

Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей

Б.И.Шапиро

Научный центр «НИИХИМФОТОПРОЕКТ»

125167 Москва, Ленинградский просп., 47, факс (495) 258–7598

Рассмотрены процессы образования агрегатов полиметиновых красителей в растворах и в гетерогенной системе микрокристаллов AgHal. Обсужден механизм формирования наноагрегатов. Показаны связь агрегации со строением молекул красителей, зависимость агрегации от состава и габитуса микрокристаллов AgHal, от эмульсионных факторов реальной фотографической системы. Обсуждены строение формируемых агрегатов и их энергетические уровни, а также механизм фотографического действия агрегатов и способы повышения их фотохимической активности.

Библиография — 272 ссылки.

Оглавление

I. Введение	484
II. Полиметиновое состояние красителей	485
III. Агрегация красителей в растворах	486
IV. Агрегация красителей на микрокристаллах галогенидов серебра	492
V. Заключение	506

I. Введение

Практический интерес к полиметиновым (цианиновым) красителям возник после исключительно удачного их применения в качестве спектральных сенситизаторов галогенид-серебряных фотоматериалов. Со времени открытия Г.Фогелем явления спектральной сенситизации прошло более 130 лет.¹ Характерно, что именно Фогель первым показал уникальность полиметиновых красителей как спектральных сенситизаторов. Несмотря на многочисленные попытки применения красителей других классов, в фотографической технологии используют только цианины.

В процессе разработки спектральной сенситизации произошла определенная селекция полиметиновых красителей (Кр). Первоначально красители применяли в основном в молекулярной (М) форме, а затем их стали использовать в агрегированном состоянии. В многочисленных работах (см., например, обзоры^{2–6}) показано, что наибольшей фотографической эффективностью обладают Кр, способные образовывать надмолекулярные структуры — J-агрегаты. В настоящее время большинство черно-белых и цветных фотографических материалов спектрально сенситизируют в видимой области спектра J-агрегатами полиметиновых красителей.

Явление J-агрегации полиметиновых красителей — яркий пример самоорганизации органической материи, в чем-то подобный биологическим процессам. Если проводить аналогию между процессами агрегации красителей и самооргани-

зации в живой материи, то следует отметить, что в первом случае также могут возникать спиральные структуры.⁷ Необходимо подчеркнуть, что J-агрегация — более простое явление, чем самоорганизация в живых организмах, хотя бы потому, что взаимодействуют молекулы одного и того же (или подобного) соединения, в отличие от генов или белковых полимерных молекул, в спиралах которых содержится несколько различных нуклеотидов или аминокислот. Поэтому процессы агрегации красителей привлекают внимание исследователей, пытающихся как понять общие закономерности агрегации, так и найти применение образующимся организованным системам. Впрочем, как отмечено выше, некоторые из них уже давно используют в фотографических процессах.

Значительный интерес к сложным организованным структурам из органических молекул (к молекулярным ансамблям) обусловлен прежде всего тем, что применение подобных структур — перспективный путь для обработки и хранения больших массивов информации. Именно такой путь использован природой. Яркий пример — надежные информационные библиотеки в виде ДНК в живых организмах. Следует отметить, что биологические процессы самоорганизации протекают в водных растворах, содержащих растворенные соли. Жизнь зародилась в солевом растворе океана. Как показано в обзоре, соли играют исключительно важную роль и при агрегации полиметиновых красителей.

В период бурного развития оптических методов записи и хранения информации становится понятным интерес к молекулярным ансамблям, построенным из окрашенных органических соединений. Из всех классов органических красителей полиметиновые красители выделяются высокой интенсивностью поглощения света и склонностью к образованию агрегатов.

Считается, что J-агрегация цианиновых красителей в растворах была открыта практически одновременно Джелли⁸ и Шайбе.⁹ Однако значительно раньше ее наблюдал

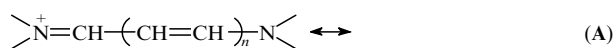
Б.И.Шапиро. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-химических и фотографических исследований НЦ «НИИХИМФОТОПРОЕКТ». Телефон: (495) 157–0426, e-mail: bishapiro@mail.ru
Область научных интересов: фотохимия и научная фотография.

Шепард,^{10, 11} который обнаружил систематические изменения кривых поглощения растворов цианиновых красителей в различных растворителях и обратил внимание на существенные изменения поглощения в водном растворе. С повышением концентрации растворов красителей Джелли и Шайбе также наблюдали сдвиг максимумов поглощения либо в сторону коротких длин волн (Н-агрегация), либо резкий сдвиг в длинноволновую область (J-агрегация) относительно максимума поглощения молекулярной формы.

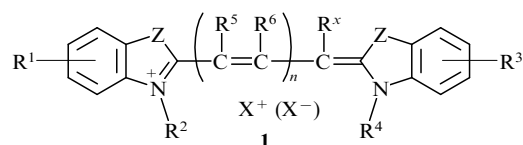
Процесс J-агрегации наиболее характерен именно для полиметиновых красителей, поэтому прежде чем перейти к вопросам агрегации, целесообразно рассмотреть специфику полиметиновых красителей, которая выделила их среди других классов красителей как по оптическим свойствам, так и по их склонности к самоорганизации в виде высокоупорядоченных агрегатов. Речь идет о так называемом полиметиновом состоянии, обусловленном своеобразием строения полиметиновых красителей.

II. Полиметиновое состояние красителей

В полиметиновых красителях (ПМК) выделяют три основные хромофорные системы: типа амидиниевого иона (А), типа карбоксильного иона (В) и биполярную амидную систему (С)



На схемах А–С изображены предельные (резонансные) структуры хромофоров. Характерным свойством этих π -сопряженных систем является наличие нечетного числа метиновых групп между заряженными полярными атомами или группами.^{2, 3} В случае системы типа амидиниевого иона такими полярными структурными элементами являются положительно заряженные четвертичные атомы азота. Для системы типа карбоксильного иона — отрицательно заряженные атомы кислорода. В формально нейтральной амидной системе гетероатомы, находящиеся на концах хромофорной системы, имеют противоположные заряды — положительный на четвертичном атоме азота и отрицательный на атоме кислорода. Как правило, концевые атомы азота и кислорода входят в состав гетероциклических фрагментов — бензотиазола, бензоксазола, бензимидазола, хинолина, индоленина, роданина, тиогидантоина и др. Формулу красителя типа амидиниевого иона можно записать в виде



Z = O, S, Se, NR, CH=CH (далее называемые окса-, тиа-, селена-, имида-, хиноцианинами) и др.; R–R^x — различные заместители; n = 0–7; X⁺ (X⁻) — противоион.

В чем своеобразие полиметинового состояния? Идея полиметинового состояния была развита Дэне.^{12, 13} Оно существенно отличается от других известных состояний

π -сопряженных систем — от полиенового состояния с четным числом метиновых групп и от ароматических соединений также с четным числом таких групп. Для полиенового состояния характерны выровненность π -электронной плотности на атомах углерода метиновых групп вдоль цепи и альтернирование порядков связей (ординарные, двойные). Ароматическое состояние характеризуется выровненностью как π -электронной плотности, так и порядков связей (полуторные связи). Для идеального полиметинового состояния характерно альтернирование π -электронной плотности на полиметиновой цепи и равные порядки π -связей (около полуторных). Данные свойства сохраняются и в фотовозбужденном состоянии полиметинового красителя, однако при этом имеет место обращение знака зарядов на атомах углерода метиновых групп (рис. 1).

Альтернирование зарядов вдоль хромофорной цепи и их обращение при фотовозбуждении определяют высокую эффективность поглощения света соединениями в видимой и ИК-областях спектра за счет взаимодействия с диполем световой волны. Коэффициенты молярной экстинкции цианинов достигают максимальных для красителей значений — $\varepsilon = (2-3) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} (\text{см}^3)$. Кроме того, альтернирование зарядов в основном состоянии обуславливает значительную адсорбируемость красителей на поверхности ионных кристаллов, где также имеет место альтернирование зарядов.³

Выровненность порядков связей в полиметиновой цепи красителей и приближение их к полуторным обуславливает жесткость молекулы и ее планарность. Данные рентгеноструктурного анализа для ряда симметричных красителей подтверждают этот вывод.³ Большинство молекул типичных цианинов почти плоские (углы между плоскостями гетероциклов < 15°). Жесткая планарная структура цианина способствует образованию узких полос поглощения. Плоскостность молекул полиметиновых красителей создает предпосылки для агрегации типа «плоскость — плоскость» с определенным углом сдвига молекул относительно друг друга для оптимального взаимодействия противоположно заряженных метиновых групп.

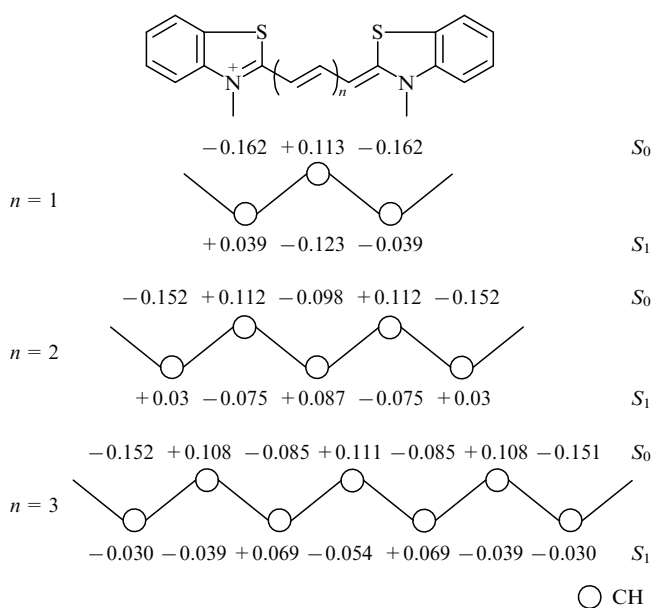


Рис. 1. Диаграммы распределения π -электронной плотности в полиметиновой цепи тиополиметинцианинов в основном (S_0) и в первом фотовозбужденном (S_1) состояниях. Расчет методом Паризера — Поппа — Парра.¹⁴

III. Агрегация красителей в растворах

Агрегация цианиновых красителей в водных растворах может быть проиллюстрирована на примере подробно исследованного 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида (рис. 2).^{2, 15}

Спектр поглощения сильно разбавленного раствора красителя (кривая 1) практически подобен спектру спиртового раствора с основным максимумом при 525 нм и побочным при 490 нм. Такой спектр относится к отдельным сольватированным молекулам (М-форма), не взаимодействующим между собой. С увеличением концентрации красителя в водном растворе появляется новый максимум димера (D), смещенный в коротковолновую область, и уменьшается интенсивность молекулярной М-полосы (кривая 2). Изменения такого типа наблюдали для многих классов красителей, включая цианины, мероцианины, трифенилметановые, ксантоновые, родаминовые и другие красители.¹⁶ При дальнейшей (вслед за образованием димеров) агрегации происходят гипсохромное смещение максимума полосы от димерной полосы и ее расширение (кривая 3). Такое изменение спектра связывают с образованием полимолекулярных агрегатов, которые называют Н-агрегатами (Hypsochromic), а соответствующие им полосы поглощения Н-полосами.

Если концентрация красителя превышает значение, при котором начинается Н-агрегация, в спектре поглощения появляется интенсивная чрезвычайно узкая полоса, описанная Джелли и Шайбе.^{8, 9} Ее максимум при 573 нм bathохромно смещен относительно М-полосы (кривая 4). Новая полоса в честь Джелли (Jelly) названа J-полосой, а отвечающее ей агрегированное состояние — J-состоянием. Считается, что J-агрегат представляет собой полимолекулярное состояние, в котором плоские молекулы красителя упакованы по типу «плоскость к плоскости». При этом в агрегате возникает обобщенная система π -электронов, что проявляется в bathохромном сдвиге полосы поглощения, уменьшении ее ширины, а следовательно, в увеличении интенсивности. Поглощение в области J-полосы обусловлено кооперативным действием всех молекул, образующих агрегат, и поглощенная энергия распределяется по всему агрегату. Такой процесс

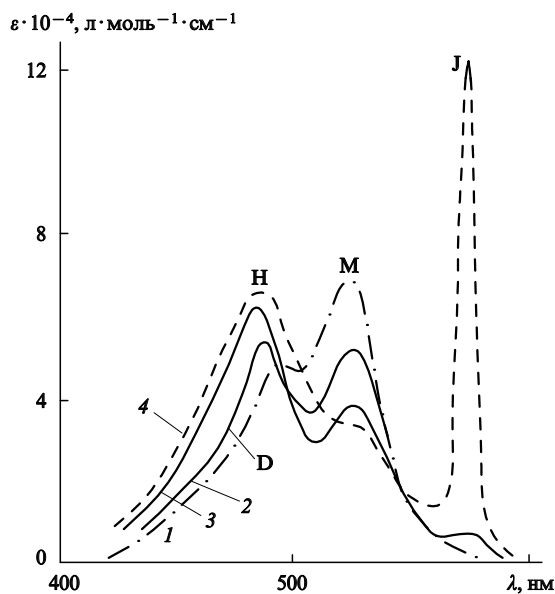


Рис. 2. Спектр поглощения водных растворов 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида.²

Концентрации раствора при 25°C, моль·л⁻¹: 1 — $1.3 \cdot 10^{-5}$, 2 — $1.3 \cdot 10^{-3}$, 3 — $7.1 \cdot 10^{-3}$, 4 — $1.4 \cdot 10^{-2}$.

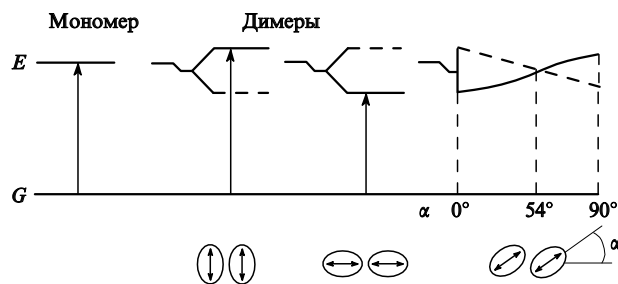


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней мономера красителя и его димеров в зависимости от угла между направлением дипольных моментов переходов и осью агрегата.^{18, 19}

G — основное состояние, E — возбужденные состояния.

типичен для движения экситона, когда возбужденное состояние, возникающее при поглощении света одной молекулой в плотно упакованном агрегате, переносится от молекулы к молекуле за время, меньшее, чем период колебаний красителя. Подробный обзор агрегации цианинов в растворе содержится в работах Герца.^{16, 17}

Спектральное проявление взаимодействия молекул в агрегатах целесообразно рассмотреть в модели МакРея — Каша^{18, 19} для простейшего случая димера. Вероятность электронного перехода из основного состояния (G) в расщепленное за счет межмолекулярного взаимодействия возбужденное состояние (E) зависит от угла α между направлением дипольных моментов переходов и осью агрегата — осью, связывающей центры молекул в агрегате (рис. 3). Если $\alpha = 90^\circ$, наиболее вероятен спектральный переход в верхнее расщепленное возбужденное состояние, что соответствует случаю димеров цианиновых красителей сэндвичевого типа, имеющих полосу поглощения, гипсохромно смещенную относительно М-полосы. Переход на нижнее расщепленное состояние является запрещенным. В случае $\alpha = 0^\circ$ предпочтителен переход в нижнее расщепленное возбужденное состояние, что соответствует bathохромному сдвигу полосы поглощения димера. В общем случае, например при $\alpha > 54^\circ$, более вероятен переход на высокое расщепленное состояние с гипсохромным сдвигом поглощения; при $\alpha < 54^\circ$ предпочтителен переход на нижнее расщепленное состояние с bathохромным сдвигом.

Эта модель была распространена на случай более крупных агрегатов — Н- и J-агрегатов. На основании рентгеноструктурных и расчетных данных для агрегатов цианиновых красителей сделан общий вывод, что наиболее важным для их спектральных свойств является структурный параметр — угол упаковки молекул в агрегате.^{3, 20, 21}

Для наглядности строение агрегата можно представить в виде колоды карт (рис. 4). Угол сдвига карт в «распущенной» колоде и есть тот самый угол упаковки, определяющий спектральное поглощение агрегата. В соответствии с расчетными данными Н-агрегатам соответствует угол $\alpha = 60^\circ$, а J-агрегатам — углы $\alpha = 30^\circ$ и 19° , и чем меньше значение α , тем сильнее bathохромно смещена полоса поглощения J-агрегата.

В настоящее время наиболее обоснована двумерная структура J-агрегатов, рассмотренная Куном, — так называемая структура «кирпичной кладки» с углом упаковки $\alpha = 19^\circ$ (рис. 5, а).^{21–24} Расчеты методом молекулярных орбиталей (МО) показали, что для появления J-полосы поглощения в структуре «кирпичной кладки» требуется всего 3–5 молекул цианина.^{20, 25, 26}

Необходимо отметить, что некоторые красители, например *мезо*-метилзамещенные тиакарбоцианины, при агрегации (особенно на галогенидах серебра) образуют двойные

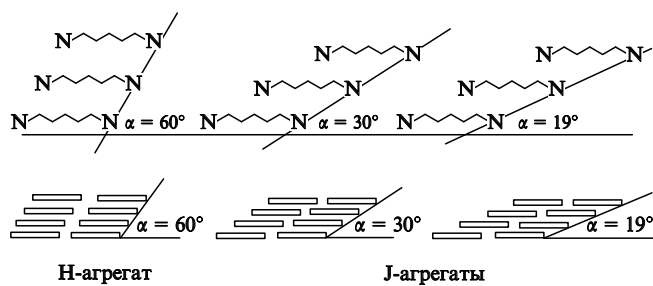


Рис. 4. Схематическое изображение структур H- и J-агрегатов цианиновых красителей.⁶
 α — угол упаковки агрегата.

полосы поглощения — один из пиков поглощения гипсохромно смещен относительно М-полосы, а другой, примерно равной интенсивности, смещен bathochромно. Для таких агрегатов рассматривается структура типа «рыбьей кости» (рис. 5, *b*).²⁷ В подобных агрегатах основным структурным элементом является димер красителя, который многократно повторяется (транслируется). Вследствие расщепления уровней красителя в димере (по Давыдову) возникают два спектральных перехода (рис. 5, *c*), соотношение интенсивностей которых определяется углами α и β .²⁷ Для угла $\beta = 90^\circ$ интенсивности двух переходов равны.

Простейшим агрегатом красителей является димер. Образование димеров описано в ряде ранних публикаций (см., например, обзор¹⁶). Димеры образуют цианины с различной длиной полиметиновой цепи (красители формулы 1, $n = 0-3$). Образование димеров из анионных монометицианинов наблюдали также в работах²⁸⁻³⁰. Между М- и D-формами существует термодинамическое равновесие. На примере тиацианина ($n = 0$) это показано на рис. 6. С уменьшением концентрации красителя и повышением температуры интенсивность М-полосы увеличивается, а D-полосы уменьшается, при этом кривые проходят через изобастическую точку.

В процессе образования димеров основную роль играют ван-дер-ваальсовы силы и дисперсионное взаимодействие π -сопряженных систем.¹⁶ Димеризация цианинов подробно исследована Вестом и Пирс.³¹ Установлено,^{17,31} что димеризация в водных растворах увеличивается с удлинением полиметиновой цепи, с ростом гидрофобности при удлинении *N*-алкильных заместителей и, наоборот, уменьшается с ростом непланарности молекул красителей, в том числе за счет объемных заместителей. Изменение свободной энергии димеризации катионных цианинов невелико — порядка

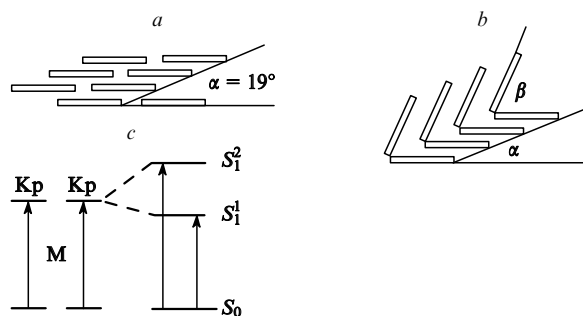


Рис. 5. Структура J-агрегата типа «кирпичной кладки» (*a*) и агрегата типа «рыбьей кости» (*b*), а также схема расщепления уровней в димерных фрагментах агрегата (*c*).²⁷

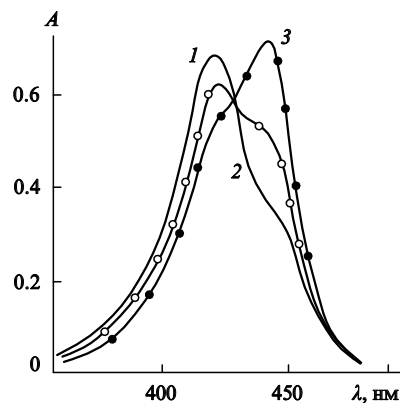


Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов триэтиламмониевой соли 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,5'-дихлортиацианина.²⁸
 A — оптическая плотность; концентрация раствора, моль $\cdot$ л⁻¹: 1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $1 \cdot 10^{-6}$, 3 — $1 \cdot 10^{-7}$; длина кюветы, см: 1 — 0.1, 2 — 1.0, 3 — 10.

5–7 ккал $\cdot$ моль⁻¹ (см.³¹). Для анионных красителей с сульфогруппами при атомах азота в гетероциклических ядрах изменение свободной энергии димеризации больше.²⁸ Стабильность димеров анионных цианиновых красителей, по-видимому, определяется значительным межмолекулярным кулоновским взаимодействием между сульфогруппой одной молекулы и положительным зарядом, локализованным на хромофоре другой. В работе³¹ обсуждена возможность образования в водных растворах смешанных димеров, содержащих катионные тиакарбо- и -дикарбоцианины.

Характерно, что при образовании димеров в водных растворах происходит тушение флуоресценции и одновременно возрастает роль триплетных состояний.¹⁶ Исключение составляют димеры оксацианина, флуоресценция которых в

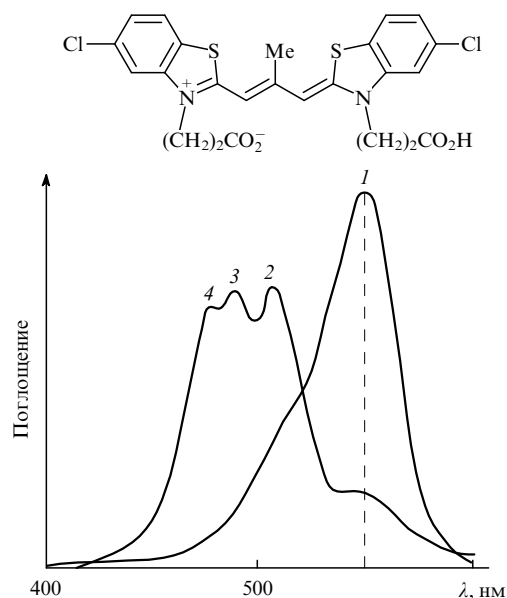


Рис. 7. Спектры поглощения различных форм тиакарбоцианина в водных растворах при различных концентрациях и температурах.³³
 1 — мономер, 2 — димер, 3 — тример, 4 — тетрамер.
 Концентрация раствора, моль $\cdot$ л⁻¹: 1 — $2 \cdot 10^{-6}$, 2–4 — $2 \cdot 10^{-4}$; температура, °C: 1 — 60, 2–4 — 5.

