

В.М. БІЛОУС,¹ Г.В. КЛІШЕВИЧ,² В.І. МЕЛЬНИК²¹ Науково-дослідний Інститут фізики Одеського Національного Університету ім. І.І. Мечнікова
(Вул. Пастера, 27, Одеса 65082; e-mail: yosha@juno.com)² Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

АНТИСТОКСОВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МІКРОКРИСТАЛІВ AgBr З АДСОРБОВАНИМ ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ: РОЛЬ цис- ТА транс-СТЕРЕОІЗОМЕРІВ J-АГРЕГАТІВ БАРВНИКА

УДК 539

Вивчено особливості адсорбції цис- та транс-стереоізомерів молекул і агрегатів тіатриметинціанінового барвника на поверхні мікрокристалів AgBr та участь цих ізомерів у виникненні антистоксової люмінесценції в системі “мікрокристал AgBr-адсорбований барвник”.

Ключові слова: мікрокристал AgBr, стереоізомери молекул, агрегати барвника, антистоксова люмінесценція.

1. Вступ

Творча діяльність М.Т. Шпака відрізнялася широтою наукових досліджень і вирішенням проблем, що мають важливе прикладне значення. У 60-80-х роках минулого століття під керівництвом М.Т. Шпака було виконано цикл досліджень оптичних властивостей поліметинових барвників, які застосовуються в нелінійній оптиці й лазерній техніці [1–12]. Як відомо, зазначені барвники використовувалися також як спектральні сенсibiliзатори у фотографічних емульсіях, які є суспензією світлочутливих мікрокристалів галоїдного срібла (AgBr або AgBr з домішкою AgJ) в розчині желатини. Після синтезу мікрокристалів до емульсії додається розчин барвника, який залежно від концентрації може адсорбуватися на мікрокристалах у вигляді молекул (M), димерів (D), тримерів (H-агрегат) і так званих J-агрегатів. До складу J-агрегату входять чотири молекули, які під час поглинання світла виконують роль “спектроскопічної комірки”.

Цитування: Білоус В.М., Клішевич Г.В., Мельник В.І. Антистоксова люмінесценція мікрокристалів AgBr з адсорбованим поліметиновим барвником: роль цис- та транс-стереоізомерів J-агрегатів барвника. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 411 (2026).

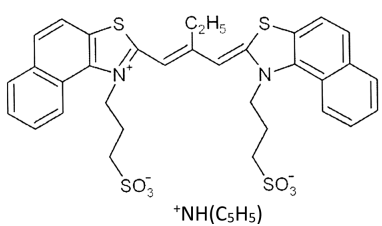
© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 4

Для утворення срібних центрів прихованого фотографічного зображення за двостадійним електрон-іонним механізмом [13] необхідно, щоб поглинання світла AgBr або барвником призводило до появи електрона в зоні провідності або на неглибокій пастці AgBr. Тому поліметинові барвники, які розширюють область світлочутливості, підбираються таким чином, щоб перший збуджений (синглетний S_1) рівень знаходився в зоні провідності або близько під дном зони, а основний заповнений рівень (S_0 – синглетний рівень) – в забороненій зоні AgBr.

У поліметинових барвників на S_0 -рівні знаходяться два π -електрона і з поглинанням кванта світла відбувається перехід одного π -електрона (без зміни спіну) із S_0 на S_1 -рівень. Для характеристики розташування електронних рівнів основного (S_0) і синглет збудженого (S_1) стану барвника щодо енергетичних рівнів валентної та зони провідності AgBr використовується поляграфічний метод визначення потенціалів відновлення (V^{red}) й окислення (V^{ox}) барвника, бо потенціал V^{red} відображає енергію S_1 -рівня, а потенціал V^{ox} -енергію S_0 -рівня. Порівняння ефективності фотографічного впливу набору барвників зі значеннями їх потенціалів дало змогу встановити поляграфічні потенціали дна зони провідності (V_{CB}) і валентної зони (V_{VB}) AgBr. Виявилось, що в шкалі поляграфічних потенціалів $V_{\text{CB}} = -1,34$ В і $V_{\text{VB}} = +1,26$ В

Таблиця 1. Назва й формула барвника, поліграфічні потенціали та максимуми смуги поглинання у воді

Назва і структурна формула	Молекулярна вага, г/моль	λ_{\max} в C_2H_5OH , нм	Поліграфічні потенціали (відн. НКЕ)	λ_{\max} в H_2O , нм
Пірідінієва сіль 3,3'-ди-(γ -сульфо-пропил)-4,5,4',5'-дібензо-9-етілтіатри-метінціанін-бетаїн  $^+NH(C_5H_5)$	759,9	581(M)	$V^{\text{red}} = -1,34$ $V^{\text{ox}} = +0,67$	535 (D) 575 (M) 637 (J ₁) 657 (J ₂)

(відносно насиченого каломельного електрода – НКЕ) [14].

