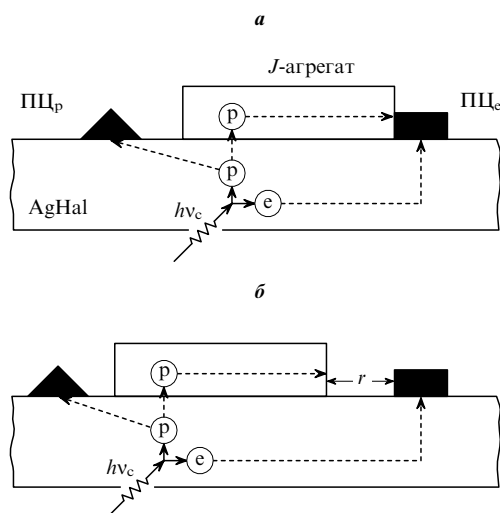


Рис. 2. Схематическое изображение процессов десенсибилизации II типа по дырочному механизму; а — J -агрегат находится в контакте с примесным центром — акцептором электронов (ПЦ_е); б — J -агрегат удален от ПЦ_е на расстояние r . ПЦ_р — примесный центр (акцептор дырок), $h\nu_c$ — квант света, поглощаемый AgHal, e — фотозлектрон, p — дырка

схематически показано на рис. 2. При фотовозбуждении AgHal образуется электрон-дырочная пара (e и p). Электрон захватывается электроакцепторным центром ПЦ_е, а дырка либо дырочноакцепторным центром ПЦ_р, либо агрегатом красителя.

Если самоорганизация молекул красителя в виде J -агрегата затруднена, то она начинается на дефектах поверхности AgHal, уменьшающих энергию активации зарождения агрегатов.⁶³ Дефекты поверхности служат, кроме того, центрами локализации примесных центров, в том числе центров светочувствительности, образующихся в процессе сернистой сенсibilизации.^{7, 64, 65} В результате контакта J -агрегата с электроакцепторным примесным центром ПЦ_е ($r \rightarrow 0$) частотный фактор A_d и скорость рекомбинации возрастают, что проявляется в значительной десенсибилизации красителя. Вероятность контакта J -агрегатов и ПЦ_е велика, так как, согласно оценкам,⁶⁴ количество Ag₂S-центров составляет несколько тысяч на 1 мкм², т.е. приблизительно на один микрокристалл AgHal. Количество же молекул красителей на таком микрокристалле достигает $10^5 - 10^6$, следовательно, на один Ag₂S-центр приходится от нескольких десятков до нескольких сотен молекул красителя.

Наоборот, если J -агрегация осуществляется легко и образование агрегатов возможно не только на дефектах AgHal, но и на других местах, то уменьшается вероятность контакта агрегатов с ПЦ_е, растет r (рис. 2, б) и, как следствие, уменьшаются частотный фактор A_d и скорость рекомбинации.

Если перенос дырки с Kr^{++} на ПЦ_е осуществляется по туннельному механизму, то вероятность (W) переноса частицы под потенциальным барьером в единицу времени выражается классической формулой Гамова, которая в простом варианте имеет вид

$$W = v \exp(-2r/a), \quad (9)$$

где v — частотный фактор; r — расстояние, соответствующее ширине барьера; $a = \gamma h / [2m(U_{\max} - E)]^{1/2}$ — параметр, характеризующий затухание волновой функции частицы под барьером, $\gamma \approx 1$ — численный коэффициент, зависящий от формы барьера, m — масса частицы, $U_{\max}$ — высота барьера, E — энергия частицы. Из уравнения (9) следует, что вероятность туннельного перехода экспоненциально убывает с рас-

стоянием r . Таким образом, $A_d = f[\exp(-2r/a)]$ и поэтому константа скорости десенсибилизации II типа должна очень сильно зависеть от r . Рассмотренный подход может служить одним из объяснений сложной зависимости дырочной десенсибилизации от строения красителей.

По-видимому, окислительная способность дырок всех представленных в табл. 1 красителей достаточна для акцептирования электронов, локализованных на примесных центрах. Согласно данным работы⁵⁹, электрохимический потенциал, соответствующий окислению серебра вуали на поверхности AgHal, равен 0.4 В (отн. Ag/AgCl-электрода). Таким образом, даже если принять во внимание возможность изменения $E_{1/2}^{Ox}$ при агрегировании красителей, все исследованные сенсibilизаторы способны окислить серебряные частицы, образующиеся на примесных центрах. Наблюдаемое различие в десенсибилизирующих свойствах можно связать с их различной способностью к J -агрегации или, как следствие, с различным расстоянием r между J -агрегатом и ПЦ_е.

Частотный фактор A_d кроме расстояния r может определяться скоростью движения дырки внутри J -агрегата или подвижностью дырки красителя (μ). Последняя величина должна быть связана со строением J -агрегата и, прежде всего, с межплоскостным расстоянием молекул красителя, углом их упаковки и со структурой молекул. При малой скорости движения дырок по агрегату вероятность разрушения центров скрытого изображения, естественно, меньше, чем при большой подвижности дырок. Поэтому в общем виде $A_d = f(r, \mu)$.⁵³

III. Селективная десенсибилизация и самодесенсибилизация J -агрегатов

Процессы десенсибилизации должны иметь место и при фотовозбуждении красителей. В этом случае речь идет о селективной десенсибилизации в области спектральной сенсibilизации, наличие которой обсуждалось в работах^{35, 66, 67}. К сожалению, селективную десенсибилизацию самого спектрального сенсibilизатора или, как обозначено в работах^{7, 25}, самодесенсибилизацию красителя, нельзя измерить непосредственно, так как невозможно сделать контрольное экспонирование фотографического материала при той же длине волны без спектрального сенсibilизатора. В настоящее время селективную десенсибилизацию оценивают косвенным методом по влиянию дополнительных вводимых соединений на собственную и спектральную чувствительность фотографических эмульсий. Этот метод был использован для изучения селективной десенсибилизации I типа; в спектрально сенсibilизированные слои вводили электроакцепторные соединения с варьируемым сродством к электрону. Показано,⁵⁷ что селективная десенсибилизация может значительно превосходить собственно десенсибилизацию.

Можно полагать, что определенным тестом на процессы самодесенсибилизации II типа могут служить опыты по селективной десенсибилизации фотослоев посредством дополнительных вводимых J -агрегирующих красителей, способных к трансляции дырки основного спектрального сенсibilизатора. Такая методика применена в работе⁶⁸.

Были исследованы композиции из высокоэффективных и малодесенсибилизирующих красителей с низкоэффективными и вызывающими значительную десенсибилизацию по дырочному механизму красителями. В качестве высокоэффективных применяли красители 4 и 14, а в качестве десенсибилизирующих — красители 1 и 6 (см. табл. 1). Красители вводили в равных концентрациях, при этом в ряде опытов порядок введения красителей композиции изменяли. На рис. 3 приведены кривые спектральной чувствительности и поглощения слоев, сенсibilизированных красителями 4 и 1 индивидуально, а также композицией 1 + 4. Согласно спектрам поглощения (рис. 3, а), применение композиции сенсibilизаторов мало влияет на положение полос поглощения

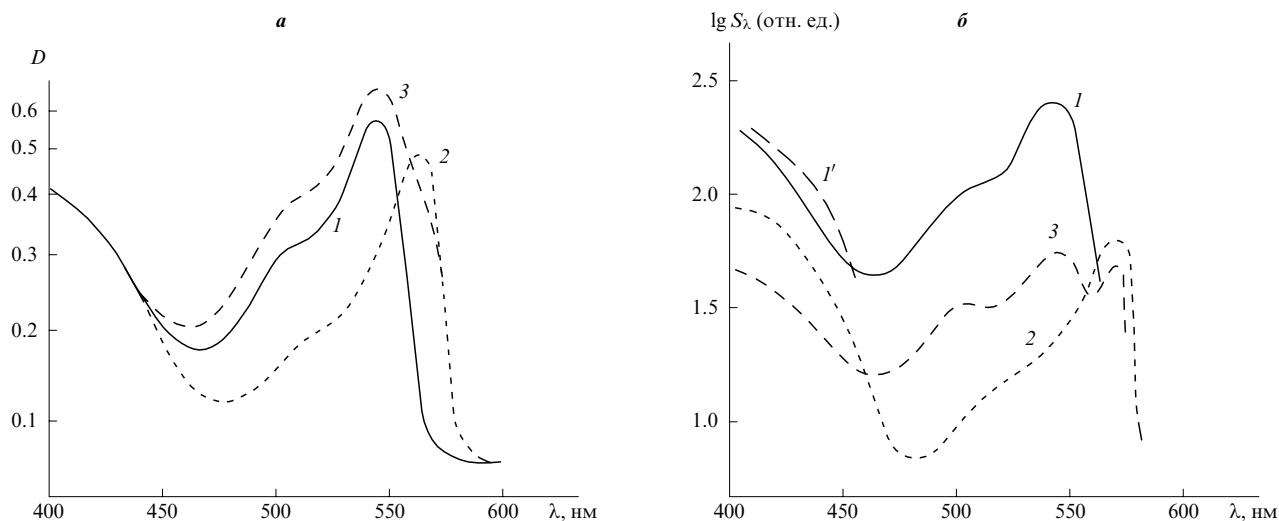


Рис. 3. Спектры отражения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителями 4 (1), 1 (2) и композицией красителей 1+4 (3). I' — слой без красителя.

AgBr-эмульсия — кубические кристаллы, $\bar{l} = 0.17$ мкм, (S+Au)-сенсibilизация; концентрация красителей — $2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr

индивидуальных красителей (ср. кривые 1, 2 и 3). Однако введение десенсибилизирующего красителя 1 приводит к значительному подавлению эффективности спектральной сенсibilизации в максимуме сенсibilизации 4 (ср. кривые 1 и 3, рис. 3, б). При этом возрастает и десенсибилизация в области поглощения AgHal.

На рис. 4 показаны результаты для композиции 14+1. Для 9-метилтиакарбодина (14) характерны две полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 518$ и 590 нм. Существует различное отнесение этих полос. Их приписывают либо H- и J-агрегатам соответственно, либо двум спектральным переходам в едином J-агрегате, построенном в виде «паркета». Согласно Райху,⁶⁹ при такой упаковке молекул, когда в структурной ячейке находятся две молекулы красителя под углом, близким к 90°, наблюдается расщепление возбужденных уровней красителя на два (S_1^1 и S_1^2). При этом осуществляются два спектральных перехода $S_0 \rightarrow S_1^1$ и $S_0 \rightarrow S_1^2$ равной интенсивности. Добавление красителя 1 не изменяет положения полос поглощения красителя 14 (ср. кривые 1 и 3, рис. 4, а), однако резко подавляет эффективность сенсibilизации в полосах с

$\lambda_{\max} = 518$ и 590 нм, при этом приблизительно в равной степени в обеих полосах (ср. кривые 1 и 3, рис. 4, б). Следует отметить, что аналогичные результаты получены при обратной последовательности введения красителей композиций, т.е. 14+1 и 4+1. Замена десенсибилизирующего красителя 1 на 6 принципиально не изменила результатов — введение его совместно с красителем 14 привело к уменьшению фотографической активности J-агрегатов 14. Таким образом, действительно имеет место селективная десенсибилизация II типа.

Десенсибилизирующее действие красителей 1 и 6, т.е. уменьшение собственной чувствительности AgHal, по-видимому, обусловлено захватом дырки AgHal, трансляцией ее по J-агрегату до центра захвата фотоэлектронов (ПЦ_е) и рекомбинацией дырки красителя с захваченными электронами (см. рис. 2, а). Большие эффекты десенсибилизации этими красителями (см. табл. 1) могут определяться двумя причинами. Во-первых, энергетической. Согласно данным табл. 1, $E_{1/2}^{\text{Ox}}(1) = 0.55$ В, а $E_{1/2}^{\text{Ox}}(6) = 0.67$ В, т.е. значительно меньше потенциала, соответствующего верхней границе ва-

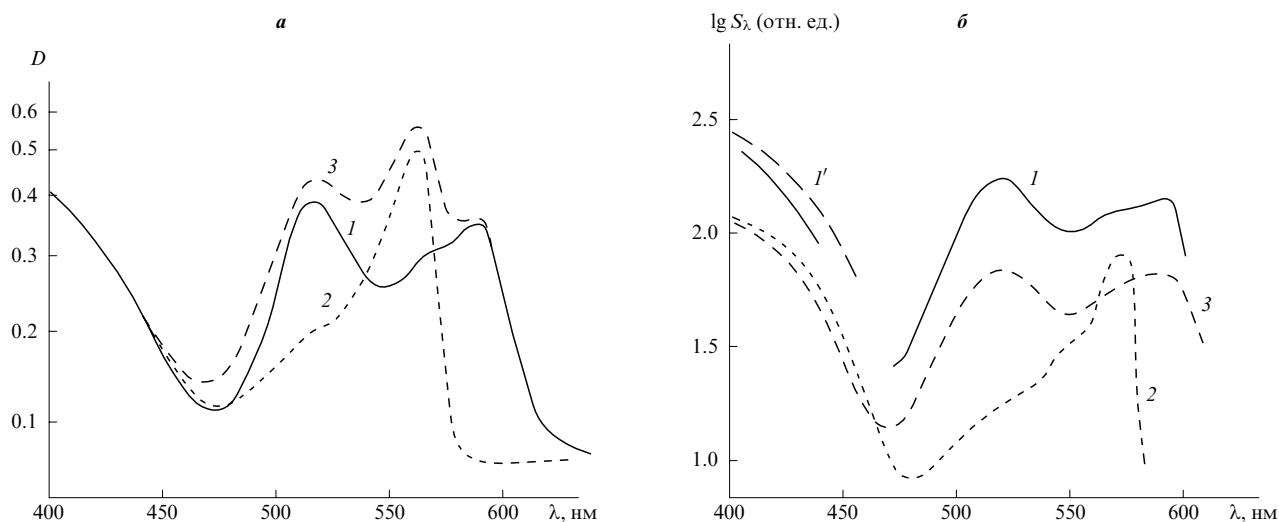


Рис. 4. Спектры отражения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителем 14 (1), 1 (2) и композицией красителей 1+14 (3). I' — слой без красителя.

Концентрация красителей — $2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr

лентной зоны AgBr (оцененного в 1.26 В в той же шкале электрохимических потенциалов отн. н.к.э.).⁵⁷ Таким образом, захват дырки AgBr красителем (даже с учетом возможного изменения энергетических уровней при *J*-агрегировании^{48, 50}) весьма вероятен. Во-вторых, кинетической. Вероятность десенсибилизации может возрасти из-за образования контакта между *J*-агрегатами **1** и **6** и примесными центрами — акцепторами электронов.⁴⁹ В случае эффективных красителей **4** и **14** меньшее десенсибилизирующее действие определяется в некоторой степени энергетическими причинами ($E_{1/2}^{\text{Ox}}(\mathbf{4}) = 0.93 \text{ В}$, $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\mathbf{14}) = 0.77 \text{ В}$, табл. 1), но в большей степени кинетическими — из-за меньшей вероятности образования контакта *J*-агрегатов с примесными центрами.

Рассмотрим действие композиций красителей. Наблюдавшееся в работе⁶⁸ уменьшение эффективности спектральной сенсibilизации красителями **4** и **14** при дополнительном введении десенсибилизатора **1** или **6** может быть следствием изменения вероятности процессов рекомбинации фотоэлектронов и дырок красителей. Применение второго красителя равносильно уменьшению расстояния *r* между *J*-агрегатом и ПЦе, что схематически показано на рис. 5, *a* и *b*. Согласно схеме, дырка первого красителя (например, **4**) перелокализует на второй краситель (**1**), благодаря чему может резко возрасти предэкспоненциальный член *A*_д в уравнении (8), а, следовательно, скорость десенсибилизации. Перелокализация дырок красителей **4** и **14** на **1** и **6** возможна, так как $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\mathbf{4}, \mathbf{14}) > E_{1/2}^{\text{Ox}}(\mathbf{1}, \mathbf{6})$.

Согласно рис. 4, *b*, дополнительное введение **1** одинаково влияет на эффективность сенсibilизации в обеих полосах поглощения красителя **14** (ср. кривые 1 и 3, рис. 4, *b*), поэтому можно считать, что они действительно принадлежат одному и тому же *J*-агрегату, и, согласно Райху,⁶⁹ оба спектральных перехода происходят с одного и того же основного уровня *S*₀. В результате этого дырки, образующиеся в обеих полосах, имеют одну и ту же энергию. По существу, это одна и та же

дырка, и ее перенос через *J*-агрегат второго красителя равновероятен вне зависимости от того, при возбуждении в какой полосе она образовалась.

Необходимо иметь в виду, что перелокализация дырки с одного агрегата на другой не всегда должна проявляться в виде десенсибилизации. Можно представить такую ситуацию, когда при фотовозбуждении десенсибилизирующего красителя, находящегося в контакте с примесным центром, с одной стороны, и с *J*-агрегатом второго красителя, с другой, дырка первого *J*-агрегата может быть захвачена вторым. Для этого необходимо соблюдение условия Гильмана¹⁰ $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Кр}'') < E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Кр}')$. В то же время при фотовозбуждении второго красителя *J*-агрегат первого служит как бы изолятором дырки от ПЦе. Таким образом, возможна взаимная суперсенсibilизация красителей. По-видимому, этот случай характерен для так называемых катион-анионных красителей, содержащих в своей структуре два красителя, один из которых (катионный) имеет алкильные радикалы у атомов азота гетероциклов, а другой (анионный) — кислотные группы. Как правило, индивидуальные сенсibilизаторы отличаются величинами $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Кр})$. Более того, в состав таких красителей в качестве ортохроматического сенсibilизатора часто входит десенсибилизирующий хиномонометинцианин **3**, а в качестве панхроматического — один из эффективных тиакарбоцианинов. Известно,^{70, 71} что катион-анионные красители являются высокоэффективными и фотохимически более активными, чем смесь индивидуальных сенсibilизаторов. Объяснение этому можно найти в следующем. Поскольку в индивидуальных цианинах их заряд компенсируется своим противоионом, то при агрегировании контакт *J*-агрегатов двух различных красителей не обязателен. В случае же катион-анионных красителей контакт между противоположно заряженными *J*-агрегатами двух красителей более вероятен, а потому и более вероятен суперсенсibilизирующий перенос дырки с одного агрегата на другой.