водном растворе интенсивнее, чем мономеров.³² Возможно, это связано с различием строения двух типов изомеров цианинов, формирующих димеры.

С увеличением концентрации красителей в растворе и понижением температуры образуются более крупные агрегаты — тримеры, тетрамеры и n -меры, к которым относятся Н-агрегаты (рис. 7).³³ При этом увеличивается гипсохромный сдвиг полосы поглощения агрегатов. Как правило, Н-агрегаты, подобно димерам, не люминесцируют. Однако отмечено появление узких Н-полос (Н*).³⁴ Интенсивно люминесцирующими Н*-агрегатами могут быть коллоидные частицы.^{33, 34}

Особый интерес представляют процессы образования J-агрегатов цианиновых красителей. В большинстве ранних работ, как правило, исследовали катионные красители. J-Агрегаты формировались из отдельных молекул. Этот процесс был плохо управляемым и приводил к неконтролируемому росту J-агрегатов, вплоть до образования коллоидных частиц.^{16, 17} В качестве примера на рис. 8 приведены результаты Герца^{16, 17} исследования J-агрегации молекул имидакарбоцианина.

Для изучения равновесий между мономерной и агрегированными формами красителей применяют анализ спектров поглощения при различных концентрациях красителя. Равновесие между мономерной и J-агрегированной формами в соответствии с законом действующих масс можно записать в виде¹⁶

$$n c_M \rightleftharpoons c_J, \quad (1)$$

$$K = \frac{c_J}{c_M^n},$$

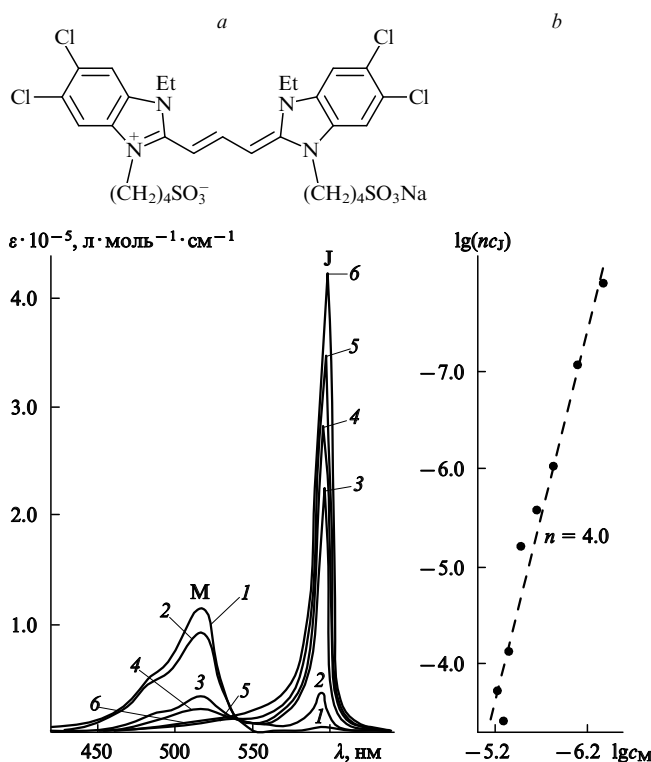


Рис. 8. Зависимость поглощения бензимидакарбоцианина при 25°C от его концентрации в 10^{-3} М водном растворе NaOH.¹⁶ Концентрация раствора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — $0.5 \cdot 10^{-6}$, 2 — $1.0 \cdot 10^{-6}$, 3 — $5.0 \cdot 10^{-6}$, 4 — $1.0 \cdot 10^{-5}$, 5 — $1.0 \cdot 10^{-4}$, 6 — $4.0 \cdot 10^{-4}$; c_M и c_J — концентрации мономерной и агрегированной форм красителя соответственно.

$$\lg(nc_J) = \lg(nK) + n \lg c_M, \quad (2)$$

где n — число мономеров в J-агрегате, K — константа равновесия. Зависимость $\lg(nc_J)$ от $\lg c_M$ должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным n . По температурной зависимости K определяют изменение свободной энергии агрегации.

Для исследованного имидакарбоцианина в водном растворе электролита $n = 4$.^{16, 17} Так как, по мнению Герца,¹⁶ в условиях эксперимента могли образовываться коллоидные частицы, значение $n = 4$ относится не к размеру J-агрегата, а к его единичной спектроскопической ячейке. То же значение n было получено для J-состояния катионного нафтодиакарбоцианина²⁵ в водном растворе и для 1,1'-диэтил-2,2'-цианина.³⁵ Малые значения n найдены из спектральных данных и в других работах.¹⁶ Необходимо отметить, что необратимость равновесия в системе мономер–J-агрегат — основная проблема при определении числа молекул в J-агрегате и термодинамических параметров агрегации. Как правило, малые J-агрегаты (состоящие из нескольких молекул) перерастают в коллоидные частицы. Идентификация состояний спектральными методами осложняется тем, что максимумы поглощения разноразмерных частиц близки. Поэтому основным критерием при определении состояния красителя является обратимость равновесия и коллоидная стабильность растворов во времени.

Новый метод J-агрегации — не из отдельных молекул, а из их димеров — изучен в работах^{36, 37}. Этот метод, характерный для анионных цианиновых красителей, был обозначен как метод «блочного» строительства агрегатов.³⁷ Равновесие между димерами и J-агрегатами пиридиниевой соли 3,3'-ди(γ -сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenzo-9-этилтиакарбоцианинбетаина иллюстрирует рис. 9. Видно, что равновесие термодинамически обратимо, так как спектральные кривые проходят через изобестическую точку. С понижением температуры и повышением концентрации склонность красителей к агрегации усиливается. Полученные результаты согласуются с закономерностями агрегации тиацианинов.^{28, 36}

Для определения размеров J-агрегатов был построен график зависимости $\lg(nc_J)$ от $\lg c_D$ (рис. 10). Тангенс угла наклона прямой (соответствующий числу (m) димеров в

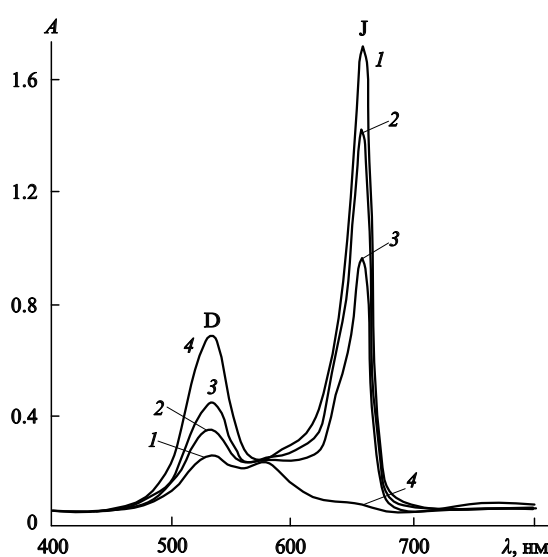


Рис. 9. Спектры поглощения тиацианина в водных растворах. Концентрация раствора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 10^{-4} , 2 — $3.3 \cdot 10^{-5}$, 3 — $1 \cdot 10^{-5}$, 4 — $0.5 \cdot 10^{-5}$; длина кюветы, см: 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 1.0, 4 — 2.0.

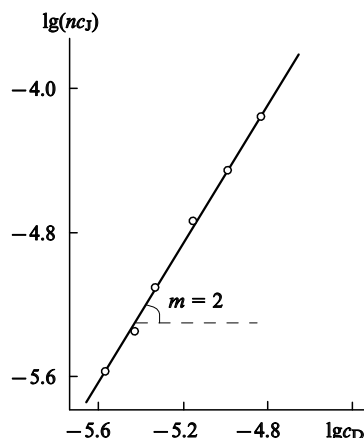


Рис. 10. График зависимости $\lg(nc_1)$ от $\lg c_D$ для тиакарбоцианина.

Ж-агрегате) равен 2, т.е. Ж-агрегат состоит из двух димеров или четырех мономерных молекул. Возможные структуры Ж-агрегатов, образующихся из двух димеров, приведены на рис. 11.^{21–23} Во всех случаях образование Ж-агрегатов из димеров связано со сдвигом молекул в димерах друг относительно друга. По мнению авторов, наиболее предпочтительна структура типа «кирпичной кладки». Для тиацанина (триэтиламмониевая соль 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5-хлор-4',5'-бензотиацанинбетаина) показано, что Ж-агрегаты также состоят из двух димеров, т.е. из четырех молекул красителя.³⁶

При изучении равновесия между различными формами анионных тиацаниновых красителей в водных растворах сделан парадоксальный на первый взгляд вывод: метод «блочного» строительства Ж-агрегатов из димеров наиболее предпочтителен для построения «идеальных» Ж-агрегатов одного и того же размера (моноструктурных Ж-агрегатов). Новый способ построения Ж-агрегатов использован для получения смешанных Ж-агрегатов из красителей с различной длиной полиметиновой цепи.^{37, 38} По-видимому, впервые Шайбе с соавт.³⁹ наблюдал появление новых полос в спектре поглощения для системы из двух красителей — 1,1'-диэтил-2,2'-цианина и его 2-бензоселеназольного аналога. В спектре сложной смеси растворителей бензол–амиловый спирт–

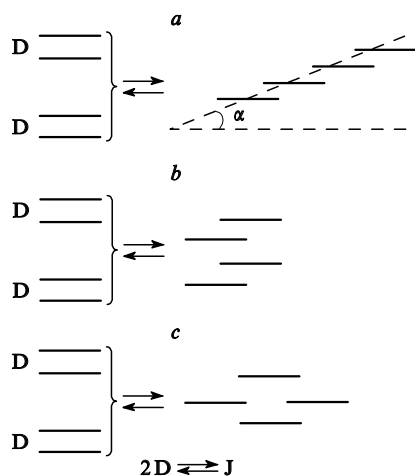


Рис. 11. Схемы образования Ж-агрегатов типа «распущенной колоды карт» (a), типа «стремянки» (b) и типа «кирпичной кладки» (c) из димеров.

вода они зафиксировали дополнительную полосу поглощения между полосами Ж-агрегатов индивидуальных красителей. Появление новых полос для аналогичных красителей с длинными алкильными группами в спектрах пленок Лэнгмюра–Блоджетт описано Пеннером и Мебиусом.⁴⁰ Авторами работы⁴¹ получены смешанные агрегаты «амальгамного» типа в пленках Лэнгмюра–Блоджетт для замещенных в гетероциклах 3,3'-диэтил-9-фенилтиакарбоцианиновых красителей. Следует отметить, что Ж-агрегаты из двух типов красителей формировались в гетерогенных системах на границе раздела вода/органический растворитель.

Основная схема процесса блочного строительства Ж-агрегатов из молекул разных красителей в воде включает предварительное образование димеров этих красителей за счет смещения равновесия Ж-агрегат $\rightleftharpoons$ димер в сторону димеров (при нагревании их раствора) и последующее формирование сложных агрегатов (при охлаждении систем).^{37, 38} Если смешать растворы тиакарбоцианина и тиадикарбоцианина, то спектр поглощения полученной смеси будет представлять собой суммарную кривую исходных красителей (рис. 12, кривая 1). При нагревании растворов до 50–80°C Ж-агрегаты индивидуальных красителей разрушаются и появляются полосы, соответствующие поглощению димеров красителей (см. рис. 12, кривая 2). При последующем охлаждении растворов из димеров образуются новые Ж-агрегаты, включающие разные молекулы (см. рис. 12, кривая 3). Полоса поглощения смешанных Ж-агрегатов лежит в более длинноволновой области спектра по сравнению с полосой Ж-агрегатов тиакарбоцианина и гипсохромно смещена относительно полосы поглощения Ж-агрегатов тиадикарбоцианина. Описанное явление имеет общий характер для тиацанинов, способных образовывать Ж-агрегаты в водных растворах и имеющих развитую π-сопряженную систему в гетероциклах. Таким образом, подбирая пары красителей, можно получать смешанные агрегаты с заданными спектральными свойствами.

По-видимому, полученные смешанные Ж-агрегаты являются гомогенными образованиями типа твердых растворов красителей, что подтверждается характером их спектров флуоресценции. Индивидуальным полосам поглощения Ж-агрегатов исходных красителей и их смеси (рис. 13,a) соответствуют собственные полосы люминесценции (рис. 13,b).

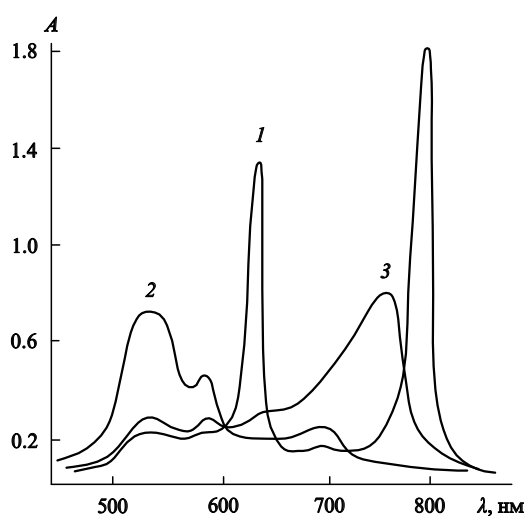


Рис. 12. Спектры поглощения смеси (1 : 1) водных растворов тиакарбоцианина и тиадикарбоцианина ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) после смешения при 20°C (1), при нагревании смеси до 50°C (2) и после охлаждения до комнатной температуры (3).^{37, 38}

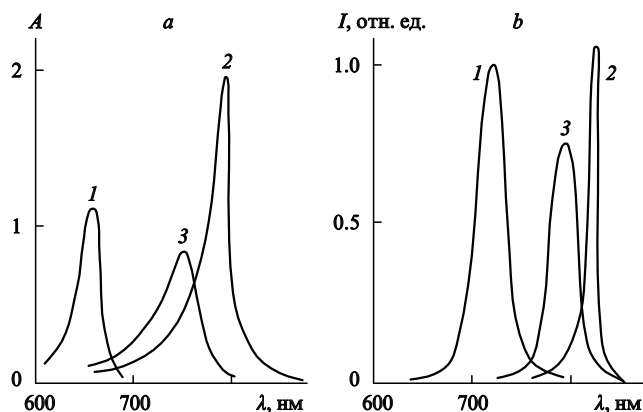


Рис. 13. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) J-агрегатов тиакробоцианина (1) и тиадикаробоцианина (2) и их смеси (3) в водных растворах.^{37,38}

Таким образом, метод «блочного» строительства J-агрегатов в растворе весьма эффективен для получения J-агрегатов из цианиновых красителей с различной длиной полиметиновой цепи, а также смешанных J-агрегатов. Поэтому его можно рассматривать как перспективный путь формирования сложных организованных структур — молекулярных ансамблей с новыми оптическими свойствами.

Иной тип агрегатов из димеров получен при исследовании цианиновых красителей, значительно отличающихся длиной полиметиновой цепи, — тиацианов и тиадикаробоцианов.⁴² В этом случае смешанные J-агрегаты не образуются, а в спектрах поглощения исчезают полосы поглощения димеров тиадикаробоцианов и появляются новые полосы поглощения. Это иллюстрирует рис. 14, на котором приведены спектры поглощения водных растворов триэтил-аммониевых солей 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-4,5-бензо-5'-хлортиацианина (1) и 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-9,11-(β,β-диметилтриметил)-10-метилтиадикаробоцианина (2), а также их смеси (3) при комнатной температуре.⁴² Концентрация красителей $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹; 4 — разность спектров исходных красителей и их смешанных растворов.

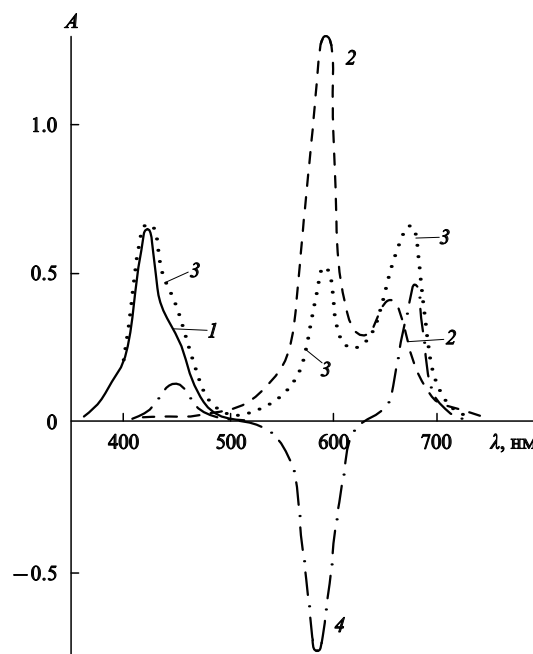


Рис. 14. Спектры поглощения водных растворов триэтил-аммониевых солей 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-4,5-бензо-5'-хлортиацианина (1) и 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-9,11-(β,β-диметилтриметил)-10-метилтиадикаробоцианина (2), а также их смеси (3) при комнатной температуре.⁴² Концентрация красителей $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹; 4 — разность спектров исходных красителей и их смешанных растворов.

по-видимому, затруднено и поэтому образуются так называемые супраструктуры с несоразмерными элементами.⁴³

Влияние электролитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на агрегацию цианинов рассмотрено в ряде работ (см., например,^{16,20,44}). Естественно, что электролиты влияют на агрегацию заряженных молекул цианиновых красителей. Введение неорганических электролитов, как правило, стимулирует агрегацию.¹⁶ Это связывают с эффектом высаливания красителя из раствора под действием электролита. Существенное влияние оказывает заряд иона, противоположный по знаку заряду молекулы красителя. Для анионных красителей показано,⁴⁵ что в водных растворах с увеличением заряда катиона концентрация электролита, стимулирующая агрегацию, уменьшается, а скорость J-агрегации возрастает.[†] Высказано предположение, что самопроизвольная сборка агрегатов становится более вероятной при участии каркасообразующих посторонних партнеров, которыми могут быть ионы. Образно говоря, ионы могут играть роль «гвоздей», облегчающих строительство J-агрегатов. Кроме того, ионы, входящие в структуру J-агрегатов, могут способствовать их стабилизации.

Органические ПАВ (в отличие от неорганических электролитов) препятствуют самоассоциации красителей в воде.⁴⁶ Такое влияние характерно также для мицеллообразующих неионогенных ПАВ.¹⁶ Это свойство положено в основу спектрального метода определения критической концентрации мицеллообразования. Характерно, что в предмицеллярной области концентрации ПАВ, наоборот, может наблюдаться агрегация красителей.

[†] См. также работу T.D.Slavnova, A.K.Chibisov, H.Gorner. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4758 (2005).

Примеры влияния ПАВ на агрегацию рассмотрены в цикле работ^{7,47–50}. Присоединение длинного углеводородного остатка к атомам азота в молекуле имидакарбоцианина способствует формированию спиральных структур J-агрегатов, в которых углеводородные «хвосты» служат каркасом, на котором собирается спиралевидная упаковка молекул красителя в виде нанотрубки. Пример такой структуры, имеющей двухполосный спектр J-агрегата, приведен на рис. 15.⁵⁰

В отличие от дезагрегирующего действия мицеллообразующих ПАВ полимерные поверхностно-активные ионы (полиэлектролиты) стимулируют процесс агрегации. Спектральные сдвиги, сопровождающие взаимодействие полиэлектролитов как с анионными, так и с катионными красителями, подробно исследованы в ряде работ (см. библиографию в обзоре¹⁶).

Значительное число публикаций посвящено изучению влияния желатины на агрегацию цианиновых красителей в

растворах. Впервые появление новой полосы в длинноволновой области при добавлении следов желатины в водные растворы карбоцианинов наблюдали Шепард⁵¹ и Соловьев.⁵² Позднее Дикинсон,⁵³ Борин⁵⁴ и Бойер с соавт.⁵⁵ провели систематические исследования влияния концентрации желатины, а также температуры и величины pH на образование агрегатов катионных красителей в водно-желатиновых растворах. Установлено, что при небольшом количестве желатины ($\sim 0.01\%$) инициируется J-агрегация красителей, а дальнейшее увеличение ее концентрации в растворе приводит к разрушению J-агрегатов до мономеров. В 1%-ном растворе желатины J-агрегаты отсутствуют. Кроме того, значение pH водного раствора желатины должно быть выше значения pH ее изоэлектрической точки. Характерно, что кроме J-агрегатов в растворах присутствовали мономеры и другие «коротковолновые» агрегаты красителей. Позднее Хёмел и Сивош⁵⁶ изучали влияние молекулярно-массового распределения желатины и действие жидкокристаллического *N*-замещенного бутиланилина на агрегацию оксакарбоцианина, а Красовский с соавт.⁵⁷ исследовал свойства анионного аналога этого красителя с сульфопропильными группами при атомах азота в водных растворах вблизи порога гелеобразования желатины. Авторы установили, что J-агрегаты легче формируются в низкомолекулярных желатинах. Однако и в этих системах были получены смеси из мономерной и нескольких агрегатных форм (димеры, H- и J-агрегаты). По данным работ^{51,52}, следы желатины действуют как центры агрегации, так как на определенных группировках желатины происходит адсорбция красителей.

Показано,⁵⁸ что желатина способствует образованию J-агрегатов анионных красителей из димеров по механизму «блочного строительства», играя роль третьего партнера, облегчающего процесс агрегации.

Изучение зависимости J-агрегации от типа желатины показало,⁵⁹ что на агрегацию существенно влияет содержание положительно и отрицательно заряженных групп. J-Агрегация протекает значительно легче в кислотных желатинах, чем в щелочных. В кислотных желатинах, содержащих при исследованных значениях pH положительно заряженные группы четвертичного атома азота, J-агрегация начинается при более высоких температурах и более низких концентрациях желатины. С увеличением числа кислотных групп в молекуле желатины процесс J-агрегации тормозится. Сделан вывод, что четвертичные атомы азота в кислотных желатинах являются центрами J-агрегации анионных красителей. Свойство желатины оказывать каталитическое действие на J-агрегацию использовано для получения желатиновых слоев, содержащих наночастицы J-агрегатов, состоящих из нескольких молекул красителя.