Під час зниження температури спектрально-сенсibilізованих шарів та опроміненні їх світлом, яке поглинається мікрочастинами AgBr або адсорбованим барвником, можливе збудження їхньої люмінесценції [15]. Крім того, як уперше в 1967 році показали Овсянкін і Феофілов [16], якщо для опромінення зразків використовується інфрачервоне світло, це призводить до появи випромінювання у видимій ділянці спектру (антистоксова люмінесценція – АСЛ). Це явище вивчалось і було описано в оглядовій [17] і в профільній роботі [18] і для його пояснення пропонувалися різні схеми збудження, які враховують участь двох квантів у поглинанні довгохвильового світла, у виникненні одного кванту люмінесценції ($h\nu_{\text{Lum}} > h\nu_{\text{IR}}$, $h\nu_{\text{Lum}} < 2h\nu_{\text{IR}}$). Для подальшого важливо підкреслити, що J-агрегати, які відповідають за виникнення АСЛ, складаються з чотирьох геометрично однакових молекул барвника – сенсibilізатора, що вводиться після синтезу в розчині желатини мікрочастинок AgBr.

2. Експеримент

У цій роботі використана принципово інша схема отримання зразків¹: в 50 мл водно-желатинового

¹ Слід зазначити, що частина експериментальних результатів цієї роботи отримана авторами у 1991-92 роках і не була опублікована.

(0,05% желатини) розчину барвника (10^{-3} мг/л) (назва, формула барвника, поліграфічні потенціали і максимуми смуг поглинання у воді наведено в табл. 1) одночасно з рівними швидкостями за кімнатної температури було введено по 25 мілілітрів 0,5 N розчину KBr і AgNO₃. Після цього температура розчину підвищувалася до 35 °С, а концентрація желатини доводилася до 5%. Збільшення концентрації желатини здійснювалося в спеціальній склянці з магнітостриктором, що забезпечувало змішування розчинів за постійної дії ультразвуку (час дії та потужність підбиралися) з частотою 15 кГц. Живлення магнітостриктора здійснювалося від ультразвукового генератора, потужність якого регулювалася у межах 0,35–1,5 кВт. Дія ультразвуку сприяла кращому перемішуванню розчинів у зразках.

Отримана емульсія поливалася на поверхню скляної підкладки і поміщалася в гелієвий криостат. Реєстрація спектрів (у діапазоні 300–720 нм) люмінесценції та збудження різних смуг випромінювання здійснювалася на експериментальній установці, яка дає змогу проводити вимірювання за температури $T = 4,2$ К. У цьому випадку під час поглинання світла AgBr спостерігається смуга люмінесценції з $\lambda_{\max} = 497$ нм, яка пов'язана з наявністю в мікрочастилах AgBr неконтрольованої (малої) кількості іонів йоду, а також смуги, зумовлені адсорбованим барвником (докладніше це розглядається нижче). Виникнення зазначених смуг відбувається за таким механізмом: дірка (h) з ва-

Таблиця 2. Положення спектральних максимумів (λ і ν) і вібронна частота $\Delta\nu$ у вібронних спектрах збудження антистоксової люмінесценції іонів йоду (смуга з $\lambda_{\max} = 497$ нм, колонка А, В) та у фрагменті спектру збудження люмінесценції J₂-агрегату (колонка С)

Переходи	Смуга J ₁ -агрегату, $\lambda_{\max} = 670$ нм (А)			Смуга J ₂ -агрегату, $\lambda_{\max} = 683$ нм (В)			Смуга люмінесценції J ₂ -агрегату, $\lambda_{\max} = 684$ нм (С)		
	λ , нм	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	λ , нм	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	λ , нм	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹
0, 0'	670,0	14925	436	683,0	14641	732			
1, 0'	651,0	15361	437	650,5	15373	730	650,5	153,73	730
2, 0'	633,0	15798	436	621,0	16103		621,0	16103	732
3, 0'	615,0	16234					594,0	16835	

лентної зони локалізується центром випромінювання і з нею рекомбінує електрон (e) із зони провідності, що призводить до збудження центру випромінювання, який генерує квант люмінесценції (локалізований на домішковому центрі екситон). З цієї схеми випливає, що для пояснення появи антистоксової люмінесценції необхідно з'ясувати, як поглинання адсорбованим барвником двох квантів інфрачервоного світла призводить до створення в AgBr електронно-діркової пари (ширина забороненої зони AgBr дорівнює $E_g = 2,6$ еВ для $T = 300$ К і $E_g = 2,7$ еВ для $T = 4,2$ К).