Следует отметить, что процессы перелокализации дырки с одного красителя на другой особенно наглядно должны проявляться в прямых позитивных материалах. В таких материалах дырки окисляют предварительно созданные серебряные центры вуали и трансляция дырок между различными красителями должна приводить не к десенсибилизации фотографических слоев, а, наоборот, к их суперсенсibilизации. Действительно, суперсенсibilизацию фотоотбеливания центров вуали композициями цианиновых красителей наблюдали авторы работы⁷². Возможность перелокализации дырок с одного красителя на другой с меньшим значением $E_{1/2}^{\text{Ox}}$, приводящей к повышению эффективности прямого позитивного процесса, обсуждается в работе⁷³.

Таким образом, в работе⁶⁸ показана реальность процессов селективной десенсибилизации II типа. Это можно рассматривать как аргумент в пользу существования процессов самодесенсибилизации красителей II типа по дырочному механизму. Вероятность этого процесса, как и процесса десенсибилизации II типа, должна определяться расстоянием *r* между *J*-агрегатом и примесным центром электроноакцепторного типа ПЦе. Самодесенсибилизация при фотовозбуждении красителя — спектрального сенсibilизатора — особенно вероятна при контакте *J*-агрегата с ПЦе (см. рис. 5, *в*).

Необходимо отметить, что процесс десенсибилизации II типа более многостадийен, чем самодесенсибилизация красителей. Это условно показано на рис. 2, *a*. При фотовозбуждении AgHal часть дырок может быть захвачена на поверхности микрокристалла красителем с образованием дырок красителя, а часть — примесными центрами — акцепторами дырок (ПЦ_р). Процесс же самодесенсибилизации II типа более прост, так как дырка красителя неизбежно возникает при спектральной сенсibilизации, т.е. при переносе электронов от фотовозбужденного красителя на AgHal (см. рис. 5, *в*). Таким образом, число дырок красителя может быть большим. Поэтому вероятность самодесенсибилизации также

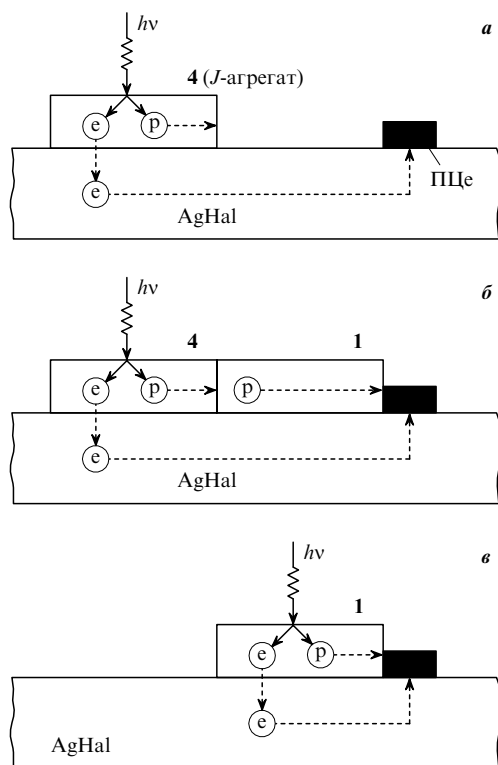


Рис. 5. Схематическое изображение селективной десенсибилизации (*a*, *б*) и самодесенсибилизации (*в*) красителей II типа

Таблица 2. Фотографические характеристики слоев на основе AgBr-эмульсии, сенсibilизированной индивидуальными *J*-агрегирующимися красителями⁶⁸

Краситель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{sens}}$, нм	S_{410}^{a} , $\text{см}^2 \cdot \text{эрг}^{-1}$	S_{λ} , $\text{см}^2 \cdot \text{эрг}^{-1}$	СД	Φ_r^{a}
Без красителя	—	1.2	—	—	—
1	568	0.5	0.4	2.4	0.40
2	577	1.1	1.6	1.1	0.85
3	575	1.1	0.2	1.1	0.08
4	545	1.1	1.6	1.1	0.85
14	518	1.1	0.9	1.1	0.70
	590		0.7		0.70

^a Рассчитано по критерию $D = 0.5 + D_0$

может быть больше вероятности десенсибилизации и, как следствие, ее влияние на спектральную чувствительность может превосходить влияние десенсибилизации на собственную светочувствительность эмульсии. Это, по-видимому, приводит к столь различной эффективности спектральной сенсibilизации красителями **1–4**, показанной на рис. 1, несмотря на близкие максимумы и интенсивности полос поглощения *J*-агрегатов. В табл. 2 приведены некоторые фотографические характеристики слоев, сенсibilизированных индивидуальными *J*-агрегирующимися красителями.⁶⁸ Для определения относительного квантового выхода спектральной сенсibilизации применяли уравнение⁷⁴

$$\Phi_r = \frac{A_{410} S_{\lambda} 410}{A_{\lambda} S_{410} \lambda}, \quad (10)$$

где A_{410} и A_{λ} — коэффициенты поглощения эмульсионного слоя при 410 нм и длине волны λ , соответствующей максимуму поглощения красителя; S_{410} и S_{λ} ($\text{см}^2 \cdot \text{эрг}^{-1}$) — светочувствительность слоя при соответствующих длинах волн. Коэффициент Φ_r представляет собой отношение числа квантов в области поглощения AgHal (410 нм) и красителя (λ , нм), приводящих к одному и тому же фотографическому эффекту — в данном случае к плотности почернения $D = 0.5$ над уровнем вуали.

Согласно данным табл. 2, краситель **1**, как десенсибилизирующий, способствует уменьшению собственной чувствительности эмульсии (S_{410}). Краситель **3**, в отличие от **1**, мало влияет на S_{410} , что, возможно, обусловлено различием в $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ (см. табл. 1). Высокоэффективные красители **2**, **4** и **14** практически не десенсибилизируют (ср. величины СД, табл. 2). Величины Φ_r для них сравнительно велики — 0.70–0.85, т.е. для того, чтобы вызвать такое же действие как «синий» квант, нужны 1.2–1.4 кванта, поглощенных красителем. В случае самодесенсибилизирующих красителей **1** и **3** значения Φ_r существенно меньше (0.40–0.08), т.е. требуется уже 2.5–12 квантов на один «синий» квант. Таким образом, эффективность действия квантов света, поглощенных сенсibilизатором, значительно меньше эффективности фотонов, абсорбированных решеткой AgHal, при том, что последняя в случае красителя **1** подавлена десенсибилизацией.

Хорошо известный экспериментальный факт уменьшения спектральной чувствительности с ростом концентрации *J*-агрегирующихся красителей сверх оптимума также может быть объяснен в рамках представлений о самодесенсибилизации красителей. Благодаря увеличению покрытия поверхности микрокристаллов AgHal *J*-агрегатами должно уменьшаться расстояние r между ними и ПЦ_е и, как следствие, увеличиваться скорость рекомбинационных процессов.

На основании изложенного выше можно заключить, что процессы самодесенсибилизации могут, по существу, определять саму эффективность спектральной сенсibilизации. В

результате рассмотрения роли процессов самодесенсибилизации в формировании спектральной чувствительности галогенсеребряных фотоматериалов в работе²⁵ был сделан вывод о том, что процесс спектральной сенсibilизации негативных галогенсеребряных эмульсий определяется не первичной фотореакцией, а кинетикой вторичных реакций, т.е. реакций самодесенсибилизации. Поэтому теория спектральной сенсibilизации таких материалов должна быть в первую очередь теорией самодесенсибилизации красителей. Следует отметить, что это положение справедливо лишь в том случае, если в понятие десенсибилизации включать десенсибилизацию (и самодесенсибилизацию) по дырочному механизму. Выполненные впоследствии работы^{8, 26, 47–49, 57, 68} лишь увеличили уверенность автора в справедливости этого положения.

IV. Суперсенсibilизация *J*-агрегирующихся красителей как ингибирование самодесенсибилизации красителей

В рамках обсуждавшейся схемы спектральной сенсibilизации *J*-агрегирующимися красителями могут быть рассмотрены по крайней мере три метода увеличения эффективности сенсibilизации, т.е. три метода суперсенсibilизации. Все они сводятся к ингибированию самодесенсибилизации по дырочному механизму, а, следовательно, к торможению рекомбинационных процессов. Один из упоминавшихся во введении метод суперсенсibilизации заключается, согласно «восстановительному» механизму Гильмана,^{10, 24} в захвате (восстановлении) дырок красителя более легко окисляющимся органическим соединением. Таким образом, уже упоминавшееся условие суперсенсibilизации можно выразить в виде¹⁰

$$E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{C}) < E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Кр}).$$

Дырка *J*-агрегата при этом перелокализуется на суперсенсibilизатор (С), теряет свою подвижность и уже не принимает участия в рекомбинационных процессах. Поскольку механизм суперсенсibilизации по Гильману стал уже, по существу, классическим и подробно обсуждается в ряде обзоров,^{7–13} в настоящей работе он отдельно не рассматривается.

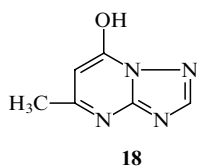
Второй метод суперсенсibilизации сводится к изоляции *J*-агрегатов от примесных центров, что препятствует рекомбинации дырок красителя с электронами, захваченными этими центрами. Этот «изоляционный» механизм суперсенсibilизации будет подробно рассмотрен ниже.

Общепризнанными факторами, влияющими на агрегацию красителей, являются их структура, галогенидный состав фотографической эмульсии, огранка микрокристаллов AgHal, конуентрация ионов серебра, кислотность среды и природа различных веществ, вводимых в эмульсию.⁷ Поскольку самоассоциация красителей является процессом, протекающим во времени, логично полагать, что часть из перечисленных факторов влияет на кинетику формирования упорядоченных структур агрегатов. Кинетика же агрегации, несомненно, может определять строение агрегата, прежде всего, угол упаковки молекул красителя в агрегате и их число, а следовательно, топографию на поверхности AgHal и, в частности, расстояние r от ПЦ_е. Третий метод суперсенсibilизации заключается в регулировании *J*-агрегации красителей с помощью дополнительно вводимых в эмульсию органических веществ, как адсорбирующихся, так и не адсорбирующихся на AgHal.

1. «Изоляционный» механизм суперсенситизации

К концу 70-х годов накопилось значительное число экспериментальных данных, согласно которым суперсенситизацию фотографических слоев с *J*-агрегирующимися красителями вызывали органические соединения, окислявшиеся значительно труднее, чем красители. Так как в этих случаях нарушалось основное условие суперсенситизации по «восстановительному» механизму Гильмана, то, естественно, речь могла идти о каких-то других механизмах суперсенситизации.

Наиболее подробно описано суперсенситизирующее действие известного стабилизатора — 4-гидрокси-6-метил-1,3,3*a*,7-тетраазаиндена (**18**) (ста-соль), которое проявляется на эмульсиях с сернистой сенситизацией.^{3, 9, 75–79}



Увеличение дополнительной чувствительности, создаваемой некоторыми *J*-агрегирующимися дибензотиакарбонинами, не сопровождающееся изменением характера спектров поглощения, объяснено^{78, 79} облегчением процесса передачи поглощенной красителем энергии решетке AgHal. Действие различных 2- и 5-алкилпроизводных **18** было изучено в работе⁸⁰. Отмечено увеличение собственной и преимущественный рост спектральной чувствительности эмульсии. Влияние соединений на дополнительную чувствительность авторы рассматривают как сумму двух эффектов: 1) влияния на собственную чувствительность микрокристаллов по причине дезактивации ряда центров чувствительности при хемосорбции **18** и его производных на примесных центрах, из-за чего последние перестают служить местами захвата электронов,⁸¹ и 2) влияния на агрегатное состояние красителя, адсорбированного на AgHal.

Подробно фотографическое действие **18** и других тетра- и пентаазаинденов было исследовано в серии работ Тани с соавт.^{82–86} Показано,⁸² что **18** является, прежде всего, химическим сенситизатором монодисперсных эмульсий с сернистой сенситизацией. Подобное **18** влияние оказывают различные серасодержащие антиуалирующие вещества.⁸³ Механизм действия стабилизатора **18** на собственную чувствительность AgHal трактуется как углубление электронных ловушек, образованных при сернистой сенситизации, и уменьшение числа мелких ловушек на поверхности микрокристаллов под воздействием адсорбированного тетраазаиндена.⁸⁵ Нетрудно видеть в этом толковании определенное сходство с ранее предложенной концепцией.^{80, 81} Преимущественное влияние **18** и других суперсенситизаторов на спектральную чувствительность эмульсий с сернистой сенситизацией автор⁸⁴ объясняет уменьшением десенситизирующего действия красителей как за счет увеличения доли электронов, захваченных углубленными центрами сернисто-серебряной природы, так и за счет уменьшения подвижности дырок красителя в агрегатах. Кроме того, рассматривается увеличение скорости электронного переноса при дроблении *J*-агрегатов суперсенситизатором,⁸⁷ подобно описанному в работе¹⁵.

В цикле работ автора^{8, 26, 47–49, 68} было подробно исследовано влияние **18** на различные *J*-агрегирующиеся красители. Прежде всего рассмотрено действие ста-соли на примере многократно изученного хино-2,2'-монометинцианина **3**. На монодисперсной AgBr-эмульсии (кубические кристаллы, $\bar{l} = 0.17$ мкм) с сернисто-золотой сенситизацией было показано, что под действием ста-соли наблюдается трансформация *J*-полосы ($\lambda_{\max}^J = 575$ нм), а именно ее корот-

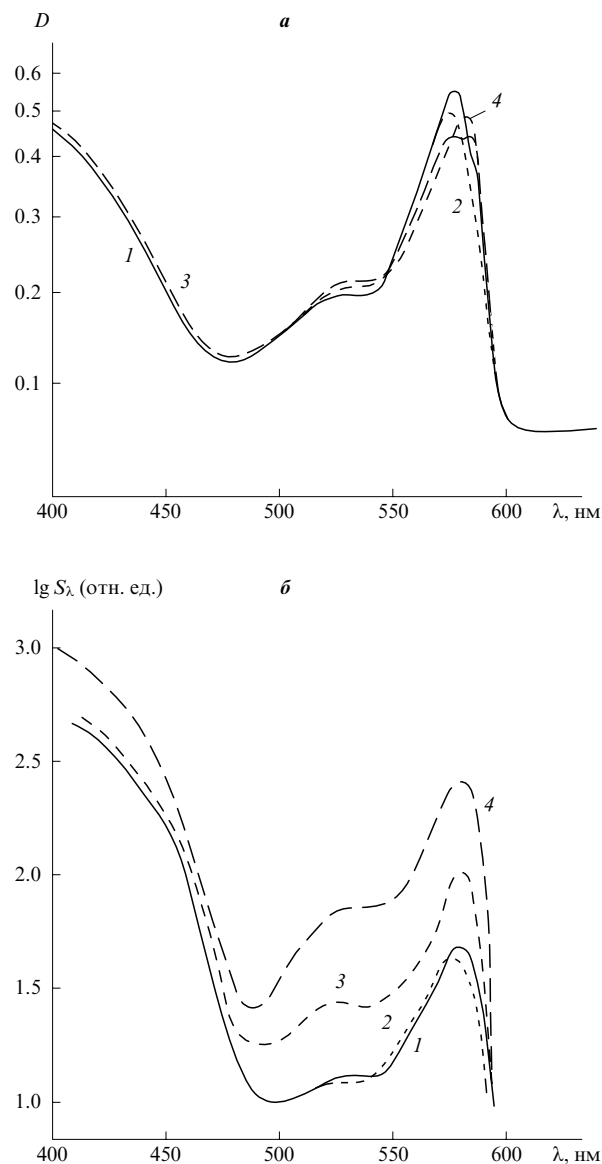


Рис. 6. Спектры отражения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсионных слоев, сенситизированных красителем **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль⁻¹ AgBr) без суперсенситизатора (**1**), с суперсенситизатором **18** в концентрации (10^{-3} моль · моль⁻¹ AgBr): 1.0 (**2**), 4.0 (**3**) и 8.0 (**4**); эмульсия с (S + Au)-сенситизацией

ковольное смещение при малых концентрациях **18**, равных $(1-2) \cdot 10^{-3}$ моль · моль⁻¹ AgBr, образование двух полос поглощения ($\lambda_{\max}^{J_1} = 570$ нм, $\lambda_{\max}^{J_2} = 581$ нм) при увеличении содержания **18** до $(2-5) \cdot 10^{-3}$ моль · моль⁻¹ AgBr и, наконец, формирование одной длинноволновой *J*₂-полосы при концентрации, равной или большей $(8-10) \cdot 10^{-3}$ моль · моль⁻¹ AgBr (рис. 6). Согласно рис. 6, б, соединение **18** не вызывает роста фотографической активности *J*₁-агрегатов (ср. кривые **1** и **2**, рис. 6, б), однако суперсенситизирует *J*₂-агрегаты. Следует отметить, что характер агрегации и эффективность суперсенситизации в значительной степени зависят от последовательности введения суперсенситизатора и красителя. При введении **18** перед красителем наблюдается максимальный эффект суперсенситизации и последовательное образование *J*₁- и *J*₂-агрегатов; при введении **18** после красителя резко снижается эффективность суперсенситизации при незначительной трансформации *J*-полосы.⁴⁷ Влияние порядка введения **18** на агрегацию отмечалось в работе⁷⁶.