В работах последних лет значительное внимание уделено формированию J-агрегатов в пленках различных полимеров, в том числе электропроводящих. Композиты, содержащие J-агрегаты, — перспективные материалы для создания электролюминесцентных экранов, получения электрорефрактивных слоев, систем с нелинейными оптическими свойствами и других систем, использующихся в наноэлектронике. Исследованию J-агрегатов в качестве светоизлучающей среды в электропроводящих полимерах посвящены работы Мальцева с соотр.^{60–62} Авторы наблюдали электролюминесценцию J-агрегатов моно-, три-, пента- и гептаметинцианинов в видимой и ИК-области спектра. Фотоэлектрические, нелинейные оптические и фоторефрактивные свойства J-агрегатов в полиимидных пленках описаны в работах^{63,64}. Статья⁶⁵ посвящена исследованию нелинейных оптических свойств J-агрегатов тиакарбоцианиновых красителей в многослойных полимерных пленках. Пленки с J-агрегатами цианиновых красителей использованы для генерации ультракоротких лазерных импульсов, а также для нелинейно-опти-

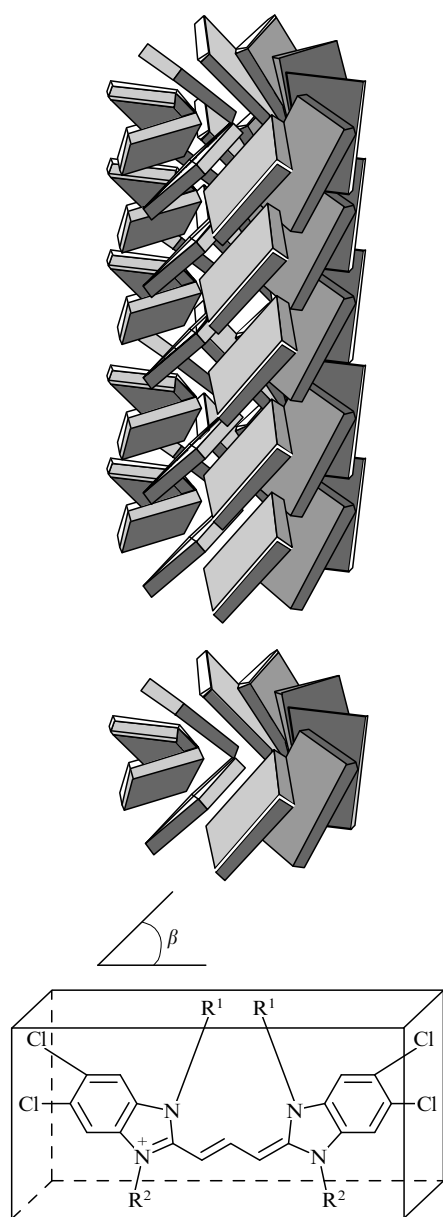


Рис. 15. Цилиндрическая модель спиральной структуры имидакарбоцианина.⁵⁰

ческих преобразований.^{66–70} J-Агрегация тиакробоцианиновых красителей в полимерных пленках рассмотрена в работе⁷¹. Сведения о формировании J-агрегатов в полимерных матрицах представлены главным образом для псевдоизоцианина в поливиниловом спирте,^{72, 73} полистиролсульфонате и полиакриловой кислоте.^{74–76}

IV. Агрегация красителей на микрокристаллах галогенидов серебра

Наиболее полная информация об агрегации цианиновых красителей получена в многолетних исследованиях спектральной сенсibilизации фотографических материалов на основе AgHal. Известно, что J-агрегация облегчается на межфазной границе AgHal/раствор.^{2, 16} При использовании цианиновых красителей для спектральной сенсibilизации галогенидсеребряных фотографических эмульсий можно достичь существенного прироста дополнительной светочувствительности в области, где микрокристаллы AgHal не поглощают свет. Наибольшей фотографической эффективностью обладают красители, способные образовывать надмолекулярные структуры — J-агрегаты.^{2–6, 77}

Процесс формирования J-агрегатов определяется в основном структурой молекулы красителя (длиной полиметиновой цепи, строением гетероциклических ядер, наличием заместителей в ядрах и в цепи), природой галогена, огранкой и размером эмульсионных микрокристаллов, наличием ионов и соединений, адсорбирующихся на AgHal (стабилизаторов, ПАВ, цветообразующих компонентов и др.), а также рВг и рН среды.^{2, 3, 16, 17, 20, 77, 78}

Сама по себе J-агрегация не является достаточным условием высокой эффективности спектральной сенсibilизации. Многие хорошо J-агрегирующие красители мало эффективны в определенных условиях. Фотографическая эффективность J-агрегатов не может быть объяснена только изменением положения энергетических уровней молекул красителя при J-агрегации. Как показал опыт, решающее значение имеет состояние поверхности микрокристаллов AgHal и топография примесных центров. Дефекты поверхности и примесные центры играют важную роль в формировании J-агрегатов и локализации фотогенерированных электронов и дырок. Из-за взаимодействия J-агрегатов красителя с примесными центрами фотографическая активность красителя может понизиться. Как правило, это связывают с процессами десенсibilизации и самодесенсibilизации красителей.^{79, 80} Десенсibilизация выражается в понижении собственной (синей) светочувствительности AgHal, а при самодесенсibilизации наблюдается падение светочувствительности в зоне поглощения красителя. За счет введения суперсенсibilизаторов — веществ, замедляющих или полностью исключающих процессы самодесенсibilизации красителей, можно существенно повысить эффективность спектральной сенсibilизации.

1. Связь агрегации со строением красителей

Исследованию зависимости между строением красителей и их склонностью к агрегации в растворах и на поверхности AgHal посвящено много публикаций (см. библиографию в работах^{2–6, 77–80}). Часть сведений довольно противоречива, что в значительной степени связано со сложностью фотографической системы.

Показано,^{2, 3, 77} что в ряду цианиновых красителей без заместителей в гетероциклических фрагментах и во внешней полиметиновой цепи наибольшей склонностью к агрегации на поверхности зерен AgBr(I)-эмульсии обладают моно- и триметинцианины. Обычно (за редким исключением^{81–83}) ди- и трикаробоцианины (пента- и гептаметинцианины) обра-

зуют на AgHal-субстратах H-, а не J-агрегаты.^{17, 77} Это можно связать с требованием высокой упорядоченности молекул в J-агрегате, в то время как единообразие состояний молекул менее вероятно вследствие увеличения числа *цис*–*транс*-изомеров по мере роста длины полиметиновой цепи красителя.⁸⁴ Поэтому всякое отклонение от единообразия в структурных элементах, в частности за счет *цис*–*транс*-изомерии, затрудняет формирование агрегатов. Например, только жесткое закрепление цепи с помощью полиметиленовых мостиков в молекулах тиади- и -трикаробоцианинов, препятствующее *цис*–*транс*-изомерии, позволяет наблюдать J-агрегацию красителей со столь длинной полиметиновой цепью в растворах и на AgHal.^{37, 38, 83, 85}

У производных частично гидрированных циклов (тиазолин, пирролин) способность к J-агрегации почти не обнаруживается, слабо проявляется у аналогичных красителей с сопряженными гетероциклическими фрагментами (тиазол, тиадиазол-1,3,4) и резко увеличивается в случае соединений, содержащих конденсированные гетероциклические системы с высокой степенью делокализации π -электронов (таких, как бензоксазол, бензоселеназол, бензотиазол, хинолин и т.п.). J-Агрегация в AgHal-эмульсиях, сопровождающаяся длинноволновым сдвигом полос поглощения, увеличивается в ряду тиазолин < тиазол < бензотиазол < нафтотиазол. Это свидетельствует о значительной роли взаимодействия π -электронов гетероциклических систем в образовании полимолекулярных состояний. Аналогичное влияние на J-агрегацию оказывают фенильные группы в остатках тиазола или тиадиазола.⁷⁷ Склонность к J-агрегации проявляют индо- (см.⁷⁸) и имидакаробоцианины,⁸⁶ а также индо- и тиадиазола-1,3,4-дикаробоцианины.⁷⁷

Мероцианины редко образуют J-агрегаты на AgHal, хотя диметинмероцианины, содержащие ядра индоленина и пиразолона, а также производные малонодинитрила⁸⁴ формируют J-полосы в эмульсиях. В спектрах сенсibilизации и поглощения ряда диметинмероцианинов, производных несимметричных циклических соединений (в частности, 3-алкилроданина и 1,3-диалкилтиогидантоина), наблюдались J-полосы, интенсивность которых возрастала с увеличением продолжительности выстаивания сенсibilизированной эмульсии.⁷⁷

Введение определенных заместителей в молекулы различных групп красителей оказывает одинаковое влияние на их агрегацию. Например, J-агрегация резко усиливается при включении атомов хлора в гетероциклические фрагменты различных каробоцианинов или при введении метильной и этильной групп в *мезо*-положения тиа-, окса- и селенакаробоцианинов.^{2, 77, 78} Учитывая значительные различия в склонности к J-агрегации красителей близкого строения, можно предположить, что небольшие модификации могут изменять склонность молекул к взаимной ориентации, определяющей их взаимодействие. Специфичность влияния «утяжеления» заместителей отмечена даже в одном ряду красителей. Так, при переходе от 6,6'-диметокси-9-этилкаробоцианинов к соответствующим 6,6'-диэтокси- и особенно к 6,6'-дипропокси-производным склонность к образованию J-состояний резко падает, а к образованию H-состояний значительно возрастает.⁷⁷

Считается, что усиление способности к агрегации при введении в гетероциклические фрагменты незамещенных в цепи индо-, имида-, хино-(2,2')- и оксакробоцианинов атомов галогена (кроме иода), COOR, CN и некоторых других электроноакцепторных группировок обусловлено увеличением π – π -электронного взаимодействия между молекулами.⁸⁷ Влияние других заместителей проявляется весьма специфично.

В работе⁷⁸ отмечено, что в ряду хино-(2,2')-цианинов *N,N'*-диметилаты значительно менее склонны к J-агрегации,

чем этилаты. Шепард с соавт.⁸⁸ показал, что это свойство присуще также метилатам цианинов, полученным из других оснований, в частности бензотиазола и бензоксазола. Меньшая эффективность N,N' -диметилатов хино-, окса-, тиа- и селенакарбоцианинов обусловлена их повышенной способностью к образованию фотохимически неактивных Н-полимеров.⁷⁷ Если метилаты и этилаты тиа-, имида- и индокарбоцианинов не отличаются по склонности к полимеризации, они близки по сенсibiliзирующему действию. С увеличением числа атомов углерода в алкильных группах при атомах азота ($C_2H_5-n-C_4H_9$) в ряду 5,5'-дизамещенных 9-этилтиакарбоцианинов интенсивность J-полосы резко уменьшается⁷⁸ и практически не изменяется в случае имидакарбоцианинов.⁷⁷ В ряду диметинмероцианинов — производных роданина и тиогидантоина⁷⁸ — способность к J-агрегации, наоборот, либо появляется, либо усиливается.

Среди карбоцианинов с алкильными и сульфоалкильными заместителями большей склонностью к агрегации обладают красители с сульфоалкильными группами при атомах азота, при этом фотографическая активность J-состояний значительно выше, чем у красителей с алкильными заместителями различного строения.³

Как упоминалось выше, введение метильных и этильных групп в *мезо*-положение полиметиновой цепи тиа-, окса-, селенакарбоцианинов приводит к увеличению склонности красителей к образованию различных полимолекулярных состояний. При сопоставлении спектров сенсibiliзации и поглощения красителей, а также экспериментально определенных величин относительного квантового выхода сенсibiliзации для нескольких групп красителей показано, что введение метильных и этильных групп в *мезо*-положение карбоцианинов вызывает образование в адсорбционном слое фотохимически активных H_1 - и J_1 -состояний у 9-метилкарбоцианина и J_2 - или J_3 -состояний у 5,5'-дизамещенных 9-этилтиакарбоцианинов.^{77,78} Впоследствии было установлено, что для 9-метилзамещенных тиакарбоцианинов образуются не два различных состояния — H_1 и J_1 , а единая полимолекулярная структура типа «рыбьей кости» с двумя спектральными переходами.^{80,89} В этих и других исследованиях (см. библиографию в работе²⁰) показано, что введение алкильных групп в *мезо*-положение существенно влияет на усиление J-агрегации, причем замещение на этильную группу в большей степени способствует *цис*-конфигурации красителя, а наличие единообразно построенных молекул красителей облегчает их сборку в виде J-агрегата.

В работах^{84,86,90} наряду с влиянием числа изомеров на склонность к агрегации рассмотрена роль таких факторов, как планарность молекул цианинов, отсутствие внутреннего вращательного движения, и вклад этих факторов в окраску, а также в способность к полимеризации и сенсibiliзации. Компактность молекул и малое отклонение от планарности особенно благоприятны для агрегации, так как плоские молекулы в большей степени способны образовывать плотноупакованные относительно жесткие структуры, менее подверженные термическому распаду. Брукер с соавт.⁸⁶ разделил красители на «свободные», «компактные» и «перенасыщенные». Первые две категории включают плоские молекулы, а третья — непланарные. Препятствия к агрегации при введении заместителей, нарушающих планарность молекулы, хорошо иллюстрируются на примере производных 1,1'-диэтил-2,2'-цианина. Склонность к агрегированию этого компактного красителя ослабляется 3,3'-алкильными заместителями, которые выталкивают гетероциклические кольца из плоскости молекулы. Иногда требуемую компланарность и связанную с этим склонность к агрегации можно получить, если зафиксировать ядра мостиковыми группами и сформировать таким образом жесткую циклическую структуру молекулы. Это характерно для N,N' -этиленбензимидазоло-

цианина, который легко образует J-агрегаты на поверхности AgHal. В то же время стерически затрудненный и неплоский его N,N' -диэтилзамещенный аналог не способен к агрегированию.^{17,91}

Карбоцианиновые производные N,N' -диалкилбензимидазолов детально исследованы в работах^{77,78}. Введение алкильных заместителей в положение 9 этих красителей вызывает значительную некомпланарность и снижает способность к J-агрегации. Точно так же введение объемных заместителей, таких как NO_2 , SO_2CF_3 или SCF_3 , в положение 5 гетероцикла приводит к тому, что компактные молекулы N,N' -диалкилбензимидазолов не образуют J-агрегаты на поверхности AgHal.

Введение CH_3O - и C_6H_5 -групп в *мезо*-положение цепи, а также 8,10-диарилокси группы в цепь может способствовать агрегации плохо или совсем не агрегирующих окса- или тиакарбоцианинов, так как появляется возможность для формирования компактных структур из полностью *транс*- или моно-*цис*-конфигураций.^{25,26} С учетом роли заместителей в цепи и при атомах азота в цикле предположено, что небольшие выступы из плоскости молекулы красителя, обусловленные этильной и другими группами, могут способствовать формированию из компактных плоских молекул красителей J-состояний со структурой «кирпичная кладка».^{92,93}

Таким образом, факторы, способствующие планарности молекул, удлинению π -сопряженной системы красителя, единообразию изомерного состава молекул, определяют склонность к J-агрегации. В то же время это лишь необходимые, но не достаточные условия J-агрегации. Так как J-агрегат представляет собой определенную пространственную упаковку молекул красителя, то процесс J-агрегации зависит от объема заместителей как в циклах, так и в цепи, которые могут создавать пространственные препятствия для взаимодействия π -сопряженных систем красителей в агрегатах.

2. Влияние эмульсионных факторов на агрегацию спектральных сенсibiliзаторов

Одним из важнейших факторов, влияющим на J-агрегацию, является природа галогена в микрокристаллах AgHal фотографической эмульсии. Известно,^{2,3} что прочность адсорбции цианиновых красителей на порошках AgHal уменьшается в ряду $AgI > AgBr > AgCl$. Показано,^{77,78} что для многих красителей J- и H-агрегация уменьшается в следующем ряду $AgBr(I) > AgBr > AgBr(Cl) > AgCl$. Еще Мейер⁹⁴ обнаружил, что введение 3 мол.% иодида серебра в кристаллы бромсеребряной эмульсии заметно усиливает J-агрегацию 3,3',5,5'-тетраметил-9-этилтиакарбоцианинов и при этом светочувствительность фотослоев увеличивается.

Результаты исследования влияния природы галогенид-ионов монодисперсных эмульсий с кубическими и октаэдрическими кристаллами показали,⁹⁵ что для микрокристаллов одной и той же огранки J-агрегация улучшается при переходе от хлорсеребряных к хлорбромсеребряным и бромидсеребряным эмульсиям.

Значительное число исследований посвящено изучению агрегации красителей при адсорбции на микрокристаллах AgHal различной огранки.^{77,95–106} Отмечено,^{100,101} что спектры поглощения некоторых красителей в эмульсиях, полученных аммиачным и безаммиачным способами, различаются. В нейтральных эмульсиях условия для агрегации красителей более благоприятны, чем в аммиачных. Это может быть связано не столько с наличием или отсутствием аммиака в эмульсии, сколько с различной формой микрокристаллов: сферической в аммиачных и пластинчатой в нейтральных эмульсиях.

Достаточно полно исследована агрегация красителей на микрокристаллах AgHal с кубической и октаэдрической огранкой. Отмечена неодинаковая агрегация цианинов на гранях (100) и (111). Экспериментальные данные и теоретические обоснования преимущественной J-агрегации на поверхности октаэдрических кристаллов приведены в исследованиях^{95–99, 102, 105}. В качестве примера в основном использовали 9-метилтиакарбоцианины, образующие на гранях (111) J₂-агрегаты с $\lambda_{\max} = 625$ нм, а на гранях (100) агрегаты с двумя полосами поглощения с $\lambda_{\max} = 590$ и 520 нм.

В работах^{97, 102} установлено, что легко агрегирующиеся красители (имида- и 5,5'-дихлор-9-этилкарбоцианины) при малых концентрациях образуют J-агрегаты преимущественно на октаэдрах. Адсорбцию цианинов обуславливает кулоновское взаимодействие отрицательно заряженной поверхности (111) и положительно заряженных концевых атомов азота полиметинового хромофора. Близость расстояний между молекулами в агрегате и ионами на поверхности микрокристаллов AgBr октаэдрической огранки удовлетворяет требованию более плотной упаковки, что также способствует J-агрегации. На гранях (100), несмотря на пространственные и электростатические затруднения, в J-состоянии адсорбируются в основном легко агрегирующиеся красители, агрегации которых способствуют молекулы воды. Тани¹⁰² установлено усиление не только J-, но и H-агрегации цианинов на гранях (111) по сравнению с агрегацией на гранях (100).

В статье⁹⁹ отмечена предпочтительная J-агрегация красителей, в частности 9-метилтиакарбоцианинов, на гранях (100) AgCl, аналогичная наблюдаемой на гранях (111) AgBr. Предполагается, что образующиеся J-агрегаты дополнительно стабилизируются более плотными сольватными оболочками. Это обусловлено различным влиянием ионов Cl[–] и Br[–] на структуру воды на поверхности, а именно тем, что в присутствии ионов хлора усиливается эффект сольватации,⁹⁶ а следовательно, возможно гидрофобное связывание молекул красителя друг с другом.

В работах^{103–107}, напротив, приведены экспериментальные данные об усилении J-агрегации красителей на микрокристаллах кубической формы. Небольшого количества красителя достаточно для образования J-агрегатов, так как на гранях (100) мало дефектов кристаллической решетки.¹⁰⁴ У микрокристаллов октаэдрической огранки дефектов поверхности больше. Поэтому при малых концентрациях наблюдается H-агрегация, а для J-агрегации необходимы большие концентрации красителей. Казмирчак и Маркоцкий¹⁰⁶ изучали фотографическое действие тиа-, окса- и селенакарбоцианинов при различных значениях рAg и pH эмульсии. Установлено, что определенные элементы молекулы красителя могут способствовать J-агрегации на гранях либо (100), либо (111). Тенденцию к образованию J-агрегатов на гранях (100) проявляют карбоцианины, содержащие в положении 5 гетероциклических фрагментов метокси- или фенильные группы. Незамещенные красители склонны в большей степени к J-агрегации на гранях (111). Аналогично ведут себя 5,5'-дихлор- или 5,5'-диметилзамещенные карбоцианины. Некоторые красители образуют J- или H-агрегаты независимо от габитуса микрокристалла AgHal.

Гришиной¹⁰⁸ установлено, что влияние отдельных элементов строения тиакрбоцианинов анионного и катионного типа на J-агрегацию имеет общий характер и не зависит от габитуса и однородности микрокристаллов AgHal. Выявлена большая прочность J-агрегатов на гранях (100), чем на гранях (111).

Еще одним важным фактором, определяющим J-агрегацию спектральных сенсibilизаторов, является размер микрокристаллов эмульсии. Однако имеющиеся литературные данные не позволяют выявить общие закономерности агрегации красителей в зависимости от дисперсности

микрокристаллов галогенидов серебра в фотографических эмульсиях.

Из всех полос сенсibilизации наибольшему влиянию добавок подвержена J-полоса. Значительное влияние на J-агрегацию оказывают концентрация в эмульсии ионов Ag⁺ и pH среды. В водной среде при нормальных условиях поверхность AgBr стехиометрична по отношению к ионам решетки при рAg 5.3. С увеличением концентрации ионов Br[–] поверхность AgBr приобретает отрицательный заряд. Предельная площадь, которая может быть занята адсорбированными ионами брома, составляет ~20% от площади поверхности микрокристалла, при этом каждому его габитусу соответствует определенная концентрация ионов Br[–] (см.³). При адсорбции красителей равновесие между ионами брома в растворе и на поверхности смещается и значение рAg увеличивается. Количество адсорбированного красителя и прочность адсорбции на поверхности AgBr зависят от его строения. Например, мероцианины и красители катионного типа, связывающие ионы серебра, адсорбируются в больших количествах при уменьшении рAg. Адсорбции же цианинов, связывающих ионы брома, способствует увеличение рAg.³ Однако в работе⁹⁹ показано, что адсорбция некоторых карбоцианинов катионного типа мало зависит от изменения рAg в довольно широком интервале и существенно уменьшается лишь при относительно высоких концентрациях ионов серебра (рAg < 4).

Влияние рAg на адсорбцию цианинов различного строения часто обусловлено влиянием этого показателя на J-агрегацию в адсорбционном слое. Увеличение склонности к J-агрегации при адсорбции красителей на порошок AgBr из этилового спирта наблюдалось при избытке как ионов Br[–], так и Ag⁺ (см.^{109, 110}).