Для цього в діапазоні $\lambda < 720$ нм виміряно спектр збудження антистоксової люмінесцен-

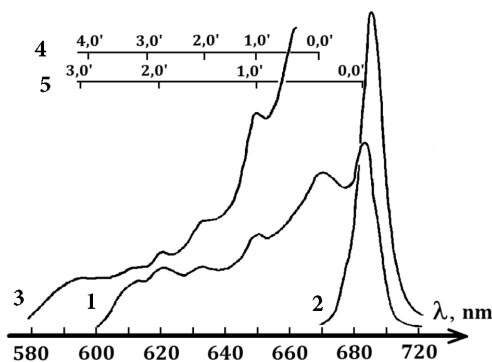


Рис. 1. Крива 1 – спектр збудження різних смуг антистоксової люмінесценції барвника (однаковий для всіх смуг); крива 2 – смуга люмінесценції J₂-агрегату; крива 3 – фрагмент спектру збудження люмінесценції J₂-агрегату; Горизонтальні допоміжні осі вказують ноніусами на спектральне положення максимумів вібронного спектру 4 – J₁ і 5 – J₂-агрегатів. Для наведених смуг масштаб інтенсивності довільний

ції мікрочисталів AgBr з адсорбованим барвником (рис. 1). Виявилося, що зазначений спектр збудження однаковий для кожної зі смуг, що спостерігаються у видимій ділянці спектра (рис. 2), смуга залишкових іонів йоду ($\lambda_{\max} = 497$ нм), смуги молекул (М, $\lambda_{\max} = 581$ нм), димерів (D, $\lambda_{\max} = 546$ нм) і Н-агрегатів (Н, $\lambda_{\max} = 536$ нм). Ці ж смуги барвника можна збудити і світлом з області поглинання AgBr. Як впливає з малюнка 1, у спектрі збудження реєструються дві смуги, що перекриваються: J₁ ($\lambda_{\max} = 670$ нм) і J₂ ($\lambda_{\max} = 683$ нм) з вібронною структурою (табл. 2).

У колонках А, В – спектральне положення максимумів у вібронних спектрах двох смуг (J₁ і J₂ агрегатів) збудження антистоксової люмінесценції іонів йоду (смуга з $\lambda_{\max} = 497$ нм); У колонці С –

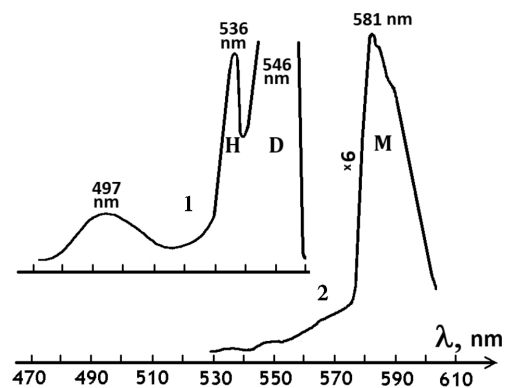


Рис. 2. Спектр (1, 2) антистоксової люмінесценції мікрочисталів AgBr з адсорбованим барвником (масштаб кривої 2 в 70 разів менше масштабу кривої 1, масштаб вісей інтенсивностей обрано довільно)