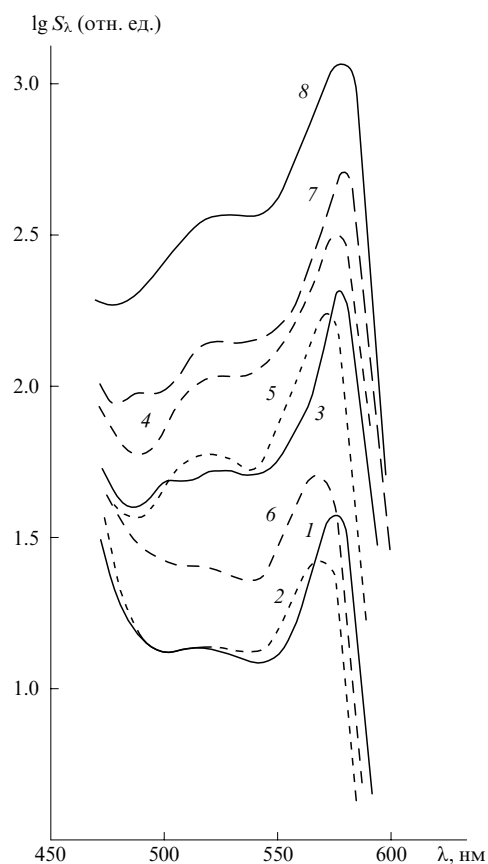


Рис. 7. Кривые распределения спектральной чувствительности AgBr-эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителем **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr) без суперсенсibilизатора (**1**), с суперсенсibilизатором **18** в концентрации (10^{-3} моль · моль $^{-1}$ AgBr): 2.0 (**2**), 5.0 (**3**) и 20.0 (**4**); **19** в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr (**5**); с композицией **18+19** в концентрациях (моль · моль $^{-1}$ AgBr): $2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ (**6**), $5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ (**7**), $20 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ (**8**); эмульсия с (S + Au)-сенсibilизацией

Таблица 3. Влияние суперсенсibilизаторов **18** и **19** на величину относительного квантового выхода спектральной сенсibilизации фотослоев, сенсibilизированных хино-2-монометинцианином **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr)⁴⁷

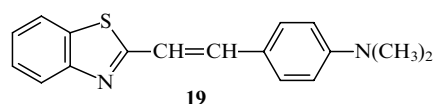
Супер-сенсibilизатор	$c \cdot 10^3, ^a$ моль · моль $^{-1}$ AgBr	$\phi_r ^b$			Характер J -агрегации ^c
		λ_{570}	λ_{575}	λ_{581}	
—	—	0.02	0.02	0.02	J
18	2.0	0.03	0.02	0.03	J_1
18	5.0	0.09	0.11	0.16	$J_1 + J_2$
18	20.0	0.19	0.21	0.19	J_2
19	0.02	0.23	0.22	0.20	J
18+19	$2.0+0.02$	0.04	0.04	0.04	J_1
18+19	$5.0+0.02$	0.36	0.44	0.53	$J_1 + J_2$
18+19	$20.0+0.02$	0.49	0.69	0.55	J_2

^a c — концентрация суперсенсibilизатора.

^b Рассчитано по критерию $D = 0.2 + D_0$.

^c AgBr-эмульсия с (S + Au)-сенсibilизацией.

Было показано,⁴⁷ что введение традиционного для красителя **3** суперсенсibilизатора — 2-(*n*-диметиламиностирил)-бензтиазола (**19**), работающего по «восстановительному» механизму Гильмана, в спектрально сенсibilизированные слои, содержащие различные количества **18**, не изменяет характера спектров поглощения.



Характерно, что суперсенсibilизирующее действие **19** на слои с J_1 -агрегатами существенно меньше, чем на J -агрегаты красителя **3** без **18** (ср. кривые **5** и **6**, рис. 7), в то же время на слоях с J_2 -агрегатами наблюдался дополнительный эффект суперсенсibilизации (ср. кривые **3**, **7** и **4**, **8** на рис. 7).

В табл. 3 приведены рассчитанные значения относительных квантовых выходов спектральной сенсibilизации исследованных фотографических слоев.⁴⁷ Как следует из данных

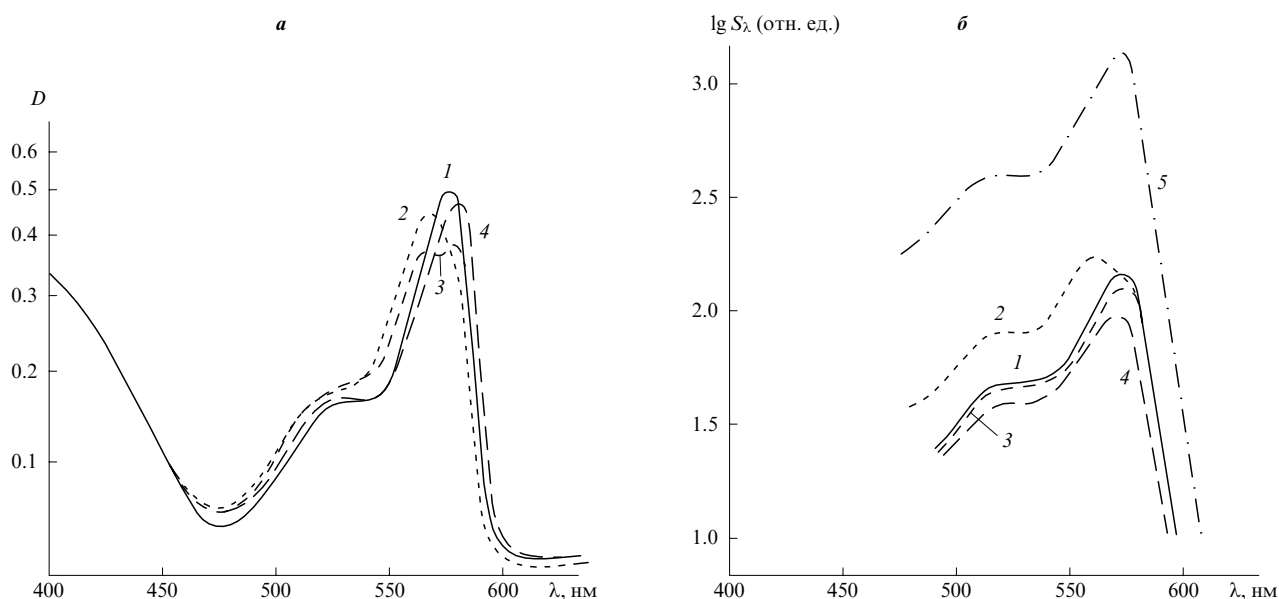


Рис. 8. Спектры отражения (*a*) и кривые распределения спектральной чувствительности (*б*) AgBr-эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителем **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr) без суперсенсibilизатора (**1**), с суперсенсibilизатором **18** в концентрации (10^{-3} моль · моль $^{-1}$ AgBr): 1.0 (**2**), 5.0 (**3**) и 20.0 (**4**) и **19** в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr (**5**); эмульсия без химической сенсibilизации

табл. 3, при малых концентрациях **18**, когда образуются преимущественно J_1 -агрегаты, суперсенсibiliзирующее действие **19** практически отсутствует. При больших же концентрациях **18** в области формирования J_2 -агрегатов наблюдается сверхаддитивное действие **18** и **19**. В данном случае $\Delta \lg S_{\lambda}^{18+19} \cong \Delta \lg S_{\lambda}^{18} + \Delta \lg S_{\lambda}^{19}$, а $\phi_r^{18+19} > \phi_r^{18} + \phi_r^{19}$. На основании этих данных в работе⁴⁷ был сделан вывод о том, что сверхаддитивный эффект может служить определенным свидетельством различного механизма суперсенсibiliзации слоев соединениями **18** и **19**.

Характерно, что фотографическое действие **18** на ту же самую AgBr-эмульсию, но без химической сенсibiliзации, совершенно иное, несмотря на аналогичное влияние **18** на трансформацию J -полос агрегатов красителя **3**. При малых концентрациях **18** ($\leq 2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgBr) наблюдается небольшое увеличение фотографической чувствительности слоя в области поглощения J_1 -агрегатов, однако по мере увеличения содержания **18** и формирования J_2 -агрегатов наблюдается понижение эффективности красителя. Это иллюстрируется рис. 8, из которого также следует, что аминотирильное производное бензотиазола **19** суперсенсibiliзирует J -агрегаты красителя **3** вне зависимости от его химической сенсibiliзации (ср. кривые 1 и 5, рис. 8, б). Таким образом, фотографическое действие **18** обусловлено по крайней мере тремя причинами: а) адсорбцией **18** на поверхности AgBr перед адсорбцией красителя, б) наличием продуктов сернисто-золотой сенсibiliзации и в) типом J -агрегата.

В работе⁴⁹ действие стабилизатора **18** было изучено на ряде J -агрегирующихся красителей различного строения: имидакарбодиазинах **1**, **2**, **6** и **7**, тиакарбодиазинах **9**, **11**, **12**, **14**, **15** и оксакарбодиазине **4**. Характерно, что наибольшее фотографическое действие **18** наблюдается на фотослоях, сенсibiliзированных агрегирующимися красителями, которые обуславливают значительную десенсибилизацию (**1**, **6**, **9**, **15**). Для красителей, подобных хиномонометинцианину **3**, при введении **18** наблюдается сначала коротковолновый сдвиг поглощения J -полос, затем смещение J -полос в длинноволновую область спектра и, наконец, при концентрациях $[18] \geq 10^{-2}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgHal (за исключением **15**) вновь коротковолновый сдвиг J -полосы. При образовании под действием **18** длинноволновых J_2 -агрегатов происходит значительное уменьшение десенсибилизации и резкий скачок дополнительной светочувствительности. Например, для красителя **6** коэффициент суперсенсibiliзации $K_c = 20$. При этом K_c существенно превосходит изменение степени десенсибилизации. Для высокоэффективных и в меньшей степени десенсибилизующих красителей **2**, **7**, **12**, **14** и **4**, для которых под влиянием стабилизатора **18** наблюдается лишь небольшой коротковолновый сдвиг J -полос, уменьшение степени десенсибилизации приводит к близкому по величине росту дополнительной чувствительности. Существенное превышение K_c над изменением СД для красителей **1**, **6**, **9** и **15** рассматривается в работе⁴⁹ как дополнительное свидетельство различия между процессами десенсибилизации AgHal красителями и самодесенсибилизации красителей. Если это так, то ингибирование самодесенсибилизации под действием **18** должно в большей степени влиять на спектральную чувствительность эмульсии, чем на собственную.

Эффект стабилизатора **18**, проявляющийся на AgHal-эмульсиях с химической сенсibiliзацией, был объяснен образованием «изоляционной» прослойки между J -агрегатами и примесными центрами (ПЦ_с) — продуктами сернисто-золотой сенсibiliзации. Эта прокладка из молекул суперсенсibiliзатора (С) должна препятствовать рекомбинации дырок красителя с электронами, захваченными ПЦ_с, что схематически изображено на рис. 9, а. Образованию прослойки между продуктами сернистой сенсibiliзации и красителем должна способствовать известная предпочтительная адсорбция **18** на Ag₂S по сравнению с AgHal (см.⁸⁸). Образование такой прослойки между J -агрегатами красителей и

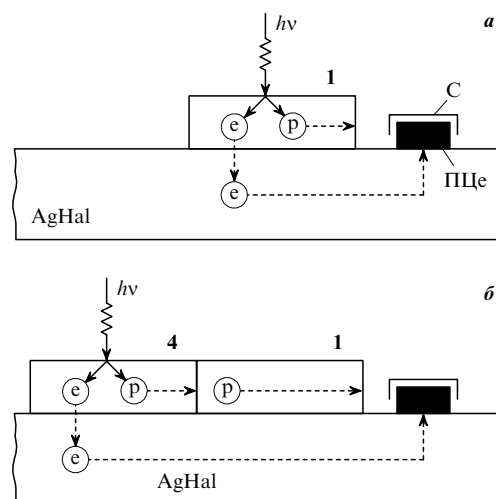


Рис. 9. Схематическое изображение «изоляционного» механизма суперсенсibiliзации за счет торможения самодесенсибилизации П типа (а) и селективной десенсибилизации композициями J -агрегирующихся красителей (б)

кластерами сульфида серебра было показано люминесцентным методом.^{89,90} В работах^{91–93} установлено, что сернистая сенсibiliзация галогенсеребряных эмульсий сопровождается появлением низкотемпературной люминесценции в ближней ИК-области спектра. Ответственными за указанное свечение являются сернисто-серебряные кластеры типа $(Ag_2S)_n$ или $(Ag_2S)_n \cdot Ag_m$, созданные в процессе химической сенсibiliзации, причем спектральное положение полосы люминесценции зависит от величины n (см.^{93,94}). Белоус и Толстоунов⁹⁵ обнаружили, что в системе краситель – кластер Ag₂S при поглощении света J -агрегатом красителя, адсорби-

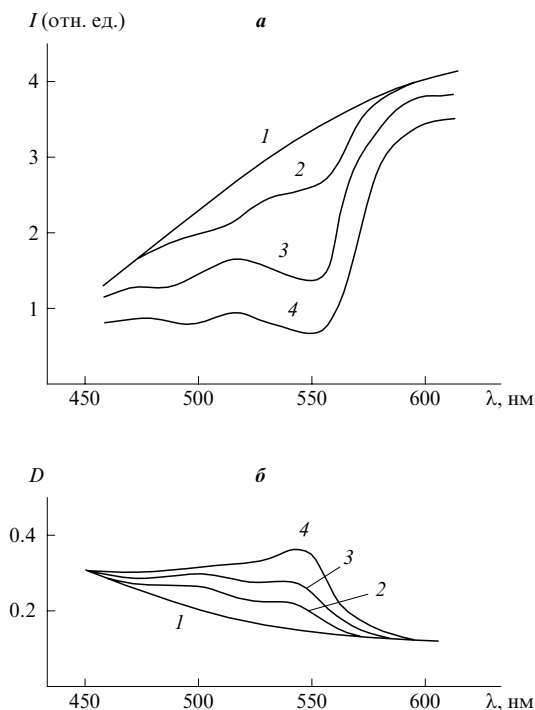
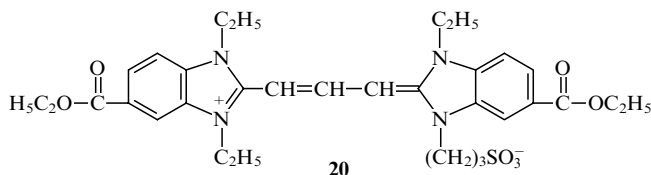


Рис. 10. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от длины волны падающего света (а) и спектральное распределение оптической плотности (б) желатиновых слоев, содержащих кластеры Ag₂S и **18**. Концентрация красителя (10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$): 0 (**1**), 0.1 (**2**), 0.25 (**3**), 0.5 (**4**)

рованным на сульфиде серебра, уменьшается интенсивность свечения кластера Ag_2S в ИК-области спектра.

На рис. 10 приведены зависимости интенсивности люминесценции (I) сернистосеребряных кластеров от длины волны возбуждающего света $\lambda_{\text{в}}$ (см.⁹⁰). Кластеры Ag_2S были спектрально сенсibilизированы красителем **3** и 3-{2-[3-(1,3-диэтил-5-этоксикарбонил-2,3-дигидробензимидазол-2-илиден)проп-1-енил]-1-этил-5-этоксикарбонилбензимидазолио-3-ил}пропансульфонатом (**20**).



Согласно рис. 10, по мере формирования J -агрегатов красителей наблюдается уменьшение величины I . Это уменьшение было объяснено эффектом антирезонанса Фано,⁹⁶ обусловленным интерференцией возбужденных состояний красителя и Ag_2S , по причине чего может наблюдаться резкое уменьшение коэффициента поглощения в узких спектральных областях. Подобное уменьшение интенсивности люми-

несценции кластеров Ag_2S (с $\lambda_{\text{max}} = 800$ нм), образующихся при сернистой сенсibilизации монодисперсных AgBr -эмульсий с кубическими микрокристаллами, происходило при возбуждении в полосе поглощения J -агрегатов различных красителей.^{89,90} На рис. 11, а показано уменьшение интенсивности ИК-люминесценции кластеров Ag_2S в полосе J -агрегата красителя **20**. Аналогичная картина наблюдалась и для других J -агрегирующихся красителей.⁹⁰

Необходимым условием для проявления антирезонанса помимо энергетического соответствия возбужденных уровней красителя и кластеров Ag_2S является также непосредственный контакт сенсibilизатора с примесным центром. Поэтому люминесцентный метод позволяет однозначно устанавливать непосредственное взаимодействие красителей с продуктами химической сенсibilизации. Увеличение расстояния между кластером и красителем должно привести к резкому уменьшению антирезонанса и, как следствие, к возрастанию интенсивности сенсibilизированной люминесценции кластера Ag_2S . Выполненные эксперименты^{89,90} показали, что введение **18** ослабляет обусловленное антирезонансом уменьшение I (рис. 11, б) и при концентрациях, превышающих $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ эмульсии, регистрируется типичный случай сенсibilизированной люминесценции. Аналогичная картина наблюдается при разделении центров Ag_2S и агрегатов красителя оболочками из AgBr , наращиваемыми на микрокристалл AgBr после сернистой сенсibilизации перед введением красителя (рис. 11, в). Таким образом, из сопоставления приведенных данных можно заключить, что **18**, действительно, обеспечивает пространственную изоляцию красителя от кластеров Ag_2S , и фотографическое действие этого соединения можно объяснить ингибированием этой «изоляционной» прослойкой вторичных реакций окисления дырками красителя фотографически активных центров (см. рис. 9, а). Свидетельством изоляции красителя от примесных центров служат упомянутые выше опыты по влиянию последовательности введения **18** в эмульсию на фотографические и спектральные характеристики фотослоев. При введении **18** перед красителем адсорбция суперсенсibilизатора на центрах Ag_2S , а, следовательно, их изоляция от J -агрегатов красителя более вероятна. При первоначальном введении красителя, по-видимому, образуется контакт J -агрегатов с центрами Ag_2S и последующее добавление **18** уже мало влияет на состояние красителя и его фотографическое действие.

Возникает вопрос, в чем причина различного фотографического действия соединения **18** на J_1 - и J_2 -агрегаты красителей и, в частности, на J -агрегаты хинонометинцианина **3**? Это различие при близкой величине поглощаемых квантов света J -агрегатами **3** ($\Delta h\nu = 0.04 \text{ эВ}$) может быть следствием различной окислительной способности дырок, определяемой как положением верхних заполненных электронных уровней агрегатов — $\epsilon_{\text{вз}}$ (энергетический фактор), так и протяженностью ассоциатов красителей и их близостью к примесным центрам (частотный фактор). Попытка определения положения энергетических уровней J -агрегатов красителя **3** была предпринята в работе⁴⁸, для чего применяли фотографический и люминесцентный методы. Различие окислительной способности J_1 - и J_2 -агрегатов было показано при изучении фотоокисления центров скрытого изображения, созданных предварительным засвечиванием AgBr -эмульсии с сернистой золотой сенсibilизацией. В качестве акцептора фотоэлектронов применяли двуххлористый $\text{N,N}'$ -диметил-4,4'-дипиридий (метилвиологен). Агрегаты J_1 и J_2 формировались описанным выше способом с помощью стабилизатора **18**. На рис. 12 приведены соответствующие спектрограммы. Фотоокисление скрытого изображения наиболее эффективно в слоях, не содержащих или содержащих малые количества соединения **18**, т.е. при наличии J_1 -агрегатов (рис. 12, б, в). При этом фотоотбеливание в максимальной степени выражено в области максимума поглощения J_1 -агрегатов при

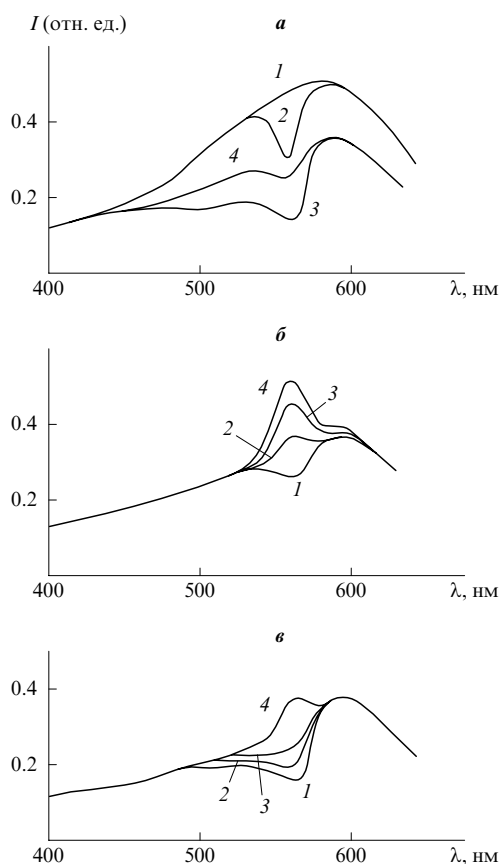


Рис. 11. Зависимость интенсивности люминесценции сернистосенсibilизированной AgBr -эмульсии с $\lambda_{\text{max}} = 800$ нм от длины волны света, падающего на слой, сенсibilизированные красителем **20** (10^{-4} моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgBr).