При изучении спектральной сенсibilизации фотографических эмульсий^{5, 110} не всегда имело место изменение степени агрегации красителей при уменьшении концентрации ионов брома (при промывке водой сенсibilизированных слоев с целью повышения светочувствительности). В более поздних исследованиях показано,¹¹¹ что при избытке ионов серебра J-агрегация многих цианинов затруднена; значительная часть красителей вытесняется при этом в желатину. При введении раствора AgNO₃ в монодисперсные эмульсии перед введением спектрального сенсibilизатора (до рAg 3–4) отмечено подавление J-агрегации хино-2-цианинов по сравнению с J-агрегацией в исходной эмульсии. В случае других моно- и триметинцианинов этого не происходило.¹¹² Таким образом, на J-агрегацию цианиновых красителей оказывает влияние не только значение рAg, но и способ изменения этой величины.

Цианиновые красители представляют собой основания с константами протонирования, различающимися на 14 порядков¹⁷ в зависимости от строения красителя, поэтому влияние pH среды на агрегацию сильно различается для красителей с разной структурой. С повышением значения pH J-полоса, как правило, ослабляется особенно сильно у основных цианинов. Уменьшению влияния pH на J-агрегацию способствуют следующие факторы: кубическая огранка микрокристаллов, высокое содержание ионов I[–] в субстрате, избыток в растворе ионов Hal[–], высокое значение молярного коэффициента поглощения красителя, отсутствие конкурирующих адсорбентов.^{113, 114} Необходимо учитывать, что значения рAg и pH могут сильно зависеть от присутствия стабилизаторов и других добавок к эмульсии. Например, если сенсibilизатор добавить в кислую эмульсию, а затем повысить значение pH, то ослабления J-полос тиакрбоцианинов не наблюдается.

Для агрегации красителей наряду с величинами рAg, pH среды и природой адсорбента большое значение имеет желатина, используемая в фотографической эмульсии в ка-

честве диспергатора. Влияние желатины рассмотрено в ряде работ (см., например,²⁰). При варьировании ее содержания значительно изменяются спектры поглощения красителей. Небольшие количества желатины играют роль центров агрегации, причем карбоксильные группы желатины могут быть центрами адсорбции красителей в растворах. Исследовано²⁰ влияние желатины на J-агрегацию, в частности зависимость J-агрегации от концентрации желатины и ее типа. Агрегация красителей начинается на определенных участках молекул желатины. Концентрации этих участков в желатинах различного типа неодинаковы.

Влияние желатины на J-агрегацию цианиновых красителей связано с величиной pH,²⁰ так как желатина является полиэлектролитом, причем различные типы желатины имеют несколько отличающиеся значения изоэлектрической точки.

В цикле работ Шапиро с соавт.^{79, 80, 115–118} подробно исследовано влияние основного стабилизатора фотографических эмульсий 4-гидрокси-6-метил-1,3,3a,7-тетраазаиндена (ста-соли) на агрегацию различных красителей. Прежде всего рассмотрено действие ста-соли на хино-2,2'-цианин. На примере эмульсии с кубическими микрокристаллами AgBr размером 0.17 мкм, подвергнутых сернисто-золотой сенсibilизации, показано, что под действием ста-соли происходит трансформация J-полосы ($\lambda_{\max} = 575$ нм). При малых концентрациях ста-соли эта полоса смещается в коротковолновую область; с увеличением содержания ста-соли до $(2-5) \cdot 10^{-3}$ моль на 1 моль AgBr появляются две четко разделенные полосы поглощения с $\lambda_{\max_1} = 570$ нм и $\lambda_{\max_2} = 580$ нм; при концентрации ста-соли $\geq (8-10) \cdot 10^{-3}$ моль на 1 моль AgBr в длинноволновой области формируется одна полоса J₂. Однако характер агрегации и эффективность суперсенсibilизации в значительной степени зависят от последовательности введения ста-соли и красителя. Действие ста-соли авторы работ^{115–118} связали с адсорбцией на дефектах поверхности, на которых начинается процесс J-агрегации. Депрессирующее действие на агрегацию оказывают стабилизаторы из класса гетероциклических меркаптопроизводных (бензотиазол-2-тиол, 1-фенилтетразол-5-тиол).¹¹⁹

Введение в эмульсию различных ПАВ вызывает изменение спектров поглощения J-агрегирующихся сенсibilизаторов.^{120, 121} Сделан вывод о большей устойчивости J-агрегатов цианиновых красителей анионного типа по сравнению с красителями катионного типа к действию ПАВ, применяемых в качестве осадителей твердой фазы.

Введение цветообразующих недиффундирующих компонент (ЦНК) в эмульсионную среду негативно сказывается на J-агрегации катионных цианиновых красителей.^{77, 78} Это объясняется десорбцией сенсibilизатора с поверхности эмульсионных микрокристаллов. Более устойчивыми к десорбирующему действию ЦНК являются J-агрегаты красителей бетаинового строения, для которых спектральная сенсibilизация в J-полосе сохраняется при использовании ЦНК.⁷⁷ Это также было отмечено Лифшиц с соавт. (см. библиографию в работах^{77, 78}), показавшей, что при наличии бензо- и тиофеновых заместителей в гетероциклах повышается устойчивость цианиновых красителей к действию ЦНК. Сенсibilизирующему действию J-полос бензимидакарбоцианинов в присутствии ЦНК способствуют NaI-, CF₃-, CN⁻-, CO₂R-заместители в гетероциклических фрагментах. Это может быть обусловлено увеличением прочности связей в J-агрегатах на микрокристаллах AgHal.

Бисчетвертичные соли, в частности производные бензимидазола,^{122–124} в отличие от ЦНК, напротив, способствуют J-агрегации. В присутствии бисчетвертичных солей обнаружены сдвиг J-полосы в длинноволновую область и некоторое повышение ее интенсивности. Такие изменения

наблюдали, например, в спектрах 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианинбетаина. Увеличение интенсивности J-полос, в том числе появление J₂- и J₃-полос, отмечено и для других карбоцианинов, проявляющих слабую склонность к образованию наиболее фотографически эффективных длинноволновых агрегатов. Согласно данным работ¹²⁴, коадсорбция красителей и бисчетвертичных солей обуславливает увеличение прочности адсорбции полиметиновых красителей по отношению к десорбирующему действию ЦНК. В работах^{125, 126} рассмотрено влияние бисчетвертичных солей α-пиколина на J-агрегацию цианиновых красителей. Показано что, введение бисчетвертичной соли α-пиколина в концентрациях, близких к концентрациям красителя, облегчает J-агрегацию. Это явление условно обозначено как катализ агрегации.

Неорганические анионы I⁻, CN⁻, SCN⁻ способствуют J-агрегации.^{2, 77, 78} Они образуют малорастворимые соли с ионами Ag⁺ и, находясь в адсорбционном слое, создают условия для плотной упаковки красителей, в результате значительно возрастает их агрегационная адсорбция. В работе¹²⁷ изучено влияние этих анионов на J-агрегацию и фотографическую эффективность тиамометинцианинов на кубических микрокристаллах AgCl и плоских микрокристаллах AgBr(I). Установлено, что в присутствии ионов I⁻, CN⁻, SCN⁻ формируются J-агрегаты тиамометинцианинов и значительно возрастает эффективность спектральной сенсibilизации. Наибольший эффект наблюдается при введении SCN⁻.

В работах^{128–131} показано, что в присутствии SCN⁻ повышается адсорбция, усиливается J-агрегация тиамометинцианинов, окса-, имида-, тиакарбоцианинов на кубических микрокристаллах AgCl. Установлены причины наблюдаемых изменений.¹²⁸ Приведены электронные фотографии микрокристаллов исходной эмульсии и эмульсии, обработанной раствором KSCN. На микрокристаллах, обработанных роданид-ионами, происходит травление поверхности, а на вершинах и ребрах кубиков AgCl наблюдаются хорошо различимые наросты. Увеличение дефектности поверхности за счет образования новой фазы, по-видимому AgSCN, способствует зарождению и росту J-агрегатов. При этом происходит существенный прирост спектральной чувствительности в максимуме J-полосы. Введение ионов SCN⁻ в AgCl-эмульсию перед добавлением раствора красителя⁸³ способствует J-агрегации также и тиадикарбоцианиновых красителей — спектральных сенсibilизаторов для ИК-области спектра, существенно сдвигая диапазон спектральной чувствительности в ИК-область.

Особый интерес представляют J-агрегаты, образующиеся из двух различных красителей. Следует отметить, что сведения о таких J-агрегатах ограничены. Авторами работы¹³² обнаружено образование смешанных J-агрегатов из двух тиакарбоцианиновых красителей различного строения. Спектры поглощения фотографических слоев, сенсibilизированных индивидуальными тиакарбоцианинами и их композицией, представлены на рис. 16,а. Каждый из красителей образует собственный J-агрегат. При одновременном введении красителей в эквимоллярных концентрациях в эмульсию образуется новая J-полоса (кривая 3 на рис. 16,а), при этом интенсивности J-полос индивидуальных красителей убывают. Спектрограммы, полученные на соответствующих фотографических слоях (рис. 16,б), наглядно свидетельствуют об образовании новой фотохимически активной J-полосы, максимум которой находится между максимумами сенсibilизации индивидуальных J-полос двух красителей. В работе¹³² сделан принципиальный вывод о том, что изменяя концентрации красителей, входящих в смешанный J-агрегат, можно в широком интервале варьировать положение максимума сенсibilизации.

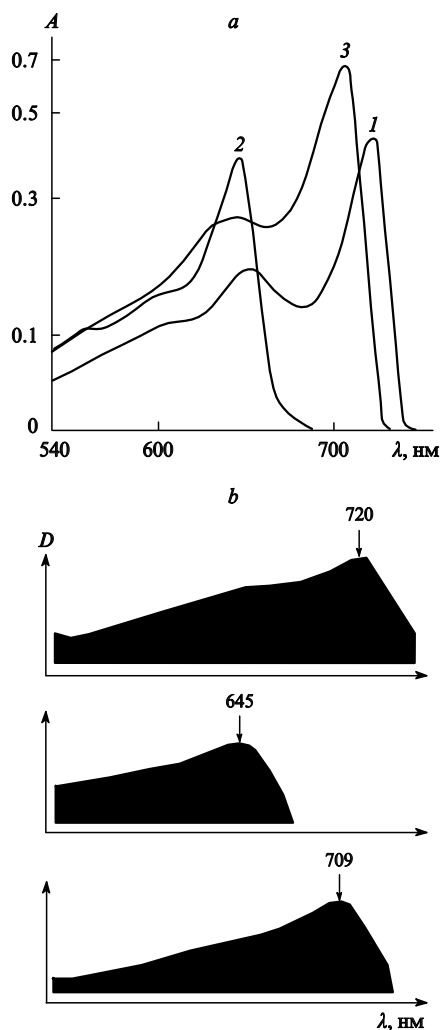


Рис. 16. Спектры поглощения фотографических слоев, сенсibilизированных 3,3'-диэтил-5,5'-диметокси-8,10-диметилтиакарбонинтозилатом (1), пиридиниевой солью 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,5'-диметокси-9-этилтиакарбонина (2) и их композицией (3) (а) и спектрограммы соответствующих слоев (b).¹³² D — плотность почернения.

Смешанные J-агрегаты из тиакрбо- и тиадикарбонинов исследованы в работе¹³³. Результаты представлены на рис. 17. Метод образования смешанных J-агрегатов позволяет проводить «селекцию» J-агрегатов. При этом новый J-агрегат как бы наследует свойства материнских красителей. Например, в случае J-агрегатов из карбо- и дикарбонинов смешанный J-агрегат сочетает в себе эффективность карбонинов со спектральной зоной сенсibilизации в ИК-области спектра, характерной для дикарбонинов.¹³⁴ Впервые установлено образование смешанных J-агрегатов из оксакрбонинов различного строения.¹³⁵ В публикации¹³⁶ обсуждена проблема суперсенсibilизации в смешанных J-агрегатах тиакрбонинных красителей.

В работах^{137, 138} рассмотрена возможность образования смешанных, а также гетероконтактных J-агрегатов из тиакрбонинных и монометинцианиновых красителей как в водно-желатиновом растворе, так и на поверхности кристаллов AgBr(I) с (S + Au)-химической сенсibilизацией. Структура и свойства смешанных J-агрегатов, образующихся на поверхности AgHal, рассмотрены в работе¹³⁹.

На основании изложенного выше можно сделать следующий вывод. Поскольку J-агрегация красителей происходит

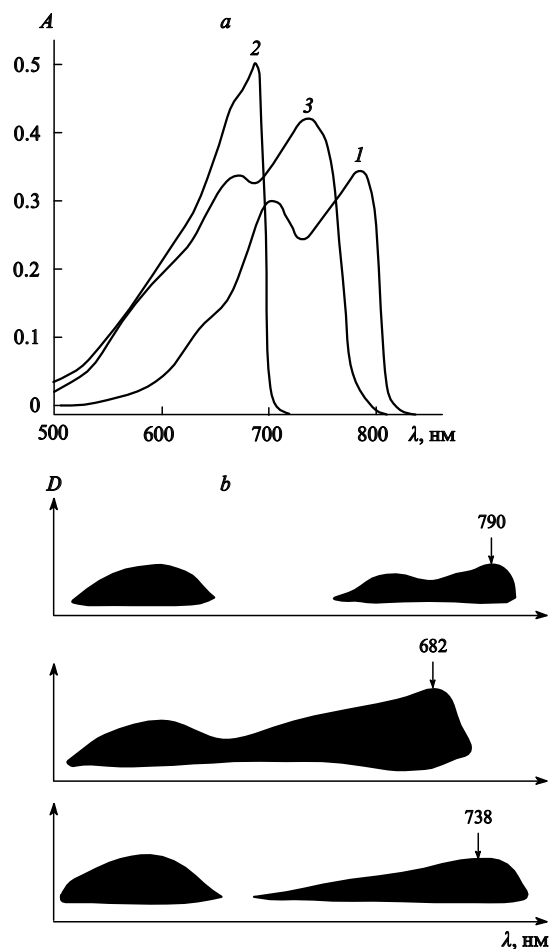


Рис. 17. Спектры поглощения фотографических слоев, сенсibilизированных триэтиламмониевой солью 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,5'-дихлор-9,11-(β,β-диметилтриметил)-10-метилтиадикарбонина (1), пиридиниевой солью 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-4,5,4',5'-дибензо-9-этилтиакарбонина (2) и их композицией (3) (а) и спектрограммы соответствующих слоев.¹³³

на поверхности микрокристаллов AgHal, состояние поверхности влияет на процесс J-агрегации зачастую значительнее, чем изменение структуры красителя. Состояние поверхности микрокристаллов в эмульсии определяется прежде всего их огранкой. Известно,¹¹¹ что поверхность (111) имеет больше ступеней и изломов, т.е. более дефектна, чем поверхность (100), поэтому на ней больше мест с избыточной энергией, на которых могут зародиться J-агрегаты. Таким образом, стадия зародышеобразования агрегатов должна быть облегчена на поверхности (111). Однако J-агрегация, подобно кристаллизации, включает в себя две стадии — зародышеобразование и рост кристаллов (J-агрегатов). Возможно, последующий рост J-агрегатов, определяющий положение максимума поглощения J-полосы, происходит лучше на менее дефектной поверхности (100), на которой зарождается меньшее число J-агрегатов. Именно вкладом двух стадий определяется процесс J-агрегации того или иного красителя. Если краситель не склонен к J-агрегации, то зародышеобразование происходит легче на поверхности (111), однако укрупнение агрегатов на ней менее вероятно. И наоборот, если краситель склонен к агрегации, то стадия зародышеобразования не лимитирует процесс и упорядоченные J-структуры лучше растут на поверхности (100) кристалла. Вероятно, с различным вкладом этих процессов в формирование J-агрегатов связаны,

казалось бы, противоречивые литературные данные о легкости образования агрегатов на поверхностях (111) и (100).

Естественно, что зарядовое состояние поверхности микрокристаллов AgHal определяется концентрациями ионов Ag^+ и Hal^- в эмульсии. При избытке Ag^+ адсорбция молекул ряда красителей (особенно содержащих атомы серы) на поверхности плоскостью облегчается, что затрудняет J-агрегацию. Значительное влияние должны оказывать соединения, адсорбирующиеся на поверхности AgHal (ПАВ, меркаптопроизводные и различные гетероциклические основания), особенно способные образовывать малорастворимые комплексы и соли с ионами серебра. По-видимому, к этой категории соединений относятся стабилизирующие и антиуваляющие вещества, а также неорганические ионы.

Таким образом, процесс J-агрегации наряду со структурой молекулы красителя определяется также совокупностью параметров, объединяемых под общим названием эмульсионных факторов.

3. Строение агрегатов красителей, адсорбированных на микрокристаллах AgHal

В ряде исследований большое внимание уделено изучению структуры агрегатов в растворах¹⁴⁰ и в кристаллах.¹⁵ Отмечено сходство процессов J-агрегации в растворе и кристаллизации, в частности, выделены две стадии: зародышеобразование и роста агрегатов.¹⁴¹

Выше было отмечено, что молекулы красителей в зависимости от их структуры имеют различную склонность к агрегации. В общем случае J-агрегаты легче образуются на поверхности твердых тел, чем в растворе. Количество мономерных фрагментов, входящих в J-агрегаты красителей в водных растворах, определяли различными методами.^{3, 16–18, 20, 142} Степень полимеризации агрегатов может иметь разные значения (от 2 до 10^6) в зависимости от строения молекулы красителя и от использованного метода определения. Основные методы определения количества молекул в J-агрегатах в растворах описаны в работах^{3, 16, 24}.

Представления о структуре J-агрегатов на начальных стадиях их исследования базировались на результатах рентгеноструктурного анализа, полученных Хоппе¹⁴³ на агрегатах 2,2'-цианиновых красителей. Эти результаты сводятся к следующему:

- отдельные молекулы красителей вытянуты параллельно друг другу;
- короткие оси молекул наклонены к оси агрегата, отклонение от нормали составляет 35° ;
- нормальное расстояние между молекулами в направлении оси агрегата составляет $\sim 3.6 \text{ \AA}$.

В ранних исследованиях Шайбе с соавт.^{144, 145} с учетом результатов, полученных Хоппе, были предложены модели для структур J-агрегатов в виде «распущенной колоды карт» — «лестничной» формы» и «стремянки» (рис. 18, *a, b*). Авторы пришли к выводу, что катионы красителя адсорбированы на AgHal на ребре в плотноупакованных монослоях. Исходя из степени поляризации света в полосах поглощения агрегата хино-2,2'-монометинцианина на свежесколотых кристаллах слюды найден угол α между плоскостью молекул и осью агрегата, составивший $\sim 55^\circ$. В то же время в структуре H-агрегатов (гипсохромный сдвиг), по мнению авторов, плоскость молекулы перпендикулярна оси агрегата (рис. 18, *c*).

Рассмотренные структуры J-агрегатов были приняты вплоть до конца 1960-х годов. С применением теории взаимодействия точечных диполей Берд с соавт.³³ уточнил базовую «лестничную» структуру Шайбе. Полученные результаты способствовали развитию идеи, согласно которой основная структура для H- и J-агрегатов одинакова, однако

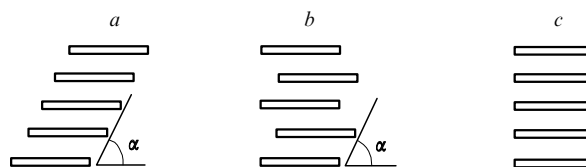


Рис. 18. Модели структур J- (*a, b*) и H-агрегатов (*c*) цианиновых красителей.^{144, 145}

Структура типа «распущенной колоды карт»: «лестничной» формы (*a*), в виде «стремянки» (*b*).

в J-агрегате $\alpha < 54^\circ 44'$, а в H-агрегатах $\alpha > 54^\circ 44'$. Теория взаимодействия точечных диполей в ее первоначальном варианте была неприемлема для точных количественных расчетов J-агрегатов. Поэтому ее усовершенствовали на основе квантово-химической модели взаимодействия молекул в агрегате с учетом перекрытия электронных облаков соседних молекул (модель электронного газа). Эту теорию применяли к большим агрегатам различных красителей, и хотя результаты расчетов не были точны, но они позволяли получать правильный порядок величин углов.

Возможно, различие между агрегатами цианиновых красителей в растворе и адсорбированными на субстрате состоит в том, что структура адсорбированных агрегатов связана со структурой кристаллической решетки адсорбента и молекулы в адсорбированных агрегатах упакованы не столь плотно, как в растворе, о чем свидетельствуют спектральные исследования. J-Агрегаты одного и того же красителя в растворе имеют более узкую J-полосу, чем в адсорбированном состоянии. Видимо, это связано с наличием сродства определенных фрагментов молекул цианиновых красителей к локальным участкам поверхности AgHal.⁹³

Берд с соавт.^{146–148} применил усовершенствованную модель взаимодействия точечных диполей к специфическому случаю бензотиазольных красителей на AgBr-субстрате. Результаты измерения кругового дихроизма адсорбированных J-агрегатов показали наличие определенной ориентации молекул красителя на различных гранях микрокристаллов AgBr.¹⁴⁷ В работах^{146, 147} постулировано, что длинная ось молекулы красителя в агрегатах преимущественно ориентирована на поверхности микрокристалла вдоль направления [110]. Ряды ионов Ag^+ на поверхности куба в этом случае удалены друг от друга на расстояние $4.08 \text{ \AA}$, а на поверхности октаэдра — на $3.54 \text{ \AA}$, т.е. на расстояние, близкое к обычному межмолекулярному расстоянию в решетке графита ($3.4 \text{ \AA}$), найденному²⁰ для упаковки плоских ароматических молекул. Берд предположил, что хемосорбция красителя происходит с образованием связи между ионами Ag^+ решетки AgBr и атомами серы бензотиазольных ядер для молекул, образующих структуру типа «распущенной колоды карт» и адсорбированных таким образом, что атомы серы ориентированы к поверхности микрокристалла, а группы NR граничат с раствором. Вследствие этого на октаэдрической поверхности возможно формирование определенных структур агрегатов из молекул красителей с боковым сдвигом на 3, 2, 1 или 0 ионных радиуса. Применение данной хемосорбционной модели к кубическим микрокристаллам встречает некоторые трудности.

Структуры, образованные на октаэдрической поверхности, имеют углы скольжения молекул красителей вдоль оси агрегата (α) равные 19° , 30° , 60° и 90° . Согласно теории Берда, углы скольжения 90° и 60° , соответствующие «лестничным» структурам Шайбе, приписывают H-агрегатам, а углы 30° и 19° — J-агрегатам. Эти углы хорошо соответствуют спектральным сдвигам полос поглощения агрегатов.²⁰ Результаты расчетов, проведенные в рамках молекулярно-экси-

тонной теории,¹⁴⁹ подтвердили структуры агрегатов для тиакарбоцианина и его гомолога. Наибольшее батохромное смещение для линейных J-агрегатов соответствовало углу между длинными молекулярными осями красителя и осью J-агрегата, равному 19° .