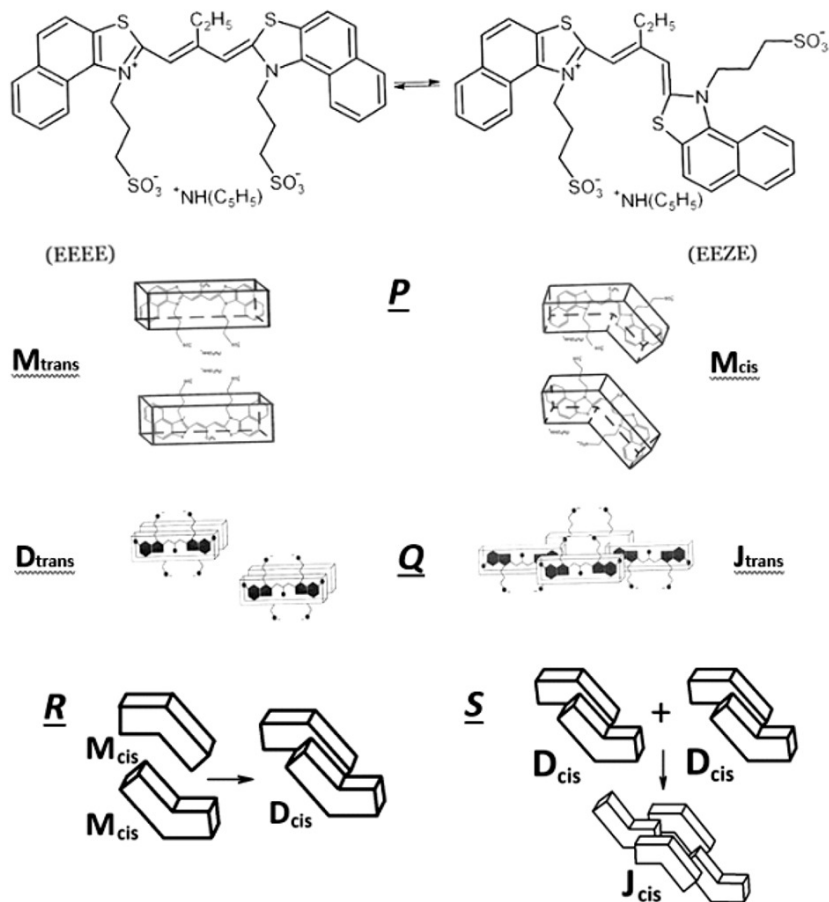


Рис. 3. Просторовий вид стереоізомерів, молекул, димерів і J-агрегатів барвника: \underline{P} – вид і взаємозворотність цис- і транс-ізомерів молекули тіатриметинціанінового барвника та їх просторово-блочне уявлення (у вигляді окремих блоків); \underline{Q} – схема утворення J_{trans} -агрегатів із транс-димерів; \underline{R} – схема утворення цис-димерів із цис-мономерів (молекул барвника); \underline{S} – схема утворення J_{cis} -агрегатів із цис-димерів

таке ж у спектрі збудження (фрагмент спектру) люмінесценції J_2 -агрегату, і $\Delta\nu$ – вібронна частота.

Для з'ясування природи вказаних смуг важливо врахувати результати, наведені в роботі [19], в якій було показано, що у водному розчині використаного нами барвника виникають цис- і транс- стереоформи молекул барвника, з яких надалі відповідно формуються цис- і транс- форми димерів, а з димерів цис- і транс- форми J-агрегатів. Схеми зазначених "укрупнень" наведено на рис. 3 (рисунок запозичений з роботи [19]).

Оскільки в нашому випадку мікрочастинки AgBr (електронна мікроскопія показала, що розмір цих мікрочастинки був у межах 22–24 нм) синтезувалися у водно-желатиновому розчині барвника, саме тому адсорбований на поверхні мікрочастинки шар барвника складатиметься зі стереоізомерів молекул, димерів і J-агрегатів, а значить короткохвильовий J_1 та довгохвильовий

J_2 агрегати – це відповідно J_{cis} і J_{trans} агрегати. Зроблений висновок підтверджується відмінністю величини вібронних частот (436 см^{-1} і 732 см^{-1}) у смугах J_1 (J_{cis}) і J_2 (J_{trans}) збудження АСЛ мікрочастинки AgBr з адсорбованим барвником (рис. 1, табл. 2), бо вказані стереоізомери відрізняються геометрією. Крім того, зазначимо, що в спектрі збудження люмінесценції J_{trans} -агрегату (рис. 1, криві 2, 3; табл. 2, колонка С) спостерігається, як і слід очікувати, вібронна структура з вібронною частотою 732 см^{-1} .

Наявність у водно-желатиновому розчині барвника молекул желатини та іонів Ag^+ (що вводяться під час синтезу AgBr) сприяють стабілізації J_{cis} і J_{trans} -агрегатів та перешкоджають перетворенню $J_{cis} \leftrightarrow J_{trans}$ під час нагрівання й охолодження зразків (дивись, наприклад, [20]).