а — без красителя (**1**); с красителем в концентрации 0.1 (**2**), 0.6 (**3**), 1.0 (**4**); б — с красителем и с суперсенсibilизатором **18** в количестве ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): 0 (**1**), 0.1 (**2**), 0.3 (**3**), 0.8 (**4**); в — с красителем в концентрации $6 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgBr , толщина оболочки AgBr на микрокристаллах ($\text{\AA}$): 0 (**1**), 10 (**2**), 15 (**3**), 30 (**4**). Зависимости $I = f(\lambda)$ нормированы при $\lambda = 400$ нм

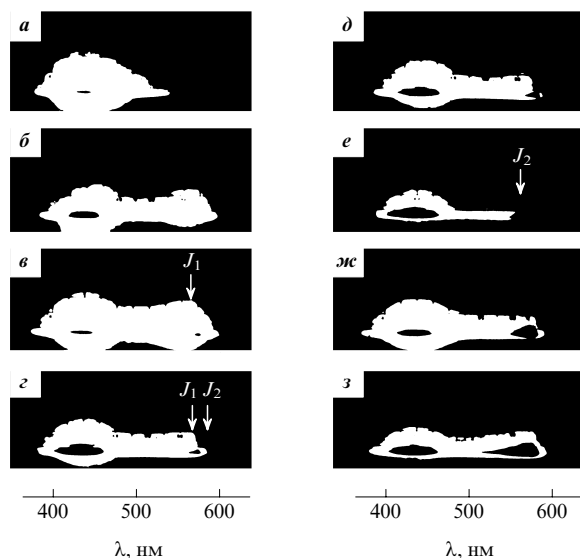


Рис. 12. Спектры сенсibilизации фотоотбеливания AgBr-эмульсионных слоев без красителя (а), спектрально сенсibilизированных красителем **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·моль $^{-1}$ AgBr) без суперсенсibilизатора (б) и с суперсенсibilизатором **18**, введенным до красителя в концентрации (10^{-3} моль·моль $^{-1}$ AgBr): 2 (в), 4 (г), 5 (д), 9 (е), 10 (ж), 20 (з); эмульсия с (S+Au)-сенсibilизацией предварительно засвечена до уровня вуали $D_0 = 2.0$; концентрация метилвиолена $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль·моль $^{-1}$ AgBr

570 нм. При повышении концентрации **18**, т.е. с увеличением количества J_2 -агрегатов, эффективность фотоотбеливания падает (рис. 12, г, д, е). Характерно, что в области поглощения J_2 -агрегата ($\lambda = 581$ нм) фотоотбеливание резко уменьшается, а затем и вовсе не наблюдается. Более того, образуется негативное изображение (рис. 12, г, д). Формирование J_2 -агрегата сопровождается уменьшением фотоотбеливания в полосе собственного поглощения AgBr ($\lambda < 400$ нм, ср. рис. 12, а, в и рис. 12, г, д, е). При концентрациях **18**, больших 10^{-2} моль·моль $^{-1}$ AgBr, когда образуются новые J'_2 -агрегаты ($\lambda = 578$ нм), эффективность отбеливания вновь увеличивается (рис. 12, ж, з). Таким образом, окислительная способность дырок J_1 -агрегата больше, чем J_2 -агрегата; J'_2 -агрегат занимает, по-видимому, промежуточное положение.

Возникает вопрос, почему прослойка из стабилизатора **18** не защищает центры скрытого изображения от дырок J_1 - и

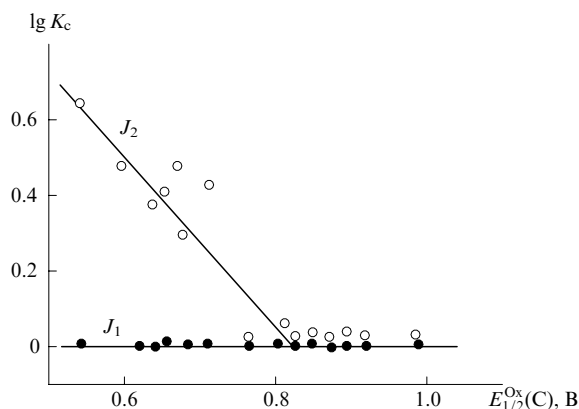


Рис. 13. Зависимость логарифма коэффициента суперсенсibilизации ($\lg K_c$) AgBr-эмульсионных слоев, спектрально сенсibilизированных красителем **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·моль $^{-1}$ AgBr) в J_1 - и J_2 -состояниях от потенциала $E_{1/2}^{Ox}$ красителей-суперсенсibilизаторов ($4 \cdot 10^{-6}$ моль·моль $^{-1}$ AgBr)

J'_2 -агрегатов, однако предотвращает их окисление дырками J_2 -агрегатов? Одним из объяснений может быть то, что положение $\epsilon_{вз}$ -уровня J_1 -агрегата достаточно для инъекции дырки непосредственно в галогенид серебра, в результате чего изоляция J_1 -агрегатов от примесных центров не может существенно затормозить процесс рекомбинации электронов, захваченных на ловушках в AgBr, с дырками, инжектированными тоже в AgBr. Для характеристики расположения $\epsilon_{вз}$ -уровней J_1 - и J_2 -агрегатов красителя **3** друг относительно друга и относительно валентной зоны AgBr были проведены эксперименты с использованием методики Гильмана¹⁰ по суперсенсibilизации этих агрегатов дополнительно вводимыми карбоцианиновыми красителями с различными электрографическими потенциалами $E_{1/2}^{Ox}$, варьируемыми в интервале 0.54–0.98 В (в метаноле, отн. н.к.э.). Показано,⁴⁸ что в случае J_1 -агрегатов красителя **3** красители-суперсенсibilизаторы не оказывают влияния на спектральную чувствительность во всем исследованном интервале $E_{1/2}^{Ox}$. Для слоев, содержащих J_2 -агрегаты, наблюдается отчетливо выраженный эффект суперсенсibilизации (рис. 13). Это соответствует данным работы⁴⁷ о разном суперсенсibilизирующем действии традиционного суперсенсibilизатора 2-(*n*-диметиламиностирил)бензтиазола (**19**) на J_1 - и J_2 -агрегаты **3** (см. табл. 3). Для слоев с J_2 -агрегатами в определенном интервале $E_{1/2}^{Ox}(C)$ наблюдается близкая к линейной зависимость логарифма коэффициента суперсенсibilизации $\lg K_c$ от $E_{1/2}^{Ox}(C)$ (см. рис. 13). При потенциале $E_{1/2}^{Ox}(C) \geq 0.82$ В эффект суперсенсibilизации отсутствует, поэтому это значение выбрано в качестве характеристики положения $\epsilon_{вз}$ -уровня J_2 -агрегата. Вывод о более глубоком (на 0.10–0.15 эВ) расположении $\epsilon_{вз}$ -уровня J_1 -агрегата относительно $\epsilon_{вз}$ -уровня J_2 -агрегата был сделан на основании опытов по тушению флуоресценции агрегатов теми же красителями-суперсенсibilизаторами.⁴⁸ Уровень $\epsilon_{вз}$ агрегатов J_1 был оценен потенциалом $E_{1/2}^{Ox}(J_1) \approx 0.9 \div 0.95$ В. Если принять, согласно данным работы⁵⁷, для AgBr потенциал потолка валентной зоны $E_{вз} = 1.26$ В (отн. н.к.э.), то в соответствии с данными⁴⁸ время инъекции дырки из J_1 -агрегата в валентную зону AgBr составит величину $\tau = 10^{-7}$ с. Для J_2 -агрегата это время значительно больше ($\sim 10^{-4}$ с). Таким образом, инъекция дырки J_1 -агрегата красителя **3** в AgBr вполне вероятна.

Исходя из вышеизложенного, важно уточнить условия суперсенсibilизации по «восстановительному» механизму Гильмана. В случае, если возможна быстрая инъекция дырок из J -агрегата в AgHal, суперсенсibilизаторы, удовлетворяющие требованию Гильмана $E_{1/2}^{Ox}(C) < E_{1/2}^{Ox}(Kp)$, из-за кинетических ограничений могут не успеть захватить дырку красителя. В работе⁴⁸ условие суперсенсibilизации по «восстановительному» механизму было выражено в виде: $0.8 \text{ В} > E_{1/2}^{Ox}(C) < E_{1/2}^{Ox}(Kp)$.

Таким образом, для гидроксипроизводного тетраазаиндена **18** характерно двойственное влияние на процессы спектральной сенсibilизации. Это соединение способствует формированию J -агрегатов определенных типов. В работе⁶³ отмечается, что формирование J -агрегатов красителя начинается на дефектах и, прежде всего, на ступеньках поверхности AgHal. При этом скорость образования агрегатов больше, а их размер меньше (более коротковолновое поглощение) на поверхности (111) с увеличенной дефектностью, чем на (100). Влияние дефектов поверхности на формирование J -агрегатов вполне объяснимо с точки зрения зарождения регулярной структуры, каковой является J -агрегат.⁷ По-видимому, стадия зарождения агрегатов, требующая определенной энергии активации, в значительной мере определяет сам процесс агрегирования. Дефекты поверхности уменьшают эту энергию.

Следует напомнить, что дефекты поверхности являются местами локализации примесных центров, в том числе центров светочувствительности, образующихся в процессе сернистой сенсibilизации.⁷ Можно полагать, что введение **18** в

малых концентрациях приводит к изоляции сравнительно небольшого числа «глубоких» дефектов адсорбированными на них молекулами **18**, и J -агрегаты формируются на большем числе «мелких» дефектов поверхности, что приводит к образованию меньших по величине J_1 -агрегатов. Заметим, что без **18** J -агрегаты образуются как на «глубоких», так и на «мелких» дефектах, что обуславливает появление единой полосы с $\lambda_{\max} = 575$ нм, возникающей от наложения полос поглощения по крайней мере двух J -агрегатов.

При дальнейшем увеличении концентрации **18** молекулы тетраазиндена адсорбируются уже и на более мелких дефектах, благодаря чему количество этих дефектов уменьшается, что способствует образованию более крупных J_2 -агрегатов. И, наконец, при еще большем содержании **18** дефектность поверхности настолько уменьшается, что формирование новых J_2' -агрегатов происходит на большем количестве мест поверхности — на дефектах другого типа. Таким образом, стабилизатор **18** является регулятором дефектности поверхности AgHal и, следовательно, регулятором агрегации красителя.

Из-за рассмотренных выше причин стабилизатор **18** влияет на энергетические уровни J -агрегатов. Выявленные изменения энергетических уровней J -агрегатов одного и того же красителя могут зависеть либо от различного числа молекул, объединенных в агрегат, либо определяться углом наклона молекул в агрегате.⁷ Как правило, увеличение числа молекул и уменьшение угла наклона приводят к bathochromному сдвигу поглощения из-за удлинения обобщенной π -системы. Если основной причиной различия свойств J -агрегатов является число молекул в агрегате, то это можно рассматривать как свидетельство малого числа структурных элементов, входящих в полимер, так как только в этом случае следует ожидать существенного различия в энергетике агрегатов при увеличении их размеров. Это согласуется, в частности, с выводами работ^{97,98}, в которых рассматриваются J -агрегаты из четырех молекул красителей. В литературе рассматриваются J -агрегаты, состоящие из десяти или нескольких десятков молекул.^{7,99}

На рис. 14 приведена микрофотография люминесцирующих J -агрегатов оксакарбонина на реальном кубическом микрокристалле AgBr размером 1 мкм (см. 100). Из рисунка следует, что при практически применяемых концентрациях красителя J -агрегаты преимущественно вытянуты в одном направлении и невелики по размерам.

Меньшая фотографическая эффективность J_1 -агрегатов в негативном процессе по сравнению с J_2 -агрегатами⁴⁷ определяется более глубоким расположением как верхнего запол-

ненного уровня ϵ_{v3} , так и нижнего вакантного уровня ϵ_{nv} (так как J_1 - и J_2 -агрегаты поглощают приблизительно одинаковую энергию). Следствием углубления уровня ϵ_{v3} является инжекция дырок в валентную зону AgHal и увеличение вероятности вторичных рекомбинационных процессов, в том числе, как показано в работе⁴⁸, окисления центров скрытого изображения. При этом, из-за большой скорости инжекции дырок в AgHal суперсенситизаторы, работающие по механизму Гильмана, по-видимому, не в состоянии захватить дырку красителя. Согласно люминесцентным данным,^{48, 101} уровни ϵ_{nv} J -агрегатов красителя **3** находятся под зоной проводимости AgBr. Поэтому понижение уровня ϵ_{nv} в J_1 -агрегате уменьшает также вероятность фотовосстановления AgHal за счет переноса электрона либо в зону проводимости, либо на поверхностные уровни захвата. Несмотря на отсутствие прямой инжекции дырок J_2 -агрегата в валентную зону AgBr и более высокое расположение ϵ_{nv} , данные агрегаты в отсутствие **18** фотографически также малоэффективны.⁴⁷ Это свидетельствует о протекании вторичных реакций рекомбинации фотоэлектронов и дырок без участия валентной зоны AgBr. Как уже отмечалось, реакции рекомбинации или процессы самодесенситизации красителей по дырочному механизму,^{8, 25, 26} по-видимому, в значительной мере определяются наличием непосредственного контакта J -агрегатов с примесными сернисто-серебряными центрами (см. рис. 5, в). Этот контакт может быть следствием локализации примесных центров на дефектах поверхности, т.е. на тех самых местах, где начинается J -агрегирование. Другая возможная причина — повышенная адсорбция красителей на самих центрах Ag₂S.

Стабилизатор **18** из-за специфической адсорбции на Ag₂S изолирует J_2 -агрегаты от примесных центров и тем самым ингибирует реакции самодесенситизации красителей по схеме рис. 9, а. Дополнительные свидетельства в пользу «изолиционного» механизма были получены в опытах по ингибированию соединением **18** селективной десенситизации II типа, обусловленной применением композиций из двух J -агрегирующихся красителей.⁶⁸ рассмотренной в разделе III (см. рис. 3, 4). Если селективная десенситизация в соответствии с рис. 5, б связана с трансляцией дырки высокоэффективного красителя **4** через J -агрегат красителя **1**, находящегося в контакте с ПЦе, и с увеличением тем самым вероятности рекомбинационных процессов на ПЦе, то изоляция примесных центров от J -агрегатов должна резко уменьшать селективную десенситизацию. Действительно, в работе⁶⁸ было показано, что введение ста-соли до введения композиций красителей **1 + 4** и **1 + 14** в значительной мере подавляло селективную десенситизацию в полосах поглощения красителей **4** и **14** (рис. 15). Из сравнения рис. 4 и 15 следует, что в присутствии соединения **18** наблюдается резкое увеличение чувствительности в обеих полосах поглощения красителя **14** ($\lambda_{\max} = 518$ и 590 нм), несмотря на наличие в фотографическом слое красителя **1** (ср. кривые 3 на рис. 4, б и 15, б). Это является еще одним свидетельством принадлежности этих полос одному и тому же J -агрегату красителя. Аналогичная картина наблюдается для композиции красителей **6 + 14**. Характерно, что эффект суперсенситизации в полосах красителей **4** и **14**, оцениваемый величиной K_c , близок к значениям селективной десенситизации ($СД_\lambda$),⁶⁸ на основании чего можно заключить, что суперсенситизация определенным образом связана с ингибированием селективной десенситизации, а в общем случае, с самодесенситизацией красителя. Таким образом, трансляция дырки одного красителя через J -агрегат другого становится неэффективной, вероятно, из-за изоляции J -агрегатов от примесных центров, что схематически показано на рис. 9, б.