Те же углы скольжения (90° , 60° , 30° и 19°) ожидалось в направлении [110] на поверхности (111) AgCl, однако молекулы красителя в этом случае должны располагаться ближе друг к другу, чем в направлении [110] на октаэдрической поверхности AgBr, так как ряды ионов в направлении [110] на AgCl расположены на расстоянии $3.4 \text{ \AA}$.

Обобщение модели Берда на кубическую поверхность (100) AgBr встретило трудности, так как расстояние между рядами ионов серебра в направлении [110] больше ($4.08 \text{ \AA}$), чем графитоподобное расстояние для ароматических структур. Берд предложил модель,¹⁵⁰ в которой предполагаемая связь $\text{Ag}^+ \cdots \text{S}$ деформирована, поэтому угол между длинной осью молекулы красителя и направлением [110] равен 24.4° . Смит показал,¹⁵¹ что необходимо вращение молекулы только на 5° , чтобы структура агрегата была такой же, как на поверхности (111), однако при этом угол $\alpha = 21.7^\circ$.

При исследовании структуры агрегатов некоторых сенсibiliзирующих красителей, адсорбированных на AgI, AgBr, AgCl, с помощью метода дифракции электронов показано,²⁰ что молекулы 1,1'-диэтил-2,2'-цианина и 3,3',9-триметилтиакарбоцианина были наклонены к поверхности AgHal, а сам угол наклона зависел от природы Hal^- . Авторами сделан вывод о регулярном расположении молекул, соответствующем сильным адсорбционным силам. При ослаблении адсорбционных сил структура агрегата разупорядочивалась.

В работах^{20, 152, 153} на основании данных по агрегированию тиа- и оксакарбоцианинов и исходя из стерических факторов, сделан вывод, что образование предложенной Бердом эпитахсальной связи $\text{Ag}^+ \cdots \text{S}$ маловероятно и что при адсорбции она играет второстепенную роль. Молекулы красителей не всегда имеют размеры, соответствующие параметрам кристаллической решетки галогенида серебра. Расстояния между рядами молекул и угол их сдвига в агрегате определяются скорее геометрией молекулы и силами межмолекулярного взаимодействия, чем силами хемосорбции, которые, в свою очередь, зависят от строения красителей (природы гетероцикла и заместителей в цепи и в гетероциклах, а также от длины полиметиновой цепи).

В статье¹⁵⁴ предложена модель физической адсорбции красителей на поверхности галогенида серебра. Адсорбция рассматривается как функция кристаллографических параметров решетки AgHal. Авторы работ^{147, 154} при рассмотрении адсорбции красителей учитывали, что благодаря кулоновским ограничениям идеальных поверхностей (111) и (100) не существует. Известно, что такие поверхности содержат большое число ступенек, параллельных направлению [110]. Ориентация молекул агрегирующихся цианиновых красителей при адсорбции определяется наличием ступенек на поверхности монокристаллов AgBr. Скорость образования J-агрегатов псевдоцианина была выше на большем числе дефектных мест поверхности (111). При этом средний размер J-агрегатов меньше, а поглощение более коротковолновое, чем на поверхности (100) и других поверхностях. Авторы исследовали дихроизм как функцию отклонения направления роста агрегата красителя от направления [110], а также как функцию отклонения поверхности реального кристалла от совершенной поверхности. Ориентация J-агрегатов псевдоцианина вдоль направления [110] была предпочтительной. Однако для одиннадцати других исследованных тиа-, окса-, имидакарбоцианинов такой тенденции не выявлено. Сложная зависимость расположения молекул красителей на ступеньках поверхности с различными индексами hkl от структуры красителя и отсутствие четко выраженной ориентации

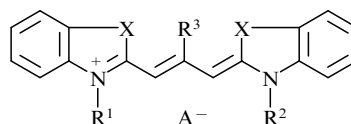
вдоль направления [110] указывают, как полагают авторы, на малую роль хемосорбции.

В работе Маскаски¹⁵⁵ также ставится под сомнение наличие хемосорбции при агрегации окса- и имидакарбоцианинов на кубических и плоских микрокристаллах AgCl и AgBr. Изученная методом низкотемпературной люминесцентной микроскопии ориентация J-агрегатов на AgCl вдоль направлений [110] и [100] не нашла объяснения в рамках теории хемосорбции. Было предположено, что J-агрегаты располагаются вдоль дефектов поверхности микрокристалла (поверхностных ступеней).

К настоящему времени для большинства красителей установлено, что химическая связь и кулоновское притяжение вносят определенный вклад в агрегацию, однако преобладающими силами адсорбции являются ван-дер-ваальсовы силы между поляризуемым субстратом и делокализованными π -электронами красителя.³ С учетом этого можно объяснить рост теплоты адсорбции цианинов при переходе от AgCl к более поляризуемым AgBr и AgI.^{156, 157} Однако модель хемосорбции оказалась весьма полезной при рассмотрении таких вопросов спектральной сенсibilизации, как зависимость спектров поглощения адсорбированных красителей от габитуса и галогенидного состава микрокристаллов,^{98, 147, 148, 158} механизма суперсенсibilизации,⁶ влияния заместителей в цепи хромофора на спектральные сдвиги, а также связи структуры агрегатов и их адсорбции.^{90, 146–148, 159–161}

С учетом модели хемосорбции Рейч²⁷ объяснил наблюдаемое образование двухполосного спектра при адсорбции 3,3'-бис(β -карбокситил)-5,5'-дихлортиакарбоцианина на монокристаллах AgBr и AgCl. Он предложил модель J-агрегата со структурой из двух непараллельных стопок молекул красителя, в которой одна стопка адсорбирована вдоль направления [110] микрокристалла AgHal, а другая адсорбирована вдоль направления [101] с образованием структуры типа «рыбьей кости» (см. рис. 5, б). Результаты расчета расщепления энергии в электронных спектрах агрегатов соответствуют экспериментальным данным в случае структуры типа «рыбьей кости» с $\alpha = 30^\circ$ внутри каждой стопки для октаэдрической поверхности и $35^\circ 5'$ для кубической поверхности (спектры имеют широкие полосы в видимой области спектра).

В ранних работах при исследовании агрегации применяли изотермы адсорбции. Однако известно, что, используя эти изотермы, нельзя однозначно установить, адсорбируются красители в виде отдельных молекул или в виде агрегатов. Решение этого вопроса возможно лишь при сопоставлении изотерм адсорбции и спектров отражения.^{3, 20, 159} Первоначально слабый подъем изотерм адсорбции до перегиба у карбоцианинов типа



$X = S, Se, NR, CH=CH, O$; A^- — противоион;
 $R^1 - R^3$ — заместители.

объясняется тем, что молекулы сначала адсорбируются плоскостью на поверхности микрокристалла. При дальнейшей адсорбции молекулы красителя «встают» на ребро и образуют мономолекулярный слой плотноупакованного агрегата, при этом на изотерме появляется перегиб.¹⁰³ Другое объяснение состоит в том, что даже при небольших концентрациях красителей молекулы адсорбированы на длинном ребре молекулы перпендикулярно к поверхности микрокристалла, однако они находятся в неупорядоченном состоянии.

При повышении концентрации красителя появляются более крупные упорядоченные агрегаты.

На основании изучения сдвигов спектральных полос поглощения и их сравнения со сдвигами, вычисленными квантово-химическим методом, Кун с соавт.^{22, 162, 163} предложил обобщенную двумерную модель расположения мономеров красителя в виде «кирпичной кладки» (см. рис. 5,а). При двумерном построении агрегатов и при соответствующем угле α одни агрегаты могут перестраиваться в другие (Н-агрегаты в J-агрегаты при уменьшении α и наоборот). Результаты количественного изучения рентгеновских спектров¹⁶⁴ мезо-алкилзамещенных тиакарбоцианинов показали существование J-агрегатов, образованных по типу «кирпичной кладки» из сэндвичевых димеров, которые состоят из мономеров с противоположно направленными мезо-алкильными группами.

Степень полимеризации при образовании адсорбированного J-агрегата определить достаточно трудно. Едва ли правомерно экстраполировать большие значения чисел самоассоциации для красителей в растворах (порядка 10^2) на адсорбированные J-агрегаты, так как при изменении количества молекул в агрегатах их свойства заметно не изменяются, если число самоассоциации достаточно велико. Вполне разумным представляется вывод, что число молекул в агрегате невелико, и нижним пределом для размера J-агрегатов является отношение концентрации сенсibilизатора к концентрации суперсенсibilизатора в смешанных агрегатах, при которой исчезает J-полоса суперсенсibilизатора. Согласно оценкам, J-агрегат псевдоцианина должен содержать по крайней мере три молекулы. Известно, что адсорбированные красители образуют несколько агрегатов, существенно отличающихся поглощением и положением энергетических уровней.^{115–118}

Тани с соавт.^{165–168} предпринял попытку определить для мезо-этилзамещенного тиакарбоцианина число молекул в J-агрегате спектроскопическим методом по отношению полуширин полос поглощения мономера и адсорбированного J-агрегата красителя. Рассчитанные таким образом значения числа молекул изменялись от 5 до 15. С помощью метода десорбции установлено,¹⁶⁹ что J-агрегаты тиакарбоцианина на поверхности (111) включали 10–37 молекул, на поверхности (100) — 34–53 молекулы.

В работах^{129–131} по отношению полуширин полос поглощения мономера и адсорбированного J-агрегата красителя были оценены размеры J-агрегатов тиамонометинцианинов,¹²⁹ окса-, имида- (см.¹³⁰) и тиакарбоцианинов¹³¹ в эмульсии AgCl с кубическими микрокристаллами. Расчетные значения числа молекул составили для тиацианинов 2–7, для оксакарбоцианинов 3–4, для имидакарбоцианинов 6–27, для тиакарбоцианинов 6–12.

В последнее время вследствие улучшения экспериментальной техники появилась возможность изучать размеры структур J-агрегатов путем непосредственного наблюдения с использованием атомно-силовой туннельной микроскопии (Atomic Force Microscopy, AFM). Установлено,¹⁷⁰ что молекулы триэтиламмониевой соли 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,6,5',6'-дibenзо-9-этилоксакарбоцианина и натриевой соли 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоцианина образуют линейные ряды по направлению [210] поверхности кубического микрокристалла AgBr. Эти ряды J-агрегатов формируют более крупные образования — «колонны» размером от 20×60 до 30×60 нм,² при этом макроструктуры J-агрегатов оксакарбоцианина длиннее, чем J-агрегатов тиакарбоцианина.

Этим же методом было исследовано¹⁷¹ строение J-агрегатов хино-2,2'-цианина на поверхности кубических микрокристаллов AgBr. Молекулы красителя в двумерной упаковке J-агрегатов наклонены под углом 10° к направле-

нию [010]. Авторами работ^{172–174} супрамолекулярная организация тиакарбоцианинов на AgBr изучена методом AFM. В зависимости от структуры красителя отчетливо выявлялись различия в упаковке молекул в Н- и J-агрегатах. Впервые наблюдали структуры агрегатов типа «кирпичной кладки» и «рыбьей кости». Структуры Н-агрегатов, структуры типа «кирпичной кладки» и «рыбьей кости» представлены на рис. 19. Там же показана модельная реконструкция агрегатов тиакарбоцианинов. Таким образом, впервые экспериментально подтверждены структуры агрегатов различного строения, рассмотренные ранее в литературе.

Размеры «колонн» из J-агрегатов, полученные с помощью метода AFM, хорошо согласуются с данными исследований этих же агрегатов методом аналитической цветной флуоресцентной электронной микроскопии (Analytical Color Fluorescence Electron Microscopy, ACFEM). Методом ACFEM установлено,¹⁷⁵ что размеры «колонн» и их тол-

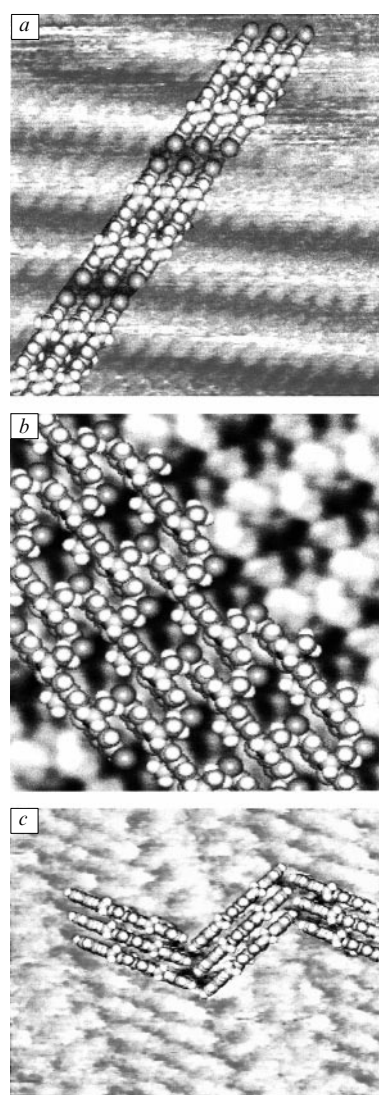


Рис. 19. Структуры агрегатов тиакарбоцианиновых красителей, полученные с использованием метода AFM.¹⁷³

а — Н-агрегат 3,3'-диэтил-5,5'-дихлор-9-метилтиакарбоциантинтозилата, изображение на площади 5.6×5.6 нм²; б — структура типа «кирпичной кладки» 3,3'-диэтил-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоциантинтозилата, изображение на площади 3.6×4.2 нм²; в — структура типа «рыбьей кости» 3,3'-диметил-4,5,4',5'-дibenзо-9-метилтиакарбоциантинтозилата, изображение на площади 4.1×4.5 нм².

щины зависят от типа красителя. В работе¹⁷⁶ с помощью метода ACFEM изучено распределение J-агрегатов окса- и тиакарбодианинов по размерам в зависимости от места локализации J-агрегата на грани (100) AgBr. Установлено, что в зонах, прилегающих к вершинам микрокристаллов, образуются преимущественно крупные J-агрегаты, к ребрам — крупные и мелкие J-агрегаты, а в средней части грани преобладают J-агрегаты малых размеров. Размеры агрегатов определяли в пикселях (1 пиксель = 3.3×4.1 нм²). Крупные агрегаты имели размер 5–6, средние 3–4, мелкие 1–2 пикселя. Тем же методом ACFEM изучены J-агрегаты цианиновых красителей на микрокристаллах AgBr.¹⁷⁷ Площадь J-агрегатов составляла $\sim 30 \times 70$ нм²; с увеличением количества адсорбированного красителя размер J-агрегатов увеличивался без изменения их числа. Показано, что на поверхности кубического AgBr агрегаты вытянуты по направлению [110] или [210].

Методом ACFEM изучена¹⁷⁸ J-агрегация и ориентация хино-2,2'-цианина и оксакарбодианина на поверхностях (100) и (111) кубооктаэдрических микрокристаллов AgBr. Установлено, что под действием потока электронов во время измерения изменяется цвет люминесценции J-агрегатов. Различий в люминесценции на поверхностях (100) и (111) не обнаружено. В работах^{178, 179} проведены люминесцентные исследования процессов формирования J-агрегатов на различных гранях AgHal. По результатам исследования методом ACFEM¹⁸⁰ J-агрегации тиа- и индокарбодианиновых красителей на кубических и плоских микрокристаллах AgBr сделан вывод, что на кубических микрокристаллах размеры J-агрегатов 5-замещенных тиакарбодианинов больше, чем незамещенных красителей. Авторы отметили, что укрупнение J-агрегатов красителя со временем происходит по механизму оствальдовского созревания.

В литературных источниках весьма разносторонне рассмотрено строение J-агрегатов в растворах и агрегатов, адсорбированных на поверхности AgHal. Расчетным и экспериментальным путем определены основные структуры J-агрегатов цианиновых красителей. Показано, что это высокоорганизованные структуры, строение которых определяется геометрией молекул красителей, поверхностью микрокристалла AgHal, а также поверхностной концентрацией красителя. Однако из-за сложности фотографических систем не всегда с достаточной точностью удается установить структуру агрегата, образуемую в конкретной фотографической эмульсии. В настоящее время не представляется возможным в полной мере учесть многообразие взаимовлияющих факторов в реальной эмульсионной системе, роль структуры красителя, метода его введения в фотографическую эмульсию, роль суперсенситизаторов и агрегирующих добавок, а также состояния поверхности микрокристаллов. Тем не менее выявлены основные факторы, определяющие процесс J-агрегации, с помощью которых можно инициировать образование и регулировать рост J-агрегатов. Управление этими процессами невозможно без знания состояния поверхности эмульсионных микрокристаллов AgHal.

4. Энергетические уровни агрегированных форм красителей

Положение энергетических уровней агрегатов, определяющее их физико-химические свойства, зависит прежде всего от электронной структуры отдельных молекул красителя и от геометрического положения молекул в агрегате друг относительно друга.

На высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) мономерного красителя в основном состоянии находятся два π -электрона. При поглощении красителем кванта света без

изменения спина возбуждается один из π -электронов с ВЗМО на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (НВМО), при этом молекула переводится в первое возбужденное синглетное состояние ($K\pi^*$). Энергия перехода между основным и первым возбужденным синглетным состоянием равна разности энергий уровней НВМО и ВЗМО. Положение уровней энергий $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ относительно электронных зон AgHal определяет эффективность спектральной сенсibilизации красителем.^{2, 3}

Положение энергетических уровней органических красителей может быть найдено экспериментально и расчетными квантово-химическими методами. Экспериментальное определение уровней красителей, адсорбированных на AgHal, затруднительно,³ поэтому широко распространение получили расчетные методы.

Первая попытка соотнести энергетические уровни простейших цианинов, рассчитанные по методу Хюккеля, с их фотографической эффективностью была предпринята в работах^{181, 182}. Затем Тани и Кикучи,^{183, 184} а также Штурмером с соавт.^{185, 186} были проведены систематические исследования. Для расчета распределения зарядов в молекуле были использованы полуэмпирические методы всех валентных электронов в приближении CNDO/2 и метод Паризера – Поппа – Парра.^{187, 188} Эти методы дают удовлетворительные результаты для энергии спектральных переходов, распределения зарядов, дипольных моментов, окислительно-восстановительных потенциалов и pK_a красителей. Изучая возбужденное состояние, Ферстер¹⁸⁹ дал качественное обоснование спектров цианиновых красителей на основе правил отбора для электронных переходов. Обзор расчетных данных содержится в работах Качковского.^{14, 190}

Согласно экспериментальным данным, значения энергии ионизации составляют 4.4–5.9 эВ,^{191, 192} а электронного сродства 3.0–3.3 эВ.¹⁹³ Экспериментальные методы определения потенциалов ионизации и электронного сродства, характеризующих основное и возбужденное состояния адсорбированного красителя, крайне сложны, а их результаты неоднозначны. Широкое распространение получили электрохимические методы определения потенциалов восстановления и окисления, которые коррелируют с $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ соответственно.^{3, 6, 20} Как правило, измеряют полярографические потенциалы полуволн восстановления ($E_{1/2}^{red}$) и окисления ($E_{1/2}^{ox}$) красителей в растворах, которые коррелируют с $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$. Значения полярографических потенциалов для красителей различного типа колеблются в следующих пределах: $E_{1/2}^{red}$ — от –0.6 до –2.2 В, $E_{1/2}^{ox}$ — от 0.2 до 1.3 В (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода).^{186, 192}

При адсорбции отдельных молекул красителя на AgHal положения $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ изменяются, поскольку энергетические уровни красителя подвергаются возмущающему воздействию поверхностных дефектов субстрата и примесных центров. Для величин $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ адсорбированного красителя характерны наборы, а не одно определенное значение.^{194, 195} Следовательно, можно говорить о некотором среднестатистическом значении потенциалов. Поэтому применение полярографических потенциалов, которые являются термодинамическими (т.е. среднестатистическими) величинами, вполне оправдано.

С учетом процесса агрегации, при котором также изменяются положения энергетических уровней, ситуация осложняется. Естественно, что для спектральной сенсibilизации наиболее важно положение уровней $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ агрегированного красителя относительно зоны проводимости и валентной зоны AgHal. При определении значений $\epsilon_{НВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ агрегатов расчетными методами возникают значительные трудности, так как необходимо учесть совокупность молекул с определенным распределением электронной плотности, ориентацию молекул друг относительно друга, а также влия-

ние субстрата. Поэтому все расчетные методы носят приближенный характер.

Молекулярно-экситонная теория в приближении точечных диполей позволяет качественно оценить смещение максимумов в спектрах поглощения J-агрегата по отношению к положению максимума в спектре мономера в зависимости от межмолекулярного расстояния в агрегате, количества в нем мономеров и угла упаковки молекул.^{33, 93} При исследовании спектральных характеристик J-агрегатов Кун с соавт.^{22, 162, 163} разработал метод возмущений на основе уравнения Шредингера в π -электронном приближении. Расчеты правильно передают батохромное смещение поглощения только для одно- и двумерного расположения молекул типа «кирпичной кладки».

В рамках метода Паризера–Попла–Парра было оценено изменение энергии в агрегате в зависимости от угла α .^{196–198} Показано, что между изменением энергии и величиной спектрального смещения существует сложная корреляция. Зависимость энергии спектрального перехода имеет явный минимум при острых углах α для всех красителей (рис. 20). Угол α при минимуме энергии спектрального перехода для триметинцианинов составил $\sim 29^\circ$, для пентаметинцианинов — $\sim 24^\circ$, для гептаметинцианинов — $\sim 21^\circ$. Для тиа-, окса-, имидакарбоцианинов и пинацианола угол α равен $19 \pm 2^\circ$, для пиридокарбоцианина — $22 \pm 2^\circ$ (см.¹⁹⁸).

Расчеты узкой J-полосы обычно выполняют, используя статистический экситонный подход,^{199–208} в соответствии с которым предполагается усреднение статистического беспорядка в окружающей среде движущимся экситоном Френкеля в J-агрегате. В рамках этого подхода не принимается в расчет электронное строение отдельных молекул полиметиновых красителей, составляющих J-агрегаты. В работах Егорова^{209–212} задача об электронном возбуждении агрегата сведена к задаче об элементарном переносе электрона, и это позволило понять природу J-полосы.

Значительные трудности возникают при определении энергетических уровней J-агрегатов экспериментальными методами. В обзоре Дитца²¹³ обобщены и проанализированы работы, посвященные энергетическим уровням агрегатов красителей и методам их определения. Рассмотрены значения потенциалов ионизации, сродства к электрону и основности. Отмечены трудности измерения окислительно-восстановительных потенциалов красителей, адсорбированных на микрокристаллах галогенидов серебра. Сделан вывод, что правомерность экстраполяции значений полярографических потенциалов полуволн, измеренных в растворах, на адсорбированные красители не очевидна.