Аналіз отриманих спектрів люмінесценції показав (рис. 1 крива 2), що J_{trans} -агрегат випромінює

(смуга з $\lambda_{\max} = 684$ нм), а J_{cis} не випромінює, хоча у водно-желатиновому розчині барвника спостерігається випромінювання J_{cis} -агрегату (смуга з $\lambda_{\max} = 673$ нм).

3. Результати і обговорення

Отриманий результат дає змогу зробити висновок про те, що у адсорбованого J_{trans} агрегату S_1 і S_0 рівні знаходяться в забороненій зоні AgBr, а у J_{cis} -агрегату, у якого окислювальний потенціал за величиною більше, ніж у J_{trans} , і основний рівень S_0 потрапляє у валентну зону, що виключає випромінювальний перехід (рис. 4). У цьому випадку з поглинанням J_{cis} агрегатом кванта ГЧ світла ($S_0 \rightarrow S_1$ -перехід) виникає вакансія на рівні S_0 , яка заповнюється електроном з валентної зони AgBr з утворенням стабільного для $T = 4,2$ К аніон-радикалу J_{cis}^- і дірки (h) у валентній зоні (рис. 4).

На підставі вище наведених експериментальних результатів можна запропонувати такий механізм виникнення АСЛ.

У зв'язку з тим, що смуги J_{cis} і смуги J_{trans} агрегатів у спектрах збудження АСЛ перекриваються, під час опромінення зразка ГЧ-світлом (в області J_{cis} і J_{trans} смуг), відразу ж виникає J_{cis}^- -аніон-радикал, дірка у валентній зоні і люмінесценція адсорбованого J_{trans} -агрегату (рис. 4). Поглинання J_{cis} -агрегатом кванта люмінесценції або ГЧ-світла приводить до переходу електрона в зону провідності AgBr і "відновленню" J_{cis} -агрегату (він перестає бути аніоном J_{cis}^-). Таким чином, поглинання двох квантів ГЧ-світла приводить до виникнення електрона в зоні провідності й дірки у валентній зоні. У подальшому дірка, що мігрує всередині валентної зони, захоплюється основним S_0 рівнем М-молекули, або D-димеру, або Н-агрегату, перетворюючи їх на катіони M^+ , D^+ , H^+ . Рекомбінація електрона із зони провідності із зазначеними катіонами призводить до виникнення збудженого стану M^* , D^* і H^* (перехід електрона на рівень S_1 і утворення локалізованого екситону) з наступним випромінюванням кванта АСЛ.

Описаний механізм виникнення АСЛ пояснює також однаковість спектрів збудження всіх смуг АСЛ. Вимірювання спектрів випромінювання адсорбованого J_{trans} -агрегату на іншій експериментальній установці показало, що в області $\lambda > 720$ нм ($T = 77$ К) реєструється також і смуга фосфоресценції ($T \rightarrow S_0$ перехід) з $\lambda_{\max} = 800$ нм.

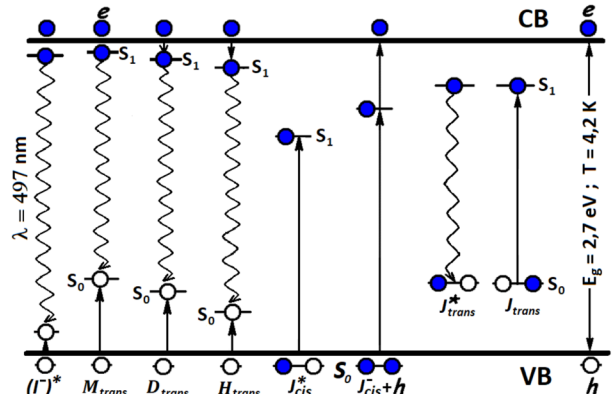


Рис. 4. Зонна схема енергетичних рівнів адсорбованих на AgBr молекул, димерів, J_{cis} - і J_{trans} -агрегатів барвника та домішки іонів йоду в AgBr (смуга з $\lambda_{\max} = 497$ нм), що пояснює збудження ($S_0 \rightarrow S_1$) антистоксової люмінесценції, VB – валентна зона, CB – зона провідності AgBr; e і h – електрон і дірка у відповідних зонах; J_{cis}^- – аніон-радикал; J_{trans}^* – збуджений J_{trans} – радикал. Енергетичні рівні вібронної структури не показано, хвилясті лінії зі стрілками – позначають випромінювальний перехід, прямі лінії зі стрілками – поглинання (збудження або захоплення)

Згідно із запропонованим вище механізмом, зазначене фосфоресцентне випромінювання може також брати участь у виникненні антистоксової люмінесценції. Крім того, слід врахувати і можливе безвипромінювальне перенесення енергії від збудженого J_{trans}^* -агрегату до аніон агрегату J_{cis}^- .