Возникает вопрос о том, что определяет специфическую адсорбцию соединения **18** на сернисто-серебряных центрах, придающую уникальные свойства этому стабилизатору и суперсенситизатору? Для выявления в молекуле **18** струк-

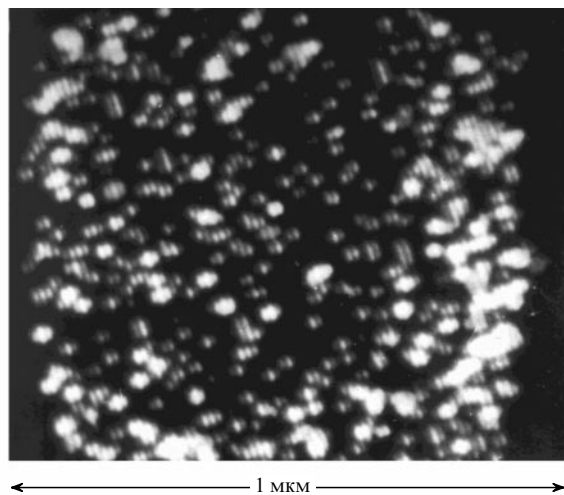


Рис. 14. Микрофотография люминесцирующих J -агрегатов оксакарбонина на кубическом микрокристалле AgBr размером 1 мкм

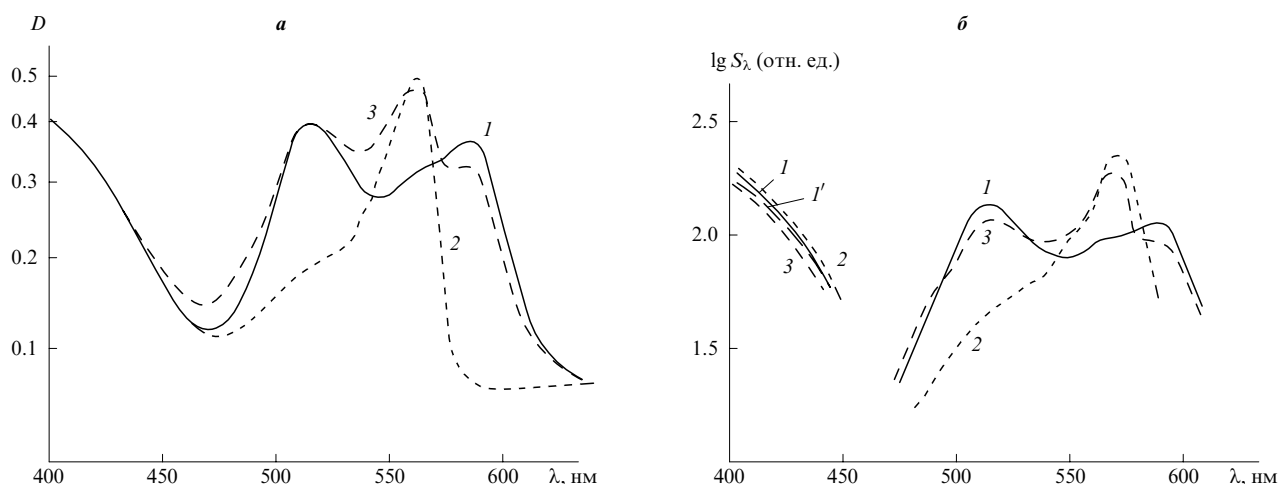
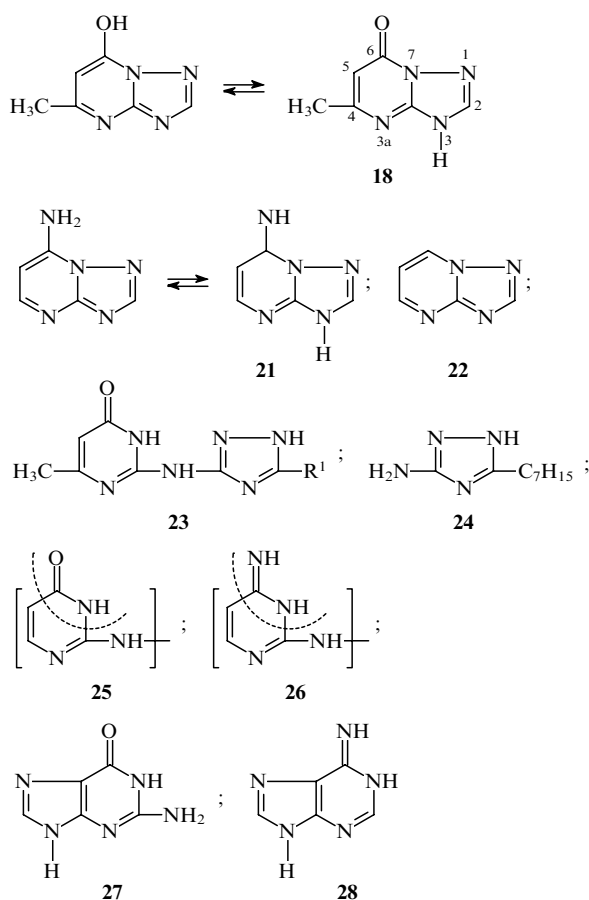


Рис. 15. Спектры отражения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсионных слоев, содержащих супер-сенситизатор **18** и сенситизированных красителями **14** (1), **1** (2) и композицией красителей **1** + **14** (3). 1' — слой без красителя. Концентрация **18** — $8 \cdot 10^{-3}$, красителей — $2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr

турного элемента, способствующего «изоляционному» действию, были выполнены модельные эксперименты с гетероциклическими соединениями, имеющими общие элементы строения со ста-солью.¹⁰² Структурные формулы некоторых из них приведены ниже.



Для **18** наиболее обоснована структурная формула с карбонильным атомом кислорода.^{103, 104} Исследование проводили на мелкодисперсной монодисперсной AgBr-эмульсии (кубические кристаллы, $\bar{l} = 0.17$ мкм, (S+Au)-сенситизация), спектрально сенситизированной красителем **1** (концентрация красителя — $2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr). Сог-

ласно приведенным выше результатам, J-агрегаты этого красителя подвергаются значительной суперсенситизации соединением **18**. Концентрацию веществ, вводимых в эмульсию перед красителем, варьировали в широком интервале (от 10^{-4} до 10^{-2} моль · моль $^{-1}$ AgBr).

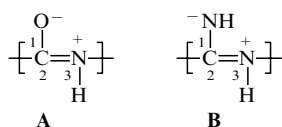
Показано, что замена группы CH_3 в положении 6 соединения **18** на водород, а также введение алкильных групп (до $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$) в положения 2 и 5 принципиально не сказывается на эффекте суперсенситизации. Замена гидроксигруппы в положении 4 соединения **18** на аминогруппу (соединение **21**) также существенно не изменила результатов, что иллюстрируется величинами коэффициентов суперсенситизации, приведенными в табл. 4. В то же время соединение **22** (без гидроксигруппы) было фотографически неактивным. Опыты с соединениями **23** ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_5$), в которых триазольный цикл не конденсирован с остальной молекулой, показали их фотографическую активность, хотя эти соединения и уступали по суперсенситизирующему влиянию соединению **18**. Сам по себе 5-амино-1,2,4-триазол (**24**), являющийся фрагментом **23** ($\text{R}^1 = \text{C}_7\text{H}_{15}$), оказывал малое действие в исследованном интервале концентраций.

На основании проведенных опытов удалось весьма приблизительно локализовать фотографически активную группу в пределах фрагментов **25** и **26**. Косвенным подтверждением этого послужили результаты, полученные с пуриновыми основаниями гуанином (**27**) и аденином (**28**), которые содержат в своей структуре рассмотренные фрагменты **25** и **26**. Согласно данным, приведенным в табл. 4, эти основания также оказывают суперсенситизирующее действие на слой с красителем **1**.

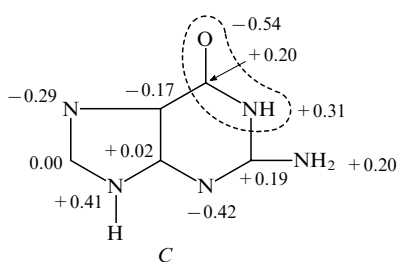
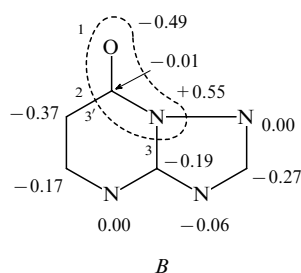
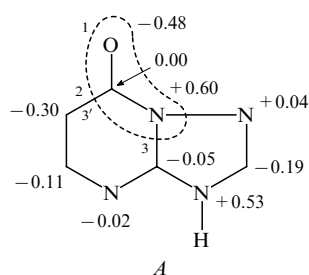
Таблица 4. Фотографическое действие соединений **18**, **21** – **24**, **27** и **28** на слой, сенситизированный имидакарбоцианином **1** (см.¹⁰²)

Соединение	$c \cdot 10^4$, моль · моль $^{-1}$ AgBr	K_c	D_0	$\lambda_{\text{max}}^{\text{sens}}$, нм
Контроль	—	1.0	0.10	568
18	60	8.0	0.20	571
21	60	7.0	0.26	571
22	60	0.8	0.16	568
23	60	3.5	0.11	569
($\text{R}^1 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$)				
24	60	1.4	0.12	567
27	30	4.8	0.30	569
28	30	6.0	0.20	569

С определенной осторожностью было высказано предположение,⁶² что фотографическая активность соединений, содержащих фрагменты **25** и **26**, связана с наличием 1,3-биполярных структур типа амидных (A) или амидиниевых (B).



Ниже приведены молекулярные диаграммы распределения плотности π -электронов в молекуле **18** (A) и в ее анионе (B), рассчитанные методом молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля (МОХ).⁶² Для кулоновских и обменных интегралов гетероатомов были взяты параметры из работы¹⁰⁵. Расчеты для аниона **18** были выполнены по той причине, что в литературе¹⁰⁴ в качестве фотографически активной формы **18** рассматривается именно анион.



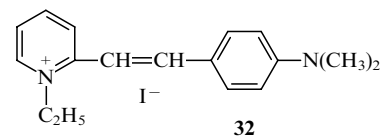
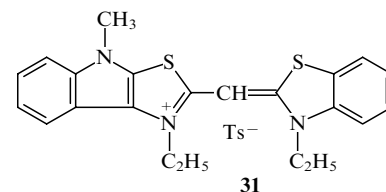
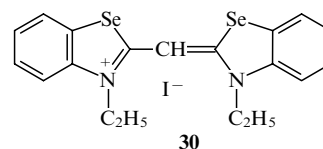
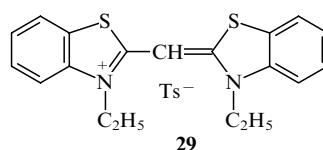
Согласно молекулярным диаграммам, в обеих структурах A и B имеются ярко выраженные 1,3-диполи с сильной локализацией зарядов на кислороде и азоте. Характерной особенностью рассмотренных структур является также наличие большого отрицательного заряда на C(3') пиримидинового ядра, т.е. второго 1,3-диполя, включающего N(3) и C(3'). Аналогичная картина распределения π -электронной плотности в гуанине приведена в работе¹⁰⁶. В диаграмме π -зарядов (C), рассчитанных методом МОХ, также имеется 1,3-диполь.

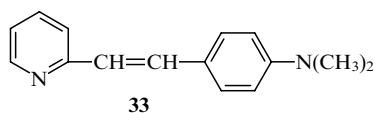
Наличие 1,3-биполярных структур, по-видимому, является необходимым, однако не достаточным условием фотографической активности соединений. Вероятно, включение таких группировок (одной или нескольких) в циклические системы способствует проявлению суперсенсibiliзирующих свойств, связанных со специфической адсорбцией на центрах Ag_2S .

Стабилизатор **18** не является единственным трудноокисляющимся соединением, оказывающим суперсенсibiliзирующее действие на J-агрегаты красителей. Например, в обзоре Мудровича⁹ упоминается ряд патентов, в которых для суперсенсibilизации применяют соединения, окисляющиеся явно труднее, чем суперсенсibilизируемые ими красители. Еще в работах Шайбе с соавт.^{17, 107} было показано, что суперсенсibilизирующее действие на J-агрегаты хиномонометинцианина **3** наряду с легкоокисляемыми основаниями стирильных красителей оказывает тиамонметинцианин, полярографический потенциал окисления которого ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 1.20 \text{ В}$) существенно превышает потенциал хиномонометинцианина **3** ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.99 \text{ В}$ в CH_3OH отн. Ag/AgCl -электрода).¹⁰⁸ Нами было подтверждено, что некоторые монометинцианины суперсенсibilизируют J-агрегаты красителя **3**; при этом также как для **18** наблюдается bathochromный сдвиг максимума полосы поглощения J-агрегатов.¹⁰⁹ Было высказано предположение, что и в этом случае работает «изоляционный» механизм суперсенсibilизации.^{62, 109} Необходимо отметить, что в ряде патентов 70–80-х годов (см., например,^{110–113}) заявлено применение монометинцианинов, а также четвертичных солей гетероциклических оснований в качестве веществ, повышающих спектральную чувствительность AgHal -эмульсий, сенсibilизированных цианиновыми красителями.

Фотографическое действие таких соединений подробно исследовано в работе¹¹⁴. Эксперименты были проведены на монодисперсной AgBr -эмульсии с кубическими микрокристаллами ($\bar{l} = 0.17 \text{ мкм}$) с сернисто-золотой сенсibilизацией. Основные исследования выполнены на двух J-агрегирующихся красителях — хиномонометинцианине **3** и имидакарбобцианине **1**. Выбор именно этих двух красителей определяли следующие причины. Во-первых, оба красителя при адсорбции на микрокристаллах AgBr образуют J-агрегаты с близкими максимумами поглощения — $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{3}) = 575 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{1}) = 568 \text{ нм}$. Во-вторых, они существенно различаются величинами $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ ($\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.44 \text{ В}$), что должно сказываться на процессах дырочной самодесенсibilизации II типа.

В качестве суперсенсibilизаторов исследовано большое число монометинцианинов, мероцианинов и стирильных красителей. Однако наиболее подробно изучено фотографическое действие четырех красителей-суперсенсibilизаторов (Кр-С) **29–32**. Полярографические потенциалы этих красителей-суперсенсibilизаторов приведены в табл. 5.





Как следует из табл. 5, красители-суперсенситизаторы **29**, **30** окисляются труднее, чем краситель **3** и, кроме того, все исследованные суперсенситизаторы **29–32** окисляются хуже, чем краситель **1**. Красители-суперсенситизаторы вводили в эмульсию в широком интервале концентраций $((0.5–8) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgBr) перед *J*-агрегирующими красителями. Их действие сравнивали с **18**, а также с влиянием легкоокисляемых оснований стирильных красителей **19** и **33** (см. табл. 5), работающих на слоях с красителем **3** по «восстановительному» механизму Гильмана.¹⁰

Таблица 5. Характеристики исследованных красителей¹⁴⁴ (потенциалы в ацетонитриле отн. н.к.э.)

Соединение	$E_{1/2}^{Ox}$, В	$-E_{1/2}^{Red}$, В
3	0.94	1.15
1	0.50	1.77
29	1.21	1.52
30	1.21	1.53
31	0.75	1.84
32	0.73	1.24
33	0.60	1.50
19	0.60	1.62

Основной результат проведенного исследования¹¹⁴ состоял в том, что красители-суперсенситизаторы, окислявшиеся труднее, чем красители **3** и **1**, вызывали эффект суперсенситизации фотографических слоев с *J*-агрегатами обоих спектральных сенситизаторов. Характерно, что наблюдалась определенная аналогия в спектральном и фотографическом действии таких красителей-суперсенситизаторов и **18**. При введении в эмульсию тиамометинцианина **29** наблюдается такая же трансформация спектров, как при добавлении **18**, а именно, сначала при сравнительно малых концентрациях **29** максимум основной полосы поглощения смещается в коротковолновую область спектра, затем при повышении концентрации наблюдаются одновременно две полосы поглощения двух *J*-агрегатов (J_1 и J_2), и, наконец, при дальнейшем росте концентрации формируется более длинноволновая полоса J_2 -агрегата. Появление J_2 -агрегата сопровождается ростом эффективности спектральной сенситизации красителем **3**. Аналогичную картину изменения спектров красителя **3** наблюдали под действием суперсенситизаторов **30–32**.

Суперсенситизирующее действие характерно также и для других изученных коротковолновых красителей **30–32** (рис. 16), при этом максимальный эффект достигается для **31** и **32** (до 5–6 раз). Обнаруженное действие трудноокисляемых монометинцианинов **29** и **30** (в согласии с величинами $E_{1/2}^{Ox}$) не может найти объяснение в рамках «восстановительного» механизма Гильмана. В то же время для красителей-суперсенситизаторов **31** и **32** в соответствии с $E_{1/2}^{Ox}$, приведенными в табл. 5, захват дырки красителя **3** возможен. Следует, однако, отметить, что эти красители в отличие от типичного суперсенситизатора **19** (по Гильману) вызывают существенную трансформацию *J*-полос, уже отмечавшуюся выше.

Свидетельством другого механизма влияния соединений **29** и **30** (не по Гильману) являются результаты опытов, в которых применяли композиции трудноокисляемых красителей-суперсенситизаторов со стирильными основаниями **19** и **33** ($E_{1/2}^{Ox} = 0.60$ В). При этом для композиций суперсенситизаторов также, как ранее⁴⁷ для композиции соеди-

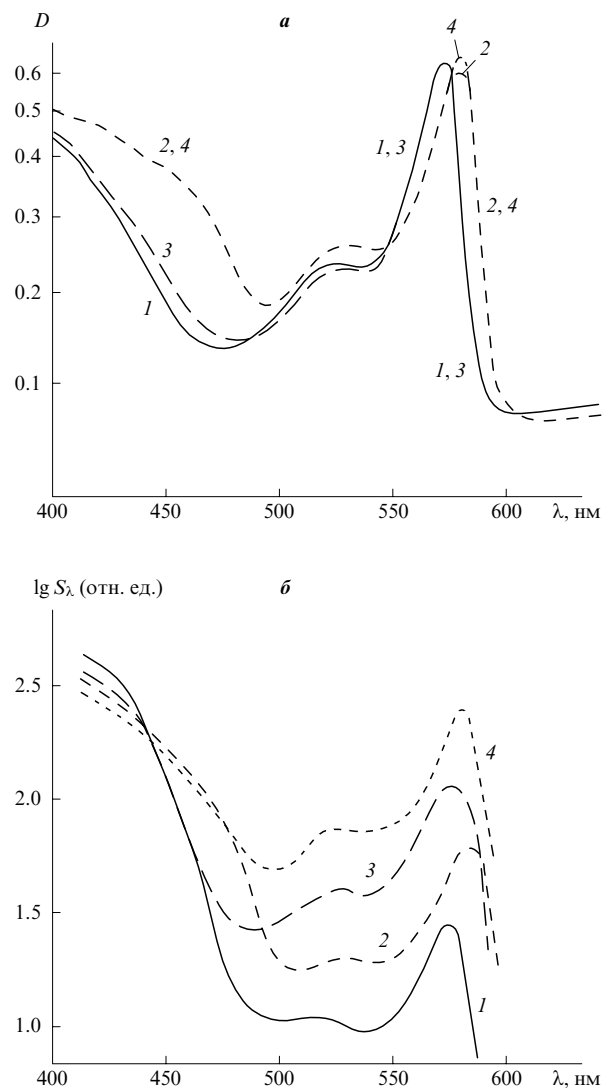


Рис. 16. Спектры отражения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсионных слоев, спектрально сенситизированных красителем **3** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgBr), без суперсенситизатора (1), в присутствии красителей: **30** в концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ (2), **19** в концентрации $0.5 \cdot 10^{-4}$ (3) и с композицией **30** + **19** в концентрациях $4 \cdot 10^{-4}$ и $0.5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgBr (4)

нений **18** и **19** (см. рис. 7 и табл. 3), наблюдали эффект суперсенситизации, значительно превосходящий эффекты индивидуальных веществ. Один из примеров такого сверхаддитивного действия соединений **30** и **19** приведен на рис. 16 (ср. кривые 1–4, рис. 16, б). Характерно, что стирильное основание **19** в отличие от селенамометинцианина **30** не изменяет положения *J*-полосы красителя (ср. кривые 1, 2, 3, рис. 16, а, б). Подобное же влияние наблюдали для стирильного красителя **32** и соответствующего основания **33**.