Нельсон^{214–216} определил энергию ионизации пинацианола, адсорбированного на CdS в виде агрегата, которая составила ~ 4.5 эВ, что по величине сравнимо с потенциалом

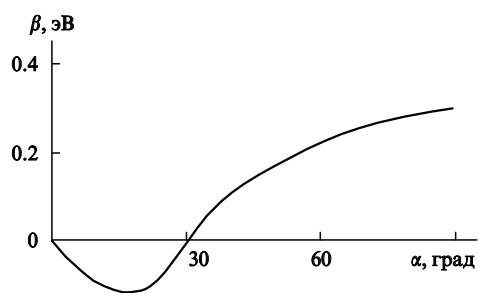


Рис. 20. Зависимость энергии спектрального перехода от угла упаковки молекул в J-агрегате для тиа-, окса-, имидакарбоцианинов и хино-2,2'-карбоцианина.¹⁹⁸

Угол α при минимуме энергии равен $19 \pm 2^\circ$.

ионизации мономерной формы. Для ряда цианиновых красителей отмечено относительное постоянство потенциала ионизации ($5 \text{ эВ} \pm 4\%$). Красители различались длиной полиметиновой цепи и гетероциклическими группами. С учетом малого различия экспериментально найденных величин сделан вывод, что уровень $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ при J-агрегации изменяется мало.

В обзоре Дитца²¹³ большое внимание уделено исследованиям люминесцентных свойств адсорбированных J-агрегатов полиметиновых красителей, имеющих важное значение для определения положения энергетических уровней агрегированных красителей. Считается, что люминесценция агрегатов на субстрате обусловлена бимолекулярным процессом рекомбинации электронов и дырок. Для адсорбированных J-агрегатов наблюдается обычная резонансная флуоресценция, возбуждаемая в J-полосе. Люминесценцию J-агрегатов, а также димеров можно объяснить в рамках экситонной теории расщепления возбужденных состояний при агрегации.²⁰ Тушение флуоресценции вызывают поли- и монофенолы, а также ионы OH^- . Путем математической обработки флуоресцентных данных можно оценить степень полимеризации красителя в J-агрегатах.

Купер показал,^{217, 218} что при низких температурах для хино-2,2'-цианинов в растворе и в эмульсии появляются две полосы в спектре флуоресценции, которые соответствуют разрешенным полосам J-агрегатов в спектре поглощения с максимумами $\lambda_{\text{max},1} = 570.5 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max},2} = 575 \text{ нм}$. Сравнив интенсивности резонансной флуоресценции двух агрегатов, адсорбированных на химически сенсibilизированной эмульсии AgBr, автор заключил, что переход электронов в зону проводимости AgBr из фотовозбужденных J₂-агрегатов более эффективен, чем из J₁-агрегатов, так как последние имеют более интенсивную полосу флуоресценции при меньшей интенсивности полосы поглощения. Измерения микроволновой фотопроводимости фотословес, выполненные Келлог с соавт.,²¹⁹ подтвердили этот факт. Было показано, что низкая эффективность флуоресценции J₂-агрегатов соответствует большей эффективности образования электронов в зоне проводимости в эмульсии AgBr. Снижение интенсивности обеих полос из-за наличия примесей происходит неодинаково: в коротковолновой области снижение более сильное, чем в длинноволновой. Предполагается, что различная фотографическая активность этих агрегатов связана главным образом с различным расположением молекул в J-агрегате, а не с изменением числа молекул в нем.

Авторы работ^{115–118, 220}, сопоставив данные фотографических исследований суперсенсibilизации J₁- и J₂-агрегатов хино-2,2'-цианина при введении тиа- и оксатиакрбоцианинов с различными значениями $E_{1/2}^{\text{ox}}$ (от 0.54 до 0.98 В отн. н.к.э.) и при тушении флуоресценции в суперсенсibilизированных агрегатах, пришли к выводу, что, комбинируя эти методы, можно достаточно точно оценить различие величин $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ для J₁- и J₂-агрегатов, а также положение $\epsilon_{\text{НВ}}$ в них относительно друг друга и относительно зоны проводимости AgBr. Анализ зависимости коэффициента суперсенсibilизации от $E_{1/2}^{\text{ox}}$ суперсенсibilизатора показал, что положение $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ для J₂-агрегата может быть определено в шкале электрохимических потенциалов величиной 0.8 В (отн. н.к.э.), а уровень $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ J₁-агрегатов находится ниже. Флуоресценция J₁- и J₂-агрегатов при 77 К возбуждается как в области поглощения красителя (500–530 нм), так и в области основного поглощения AgBr (337 нм). Это означает, что уровни S₁ ($\epsilon_{\text{НВ}}$) агрегатов расположены ниже дна зоны проводимости AgBr. Триплетные состояния красителей мало изменяются при агрегации,²¹³ а расщепления триплетных уровней при димеризации и полимеризации невелики.³⁴

В работах Свиридова с соавт.^{221–223} изменение положения энергетических уровней красителя при J-агрегации оценено методом фотохимического окисления поли- и моно-

молекулярных форм карбоцианиновых красителей на поверхности пленок WO_3 . Показано, что при окислении тиакарбоцианиновых красителей агрегаты выступают в роли восстановителя по отношению к мономерной форме, а в случае имидакарбоцианинов восстановителем является неагрегированный краситель. Таким образом, уровень $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ тиакарбоцианинов при агрегации повышается, а имидакарбоцианинов понижается. Для оксакарбоцианинов уровни $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ J-агрегатов также повышаются. Повышение энергий $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ J-агрегатов тиакарбоцианинов по сравнению с энергией заполненных электронных уровней мономеров наблюдал Кавасаки с соавт.,^{224–226} который применял электрохимическую методику окисления. При J-агрегации потенциал окисления становился более отрицательным (на ~ 0.2 В).

Начало исследований агрегатов цианиновых красителей методом флеш-фотолиза было положено в сериях работ Кремпа с соавт.^{227, 228} и Эрлиха.²²⁹ Положение энергетических уровней красителя в J-агрегатах изучено методом флеш-фотолиза в работах Чибисова с соавт.^{230, 231} Показано, что при возбуждении красителей в J-полосу наблюдается «отбеливание» этой полосы и образуются наведенные коротковолновые полосы поглощения, относящиеся к дикатион-радикалам красителя, имеет место последующая релаксация полос J-агрегатов. Скорость релаксации коррелирует с $E_{1/2}^{\text{ок}}$ красителей. Таким образом, для различных красителей значения $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ для J-агрегатов могут быть соотнесены с $E_{1/2}^{\text{ок}}$.

В работах Ленхарда и Хайна^{232, 233} приведены результаты экспериментальных исследований изменения энергетических уровней (окислительно-восстановительных потенциалов) при J-агрегации тиадикарбоцианина, замещенного в цепи мостиковой группировкой. Агрегатное состояние красителя изменяли путем введения дезагрегирующего агента. Построена диаграмма энергетических уровней, согласно которой при агрегации тиадикарбоцианина $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ изменяется мало, а уровень $\varepsilon_{\text{НВ}}$ понижается на 0.32 эВ.

В заключение необходимо отметить, что довольно существенные изменения положений уровней $\varepsilon_{\text{НВ}}$ и $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ при агрегированной адсорбции — порядка 0.2–0.3 эВ — во многом объясняют поведение J-агрегатов цианиновых красителей либо как сенситизаторов, либо как десенситизаторов галогенидов серебра. Поэтому для предсказания и обоснования методов интенсификации процессов спектральной сенситизации важно знать положения энергетических уровней J-агрегатов.

5. Механизм фотографического действия агрегатов красителей

К первым работам, посвященным количественному определению фотохимической активности красителей, относятся исследования Спенса и Кэррола,²³⁴ а также Веста и Кэррола,²³⁵ в которых показано, что фотохимически активным является молекулярное состояние. Позднее Натансон и Климзо^{4, 5} установили, что фотохимическая активность J-агрегатов, как правило, повышается по мере смещения соответствующей полосы в длинноволновую область спектра, а активность H-полос убывает по мере смещения в коротковолновую область. Следует отметить, что для хорошо агрегирующихся красителей фотохимическая активность J-агрегатов превышает активность молекулярного состояния. Как правило, J-агрегаты с узкой полосой имеют большую сенситизирующую способность, чем J-агрегаты с широкой полосой.⁴

Если J-агрегаты образуются на поверхности микрокристаллов AgHal только при достаточно больших концентрациях красителя, то, по данным работ^{4, 5}, такие агрегаты фотографически менее активны, чем мономерные. Меньшая фотохимическая активность J-агрегатов некоторых сенсити-

зирующих красителей по сравнению с красителем в M-состоянии объясняется большей вероятностью протекания вторичных реакций десенситизации и самодесенситизации красителя, конкурирующих с процессом образования скрытого фотографического изображения.^{6, 80}

Процессы, обуславливающие десенситизацию, находят выражение в снижении собственной светочувствительности эмульсионных фотослоев. Процесс десенситизации имеет место и при фотовозбуждении красителей. Он обозначен как самодесенситизация красителя.^{3, 6} Различия десенситизации и самодесенситизации красителя связывают с различиями фотопроцессов при фотовозбуждении AgHal и красителя.^{6, 236} Как правило, при самодесенситизации падение светочувствительности в большей степени проявляется в области дополнительной светочувствительности по сравнению с собственной светочувствительностью.^{6, 236}

Для агрегированных форм красителя характерны процессы самодесенситизации по дырочному механизму (самодесенситизация красителей II типа):⁶ происходит рекомбинация дырок красителя с фотоэлектронами, захваченными ловушками на поверхности микрокристаллов AgHal. Эти процессы наиболее характерны для J-агрегатов красителей, в которых дырка транслируется на значительные расстояния. Процесс десенситизации II типа, в отличие от процессов самодесенситизации II типа, более многостадийен (рис. 21).⁶ При фотовозбуждении AgHal часть дырок может быть захвачена на поверхности микрокристалла AgHal красителем с образованием дырок красителя, а часть примесными центрами — акцепторами дырок (см. рис. 21, а). Процесс же самодесенситизации II типа, по-видимому, более простой, так как дырка красителя неизбежно возникает при спектральной сенситизации, т.е. при переносе электронов от Kp^* на AgHal (см. рис. 21, б). Таким образом, число дырок красителя может быть большим. Поэтому вероятность самодесенситизации может быть выше, чем вероятность десенситизации, и, как следствие, ее влияние на спектральную чувствительность может превосходить влия-

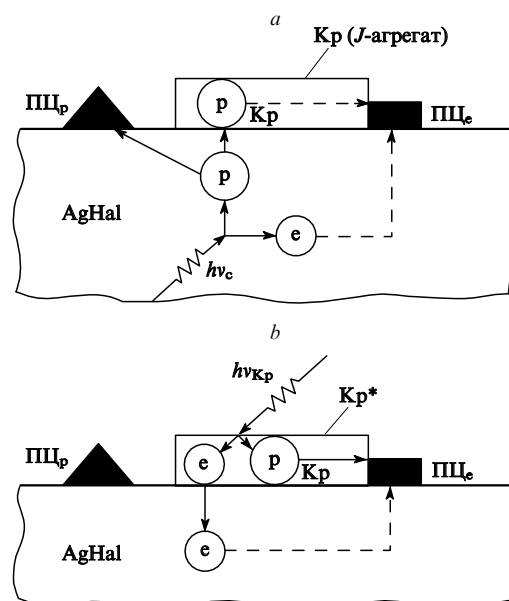


Рис. 21. Схема процессов десенситизации (а) и самодесенситизации (б) II типа.¹¹⁸

ПЦд — примесный центр — акцептор электронов; ПЦр — примесный центр — акцептор дырок; е — фотоэлектрон; р — дырка; $h\nu$ — квант света, поглощаемый AgHal; $h\nu_{\text{кр}}$ — квант света, поглощаемый красителем.

ние десенсибилизации на собственную светочувствительность. Следует отметить, если уровень $\varepsilon_{\text{ВЗ}}$ красителя расположен ниже потолка валентной зоны AgHal или близок к нему, то дырка красителя может быть инжектирована непосредственно в валентную зону.

В отличие от десенсибилизации и самодесенсибилизации I типа по электроноакцепторному механизму для десенсибилизации и самодесенсибилизации II типа не установлена отчетливая зависимость от полярографического потенциала полуволны окисления $E_{1/2}^{\text{ox}}$, т.е. от потенциала дырки красителя.^{79, 80, 237} Более того, красители близкого строения, образующие J-агрегаты с близкими максимумами поглощения и с практически равными $E_{1/2}^{\text{ox}}$, могут существенно различаться по десенсибилизирующей способности и эффективности спектральной сенсibilизации.^{6, 80}

В работах^{6, 79, 80} эффективность самодесенсибилизации II типа связана не только с энергетическим, но главным образом с кинетическим фактором. Согласно современным представлениям, продуктами сернистой сенсibilизации являются кластеры $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, образующиеся на дефектах поверхности AgHal. Сернистосеребряные кластеры формируют примесные центры, которые в зависимости от значения n , заряда и места локализации проявляют свойства либо акцепторов электронов (ПЦ_е), либо акцепторов дырок (ПЦ_р). На той же поверхности AgHal адсорбируются и молекулы спектральных сенсibilизаторов, часть которых самоорганизуется в довольно протяженные J-агрегаты. В соответствии с кинетической моделью десенсибилизации,^{6, 79, 80} процессы десенсибилизации и особенно самодесенсибилизации II типа должны существенно зависеть от пространственного расположения агрегата красителя и центра рекомбинации, на котором локализуются фотоэлектроны. Константа скорости десенсибилизации (рекомбинации) по дырочному механизму (k_d) может быть описана уравнением

$$k_d = A_d \exp\left(-\frac{\alpha \Delta E^\circ}{RT}\right), \quad (3)$$

где A_d — частотный фактор, α — коэффициент, ΔE° — разность электрохимических потенциалов дырки красителя и электрона, захваченного ловушкой (примесным центром) на поверхности AgHal

$$\Delta E^\circ = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{\text{ПЦе}}^\circ.$$

Характерно, что в случае организованных систем J-агрегатов, в отличие от стохастических систем, в которых краситель находится в молекулярном состоянии, константа скорости рекомбинации определяется не столько энергетическим (ΔE°), сколько частотным фактором A_d , который является функцией расстояния r между J-агрегатом и примесным центром — акцептором электронов.

Если перенос дырки красителя на ПЦ_е осуществляется без участия валентной зоны AgHal, а на поверхности, туннельно под барьером шириной r , то

$$A_d \approx \exp(-2r),$$

т.е. частотный фактор очень сильно зависит от r . Кроме того, он связан с подвижностью (μ) дырок красителя внутри агрегата. Последняя определяется строением J-агрегата и прежде всего межплоскостным расстоянием между молекулами красителей в агрегате и углом их упаковки. Следовательно,⁶

$$A_d = f(\mu, r).$$

Если самоорганизация молекул красителя в J-агрегат затруднена, то она начинается на дефектах поверхности AgHal, в том числе на примесных центрах — продуктах химической сенсibilизации (рис. 22,а). В результате кон-

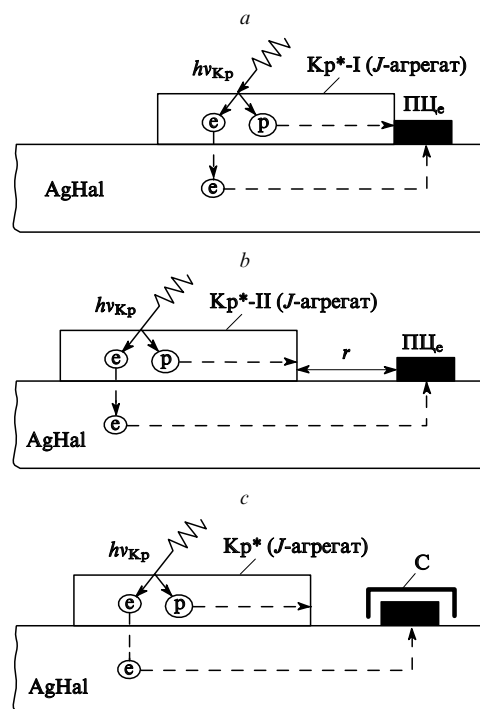


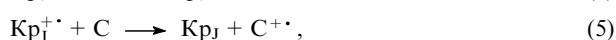
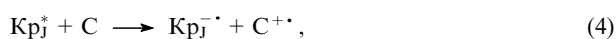
Рис. 22. Схемы процессов самодесенсибилизации J-агрегатов красителей (a, b) и суперсенсibilизации по «изоляционному» механизму (c).

такта J-агрегата с ПЦ_е ($r \rightarrow 0$) частотный фактор и скорость рекомбинации возрастают, что проявляется в значительной самодесенсибилизации красителя. Наоборот, если J-агрегация осуществляется легко и образование агрегатов возможно не только на дефектах AgHal, но и на других местах, то вероятность контакта агрегатов с ПЦ_е снижается, расстояние r увеличивается (рис. 22,б) и, как следствие, уменьшается скорость рекомбинации. По-видимому, различие фотографических свойств близких по строению и энергетическим уровням красителей связано с топографией агрегатов, образовавшихся на поверхности AgHal. Еще раз следует отметить, что вероятность самодесенсибилизации II типа, зависящая от строения красителя, огранки микросталлов AgHal, pAg и других факторов, может быть существенно выше, чем вероятность десенсибилизации. Поэтому процесс самодесенсибилизации может в значительной степени определять эффективность спектральной сенсibilизации AgHal агрегирующимися красителями.^{6, 80}

Для повышения эффективности спектральной сенсibilизации применяют суперсенсibilизаторы. Продолжительное время исследования процессов десенсибилизации и суперсенсibilизации были в значительной мере разобщены. В цикле работ Шапиро^{79, 80, 126} рассмотрена обобщенная химическая концепция процессов спектральной сенсibilизации, в которой особое внимание уделено вторичным окислительным реакциям самодесенсибилизации красителей. В соответствии с этой концепцией процессы суперсенсibilизации рассматривают как торможение вторичных темновых реакций самодесенсибилизации красителей. Выделяют по крайней мере три механизма ингибирования дырочной самодесенсибилизации II типа: 1) захват дырки красителя суперсенсibilизатором; 2) «изоляция» дырки от примесного центра — акцептора фотоэлектронов (ПЦ_е); 3) регулирование процесса агрегации таким образом, чтобы исключить возможность контакта агрегата с ПЦ_е.¹²⁶

Механизм захвата дырки красителя суперсенситизатором (условно «восстановительный» механизм) подробно рассмотрен Гилманом.²³⁸ Такой механизм наиболее характерен для J-агрегирующихся красителей, дырка которых может перемещаться на значительные расстояния по агрегату. Яркий пример суперсенситизирующего действия стирильного основания 2-(*n*-диэтиламиностирил)бензотиазола на J-агрегат 1,1'-диэтил-2,2'-цианиниодида приведен в работе²³⁵. При незначительном изменении полосы поглощения света J-агрегатом в присутствии суперсенситизатора наблюдали резкий рост фотографической чувствительности (более чем на порядок величины). Измерения фотопроводимости фотографических слоев также показали значительный рост этой величины при поглощении света в J-полосе, что свидетельствует об увеличении квантового выхода фотоэлектронов из Kr^* в зону проводимости $AgHal$. Согласно Весту и Кэрроллу,²³⁵ при фотовозбуждении J-агрегата в нем образуется экситон, скорость распространения которого по слою красителя столь велика, что передача электрона в зону проводимости $AgHal$ может быть затруднена. Поэтому возбуждение теряется либо вследствие тепловой деградации энергии, либо вследствие флуоресценции красителя. При добавлении суперсенситизатора и включении его в J-агрегат создаются препятствия для движения экситона. Таким образом, суперсенситизатор играет роль ловушки экситона. Благодаря захвату экситона ловушкой возрастает вероятность перехода электрона в $AgHal$. Более детально это явление рассмотрено Гилманом.²³⁸

Согласно Гилману, суперсенситизация сводится к окислению суперсенситизатора (С) фотовозбужденным красителем Kr_J^+ или дыркой красителя ($Kr_J^{+ \cdot}$)



и тем самым к перелокализации дырки на суперсенситизатор.

При суперсенситизации по реакции (4) образуется анион-радикал $Kr_J^- \cdot$. Уровень $\varepsilon_{HВ}$ электрона в $Kr_J^- \cdot$ выше, чем в Kr_J^* за счет межэлектронного отталкивания лишнего электрона, поэтому вероятность перехода электрона в зону проводимости $AgHal$ и, как следствие, эффективность сенситизации повышается. При суперсенситизации по уравнению (5) благодаря удалению дырки красителя уменьшается вероятность рекомбинационных процессов, а следовательно, может возрастать спектральная чувствительность. Для суперсенситизации по дырочно-акцепторному механизму необходимо, чтобы суперсенситизатор окислялся легче, чем краситель. Таким образом, условие суперсенситизации можно выразить в виде²³⁸

$$E_{1/2(C)}^{ox} < E_{1/2(Kr)}^{ox}.$$

«Изоляционный» механизм суперсенситизации^{79, 80, 239, 240} заключается в избирательной адсорбции органических соединений на ПЦ_с, как правило, на Ag_2S -центрах, в изоляции J-агрегатов от ПЦ_с, а значит в снижении вероятности рекомбинационных процессов (см. рис. 22,с). По «изоляционному» механизму могут работать суперсенситизаторы, которые окисляются труднее, чем красители,²³⁹ т.е.

$$E_{1/2(C)}^{ox} > E_{1/2(Kr)}^{ox}.$$

В качестве суперсенситизаторов можно использовать различные гетероциклические соединения, избирательно адсорбирующиеся на Ag_2S -центрах, и прежде всего известный стабилизатор 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаинден. Суперсенситизирующее действие оказывают пуриновые основания, например гуанин и аденин.^{79, 80} Эффектив-

ными суперсенситизаторами «изолирующего» типа являются некоторые монометинцианины и нульметинмероцианины.