Слід наголосити, що АСЛ асоціатів адсорбованого барвника відрізняється низькою особливостей.

По-перше, смуга Н-агрегату досить вузька, що свідчить про щільну упаковку молекул в агрегаті. Якщо в процесі адсорбції на поверхні AgBr молекули барвника в агрегаті розташовані таким чином, що кут (α) між лінією, що з'єднує центри молекул і напрямком диполя в молекулі дорівнює 90° то для цього випадку, як показано в роботі [21], виконується рівність: $\Delta\nu(H - M) = 2\Delta\nu(D - M)(N - 1)/N$, де N – число молекул в агрегаті, а $\Delta\nu(H - M)$ – різниця частот між максимумами смуг поглинання (резонансної флуоресценції) агрегату й молекули, $\Delta\nu(D - M)$ – аналогічна різниця частот для димера й молекули. Згідно з отриманими експериментальними результатами (рис. 2) максимуми смуг флуоресценції молекул (М), димерів (D) і Н-агрегатів містяться відповідно в точках $\lambda_{\max} = 581$ нм (17212 cm^{-1}), $\lambda_{\max} = 546$ нм (18298 cm^{-1}) і $\lambda_{\max} = 536,5$ нм

(18657 см^{-1}) і $\Delta\nu$ (Н–М) дорівнює 1445 см^{-1} . Така сама різниця 1445 см^{-1} отримується і з обчислень за вказаною рівністю, якщо $N = 3$. Це підтверджує висновок про те, що Н-агрегат складається з трьох молекул, які плоско-адсорбовані одна над одною у вигляді драбини.

По-друге, на довгохвильовому спаді смуги випромінювання (АСЛ) збудженої молекули барвника проявляється слабо виражена коливальна структура (уступи). Як випливає з рис. 2 (крива 2) зазначені уступи відстоять від максимуму смуги флуоресценції молекули на один і два коливальні кванти. Спектральне положення максимуму цієї смуги флуоресценції і цих уступів (рівне 581 нм (17211 см^{-1}), $584,5\text{ нм}$ (17108 см^{-1}) і 587 нм (17007 см^{-1}) відповідно), що дає змогу визначити частоту коливального кванту молекули. З'ясувалося, що вона дорівнює $102 \pm 1\text{ см}^{-1}$.

По-третє, як випливає з вимірювань (рис. 2 крива 2), АСЛ молекул відрізняється дуже високою інтенсивністю. Таке зростання інтенсивності в точці $4,2\text{ К}$ пояснюється тим, що, як зазначено раніше, при кімнатній температурі S_1 рівень молекули барвника, що використовується, збігається з дном провідності AgBr . Зниження температури до $4,2\text{ К}$ призводить до розширення забороненої зони AgBr і зазначений рівень S_1 (з врахуванням вібронної структури смуги переходу $S_0 \rightarrow S_1$) опиняється під зоною провідності, де розташована зона екситонних станів AgBr . Як вперше показав Рашба (огляд [22]), якщо рівень домішкового екситону наближається до краю екситонної зони основної речовини, то тоді різко збільшується сила осцилятора домішкового екситону. Саме з цим ефектом пов'язано виявлене різке збільшення інтенсивності антистоксової фотолюмінесценції адсорбованих молекул.

Наведене пояснення вказує на специфічність адсорбційної взаємодії молекули поліметинового барвника з реальною (з дефектами) поверхнею мікрокристалів бромистого срібла. Зроблений висновок потребує подальшого більш детального експериментального і теоретичного обґрунтування.