Изучение фотографического действия композиций стабилизатора **18** с трудноокисляемыми красителями-суперсенситизаторами **29** и **30** показало отсутствие аддитивного эффекта суперсенситизации композициями, что можно рассматривать как свидетельство однотипного влияния компонентов композиций.

Еще более наглядно суперсенситизация трудноокисляемыми соединениями проявляется на слоях с имидакарбонцианином **1**. В этом случае уже все исследованные суперсенситизаторы **29–33** окислялись труднее, чем *J*-агрегирующий краситель **1** (ср. $E_{1/2}^{Ox}$ табл. 5). При введении в эмульсию соединений **29–32**, также как и **18** (см.⁴⁹), наблю-

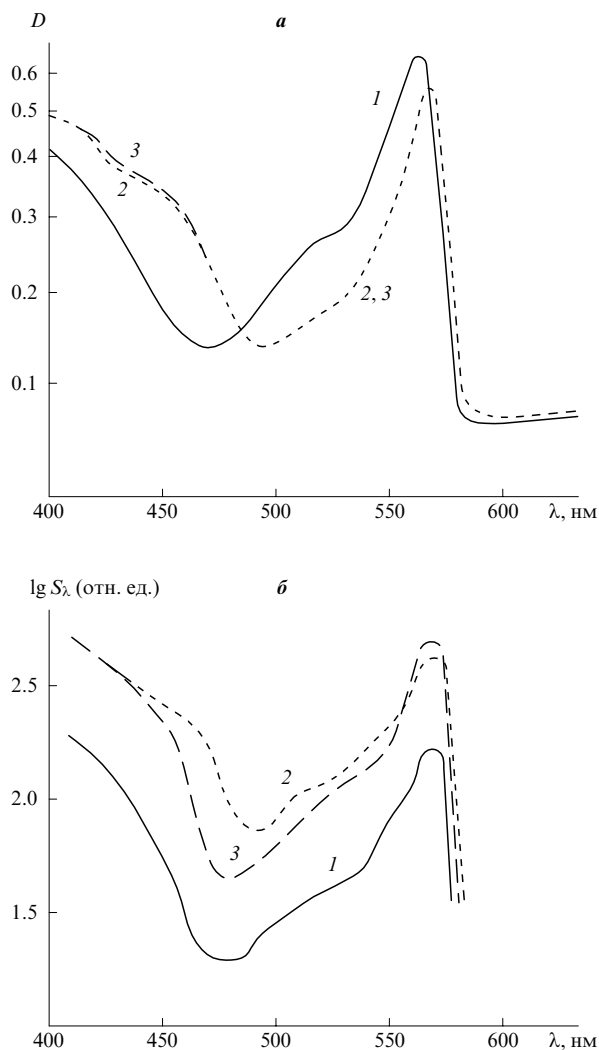


Рис. 17. Спектры отражения (а) и кривые распределения спектральной чувствительности (б) AgBr-эмульсионных слоев, спектрально sensibilizированных красителем **1** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr), без суперсенситизатора (1), в присутствии селеномометинцианина **30** (2) и тиамометинцианина **29** (3); концентрация суперсенситизаторов — $4 \cdot 10^{-4}$ моль · моль $^{-1}$ AgBr

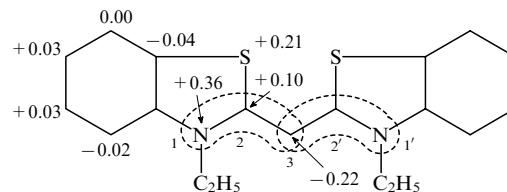
дается характерная трансформация *J*-полосы, аналогичная трансформации под действием **18**, и рост эффективности спектральной sensibilizации (до 5 раз). На рис. 17 приведены примеры суперсенситизирующего влияния монометинцианинов **29** и **30**. Введение этих красителей перед *J*-агрегирующимся красителем **1** приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения и к увеличению спектральной чувствительности слоев (ср. кривые 1–3, рис. 17, а, б).

Так как сам по себе краситель **1** — легкоокисляемое соединение ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.50$ В), то на него практически не оказывает суперсенситизирующего действия типичный, описанный в литературе,¹⁰ суперсенситизатор **19** ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.60$ В); в то же время все изученные красители из классов монометинцианинов, мероцианинов и стирильных красителей, окисляющиеся заведомо труднее, чем краситель **1**, приводят к значительному повышению эффективности sensibilizации в *J*-полосе имидакарбацианина. Вполне естественно, что отсутствует и аддитивный рост чувствительности для композиций красителей-суперсенситизаторов **29** и **30** со стирильным основанием **19**.

Из отмеченного изменения спектров и фотографического действия изученных трудноокисляемых красителей, анало-

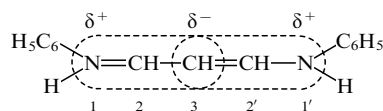
гичного влиянию соединения **18**, может быть сделан вывод о единой природе их фотографического эффекта, а именно действия по единому «изоляционному» механизму суперсенситизации. Вероятно, это обусловлено преимущественной адсорбцией красителей из классов тиа(селена)монометинцианинов, стирильных красителей и мероцианинов на Ag₂S-центрах. Селективная адсорбция красителей и ста-соли на решетке Ag₂S может быть связана с существенным отличием параметров этой решетки от решетки AgHal, а также со специфическими свойствами центров Ag₂S, имеющих по предположению Ван-Дорселера¹¹⁵ высокую концентрацию подвижных ионов серебра. Суперионные свойства Ag₂S рассмотрены в работе Картужанского с соавт.¹¹⁶

Ранее на примере ста-соли и ее аналогов было высказано предположение,¹⁰² что селективная адсорбция суперсенситизатора на Ag₂S-центрах может быть обусловлена наличием 1,3-биполярных структур. Характерно, что ярко выраженные 1,3-биполярные фрагменты имеются в молекулах цианинов и, прежде всего, монометинцианинов. Согласно молекулярной диаграмме распределения π-электронной плотности в тиамометинцианине **29** (см. ⁶²), рассчитанной методом ППП, в красителе-суперсенситизаторе имеется несколько 1,3-диполей, включающих атомы азота и серы гетероциклических ядер и метинный атом углерода.

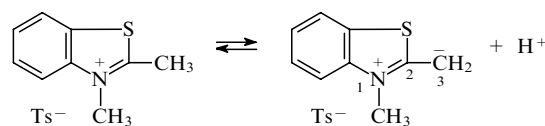


Характерно, что расстояние между атомом серы и метинным углеродом (~ 2.6 Å) близко к расстоянию между ионами Ag⁺ и S²⁻ в кластерах Ag₂S (2.58 Å на поверхности AgBr).¹¹⁷ Оно существенно меньше, чем расстояние между ионами Ag⁺ и Br⁻ в решетке AgBr (~ 2.9 Å). Таким образом, селективная адсорбция органических соединений с 1,3-диполями может быть обусловлена соответствием расстояния между центрами зарядов в 1,3-диполях расстоянию между ионами Ag⁺ и S²⁻ в кластерах Ag₂S.

Как показали опыты с простейшими стрептокарбацианинами, также содержащими в своей структуре 1,3-диполи, введение их в эмульсию, sensibilizированную красителем **1**, приводит к увеличению дополнительной чувствительности в четыре раза. Рост чувствительности сопровождается bathochromным сдвигом *J*-полосы. Альтернирование π-электронной плотности в наиболее эффективном из них показано ниже.



В работе¹¹⁴ отмечено суперсенситизирующее влияние четвертичной соли бензиазола (*n*-толуолсульфоната 2-метилбензиазолия (**34**)) хотя оно существенно меньше, чем красителей-суперсенситизаторов **29**–**32**. Хорошо известно, что четвертичные соли тиазолов подобно **18** оказывают антиуалирующее и стабилизирующее действие на фотографические эмульсии.¹¹⁸ Суперсенситизация четвертичной



солью 2-метилбензтиазола может быть следствием кислотных свойств соли, в которой после диссоциации по приведенной схеме может возникать 1,3-диполь.

В начале обзора упоминалось, что в первой публикации Блоха и Ренвика¹⁴ по суперсенсibilизации было описано значительное фотографическое действие аурамина на слои, сенсibilизированные в панхроматической области спектра. Нами было подтверждено суперсенсibilизирующее влияние аурамина Г на слоях с *J*-агрегирующимся красителем **1**. Аурамин подобно **18** вызывает батохромный сдвиг полосы агрегата. Согласно молекулярной диаграмме распределения π -электронной плотности, рассчитанной по методу МОХ, в молекуле аурамина Г имеются 1,3-биполярные фрагменты, поэтому суперсенсibilизация этим красителем также может быть рассмотрена в рамках «изоляционного» механизма.

Особая роль поверхностных дефектов в «изоляционном» механизме суперсенсibilизации определила в качестве первоочередной задачи разработку такой методики, которая позволила бы судить о взаимодействии спектральных сенсibilизаторов и суперсенсibilизаторов с примесными центрами, образующимися при химической сенсibilизации. Описано^{119–121} вуалирующее действие фентиазинового красителя — метиленового голубого (МГ). Эггерт и Ройтштеттер,¹¹⁹ а также Штейгман¹²⁰ связывают вуалирование с катализом переноса электрона от проявляющего вещества на AgHal с участием адсорбированного катиона MG^+ . Дэне¹²¹ объясняет вуалирование как результат образования димеров MG^+ при адсорбции на AgHal. Отмечается,^{119, 120} что вуалирующей способностью обладают и другие серасодержащие красители, а кроме того краситель Янус зеленый, не содержащий серы.

Предварительные эксперименты, выполненные на монодисперсной AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами с сернисто-золотой сенсibilизацией, показали, что введение МГ в количестве $(1-5) \cdot 10^{-5}$ моль · моль⁻¹ AgBr вызывает сильный рост плотности вуали D_0 от 0.12 до 2.0–4.0 при обработке незасвеченных слоев в проявителе УП-2 (время проявления 8 мин). Естественно, что при этом наблюдается также значительная десенсibilизация. Характерно, что на той же эмульсии, не подвергнутой (S + Au)-сенсibilизации, при тех же концентрациях MG^+ вуаль практически отсутствовала. Однако в процессе химической сенсibilизации с ростом чувствительности, которую связывают с образованием электроакцепторных Ag₂S-центров чувствительности,⁵⁹ вуаль от МГ закономерно возрастала.¹²²

Таким образом, вуалирование несомненно связано с наличием Ag₂S-центров, образующихся при сернистой и сернисто-золотой сенсibilизации. Поэтому можно полагать, что вуалирующее действие MG^+ обусловлено его адсорбцией не на галогениде серебра как утверждают авторы¹¹⁹, а на примесных Ag₂S-центрах (ПЦ_с). Адсорбция MG^+ может быть связана с наличием в структуре фентиазинового красителя 1,3-диполей. Благодаря специфической адсорбции электроакцепторного MG^+ на ПЦ_с возможен катализ переноса электронов от проявляющего вещества на Ag₂S-центры и далее на AgHal. Это схематически показано на рис. 18, согласно которому непосредственный перенос электронов от проявляющего вещества (Red) на Ag₂S-центр кинетически затруднен из-за высокого энергетического барьера, соответствующего энергии активации $E_{акт}$ (рис. 18, а). В результате специфической адсорбции MG^+ на Ag₂S-центре реакция переноса электрона разбивается на две стадии, первой из которых является электронный перенос от Red на MG^+ . Из-за меньших значений энергий активации двух стадий ($E'_{акт}$ и $E''_{акт}$) в сравнении с $E_{акт}$ наблюдается катализ окислительно-восстановительной реакции, выражающийся в вуалировании фотослоев (рис. 18, б). По данным работы¹¹⁹ вуалирующей способностью обладает и краситель Янус зеленый. Показано также, что эффективными вуалентами являются электроакцепторные пирило- и тиapiриломонометинцианины.

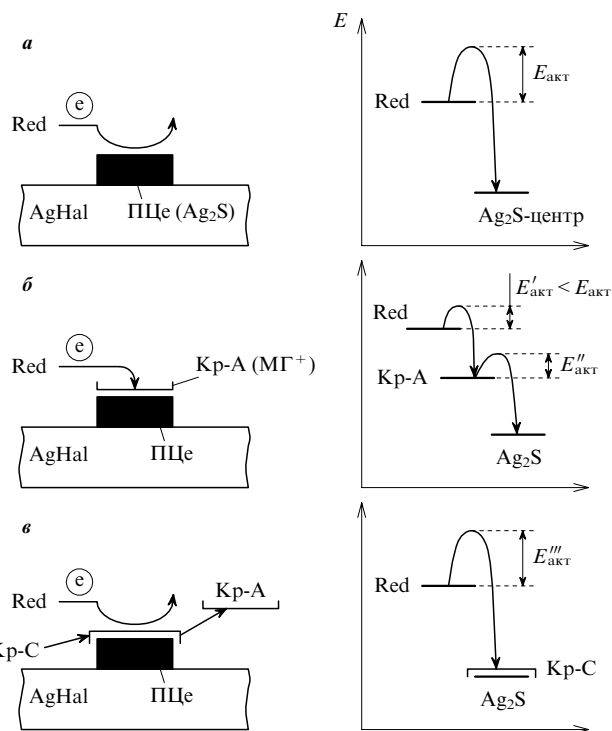


Рис. 18. Схематическое изображение катализа переноса электронов от проявляющего вещества (Red) на Ag₂S-центр (ПЦ_с) с помощью электроакцепторного красителя (Kp-A) и ингибирования переноса красителем-суперсенсibilизатором (Kp-C)

Используя специфическую адсорбцию MG^+ и других электроакцепторных красителей на Ag₂S-центрах, проявляющуюся в вуалировании AgBr и AgBr(I) фотографических эмульсий, были выполнены опыты по влиянию ряда суперсенсibilизаторов, работающих, в соответствии с нашими представлениями, по «изоляционному» механизму, на вуаль фотослоев.^{62, 122} При их избирательной адсорбции на Ag₂S-центрах следовало бы ожидать десорбцию вуалирующих красителей с этих центров и, как следствие, уменьшение вуали. Методика эксперимента заключалась в первоначальном введении в AgBr-эмульсию суперсенсibilизаторов в количествах, вызывающих суперсенсibilизацию *J*-агрегирующихся красителей, с последующим добавлением МГ или другого красителя-вуалента в концентрациях, приводящих к уровню вуали слоев $D_0 = 2.0 \div 3.0$. Наиболее подробно исследованы красители-суперсенсibilизаторы **29** и **30**.

Действительно, введение ти- и селенамонометинцианинов **29** и **30** резко подавляет вуаль фотослоев, обусловленную МГ. Характерно, что это не связано с десорбцией МГ с AgBr, ибо десенсibilизация эмульсии при этом не только не уменьшается, а иногда даже возрастает. Влияние стабилизатора **18** на вуаль выражено слабее, чем монометинцианинов. Аналогично монометинцианинам подавляет вуаль, вызываемую МГ, аурамин Г, т.е. его действие подобно влиянию цианинов.

Объяснение антивуалирующего действия суперсенсibilизаторов может быть связано с вытеснением MG^+ с примесных центров, с увеличением энергии активации редокс-реакции $E''_{акт}$ и с ингибированием катализа. Это схематически показано на рис. 18, в. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных может быть сделан вывод о наличии селективной адсорбции суперсенсibilизаторов на Ag₂S-центрах, а следовательно, о реальности «изоляционного» механизма суперсенсibilизации.

Необходимо отметить, что в процессе разработки методики для доказательства «изоляционного» механизма супер-

сенсibilизации автором¹²² было, по существу, обнаружено новое явление — катализ красителями реакций переноса электронов от восстановителей на примесные центры Ag_2S . Если в классическом фотографическом негативном процессе катализ осуществляется серебряными частицами Ag_n^+ , образующимися при экспонировании на Ag_2S -центрах, то в данном случае в роли катализатора выступает электроноакцепторная молекула красителя, имеющая специфическое сродство к примесному центру. Не менее важным представляется возможность ингибирования катализа (отрицательный катализ) с помощью веществ, конкурирующих с акцепторами за места специфической адсорбции.

Следует подчеркнуть, что монометинцианины и другие красители вследствие их специфической адсорбции на Ag_2S -центрах могут выступать не только как суперсенсibilизаторы, но и как стабилизаторы, а также и как антиуаленты в фотографических эмульсиях. На основании полученных результатов можно ожидать, что стабилизирующая способность цианиновых красителей может быть выше, чем традиционного стабилизатора **18**. Согласно современным представлениям,¹⁰⁴ стабилизация эмульсий связана с взаимодействием **18** с Ag_2S -центрами. Таким образом, разработанная методика может быть полезной для рационального выбора не только суперсенсibilизаторов, но также стабилизаторов и антиуалентов.

Полученные результаты свидетельствуют о существовании по крайней мере двух механизмов суперсенсibilизации J -агрегирующихся красителей: «изоляционного» и «восстановительного» по Гильману. Отличие этих двух механизмов проявляется особенно наглядно в уже рассмотренных опытах с композициями легко окисляемых оснований стирильных красителей (**19** и **33**) с трудноокисляемыми суперсенсibilизаторами **18**, **29**, **30**. Наблюдаемый сверхаддитивный эффект суперсенсibilизации (рис. 7 и 16, табл. 3) объясняется в предположении, что суперсенсibilизаторы двух типов оказывают действие на двух последовательных стадиях ингибирования реакций самодесенсibilизации дырочного типа. В этом случае либо имеет место первоначальный захват дырок красителя легко окисляемым суперсенсibilизатором **19** (по Гильману) и последующая изоляция оставшихся дырок от фотографически активных центров трудноокисляемым соединением **18**, либо эти суперсенсibilизаторы действуют в обратной последовательности. Именно при последовательном действии суперсенсibilизаторов вероятность всего рекомбинационного процесса будет определяться произведением вероятностей процессов с участием каждого из индивидуальных веществ, благодаря чему коэффициент суперсенсibilизации может приближаться к произведению коэффициентов для индивидуальных суперсенсibilизаторов, т.е. быть сверхаддитивным.^{8, 52}

Требования, предъявляемые к суперсенсibilизаторам, работающим по вышеупомянутым механизмам, различны: для суперсенсibilизаторов 1-го рода, работающих по «восстановительному» механизму, $0.8 \text{ В} > E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{C}) < E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Кр})$; для суперсенсibilизаторов 2-го рода, работающих по «изоляционному» механизму, $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{C}) > E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Кр})$.^{8, 48} Возможен, однако, вариант, когда красители-суперсенсibilизаторы, имеющие специфическое сродство к Ag_2S -центрам и в то же время отвечающие требованиям «восстановительного» механизма, могут работать одновременно по двум механизмам. Такой случай, в принципе, применим к рассмотренным выше красителям-суперсенсibilизаторам **31** и **32**, которые окисляются легче, чем суперсенсibilизированный ими хиномонометинцианин **3**.