Необходимо отметить, что «изоляционный» механизм существенно отличается от механизма, предложенного Ристером.²⁴¹ В модели суперсенситизации Ристера рассматривается изоляция молекул красителя от всей поверхности $AgHal$, а суть «изоляционного» механизма состоит в изоляции молекул от поверхностных примесных центров — продуктов химической сенситизации. Эта модель изоляции реализуется в эмульсиях типа «ядро-оболочка» и в эмульсиях, допированных Ir^{3+} . Благодаря захвату фотоэлектронов в глубине микрокристалла $AgHal$ затрудняются процессы электронно-дырочной рекомбинации. Учитывая это, можно существенно уменьшить десенситизацию и самодесенситизацию.^{242–244} Образование прослойки из суперсенситизатора между J-агрегатами и примесными центрами было установлено с помощью люминесцентного метода.^{245, 246}

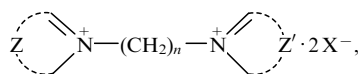
Белоус и Толстобров²⁴⁶ впервые обнаружили, что в системе краситель-кластер Ag_2S при поглощении света J-агрегатом красителя, адсорбированным на Ag_2S , уменьшается интенсивность свечения кластера в ИК-области спектра. Наблюдаемая антисенситизация объяснена Фано²⁴⁷ эффектом антирезонанса, обусловленным интерференцией возбужденных состояний красителя и Ag_2S при непосредственном контакте сенситизатора с примесным центром. С увеличением расстояния между кластером Ag_2S и красителем резко уменьшается антисенситизация и возрастает интенсивность сенситизированной люминесценции кластера. В качестве прослойки между агрегатом красителя и Ag_2S -центрами могут быть использованы 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаинден¹¹⁷ и его алкильные аналоги, тиамометинцианины, мероцианины, стирильные красители и другие вещества, имеющие специфическую адсорбцию на Ag_2S -центрах.^{248–251}

В работах^{248, 251} высказано предположение, что селективная адсорбция органических соединений на Ag_2S -центрах может быть обусловлена наличием 1,3-диполярных структур, включающих в случае тиацианинов атом азота гетероциклов и атом углерода метиновой группы. Характерно, что при этом расстояние между атомами, определяющими диполь, составляет 2.6 Å, т.е. близко к расстоянию между ионами Ag^+ и S^{2-} в кластерах Ag_2S .^{6, 248–251}

Характерно, что одновременная реализация двух рассмотренных способов ингибирования самодесенситизации II типа приводит к сверхаддитивному росту светочувствительности.^{79, 80} Сверхаддитивный эффект суперсенситизации служит определенным доказательством различия механизмов суперсенситизации фотографических слоев соединениями двух типов на последовательных стадиях дырочной самодесенситизации красителей. При этом либо происходит первоначальный захват дырок красителя легкоокисляющимся суперсенситизатором и последующая изоляция оставшихся дырок от фотографически активных центров трудноокисляемым и адсорбирующимся на них соединением, либо эти суперсенситизаторы действуют в обратной последовательности.

Третий метод суперсенситизации J-агрегирующихся красителей заключается в регулировании J-агрегации¹²⁶ за счет введения в фотографическую эмульсию органических соединений, которые либо облегчают агрегацию, либо участвуют в «перекристаллизации» агрегатов и тем самым способствуют росту более упорядоченных структур J-полимеров. Вследствие этого может увеличиться расстояние r (см. рис. 22,б) (отсутствует контакт J-агрегата и ПЦ_с) или происходит образование более упорядоченных структур J-агрегатов, в которых вероятность деградации энергии фотовозбуж-

дения J-агрегата между различно построенными агрегатами снижается. В качестве регуляторов J-агрегации могут выступать, например, бисчетвертичные соли гетероциклических оснований общей формулы



где Z и Z' — группы атомов, образующие ядра пиридина, хинолина или бензимидазола; $n \geq 2$; X[−] — анион.

В работах^{122, 123, 125, 126} показано, что при введении бисчетвертичных солей в фотографическую эмульсию в концентрациях, сравнимых с концентрацией J-агрегирующегося красителя, усиливается склонность красителя к J-агрегации, происходит батохромный сдвиг максимума полосы поглощения и возрастает эффективность спектральной сенсibilизации. В работах^{125, 126} влияние бисчетвертичных солей трактуется как облегчение J-агрегации. Вероятно, при адсорбции биссолей на микрокристаллах AgHal из-за соответствия парных положительных зарядов на атомах азота парным отрицательным зарядам галогенид-ионов на поверхности AgHal создается такой рельеф потенциала поверхности, при котором облегчается образование J-агрегатов не только на дефектных, но и на других участках поверхности и который благоприятствует упорядочению структур агрегатов.

Замена алкильных групп у атомов азота цианиновых красителей на сульфалкильные⁷⁸ (т.е. переход к красителям бетаиновой структуры) способствует J-агрегации. По-видимому, наличие в анионных красителях дипольных бетаиновых структур может облегчать как стадию зарождения J-агрегатов на дипольной поверхности микрокристаллов AgHal (ионы Ag⁺ и Hal[−]), так и последующую стадию роста агрегатов.

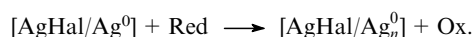
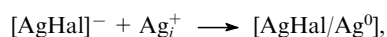
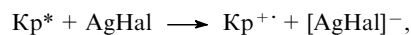
Известно, что на J-агрегацию влияют различные фотографически малоактивные соединения, например кетоны, нитрилы, ароматические спирты (фенолы) и др., которые также вызывают батохромный сдвиг J-полос и повышение эффективности спектральной сенсibilизации.¹²⁶ Как правило, батохромный сдвиг J-полос связывают с уменьшением угла упаковки молекул красителей либо с увеличением числа входящих в агрегат молекул сенсibilизатора. Оба параметра должны зависеть от скорости агрегации. При быстрой агрегации должно происходить хаотическое образование на дефектах поверхности AgHal частиц разного размера. Под действием органических соединений происходит как бы «перекристаллизация» J-агрегатов. При этом органические соединения, вводимые в эмульсию в заметных количествах (0.1–1.0 моль на 1 моль AgHal), играют роль среды (растворителя), способствующей «перекристаллизации». Вследствие «перекристаллизации» могут образоваться более упорядоченные структуры J-агрегатов с батохромно смещенными полосами поглощения, удаленные от ПЦе ($r > 0$, см. рис. 22, б), а также возрасти фотографическая активность агрегатов. Часто J-агрегации способствуют повышение температуры расплавленной эмульсии и ее выдерживание при повышенной температуре перед поливом.

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 AgBr(I). Поэтому J-агрегация, как правило, облегчается при увеличении до определенного предела содержания иодид-ионов в эмульсиях AgBr(I) (см.²). Этим же можно объяснить влияние тиоцианат- и цианид-ионов на J-агрегацию. В работе²⁵² показано, что при добавлении иодид-ионов к эмульсии AgBr на вершинах и

ребрах микрокристалла образуется иодид серебра, на котором облегчается J-агрегация. По данным работ^{78, 253} подобное действие оказывают ионы SCN[−] и CN[−]. Усиление J-агрегации красителей на AgHal под действием SCN[−] установлено в работах^{128–131}. Возможны и другие методы регулирования дефектности поверхности AgHal.¹²⁵ Кроме того, возможно управление J-агрегацией за счет уменьшения скорости поступления красителей в раствор. Это достигается за счет введения труднорастворимых в воде красителей в виде водных золь или реадсорбции красителей с субстрата (SiO₂ и др.) на AgHal.^{3, 254, 255}

Для ИК-красителей, образующих J-агрегаты, возможна самодесенсибилизация I типа по электроноакцепторному механизму.⁶ Известно, что с ростом длины полиметиновой цепи возрастает сродство красителя к электрону, вследствие чего значительно уменьшается эффективность спектральной сенсibilизации.^{83, 133} Согласно современным представлениям,⁶ краситель в основном состоянии играет роль промежуточного переносчика электронов на кислород и протоны, т.е. речь идет о катализе красителем процессов окисления с участием кислорода и протонов воды. Промежуточное участие красителя в процессах самодесенсибилизации I типа может определяться такими факторами, как сродство молекулы к электрону и положительный заряд хромофорной части красителя. При этом вероятность вторичных окислительных процессов должна возрастать с увеличением сродства молекулы красителя к электрону (характеризуемое полярографическим потенциалом полувольтны восстановления) и особенно с удлинением электронного акцептора в агрегате.

В работах^{134, 256} высказано следующее предположение: если бы существовал эффективный метод достраивания нестабильных атомов серебра (или субцентров скрытого изображения) до стабильных частиц скрытого изображения в процессе экспонирования, то это открыло бы перспективу значительного роста спектральной чувствительности фотоматериала за счет уменьшения вклада в спектральную сенсibilизацию процессов самодесенсибилизации красителей. Основная идея реализации такого метода состоит в использовании химического усиления — проявления фотоматериала уже на стадии экспонирования. Речь идет о латенсификации скрытого изображения при экспонировании. Для этого необходимо создать в фотографическом слое восстановительную среду благодаря введению в него редутора. Алгоритм такого процесса может быть следующим: редутор до экспонирования, т.е. до образования каталитических серебряных частиц, не восстанавливает AgHal, по-видимому, по кинетическим причинам, однако после засветки и образования серебряных частиц — восстанавливает пред- и субцентры скрытого изображения до стабильных проявляемых центров скрытого изображения. Сущность сказанного отражают следующие процессы:



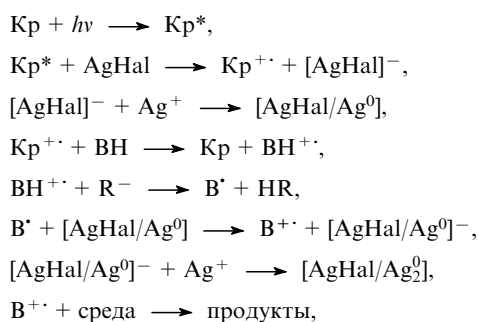
Аскорбиновая кислота — природный редутор, который уже давно нашел применение в фотографических процессах.³ Ярким примером эффективности суперсенсibilизаторов-восстановителей является действие аскорбиновой кислоты на инфракрасные фотографические слои.^{233, 257–260} В литературе описано несколько механизмов действия аскорбиновой кислоты. По мнению авторов работы²³³, ИК-краситель, окисляясь на поверхности AgHal до дикатион-радикала, усиливает десенсибилизацию по механизму захвата фотоэлектронов. Авторы наблюдали появление новой гипсохромно смещенной полосы поглощения дикатион-радикала

ИК-красителя, интенсивность которой уменьшалась с введением аскорбиновой кислоты. Следовательно, аскорбиновая кислота, по мнению авторов, восстанавливает дикатион-радикалы красителя до красителя в основном состоянии, что способствует снижению десенсибилизации. В соответствии с рассмотренным механизмом влияние аскорбиновой кислоты проявляется до воздействия света.

В работе²⁶¹ подробно изучено действие аскорбиновой кислоты на большое число ИК-красителей с разной длиной полиметиновой цепи в эмульсии AgBr(I). Ни для одного из исследованных красителей, для которых наблюдался суперсенсibiliзирующий эффект аскорбиновой кислоты, в спектрах отражения не были зарегистрированы коротковолновые полосы дикатион-радикалов. С учетом этого был сделан вывод, что действие аскорбиновой кислоты не связано с восстановлением десенсибилизирующего дикатион-радикала красителя. По мнению авторов, действие аскорбиновой кислоты как ингибитора процессов самодесенсибилизации красителя проявляется сразу после световой стадии.²⁶¹

Показано,¹³⁴ что аскорбиновая кислота адсорбируется на сульфидосеребряных центрах чувствительности. Процесс латенсификации скрытого фотографического изображения под действием этой кислоты будет эффективным, так как серебряные частицы, образующиеся на Ag₂S-центрах, подвергаются первичному усилению аскорбиновой кислотой. Аналогично ведут себя и другие редутоны, обуславливающие суперрадикативный эффект в процессах фотографического проявления — метол, фенидон, додецилгаллат и др. Их действие, по-видимому, также связано со специфической адсорбцией на Ag₂S-центрах и с латенсификацией скрытого фотографического изображения.

В работах^{80, 134, 256} рассмотрен новый метод ингибирования самодесенсибилизации II типа по дырочному механизму. Он состоит в применении суперсенсibilизаторов нового типа, которые в результате окисления дырками красителя претерпевают превращения с распадом первоначального ядерного остова. В итоге возникает другая молекула с новым ядерным остовом, обладающая восстановительными свойствами по отношению к AgHal. За счет химических превращений окисленной формы суперсенсibilизатора в микрокристалл AgHal инжектируется один (или несколько) электрон, вследствие этого усиливается скрытое фотографическое изображение. Схема процесса следующая:⁸⁰



где BH — суперсенсibilизатор, R[−] — основание. В соответствии с приведенной схемой суперсенсibilизатор BH окисляется дыркой красителя до катион-радикала BH⁺⁺, который взаимодействует с основанием R[−] с образованием радикала B^{*}. Последний может быть восстановителем по отношению к галогениду серебра, т.е. может инжектировать в AgHal второй электрон, при этом растет центр скрытого фотографического изображения.

Рассмотренная двухэлектронная схема была реализована авторами работ^{262–264}. Акцептором дырок красителя служил формиат-анион (HCO₂[−]). Принцип окислительного распада органических соединений с инъекцией электрона в

AgHal экспериментально реализован в цикле работ Мунтер с соавт.^{265–271} В качестве акцепторов дырок красителя, как правило, использовали карбоксилзамещенные амины. Распад образовавшихся катион-радикалов может происходить в реакциях декарбоксилирования, депротонирования, разрыва связи C—C и др.

По существу все рассмотренные процессы суперсенсibilизации под действием редутонов представляют собой восстановительную латенсификацию скрытого фотографического изображения. Причем этот процесс может инициироваться либо непосредственно редутоном, находящимся в фотографическом слое (например, аскорбиновой кислотой), либо редутоном, образующимся при окислительном распаде суперсенсibilизатора.

Таким образом, в настоящее время уникальные особенности галогенида серебра как каталитической светочувствительной системы в полной мере используются лишь на темновой стадии фотографического процесса — на стадии проявления. По нашему мнению, не менее перспективно использование уникальных каталитических свойств AgHal и на световой стадии фотопроцесса в виде «первичного проявления». Именно такая стратегия спектральной сенсibilизации должна привести к значительному повышению светочувствительности фотоматериала в будущем.

В литературе достаточно полно освещены различные подходы к объяснению фотографического действия и суперсенсibilизации агрегатов полиметиновых красителей. Разработана единая теория спектральной сенсibilизации, в основе которой лежат окислительно-восстановительные реакции в фотографическом слое, происходящие после фотовозбуждения красителя и на вторичных темновых стадиях. Из всех агрегированных форм J-агрегированное состояние цианиновых красителей — наиболее фотографически эффективное состояние.

V. Заключение

Агрегаты красителей и прежде всего J-агрегаты представляют собой наноразмерные молекулярные ансамбли. Агрегаты обладают коллективными свойствами благодаря образованию общей π-сопряженной системы, что отражается в изменении электронных уровней красителей, входящих в агрегат, полос оптического поглощения света, химической и фотохимической активности. Естественно, все эти свойства зависят от структуры агрегатов, которая, в свою очередь, определяется способом их формирования. В настоящее время можно говорить об архитектуре, вернее о наноархитектуре, молекулярных ансамблей красителей. Как и в традиционной архитектуре, облик и функциональные возможности наноархитектурных ансамблей определяются элементами наноархитектуры и их сочетанием. В наноархитектуре молекулярных ансамблей полиметиновых красителей такими элементами являются молекулы, димеры и более крупные образования. Следует отметить, что ресурс таких элементов велик, так как класс полиметиновых красителей исключительно разнообразен как по строению молекул, так и по оптическим и электронным свойствам.^{2, 3}

В основе наноархитектуры молекулярных ансамблей полиметиновых красителей лежит специфика их строения, определяющая склонность к самоассоциации красителей. Особый интерес представляет новый принцип построения сложных организованных систем не из отдельных «кирпичей» (молекул), а из «блоков» — димеров, которые являются простейшими организованными образованиями. Возможно, что «блочный» принцип построения весьма распространен в наномире и действует в более сложных биологических структурах.

Исследования молекулярных ансамблей полиметиновых красителей относятся к области нанохимии и нанотехнологии.²⁷² Следует отметить, что в литературе часто смешивают понятия нанонауки и нанотехнологии при всем их очевидном различии. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей успешно используют именно в нанотехнологии при изготовлении фотографических материалов. Уже ~70 лет J-агрегаты красителей эффективно работают в фотографических процессах в качестве оптических преобразователей при спектральной сенсibilизации.

В настоящее время при широком развитии оптических методов записи, обработки и воспроизведения информации в рамках нанотехнологий особое значение приобретают агрегаты, построенные из малого числа окрашенных органических соединений. В частности, речь идет о разработке методов управляемого формирования молекулярных ансамблей полиметиновых красителей определенного строения с заданными оптическими и электронными свойствами, которые могут представлять интерес для использования в системах оптического преобразования информации, в том числе в «оптических» компьютерах.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32 009).

Литература

1. H.W.Vogel. *Berichte*, **6**, 1302 (1873)
2. К.С.Е.Миз, Т.Х.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. (Пер. с англ. под ред. А.Л.Картужанского). (3-е издание). Химия, Ленинград, 1973
3. Т.Х.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. 4-е изд. Химия, Ленинград, 1980
4. С.В.Натансон, Э.Ф.Климзо. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **5**, 452 (1960)
5. С.В.Натансон. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **8**, 362 (1963)
6. Б.И.Шапиро. *Теоретические начала фотографического процесса*. Эдиториал УРСС, Москва, 2000
7. S.Daehne. *Bunsen-Magazin*, **4**, 81 (2002)
8. E.E.Jelly. *Nature (London)*, **138**, 1009 (1936)
9. G.Scheibe. *Angew. Chem.*, **49**, 563 (1936)
10. S.Sheppard. *Photogr. J.*, **32**, 300 (1908)
11. S.Sheppard. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **82**, 256 (1909)
12. S.Daehne. *Science*, **199**, 1163 (1978)
13. S.Daehne. *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 219 (1979)
14. А.Д.Качковский. *Строение и цвет полиметиновых красителей*. Научова думка, Киев, 1988
15. E.Daltrozzo, G.Scheibe, K.Gschwind, F.Haimerl. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 441 (1974)
16. A.H.Herz. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **8**, 237 (1977)
17. A.H.Herz. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 323 (1974)
18. E.McRae, M.Kasha. *J. Chem. Phys.*, **28**, 721 (1958)
19. M.Kasha. *Physical Processes in Radiation Biology. Vol. 17*. Academic Press, New York, 1964
20. F.Dietz. *J. Signalaufzeichnungsmater.*, **1**, 157, (1973)
21. *J-Aggregates*. (Ed. T.Kobayashi). World Scientific, Singapore; New Jersey; London; Hong Kong, 1996
22. V.Czikely, H.Forsterling, H.Kuhn. *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 11 (1970)
23. H.Bucher, H.Kuhn. *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 183 (1970)
24. T.Tani. *Photographic Sensitivity. Theory and Mechanisms*. Oxford University Press, New York; Oxford, 1995
25. R.Ballard, B.Gardner. *J. Chem. Soc., B*, 736 (1971)
26. F.Dietz. *Tetrahedron*, **28**, 1403 (1972)
27. C.Reich. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 335 (1974)
28. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **42**, 27 (1997)
29. Z.Zhang, J.Hao, B.Wu, H.Yuan. *J. Imaging Sci.*, **39**, 373 (1995)
30. M.Iwasaki, K.Higashinaka, T.Tanaka. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **58**, 361 (1995)
31. W.West, S.Pears. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1884 (1965)
32. M.Zwick, Y.Kuhn. *Z. Naturforsch., A*, **17**, 411 (1962)
33. E.Emerson, M.Conlin, A.Rosenoff, K.Norland, H.Rodriguez, D.Chin, G.Bird. *J. Phys. Chem.*, **71**, 2396 (1967)
34. W.West, S.Lovel, W.Cooper. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 52 (1970)
35. E.Michelbacher. *Z. Naturforsch., A*, **24**, 790 (1969)
36. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **44**, 20 (1999)
37. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **45**, 27 (2000)
38. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. *Докл. АН*, **368**, 68 (1999)
39. G.Scheibe, A.Vareis, H.Ecker. *Naturwissenschaften*, **25**, 474 (1937)
40. T.L.Penner, D.Mobius. *Thin Solid Films*, **132**, 185 (1985)
41. Y.Yonezawa, T.Miyama, H.Ishizawa. *J. Imaging Sci. Technol.*, **39**, 331 (1995)
42. В.И.Авдеева, В.Г.Семёнкина, Б.И.Шапиро. *Химия высоких энергий*, **40** (5) (2006)
43. Ж.М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
44. A.Mishra, R.K.Behera, P.K.Behera, B.K.Mishra, G.B.Behera. *Chem. Rev.*, **100**, 1973 (2000)
45. A.K.Chibisov, H.Gorner, T.D.Slavnova. *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 240 (2004)
46. S.Sheppard, A.Geddes. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1995 (1944)
47. H.von Berlepsch, C.Bottcher, A.Ouart, C.Burger, S.Daehne, S.Kirstein. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5255 (2000)
48. H.von Berlepsch, C.Bottcher, A.Ouart, M.Regenbrecht, S.Akari, U.Keiderling, H.Schnablegger, S.Daehne, S.Kirstein. *Langmuir*, **16**, 5908 (2000)
49. C.Spitz, S.Daehne, A.Ouart, H.-W.Abraham. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8664 (2000)
50. C.Spitz, J.Knoester, A.Ouart, S.Daehne. *Chem. Phys.*, **275**, 271 (2002)
51. S.Sheppard. *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 303 (1942)
52. S.M.Solovov. *Acta Physicochim. USSR*, **19**, 592 (1944)
53. H.O.Dickinson. *Sci. Ind. Photogr.*, **A**, **23**, 103 (1952)
54. А.В.Борин. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **1**, 111 (1956)
55. S.Boyer, L.Pichon, O.Degove. *J. Chem. Phys.*, **62**, 301 (1965)
56. H.Hermel, A.Seeboth. *J. Photogr. Sci.*, **38**, 70 (1990)
57. А.Н.Красовский, А.И.Андреева, А.Б.Плодистый, Б.Н.Николаев. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **42**, 69 (1997)
58. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. *Докл. АН*, **389**, 62 (2003)
59. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. *Химия высоких энергий*, **39**, 1 (2005)
60. Е.И.Мальцев, Д.А.Лыпенко, Б.И.Шапиро, Г.Милбурн, Д.Райт, М.А.Брусенцева, В.И.Берендаев, Б.В.Котов, А.В.Ванников. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 299 (2000)
61. Е.И.Мальцев, Д.А.Лыпенко, Б.И.Шапиро, А.В.Ванников. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **46**, 13 (2001)
62. Е.И.Мальцев, Д.А.Лыпенко, В.В.Бобинкин, А.Р.Тамеев, С.В.Кириллов. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1 (2002)
63. A.V.Vannikov, A.D.Grishina, B.I.Shapiro, L.Y.Pereshivko, T.V.Krivenko, V.V.Savelyev, V.I.Berendyaev, R.W.Rychwalski. *Chem. Phys.*, **287**, 261 (2003)
64. А.Д.Гришина, Б.И.Шапиро, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, В.И.Берендаев, Р.В.Рычвалски, А.В.Ванников. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 285 (2005)
65. К.А.Кузнецов, Т.В.Лаптинская, Ю.Б.Мамаева, Е.А.Мамчитц, Е.Е.Махаева, А.Р.Хохлов, Б.И.Шапиро. *Квант. электроника*, **34**, 927 (2004)
66. В.И.Авдеева, А.С.Кучьянов, А.И.Плеханов, Ю.Л.Сломинский, А.И.Толмачев, Б.И.Шапиро. *Квант. электроника*, **33**, 539 (2003)
67. A.S.Kuch'yanov, R.V.Markov, A.I.Plekhanov, A.E.Simanchuk, V.I.Avdeeva, B.I.Shapiro, Yu.L.Slominskii, A.I.Tolmachev. *Opt. Commun.*, **231**, 343 (2004)
68. R.V.Markov, A.I.Plekhanov, V.V.Shelkovnikov, J.Knoester. *Phys. Status Solidi B*, **221**, 529 (2000)
69. R.V.Markov, A.I.Plekhanov, Z.M.Ivanova, V.V.Shelkovnikov, J.Knoester. *NATO Sci. Ser. II: Math. Phys. Chem.*, **100**, 279 (2003)