Необходимо отметить, что «изоляционный» механизм суперсенсibilизации J -агрегирующихся красителей существенно отличается от механизма Ристера.^{23, 24} Если в модели Ристера рассматривается изоляция молекул красителя от поверхности AgHal и друг от друга, то суть «изоляционного» механизма состоит в изоляции молекул сенсibilизатора

лишь от примесных центров. Более того, введение потенциалов Ристера приводит к разрушению J -агрегатов красителя и, как следствие, к подавлению спектральной чувствительности.

Модель «изоляции» J -агрегатов красителей от фотографически активных центров реализуется, по-видимому, в эмульсиях с глубинными центрами захвата электронов — в эмульсиях типа «ядро-оболочка» и в эмульсиях с Ir^{3+} (см.^{45, 123–127}). Вследствие захвата фотоэлектронов в глубине микрокристаллов AgHal затрудняются процессы электронодырочной рекомбинации, что позволяет существенно уменьшить самодесенсibilизацию II типа и, как следствие, увеличить эффективность сенсibilизатора.

2. Регулирование J -агрегации красителей

Процесс самоассоциации красителей в J -агрегаты, по-видимому, должен иметь ряд аналогий с процессами кристаллизации, а поэтому включать в себя, по крайней мере, две стадии — стадию зародышеобразования и стадию роста упорядоченной структуры. Агрегация цианиновых красителей осуществляется на реальной, а следовательно, дефектной, поверхности микрокристаллов AgHal . Поэтому стадия зародышеобразования должна определяться наряду со строением молекулы красителя числом и типом поверхностных дефектов, а также пересыщением раствора красителя. Стадия же роста J -агрегатов определяется в основном пересыщением раствора сенсibilизатора. Дефектность поверхности микрокристаллов связана непосредственно с огранкой микрокристаллов и с типом химической сенсibilизации, в процессе которой формируются новые дефекты — примесные центры. Анализ факторов, влияющих на J -агрегацию, можно найти в обзорах^{3, 7, 66}.

Органические или неорганические вещества, вводимые в фотографическую эмульсию в процессе роста микрокристаллов, химической и спектральной сенсibilизации, способны влиять на J -агрегацию либо на стадии зародышеобразования агрегата, изменяя дефектность поверхности, либо на стадии роста агрегатов. Влияние на J -агрегацию стабилизатора **18**, некоторых его аналогов и цианинов как регуляторов дефектности поверхности было рассмотрено в разделе 1. В данном разделе мы рассмотрим воздействие ряда других органических соединений на стадии роста J -агрегатов.

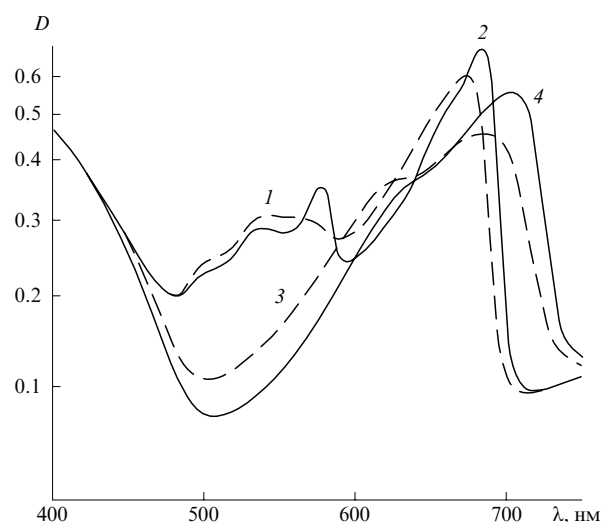
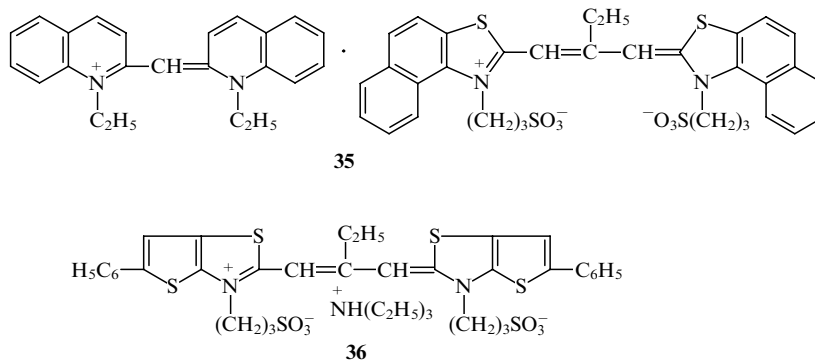


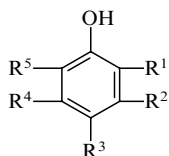
Рис. 19. Спектры отражения AgBr -эмульсионных слоев, спектрально сенсibilизированных красителем **35** (**1**, **2**) и **36** (**3**, **4**) индивидуально (**1**, **3**) и в присутствии фенола (**2**, **4**). Концентрация красителей — $2 \cdot 10^{-4}$, фенола — $0.5 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}$ AgBr



Уже отмечалось, что в литературе описано влияние ряда фотографически малоактивных соединений (например, кетонов, нитрилов, производных хинолинов и др.) на *J*-агрегацию красителей.⁹ В работе¹²⁸ было проведено исследование фотографического действия фенола, добавляемого в эмульсию вместе с красителями. При этом было обнаружено его сильное влияние на положение *J*-полос поглощения и эффективность спектральной сенсibilизации. При концентрации фенола 0.5–1.0 моль·моль^{–1} AgHal наблюдается bathochromный сдвиг *J*-полос до 20 нм. Это иллюстрирует рис. 19 на примере катион-анионного красителя **35** и анионного красителя **36**, адсорбированных на монодисперсной AgBr(I) эмульсии (кубические кристаллы, $\bar{l} = 0.25$ мкм).

Согласно рис. 19, фенол вызывает bathochromный сдвиг полос орто- и панхроматических сенсibilизаторов, входящих в **35** (ср. кривые 1 и 2) и *J*-полосы панхроматического красителя **36** (ср. кривые 3 и 4). Изменения *J*-полос сопровождаются ростом эффективности спектральной сенсibilизации. Влияние фенола было обнаружено и на ряде других катионных, анионных и катион-анионных красителей.

Изучено¹²⁸ влияние на *J*-агрегацию замещенных фенолов общей формулы **37**.



37

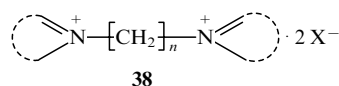
$R^1 - R^5 = H, Alk$

Показано, что крезол ($R^3 = CH_3$; $R^1, R^2, R^4, R^5 = H$) действует аналогично фенолу. Введение в пара-положение более длинных алкильных групп подавляет *J*-агрегацию. Диметилзамещенные фенолы (1,2,4-, 1,3,4-, 1,3,5- и 1,4,5-ксиленолы) эффективно влияют на *J*-агрегацию в существенно меньших концентрациях (0.1–0.25 моль·моль^{–1} AgHal), чем фенол.

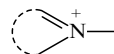
Bathochromный сдвиг *J*-полос обычно связывают либо с уменьшением угла упаковки красителей, либо с увеличением числа входящих в агрегат молекул сенсibilизатора.^{3,7} Оба параметра должны зависеть от скорости агрегации. При быстрой агрегации должно происходить хаотическое образование на дефектах поверхности AgHal многих разнородных по размерам агрегатов. В работе¹²⁰ показано, что влияние фенола сохранялось и в том случае, если его вводили в эмульсию после формирования *J*-агрегатов. Было высказано предположение, что под действием ароматических спиртов происходит как бы «перекристаллизация» *J*-агрегатов или в привычных фотографических терминах «первое созревание *J*-агрегатов».^{62, 120} При этом фенолы играют роль среды (растворителя), способствующей перекристаллизации. Одним из результатов этого может быть образование более упорядоченных структур *J*-агрегатов, с bathochromно смещен-

ными полосами поглощения и удаленных от примесных центров ($r > 0$, рис. 2). Вторым результатом является рост фотографической активности *J*-агрегатов. Следует отметить, что это может и не быть общим правилом, ибо при достаточной длине упорядоченного *J*-агрегата вновь может возникнуть контакт между ним и ПЦ_е и, как следствие, самодесенсibilизация красителя. В таком случае изоляция *J*-агрегатов от ПЦ_е с помощью суперсенсibilизаторов должна быть основным методом увеличения фотографической активности длинноволновых *J*-агрегатов.

Значительное влияние на *J*-агрегацию оказывают бис-четвертичные соли гетероциклических оснований общей формулы **38**.



Здесь



— четвертичная соль азотсодержащего основания, $n \geq 2$.

Применение бис-четвертичных солей азотсодержащих гетероциклов известно сравнительно давно.^{129–132} Влияние бис-четвертичных солей бензимидазола подробно исследовано в работах Лифшиц с соавт.,^{133–135} а α -пиколина — в работах автора и Щелкиной.^{62, 136} Введение бис-четвертичных солей в фотографическую эмульсию в концентрациях, сравнимых с концентрацией *J*-агрегирующегося красителя, вызывает усиление склонности красителя к *J*-агрегации, bathochromный сдвиг максимума полосы поглощения и рост эффективности спектральной сенсibilизации. Действие бис-солей проявляется не только на AgHal, но и на других полупроводниках, в частности на WO₃ (см.^{50, 51, 137, 138}).

В работах^{62, 136} влияние бис-четвертичных солей трактуется с точки зрения облегчения *J*-агрегации красителей. Это явление условно обозначено как катализ агрегации. Дополнительными опытами с применением МГ в качестве теста на специфическую адсорбцию на Ag₂S-центрах показано, что исследованные бис-четвертичные соли не имеют сродства к этим центрам, а следовательно, работают не по «изоляционному» механизму. Вероятно, при адсорбции бис-солей на микрокристаллах AgHal из-за соответствия парных положительных зарядов, локализованных на атомах азота, парным отрицательным зарядам галогенид-ионов на поверхности AgHal создается такой потенциальный рельеф поверхности, при котором облегчается образование *J*-агрегатов не только на дефектах, но и на других местах поверхности, и который благоприятствует росту упорядоченных структур агрегатов. Следствием этого может быть отсутствие контакта *J*-агрегата и примесного центра ПЦ_е, что в свою очередь проявляется в увеличении фотографической эффективности красителя. Образование упорядоченных структур

J-агрегатов может влиять на эффективность спектральной сенсibilизации вследствие уменьшения вероятности диссипации энергии возбуждения между различными *J*-агрегатами, отличающимися друг от друга набором энергетических уровней.

Уже упоминалось, что склонность красителей к *J*-агрегации в значительной степени определяется структурой молекулы. Особого внимания заслуживает известный факт, что замена алкильных групп у атомов азота на сульфалкильные при неизменной хромафорной части молекулы цианинового красителя усиливает склонность к *J*-агрегации.^{7, 137} Вероятно, наличие в анионных красителях биполярных бетаиновых структур может облегчать как стадию зародышеобразования на биполярной же поверхности микрокристаллов AgHal (ионы Ag^+ и Hal^-), так и рост самих агрегатов. Согласно гипотезе Мейера¹⁴⁰ молекулы бетаиновых красителей образуют более прочные *J*-агрегаты, чем катионы алкилатов карбоцианинов.

Создание на поверхности микрокристаллов AgHal перед введением спектрального сенсibilизатора множества новых дефектов, стимулирующих рост *J*-агрегатов в местах, не связанных с примесными центрами, должно способствовать *J*-агрегации. Такие множественные дефекты возникают, например, при синтезе микрокристаллов AgHal с переменным галогенидным составом, особенно при синтезе AgBr(I)-эмульсий. Поэтому *J*-агрегация, как правило, облегчается при увеличении до определенного предела содержания иодид-ионов в AgBr(I)-эмульсиях. В работе¹⁴¹ показано, что добавление иодид-ионов к AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами приводит к образованию на вершинах и ребрах микрокристаллов иодида серебра, на котором облегчается *J*-агрегация. Этим же можно объяснить влияние на *J*-агрегацию роданид- и цианид-ионов, образующих малорастворимые соединения с ионами Ag^+ (см.¹⁴²). По-видимому, возможны и другие методы регуляции дефектности поверхности микрокристаллов AgHal (см.¹³⁶). Кроме того, необходимо упомянуть об управлении *J*-агрегацией за счет уменьшения скорости поступления красителей в раствор. Это достигается введением труднорастворимых в воде красителей в эмульсию в виде водных золь или, например, реадсорбцией красителей с поверхности инертного субстрата (SiO_2 и др.) на AgHal (см.^{7, 143}). Три основных способа суперсенсibilизации, рассмотренные выше, суммированы на рис. 20.

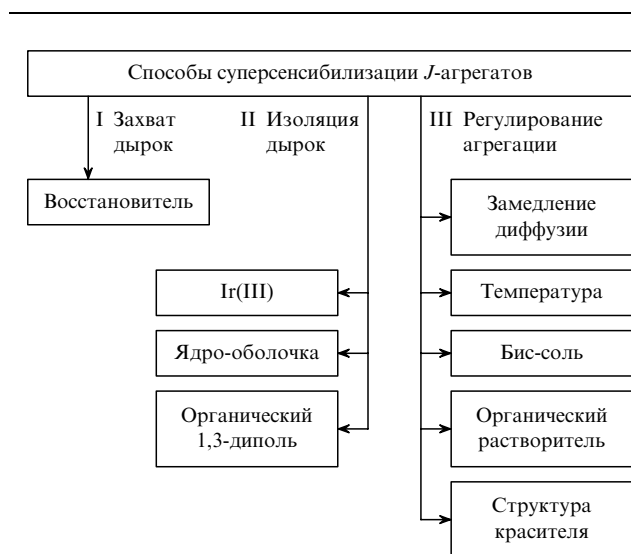


Рис. 20. Основные способы суперсенсibilизации *J*-агрегирующихся красителей

V. Заключение

Особенности спектральной сенсibilизации галогенсеребряных фотографических материалов *J*-агрегирующимися красителями обусловлены, прежде всего, своеобразием строения агрегатов, представляющих собой организованные структуры с обобщенными π -электронами. Это находит отражение как в спектрах (λ_{max} , ширина линий, коэффициент экстинкции, время жизни возбужденного состояния), так и в фотографическом поведении цианинов. Обобщенная система π -электронов *J*-агрегата создает предпосылки для переноса фотогенерированных носителей заряда — электронов и дырок — на большие расстояния в сравнении с молекулярным размером. Дырочная делокализация в пределах *J*-агрегата лежит в основе рассмотренной десенсibilизации и самодесенсibilизации II типа. Дырочная десенсibilизация является типичным примером катализа рекомбинационных процессов, в которых *J*-агрегат выступает в роли промежуточной частицы, способствующей реакции.

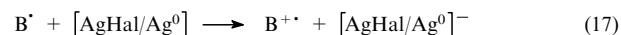
Процессы переноса дырок и фотоэлектронов между агрегатами различных красителей играют большую роль не только в спектральной сенсibilизации фотоматериалов, но представляют также значительный интерес для перспективных разработок в молекулярной микроэлектронике.^{144–148} Искусственно организованные системы на основе *J*-агрегатов могут служить элементами электроники молекулярных размеров (переключатели, триоды, ячейки памяти и др.). Таким образом, речь идет об организации электронных процессов, инициируемых светом, в микросистемах *J*-агрегатов.

Уникальность *J*-агрегатов цианиновых красителей как спектральных сенсibilизаторов, обусловившая их повсеместное применение в черно-белых и цветных фотоматериалах, определяется, по-видимому, эффективным первичным разделением фотогенерированных зарядов между молекулами, входящими в систему *J*-агрегата. Здесь прослеживается определенная аналогия между искусственно созданным человеком процессом спектральной сенсibilизации и природными процессами спектральной сенсibilизации при фотосинтезе, которые в течение многих миллионов лет эволюции доведены до совершенства. Первичный акт спектральной сенсibilизации в реакционном фотосинтезирующем центре заключается в разделении зарядов в димерах молекул бактериохлорофилла.¹⁴⁹ Эффективность первичного разделения зарядов создает благоприятные предпосылки для последующих многоступенчатых процессов удаления зарядов друг от друга. Точно также первичное разделение зарядов в *J*-агрегате способствует последующему эффективному разделению электронов и дырок в темновых стадиях с участием галогенида серебра. Природа потратила немало сил на создание совершенного механизма «темнового» разделения зарядов при фотосинтезе. Это было достигнуто исключительно точной пространственной организацией транспортной системы для электронов и дырок, в которой акцепторы электронов и дырок расположены на строго определенных расстояниях от реакционного центра.¹⁴⁹ Согласно полученным результатам, расположение *J*-агрегатов относительно акцепторов электронов и дырок на поверхности AgHal также в существенной степени определяет эффективность разделения зарядов в фотографическом процессе и связанную с этим спектральную чувствительность. Следовательно, топография *J*-агрегатов на реальной поверхности микрокристаллов AgHal чрезвычайно важна, и поэтому целенаправленная регуляция *J*-агрегации составляет, на наш взгляд, суть перспективных разработок спектральной сенсibilизации новых фотографических материалов.

Необходимо отметить, что затруднения, с которыми сталкивались многочисленные исследователи при попытках найти взаимосвязь между эффективностью спектральной сенсibilизации конкретных фотографических эмульсий и строением *J*-агрегирующихся красителей, и о которых упо-

миналось во введении, в первую очередь, порождены односторонностью подхода к проблеме спектральной сенсibilизации. Это либо следствие одностороннего рассмотрения структуры и энергетики уровней красителей, входящих в *J*-агрегат, без взаимосвязи с эмульсионной системой (и прежде всего с примесными уровнями), либо, наоборот, результат преувеличения роли субстрата без учета структурных особенностей красителя. Поэтому надежды исследователей зачастую связаны либо с поисками некоего «золотого» красителя, либо с получением «особой» фотографической эмульсии, склонной к сверхэффективной спектральной сенсibilизации. Естественно, что ни тот, ни другой подходы в силу своей ограниченности не в состоянии решить эту проблему. Лишь рассмотрение процессов в единой системе, включающей краситель, поверхность AgHal, ее дефекты и, в первую очередь, продукты сернистой сенсibilизации, может помочь найти ответ на вопрос, почему тот или иной цианиновый краситель в той или иной эмульсии либо высокоэффективен, либо, наоборот, фотохимически неактивен. Данная работа представляет собой попытку целостного рассмотрения проблемы эффективности спектральной сенсibilизации *J*-агрегирующимися красителями.