70. Ф.А.Журавлев, Н.А.Орлова, А.И.Плеханов, С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, В.В.Шелковников. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 264 (1992)
71. Г.В.Захарова, А.Р.Комбаев, А.К.Чибилов. *Химия высоких энергий*, **38**, 211 (2004)
72. K.Misawa, H.Ono, K.Minoshima, T.Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 577 (1993)
73. K.Misawa, H.Ono, K.Minoshima, T.Kobayashi. *J. Lumin.*, **60–61**, 812 (1994)
74. E.Rousseau, M.M.Koetse, M.Van der Auweraer. *Photochem. Photobiol.*, 395 (2002)
75. M.Liu, A.Kira. *Thin Solid Films*, **359**, 104 (2000)
76. M.Vacha, K.Hashizume, T.Tani. *J. Lumin.*, **87–89**, 730 (2000)
77. Э.Б.Лифшиц, Д.Я.Шагалова, Э.Ф.Климзо. *Успехи науч. фотографии*, **22**, 103 (1984)
78. С.В.Натансон, Э.Б.Лифшиц. *Успехи науч. фотографии*, **17**, 23 (1976)
79. Б.И.Шапиро. *Успехи науч. фотографии*, **24**, 69 (1986)
80. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **63**, 243 (1994)
81. Пат. 5296343 США, 1994
82. Y.Inagaki, T.Hioki, T.Katoh. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **59**, 260 (1996)
83. Б.И.Шапиро, Ю.Л.Сломинский, А.Ю.Успенская, Л.И.Михеева, А.Г.Вакар. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **42**, 3 (1997)
84. G.de W.Anderson. In *Scientific Photography*. (Ed. H.Souvenir). Pergamon Press, London, 1962. P. 487
85. В.И.Авдеева, Б.И.Шапиро. В кн. *Доклады Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)»*. Т. 1. Кемерово, 2004. С. 108
86. L.G.S.Brooker, F.L.White, D.W.Heseltine, G.H.Keyes, S.G.Dent, E.J.van Lare. *J. Photogr. Sci.*, **1**, 173 (1953)
87. В.А.Ткачев, А.В.Толмачев, Ю.Л.Сломинский. *Укр. хим. журн.*, **60**, 187 (1994)
88. S.E.Sheppard, R.Lambert, R.Walker. *J. Chem. Phys.*, **9**, 96 (1941)
89. А.К.Чибилов, Г.В.Захарова, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **40**, 9 (1995)
90. И.И.Левков. *Успехи науч. фотографии*, **17**, 5 (1976)
91. D.M.Sturmer, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 273 (1975)
92. D.Fry. In *Dye Sensitization*. Bressanone Symp. Focal Press, London, 1970. P. 44
93. G.R.Bird, K.S.Norland, A.E.Rossenoff, H.B.Michaud. *Photogr. Sci. Eng.*, **12**, 196 (1968)
94. K.Meyer. *Z. Wis. Photogr.*, **52**, 170 (1958)
95. H.Borginon, V.Dancaert. *Photogr. Korresp.*, **98**, 74 (1962)
96. W.Vanassche. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 288 (1974)
97. H.Phillipsaerts, W.Vanassche, F.H.Claes, H.Borginon. *J. Photogr. Sci.*, **20**, 215 (1972)
98. S.L.Scrutton. *J. Photogr. Sci.*, **22**, 69 (1974)
99. W.Vanassche, F.H.Claes, H.Borginon, J.Liber. *J. Photogr. Sci.*, **21**, 85 (1973)
100. М.К.Гречко, С.В.Натансон. В кн. *Сборник научных трудов Госнихимфотопроекта*. Москва, 1972. С. 68
101. Л.Н.Гришина, Э.Ф.Климзо, С.В.Натансон. В кн. *Сборник научных трудов Госнихимфотопроекта*. Москва, 1977. С. 75
102. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 215 (1974)
103. E.Gunther, E.Moisar. *J. Photogr. Sci.*, **13**, 280 (1965)
104. W.Markocki. *J. Photogr. Sci.*, **13**, 85 (1965)
105. J.M.Simson. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 302 (1974)
106. M.Kazmierczak, W.Markocki. *J. Signalaufzeichnungsmater.*, **6**, 259 (1978)
107. M.Tamura, H.Nada. *Photogr. Sci. Eng.*, **11**, 82 (1967)
108. Л.Н.Гришина. Дис. канд. хим. наук. Госнихимфотопроект, Москва, 1985
109. Н.И.Сенникова. Дис. канд. хим. наук. Госнихимфотопроект, Москва, 1978
110. Н.И.Сенникова, Л.Г.Кузнецова, С.В.Натансон. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **20**, 404 (1975)
111. В.Л.Зеликман, С.В.Натансон, Е.Б.Кондратьева. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **18**, 105 (1973)
112. S.S.Colliver, A.Herz. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 413 (1972)
113. W.L.Gardner, D.P.Wrathall, A.Herz. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 325 (1977)
114. S.Boyer, L.Picon. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 555 (1974)
115. Б.И.Шапиро, Л.Л.Мкртчян, И.М.Ратнер. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **29**, 31 (1984)
116. Б.И.Шапиро, Л.Л.Мкртчян, А.Ф.Пешкин, Л.Г.Куркина. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **32**, 358 (1987)
117. Б.И.Шапиро, Л.Л.Мкртчян, З.И.Москаленко, Г.П.Шумеляк. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **32**, 44 (1987)
118. Б.И.Шапиро, Э.Н.Сергеева, А.В.Бутузова. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **33**, 256 (1988)
119. O.Riester. *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 13 (1969)
120. Л.Н.Гришина, С.В.Натансон. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **22**, 93 (1977)
121. Э.Б.Лифшиц, С.В.Натансон, Э.Ф.Климзо, Э.Н.Сергеева, И.И.Левков. *Современное развитие метода выделения твердой фазы фотографических эмульсий*. Верхневолжское изд-во, Ярославль, 1974
122. Э.Б.Лифшиц, Л.И.Кириенская, Д.Я.Шагалова. В кн. *Сборник научных трудов Госнихимфотопроекта*. Москва, 1984. С. 166
123. Э.Б.Лифшиц, Д.Я.Шагалова, Н.В.Кудрявская, Г.Н.Пылева. В кн. *Тезисы докладов Всесоюзной конференции по проблемам создания современных цветных кинофото материалов*. Черноголовка, 1987. С. 43
124. L.N.Grishina, Y.A.Breslav, S.V.Natanson. In *Papers from the ICPS (Rochester 1978)*. Vol. IV-16. Rochester, 1978. P. 175
125. Б.И.Шапиро. В кн. *Тезисы докладов Всесоюзной конференции по проблемам создания цветных кинофото материалов*. Черноголовка, 1987. С. 45
126. Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **37**, 139 (1992)
127. А.Ю.Успенская. В кн. *Сборник научных трудов Нихимфотопроекта*. Москва, 1993. С. 118
128. А.Ю.Успенская, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **41**, 12 (1996)
129. А.Ю.Успенская, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **41**, 41 (1996)
130. А.Ю.Успенская, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **44**, 29 (1999)
131. А.Ю.Успенская, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **44**, 40 (1999)
132. Б.И.Шапиро, Л.В.Рожкова. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **46**, 1 (2001)
133. Л.В.Рожкова, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **48**, 58 (2003)
134. B.I.Shapiro. In *Proceedings of International Congress of Imaging Science*. Tokyo, 2002. P. 91
135. Б.И.Шапиро, Л.В.Рожкова, Ю.Л.Сломинский, А.И.Толмачев. *Химия высоких энергий*, **38**, 371 (2004)
136. M.Kawasaki, S.Aoyama. In *Proceedings of International Symposium on Silver Halide Technology*. Ventura, USA, 2004. P. 169
137. A.Fadeev, B.I.Shapiro. In *Proceedings of IS&T-2000 SPSTJ's Conference*. Quebec, Canada, 2000. P. 132
138. А.А.Фадеев, А.Ф.Миронов, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **46**, 11 (2001)
139. M.Kawasaki, H.Inokuma. In *Proceedings of International Congress of Imaging Science. Vol. 1*. Antwerpen, 1998. P. 496
140. N.Tyutyulkov, F.Dietz. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **258**, 380 (1977)
141. F.D.Saev, G.R.Olin, S.R.Turner, J.F.Yanus, D.J.Sandman. *Photogr. Sci. Eng.*, **22**, 129 (1978)
142. H.Stiel, W.Becker, W.Freyer, K.Teuchner, S.Daehne. В кн. *Тезисы докладов международного симпозиума по фотографическим процессам*. Тбилиси, 1984. С. 158
143. W.Hoppe. *Kolloidn. Zh.*, **101**, 300 (1942)
144. G.Scheibe, St.Harwig, R.Muller. *Z. Elektrochem.*, **49**, 383 (1943)
145. G.Scheibe. *Z. Elektrochem.*, **52**, 283 (1948)
146. A.E.Rosenoff, V.K.Walworth, G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 328 (1970)
147. W.E.Gray, W.R.Brewer, G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 316 (1970)

148. K.Vivan, V.K.Walworth, A.E.Rosenoff, G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 321 (1970)
149. K.S.Norland, A.Ames, T.Taylor. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 295 (1970)
150. G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 134 (1971)
151. D.L.Smith. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 329 (1972)
152. D.L.Smith. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 309 (1974)
153. E.Ticken. *J. Photogr. Sci.*, **21**, 11 (1973)
154. V.J.Saunders, S.P.Lovell. *Photogr. Sci. Eng.*, **24**, 171 (1980)
155. J.E.Maskasky. *J. Imaging Sci. Technol.*, **35**, 29 (1991)
156. T.Tani, S.Kikuchi. *Bull. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **17**, 1 (1967)
157. T.Tani, S.Kikuchi. *Bull. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **18**, 1 (1968)
158. B.Zuckerman. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 336 (1970)
159. B.Levy, N.Mattucci. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 308 (1970)
160. D.Mastropaolo, J.Potenza, G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 450 (1974)
161. W.Pandolfe, G.R.Bird. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 340 (1974)
162. H.Kuhn. *Pure Appl. Chem.*, **27**, 421 (1971)
163. H.Kuhn, D.Mobius. *Angew. Chem., Ser. A*, **83**, 672 (1971)
164. R.Steiger, R.Kitzing, R.Hagen. *J. Photogr. Sci.*, **22**, 151 (1974)
165. T.Tani, T.Suzumoto, K.Kemnitz, K.Yoshihara. *Fujifilm Research Development*, **39**, 32 (1994)
166. T.Tani, T.Matsubara. *J. Imaging Sci. Technol.*, **37**, 585 (1993)
167. T.Tani, Y.Sanjo. *J. Appl. Phys.*, **69**, 4391 (1991)
168. T.Tani, T.Matsubara. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 495 (1994)
169. H.Asanuma, T.Tani. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 214 (1997)
170. H.Saijo, T.Isshiki, M.Shiojiri, S.Watanabe, T.Tani. In *Proceedings of International Congress of Imaging Science. Vol. 1. Rochester, USA, 1994*. P. 147
171. K.Suzyki, H.Nozye. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **59**, 321 (1996)
172. G.Janssens, J.Gerritsen, H.van Kempen, P.Callant, G.Deroover, D.Vandenbroucke. In *Proceedings of International Congress of Imaging Science. Vol. 1. Antwerpen, 1998*. P. 202
173. G.Janssens, F.Touhari, J.Gerritsen, H.van Kempen, P.Callant, G.Deroover, D.Vandenbroucke. *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 1 (2001)
174. F.Touhari, E.Stoffels, J.Gerritsen. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 527 (2001)
175. H.Saijo, M.Shiojiri. *J. Imaging Sci. Technol.*, **41**, 266 (1997)
176. H.Saijo, T.Isshiki, M.Shiojiri, S.Watanabe, T.Tani. In *Proceedings of International Congress of Imaging Science. Vol. 1. Rochester, USA, 1994*. P. 142
177. H.Saijo, T.Isshiki, M.Shiojiri, H.Ohtani, G.Ning, K.Ogawa. *J. Imaging Sci. Technol.*, **37**, 34 (1993)
178. H.Saijo, T.Isshiki, M.Shiojiri, G.Ning, K.Ogawa. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 217 (1994)
179. H.Saijo, T.Isshiki, M.Shiojiri, S.Watanabe, T.Tani, K.Ogawa. *J. Imaging Sci. Technol.*, **39**, 539 (1995)
180. W.F.Zhao, H.Saijo, Y.Kobayashi, M.Shiojiri, W.P.Yan, B.X.Peng. *J. Imaging Sci. Technol.*, **42**, 144 (1998)
181. S.Daehne. In *Dye Sensitization: Symposium Bressanone*. Focal Press, London, 1970. P. 69
182. S.Daehne. *Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem.*, **59**, 113 (1965)
183. T.Tani. *J. Photogr. Sci.*, **19**, 161 (1971)
184. T.Tani, S.Kikuchi. *Photogr. Sci. Eng.*, **11**, 129 (1967)
185. D.M.Sturmer, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 146 (1973)
186. D.M.Sturmer, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 344 (1975)
187. Y.Ferre, H.Larive, E.J.Vincent. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 457 (1974)
188. K.-D.Nolte, S.Daehne. *J. Prakt. Chem.*, **318**, 993 (1976)
189. T.Forster. *Fluorescence Organischer Verbindungen*. Vandenhoeft und Ruprecht, Göttingen, 1951
190. А.Д.Качковский. *Успехи химии*, **66**, 715 (1997)
191. R.C.Nelson. *J. Photogr. Sci.*, **20**, 211 (1972)
192. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 120 (1972)
193. J.M.Trusty, R.C.Nelson. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 421 (1972)
194. S.Daehne, O.Gurtler. *J. Prakt. Chem.*, **315**, 786 (1973)
195. R.C.Nelson, P.A.Yianoulis. *Photogr. Sci. Eng.*, **22**, 17 (1974)
196. F.Dietz, H.Kohler. *J. Prakt. Chem.*, **313**, 1101 (1971)
197. F.Dietz, C.Glier. *Z. Chem.*, **12**, 229 (1972)
198. F.Dietz, K.J.Passler. *J. Signalaufzeichnungsmater.*, **1**, 57 (1973)
199. E.W.Knapp. *Chem. Phys.*, **85**, 73 (1984)
200. E.W.Knapp, P.O.J.Scherer, S.F.Fischer. *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 481 (1984)
201. H.Fidder, J.Terpstra, D.A.Wiersma. *J. Chem. Phys.*, **94**, 6895 (1991)
202. H.Fidder, J.Knoester, D.A.Viersma. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7880 (1991)
203. А.А.Багатурьянц, В.В.Егоров, Д.В.Махов, М.В.Алфимов. *Докл. АН*, **337**, 615 (1994)
204. D.V.Makhov, V.V.Egorov, A.A.Bagatur'yants, M.V.Alfimov. *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 371 (1995)
205. D.V.Makhov, V.V.Egorov, A.A.Bagatur'yants, M.V.Alfimov. *J. Lumin.*, **72-74**, 439 (1997)
206. Д.В.Махов, В.В.Егоров, А.А.Багатурьянц, М.В.Алфимов. *Журн. физ. химии*, **71**, 1805 (1997)
207. D.V.Makhov, V.V.Egorov, A.A.Bagatur'yants, M.V.Alfimov. *Mater. Sci. Eng.*, **5**, 311 (1998)
208. D.V.Makhov, V.V.Egorov, A.A.Bagatur'yants, M.V.Alfimov. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3196 (1999)
209. V.V.Egorov. *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 284 (2001)
210. V.V.Egorov. *Chem. Phys.*, **269**, 251 (2001)
211. V.V.Egorov. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3090 (2002)
212. В.В.Егоров. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИФХ РАН, Москва, 2004
213. F.Dietz. *J. Signalaufzeichnungsmater.*, **6**, 245 (1978)
214. R.C.Nelson. *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 897 (1965)
215. R.C.Nelson. *J. Mol. Spectrosc.*, **23**, 213 (1967)
216. R.S.Nelson. *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 1186 (1961)
217. W.Cooper. *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 217 (1973)
218. W.Cooper. *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 73 (1970)
219. L.M.Kellog, N.B.Liebert, T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 110 (1972)
220. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, Б.И.Шапиро. *Оптика и спектроскопия*, **49**, 532 (1980)
221. Д.В.Свиридов, А.И.Кулак. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **32**, 45 (1987)
222. Д.В.Свиридов, А.И.Кулак, Б.И.Шапиро. *Химия высоких энергий*, **24**, 151 (1990)
223. D.V.Sviridov, B.I.Shapiro, A.I.Kulak. *J. Photochem. Photobiol. A*, **67**, 377 (1992)
224. M.Kawasaki, T.Sato. In *International Symposium on Silver Halide Technology*. Quebec, Canada, 2000. P. 95
225. M.Kawasaki, T.Sato. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 796 (2001)
226. M.Kawasaki, T.Sato, M.Iwasaki. In *Proceedings of International Congress of Imaging Science*. Tokyo, 2002. P. 89
227. J.H.W.Cramp, G.C.Terry, F.W.Willets. *J. Photogr. Sci.*, **21**, 101 (1973)
228. J.H.W.Cramp, G.C.Terry, F.W.Willets. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 90 (1974)
229. S.H.Ehrlich. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 179 (1974)
230. А.К.Чибисов, Г.В.Захарова, А.С.Мураховская, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **38**, 59 (1993)
231. А.К.Чибисов, Г.В.Захарова, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **40**, 39 (1995)
232. J.R.Lenhard, B.R.Hein. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 129 (1994)
233. J.R.Lenhard, B.R.Hein. *J. Phys. Chem.*, **100**, 17287 (1996)
234. J.Spence, B.H.Carroll. *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 1090 (1948)
235. W.West, B.H.Carroll. *J. Chem. Phys.*, **19**, 417 (1951)
236. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 100 (1974)
237. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **66**, 278 (1997)
238. P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 418 (1974)
239. Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **45**, 67 (2000)
240. B.I.Shapiro. *J. Imaging Sci. Technol.*, **46**, 89 (2002)
241. O.Riester. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 295 (1974)
242. P.B.Gilman. *J. Photogr. Sci.*, **31**, 185 (1983)
243. F.J.Evans, P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 333 (1975)
244. J.M.Simson, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 339 (1975)
245. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, Б.И.Шапиро. *Успехи науч. фотографии*, **22**, 125 (1984)
246. В.М.Белоус, В.И.Толстобров. *Оптика и спектроскопия*, **50**, 682 (1981)
247. U.Fano. *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (1961)
248. Б.И.Шапиро, Л.В.Толстова, Ю.Л.Слонимский, А.Д.Качковский. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **40**, 52 (1995)

249. Л.В.Толстова, Н.Н.Романов, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **40**, 68 (1995)
250. Л.В.Толстова, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **39**, 18 (1994)
251. B.I.Shapiro. *J. Imaging Sci. Technol.*, **43**, 94 (1999)
252. R.Steiger, J.N.Albischer, E.Haselbach. *J. Imaging Sci.*, **35**, 1 (1991)
253. J.E.Maskasky. *J. Imaging Sci.*, **32**, 160 (1988)
254. И.М.Зуль, Г.Д.Ковшуля, М.Н.Ушомирский. В кн. *Тезисы докладов V симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей»*. Черногловка, 1989. С. 210
255. Пат. 5436112 США (1995)
256. Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **47**, 11 (2002)
257. Пат. 3695888 США, 1972
258. Пат. 3809561 США, 1974
259. Пат. 4897343 США, 1990
260. Пат. 5037734 США, 1991
261. И.М.Попов, Б.И.Шапиро. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **46**, 20 (2001)
262. M.Treguer, R.De Keyzer, H.Remita, J.Belloni. In *Proceedings of International Congress Imaging Science. ICPS'98. Vol. 1.* Antwerpen, 1998. P. 243
263. J.Belloni, M.Treguer, H.Remita, R.De Keyzer. *Nature (London)*, **402**, 865 (1999)
264. Пат. 972028970 Европа, 1997
265. A.A.Muenter, J.R.Lenhard, S.Y.Farid, S.A.Godleski, P.A.Zielinski, I.R.Gould. In *Proceedings of International Symposium IS&T/SPSTJ's*. Quebec, Canada, 2000. P. 209
266. I.R.Gould, J.R.Lenhard, A.A.Muenter, S.A.Godleski, S.Y.Farid. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11934 (2000)
267. Пат. 5747235 США, 1998
268. Пат. 5747236 США, 1998
269. Пат. 5994051 США, 1999
270. Пат. 6010841 США, 2000
271. Пат. 6054260 США, 2000
272. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **72**, 419 (2003)

MOLECULAR ENSEMBLES OF POLYMETHINE DYES

B.I.Shapiro

Scientific Centre «NIKHIMFOTOPROEKT»

47, Leningradskii prosp., 121167 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)258–7598

The aggregation processes of polymethine dyes in solutions and heterogeneous systems of AgHal microcrystals are considered. The mechanism of formation of nanoaggregates is discussed. The relationship between the aggregation and the structure of dye molecules are showed. The dependence of aggregation on the AgHal microcrystal composition and habitus and on emulsion factors of a real photographic system are demonstrated. The structure and the energy levels of the forming aggregates are considered. The mechanism of photographic action of the aggregates and ways of increasing their photochemical activity are discussed.

Bibliography — 272 references.

Received 15th April 2005