Следует обратить внимание еще на одну, скорее всего мировоззренческую, ограниченность принятого подхода к проблеме эффективности спектральной сенсibilизации. До сих пор процессы суперсенсibilизации фотографических слоев с *J*-агрегирующимися красителями рассматривались с позиций запретительного принципа «борьбы с дырками». Именно этому принципу отвечают и «восстановительный» и «изоляционный» механизмы суперсенсibilизации. Однако, как показывает практика, более перспективен другой принцип — принцип «сотрудничества», в данном случае с дырками. То есть целесообразна такая организация процесса спектральной сенсibilизации, при которой полезно использовалась бы энергия дырок, а именно их окислительная способность освобождения запасенной в фотографической системе химической энергии. Речь идет об окислении неких органических веществ — суперсенсibilизаторов нового типа, в результате которого окисленная молекула, обедненная связывающими электронами, претерпевала бы превращения с распадом первоначального ядерного остова. В итоге возникала бы другая молекула с новым ядерным остовом, обладающая восстановительными свойствами по отношению к AgHal. То есть за счет химических превращений окисленной формы суперсенсibilизатора в микрокристалл AgHal инжектировался бы один (или больше) электрон, способный усиливать скрытое фотографическое изображение. Следовательно, речь идет о процессе латенсификации скрытого изображения, в котором относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации формально может быть больше единицы. Фактически же на один поглощенный *J*-агрегатом квант в AgHal инжектировался бы не один, а несколько электронов — один от фотовозбужденного красителя, а другие от продуктов окисления дыркой Kr^{++} . Способность *J*-агрегата к трансляции дырки, в принципе, должна увеличивать вероятность такого процесса. Вероятность процесса в еще большей степени может возрасти при специфической адсорбции суперсенсibilизатора рассмотренного типа на примесном центре — акцепторе электронов. В таком случае при захвате дырки суперсенсibilизатором и после химического превращения окисленной молекулы суперсенсibilизатора второй электрон поступал бы непосредственно на ПЦ. Гипотетическая схема 2-х электронного процесса может быть представлена, например, в следующем виде:



где BH — суперсенсibilизатор, R^- — основание. Согласно приведенной схеме, суперсенсibilизатор BH окисляется дыркой красителя до катион-радикала BH^{++} , который вследствие кислотных свойств взаимодействует с основанием R^- , образуя радикал $B^{\cdot}$. Последний может быть восстановителем по отношению к галогениду серебра, т.е. инжектировать в AgHal второй электрон и усиливать тем самым центр скрытого фотографического изображения.

Литература

1. E.Jelley. *Nature*, **138**, 1009 (1936)
2. G.Scheibe. *Angew. Chem.*, **49**, 563 (1936)
3. F.Dietz. *J. Signal AM*, **1**, 157, 237 (1973)
4. G.Schwarz. *Sci. Ind. Photogr.*, **10**, 233 (1939)
5. S.E.Sheppard. *Phot. J.*, **32**, 300 (1908); *Proc. R. Soc.*, **82A**, 256 (1909)
6. I.Levkojev, S.Natanson. *Acta Physicochemica URSS*, **21**, 437 (1946)
7. Т.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. (Под ред. А.Л.Картужанского). Химия, Ленинград, 1980
8. Б.И.Шапи́ро. *Успехи науч. фотогр.*, **24**, 69 (1986)
9. R.M.Mudrovčić. *Sci. Ind. Photogr.*, **24**, 47 (1953)
10. P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 418 (1974)
11. F.Dietz. *J. Signal AM*, **6**, 245, 337 (1978)
12. B.H.Carroll. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 151 (1977)
13. Б.И.Шапи́ро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **25**, 64 (1980)
14. O.Bloch, F.F.Renwick. *Photogr. J.*, **60**, 145 (1920)
15. W.West, B.H.Carroll. *J. Chem. Phys.*, **15**, 529 (1947); **19**, 417 (1951)
16. R.Brünner, A.Graf, G.Scheibe. *Z. Wiss. Photogr.*, **53**, 214 (1959)
17. R.Brünner, A.Oberth, G.Pick, G.Scheibe. *Z. Electrochem.*, **62**, 132, 146 (1958)
18. A.E.Rosenoff, K.S.Norland, A.E.Ames, V.K.Walworth, G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **12**, 185 (1968)
19. G.R.Bird, B.Zuckerman, A.E.Ames. *Photochem. Photobiol.*, **8**, 393 (1968)
20. B.Zuckerman, H.Mingace. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3432 (1969)
21. B.Zuckerman. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 336 (1970)
22. O.Riester. *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 13 (1969)
23. O.Riester. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 295 (1974)
24. P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **12**, 230 (1968)
25. Б.И.Шапи́ро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **26**, 208 (1981)
26. Б.И.Шапи́ро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **31**, 68 (1986)
27. Б.И.Шапи́ро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **22**, 143 (1977)
28. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 63 (1970)
29. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 237 (1970)
30. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 384 (1971)
31. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 215 (1974)
32. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 569 (1974)
33. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 576 (1974)
34. А.С.Хейнман, В.П.Донатова. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **15**, 374 (1970)
35. K.Meyer, W.Nesawibatko. *Z. Wiss. Photogr., Photophys., Photochem.*, **56**, 196 (1962)
36. Ю.Н.Гороховский. *Спектральные исследования фотографического процесса*. Физматгиз, Москва, 1960
37. B.H.Carroll. *Photogr. Sci. Eng.*, **5**, 65 (1961)
38. Y.I.Saunders, R.W.Tyler, W.West. In *Photographic Science: Symposium. Torino*. Focal Press, London; New York, 1963. P.73

39. I.H.Leubner. *Photogr. Sci. Eng.*, **20**, 61 (1976)
40. I.H.Leubner. *J. Photogr. Sci.*, **31**, 93 (1983)
41. Л.Я.Каплун, Б.И.Шапиро, К.С.Богомолов. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **25**, 142 (1980)
42. Б.И.Шапиро, Л.Я.Каплун, Л.Г.Куркина. *Успехи научн. фотогр.*, **22**, 142 (1984)
43. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 356 (1975)
44. T.Tani. *J. Imag. Sci.*, **31**, 263 (1987)
45. F.J.Evans, P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 333 (1975)
46. D.M.Sturmer, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 344 (1975)
47. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **29**, 31 (1984)
48. Б.И.Шапиро, Л.Л.Мкртчян, А.Ф.Пешкин, Л.Г.Куркина. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **32**, 358 (1987)
49. Б.И.Шапиро, Л.Л.Мкртчян, З.И.Москаленко, Г.П.Шумеляк. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **32**, 444 (1987)
50. Д.В.Свиридов, А.И.Кулак, Б.И.Шапиро. *Химия высоких энергий*, **24**, 151 (1990)
51. D.V.Sviridov, B.I.Shapiro, A.I.Kulak. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **67**, 377 (1992)
52. B.I.Shapiro. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 105 (1991)
53. B.I.Shapiro. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **55**, 55 (1992)
54. R.A.Marcus. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964)
55. Ф.Басоло, Р.Пирсон. *Механизмы неорганических реакций*. Мир, Москва, 1971
56. Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецова. В кн. *Электрохимия. Т.9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1969. С.5
57. Л.И.Михеева, А.И.Толмачев, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **30**, 426 (1985)
58. S.Dähne. *Z. Wiss. Photogr., Photophys., Photochem.*, **59**, 113 (1965)
59. R.W.Berriman, P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 235 (1973)
60. P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 475 (1974)
61. D.M.Sturmer, W.S.Gaugh, B.J.Bruschi. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 49, 56 (1974)
62. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **37**, 139 (1992)
63. Y.I.Saunders, S.P.Lovell. *Photogr. Sci. Eng.*, **24**, 171, 176 (1980)
64. T.H.James. *Adv. Photochem.*, **13**, 329 (1986)
65. В.М.Белоус. *Успехи научн. фотогр.*, **25**, 5 (1989)
66. К.Миз, Т.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1973
67. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 100 (1974)
68. Б.И.Шапиро, Э.Н.Сергеева, А.В.Бутузова. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **33**, 256 (1988)
69. C.Reich. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 335 (1974)
70. А.с. 286691 СССР; *Бюл. изобрет.*, **39**, (1976)
71. Э.Б.Лифшиц, И.И.Левкоев. В кн. *Актуальные вопросы химии и технологии фотографических материалов*. ГОСНИИХИМФОТОПроект, Москва, 1986. С.67
72. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, О.И.Свиридова, Б.И.Шапиро. *Докл. АН СССР*, **251**, 1152 (1980)
73. R.Steiger, J.F.Reber. *Photogr. Sci. Eng.*, **25**, 127 (1981)
74. J.Spence, V.H.Carroll. *J. Phys. Chem.*, **52**, 1090 (1948)
75. З.И.Грацианская. Дис. ... канд. хим. наук. ЛИКИ, Ленинград, 1956
76. K.Meyer, H.Polenz. *Z. Wiss. Photogr.*, **54**, 81 (1960)
77. А.В.Борин, П.И.Логак, В.Ш.Телякова. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **7**, 245 (1962)
78. М.К.Гречко, С.В.Натансон, М.А.Альперович. *Кинотехника*, **4**, 92 (1963)
79. М.К.Гречко. Дис. ... канд. техн. наук. НИИХИМФОТО, Москва, 1966
80. М.В.Мишакова, А.В.Борин, Н.А.Швинк. *Успехи научн. фотогр.*, **14**, 112 (1970)
81. М.В.Мишакова, А.В.Борин, Л.Р.Шаймарданова. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **12**, 245 (1967)
82. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 37 (1977)
83. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **22**, 179 (1978)
84. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 55 (1979)
85. T.Tani, M.Saito. *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 323 (1979)
86. T.Tani, Y.Sano, S.Takada, M.Saito. *J. Photogr. Sci.*, **28**, 28 (1980)
87. T.Tani. *J. Imag. Sci.*, **34**, 143 (1990)
88. H.W.Wood. *J. Photogr. Sci.*, **14**, 72 (1966)
89. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **26**, 140 (1981)
90. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, Б.И.Шапиро. *Успехи научн. фотогр.*, **22**, 125 (1984)
91. В.М.Белоус, Н.А.Орловская, В.И.Толстобров, К.В.Чибисов. *Докл. АН СССР*, **235**, 1339 (1977)
92. В.М.Белоус, Ю.А.Бреслав, В.И.Толстобров, В.П.Чурашов. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **22**, 452 (1977)
93. В.М.Белоус, В.И.Толстобров. *Докл. АН СССР*, **245**, 593 (1979)
94. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, К.В.Чибисов. *Докл. АН СССР*, **246**, 632 (1979)
95. В.М.Белоус, В.И.Толстобров. *Оптика и спектроскопия*, **50**, 682 (1981)
96. U.Fano. *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (1961)
97. A.H.Herz. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 323 (1974)
98. Х.Стил, У.Векер, У.Фрейер, К.Терер, З.Дэне. В кн. *Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов. (Тез. докл. международ. симпозиума)*. Тбилиси, 1984. С.158
99. T.Tani, Y.Sano. *J. Appl. Phys.*, **69**, 4341 (1991)
100. H.Saijo, T.Isshiki, M.Shiojiri, H.Ohtani, G.Ning, K.Ogawa. In *Thesis International East-West Symposium III. Hawaii*, 1992. P.B-37
101. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, Б.И.Шапиро. *Оптика и спектроскопия*, **49**, 532 (1980)
102. Б.И.Шапиро, А.В.Бутузова, Н.А.Швинк. В кн. *V Симпозиум по физике и химии полиметиновых красителей. (Тез. докл.)*. Черногловка, Ин-т хим. физики, 1989. С.218
103. Я.А.Левин, В.М.Гороховский, И.П.Сотников, А.П.Федотова, Н.Ф.Ракова, В.В.Карунина. *Успехи научн. фотогр.*, **14**, 30 (1970)
104. G.Fischer. *J. Inf. Rec. Mater.*, **16**, 91 (1988)
105. А.Стрейтвизер. *Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков*. Мир, Москва, 1965
106. Б.Пюльман, А.Пюльман. *Квантовая биохимия*. (Под ред. А.Л.Блюменфельда). Мир, Москва, 1965
107. G.Scheibe, R.Brünner, A.Oberth, G.Pick. In *Thes. Wissenschaft Photogr. Intern. Konferenz. Köln*, 1956. Verlag dr Othmar Nelwick, Darmstadt, 1958. P.102
108. R.F.Large. In *Photographic Sensitivity*. (Ed. R.J.Cox). Academic Press, London; New York, 1973. P.241
109. B.I.Shapiro, L.L.Mkrtychyan. In *International Congress of Photogr. Sci. Köln*, 1986. P.255
110. Заявка №61-14503 Япония
111. Заявка №59-9900 Япония
112. Заявка №59-9901 Япония
113. Пат. 5596767 США, 1984
114. Б.И.Шапиро, А.В.Бутузова, Э.Ф.Климзо. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **34**, 443 (1989)
115. M.K.Van Doorselaer. *J. Photogr. Sci.*, **35**, 42 (1987)
116. А.Л.Картужанский, Л.К.Кудряшова, В.А.Резников. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **33**, 295 (1988)
117. T.Shiozawa, T.Kobayashi. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **53**, 135 (1990)
118. E.J.Birr. *Stabilization of photographic Silver Halide Emulsion*. Focal Press, London; New York, 1974
119. J.Eggert, J.Reitstötter. *Kolloid Z.*, **36**, 298 (1925)
120. A.Steigman. *Z. Wiss. Photogr.*, **30**, 69 (1931)
121. S.Dähne. *Z. Wiss. Photogr.*, **56**, 71 (1962)
122. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **34**, 468 (1990)
123. J.M.Simson, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 339 (1975)
124. Пат. 3347717 США, 1967
125. Пат. 3688676 США, 1972
126. Пат. 3690891 США, 1972
127. P.B.Gilman. *J. Photogr. Sci.*, **31**, 185 (1983)
128. Б.И.Шапиро, А.В.Бутузова. В кн. *V Симпозиум по физике и химии полиметиновых красителей. (Тез. докл.)*. Черногловка, Ин-т хим. физики, 1989. С.203
129. Пат. 2276622 США, 1942
130. Пат. 2276623 США, 1942
131. Пат. 2288226 США, 1942
132. Пат. 2448858 США, 1948

133. Э.Б.Лифшиц, Л.И.Киренская, Д.Я.Шагалова, Н.В.Кудрявская, Г.Г.Ушанов, Л.Н.Яшунова, Л.Г.Курнина, Ю.М.Варлыпина. В кн. *Органические вещества и их применение в химико-фотографической промышленности*. ГОСНИИХИМФОТОПроект, Москва, 1984. С.166
134. Э.Б.Лифшиц, Д.Я.Шагалова, Н.В.Кудрявская, Г.П.Пыльева. В кн. *Всесоюзн. конф. по проблемам создания современных цветных кинофотоматериалов. (Тез. докл.)*. Черноголовка, Ин-т хим. физики, 1987. С.43
135. Э.Б.Лифшиц, Р.Д.Райхина, Л.И.Киренская, Д.Я.Шагалова, Л.Г.Куркина, Н.Н.Эвентова. В кн. *V Симпозиум по физике и химии полиметиновых красителей. (Тез. докл.)*. Черноголовка, Ин-т хим. физики, 1989. С.215
136. Б.И.Шапиро. В кн. *Всесоюзн. конф. по проблемам создания современных цветных кинофотоматериалов. (Тез. докл.)*. Черноголовка, Ин-т хим. физики, 1987. С.45
137. D.V.Sviridov, A.I.Kulak, B.I.Shapiro. *J. Inf. Rec. Mater.*, **15**, 243 (1987)
138. Д.В.Свиридов, Б.И.Шапиро. В кн. *V Симпозиум по физике и химии полиметиновых красителей. (Тез. докл.)*. Черноголовка, Ин-т хим. физики, 1989. С.206
139. Э.Б.Лифшиц, Д.Я.Шагалова, Э.Ф.Климзо. *Успехи научн. фотогр.*, **22**, 103 (1984)
140. K.Meyer. *Z. Wiss. Photogr.*, **52**, 170 (1958)
141. R.Steiger, J.N.Albischer, E.Haselbach. *J. Imag. Sci.*, **35**, 1 (1991)
142. С.В.Натансон, Э.Б.Лифшиц. *Успехи научн. фотогр.*, **17**, 23 (1976)
143. И.М.Зуль, Г.Д.Ковшуля, М.Н.Ушомирский. В кн. *V Симпозиум по физике и химии полиметиновых красителей. (Тез. докл.)*. Черноголовка, Ин-т хим. физики, 1989. С.210
144. F.L.Carter. *Molecular Electronic Devices*. Marcel Dekker, New York, 1982
145. F.L.Carter. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1**, 939 (1984)
146. *Proceedings of the International Symposium on Future Electronic Devices*. Press Central Hall, Tokyo, 1985
147. Н.Г.Рамбиди, В.М.Замалин. *Молекулярная микроэлектроника: истоки и надежды. Вып. 2*. Знание, Москва, 1985
148. М.Ф.Алфимов, Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи научн. фотогр.*, **25**, 154 (1989)
149. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **31**, 482, 489, 495, 502, 508, 514, 525 (1986)

THE AGGREGATES OF CYANINE DYES: PHOTOGRAPHIC PROBLEMS

B.I.Shapiro

Research and Design Institute of Photochemical Industry

47, Leningradskii Prosp., 125167 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)157-6690

The aggregation of cyanine dyes on the surface of AgHal-microcrystals is considered. It is shown, that the photographic efficiency of aggregates in spectral sensitisation of photographic materials is limited to a marked degree by the second dark reactions of recombination of photoelectron with holes of dyes, so called the processes of self-desensitisation of dyes II type. The inhibition of self-desensitisation of dyes leads to the increasing of efficiency of the spectral sensitisation, that is to the supersensitisation. The main mechanisms of supersensitisation of photographic layers are discussed.

Bibliography — 149 references.

Received 29th December 1993