4. Висновки

У роботі вперше показано важлива роль стереоізомерів J-агрегатів тіатриметинціанінового барвника в збудженні антистоксової люмінесценції мікрокристалів AgBr (розмір $22\text{--}24\text{ нм}$) з адсорбованим барвником. Також вперше зареєстровано

АСЛ домішки іонів йоду в AgBr , молекул барвника (смуга з коливальною частотою $\nu = 102\text{ см}^{-1}$, димерів, і Н-агрегатів). Для $T = 4,2\text{ К}$ виявлена вібронна структура в смугах збудження антистоксової люмінесценції й отримано різницю величин вібронних частот J_{cis} і J_{trans} -агрегатів (436 і 732 см^{-1}). Ця участь цис- і транс- стереоізомерів поліметинових барвників у фотофізичному процесі може мати важливе значення також для пояснення інших явищ, що виникають у практичному застосуванні вказаних барвників, зокрема при синтезі та спектральній сенсibiliзації дрібнозернистих срібно-галоїдних емульсій, які використовуються у голографії.

1. Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Стимулированное излучение света жидкими растворами полиметиновых красителей. *УФЖ* **12** (3), 2077 (1967).
2. Г.Г. Дядюша, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Генерация света жидкими растворами органических красителей. *УФЖ* **13** (3), 1526 (1968).
3. Е.Б. Асланиди, И.Л. Гандельман, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Нелинейное поглощение света жидкими растворами органических красителей. *УФЖ* **15** (8), 1285 (1969).
4. Г.Г. Дядюша, О.В.Пржонская, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Интенсивная флуоресценция из второго возбужденного состояния молекулярных растворов органических красителей. *Письма в ЖЭТФ* **14**, 330 (1969).
5. Е.Б. Асланиди, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. О механизме гашения флуоресценции в растворах органических красителей при двухфотонном возбуждении. *Оптика и спектроскопия* **33** (6), 1105 (1972).
6. М.В. Мелищук, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Резонансное вынужденное комбинационное рассеяние света в растворах органических красителей. *Журнал прикладной спектроскопии* **16** (4), 642 (1972).
7. М.В. Мелищук, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Особенности спектров вынужденного излучения растворов полиметиновых красителей при низких температурах. *УФЖ* **20** (3), 360 (1975).
8. М.В. Мелищук, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Структура полос поглощения и флуоресценции растворов полиметиновых красителей. *УФЖ* **20** (3), 448 (1975).
9. Г.Г. Дядюша, О.В.Пржонская, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Исследование закономерностей излучательных переходов из второго возбужденного синглетного состояния молекул красителей. *Известия АН СССР, сер. физ.* **36** (5), 945 (1972).
10. Е.А. Тихонов, О.В.Пржонская, М.Т. Шпак. Поглощение и флуоресценция при переходах из высоко возбужденных электронных состояний полиметиновых красителей. *Сборник Квантовая электроника* **10**, 92 (1976).

11. И.П. Ильчишин, Ю.Л. Слонимский, А.И. Толмачев, Г.Г. Дядюша, Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. Генерация стимулированного излучения растворами полиметиновых красителей в области 1,08–1,17 мкм. *Квантовая электроника* **3** (3), 638 (1976).
12. Е.А. Тихонов, М.В. Мелищук, М.Т. Шпак. О природе межмолекулярного взаимодействия в растворах полиметиновых красителей. *Оптика и спектроскопия* **40** (2), 394 (1975).
13. Н.Ф. Мотт, Р.В. Герни. *Электронные процессы в ионных кристаллах* (ИЛ, 1950).
14. Б.И. Шапиро. Химические проблемы инфракрасной сенсбилизации фотографических материалов. *Успехи Химии* **66** (3), 278 (1997).
15. Т. Джеймс. *Теория фотографического процесса* (Изд. "Химия", 1980), главы 8–10.
16. П.П. Феофилов. Кооперативные оптические явления в активированных кристаллах. *Физика примесных центров в кристаллах* (ИФА АН ЭССР, Таллин, 1972).
17. П.В. Мейкляр. Физические процессы при спектральной сенсбилизации фотографических слоев. *Журнал научной и прикладной фотографии* **35** (6), 483 (1990).
18. В.М. Белоус, А.Ю. Ахмеров, С.А. Жуков, О.И. Свиридова. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогеносеребряных кристаллах с адсорбированными красителями. *Журнал научной и прикладной фотографии* **43** (1), 3 (1998).
19. Б.И. Шапиро, Е.А. Белоножкина, В.А. Кузьмин. Цис-транс-агрегаты тиатриметитин-цианиновых красителей. *Российские нанотехнологии* **4** (1–2), 92 (2009).
20. Б.И. Шапиро, Е.А. Белоножкина, О.А. Тюлина, В.А. Кузьмин. Влияние многозарядных неорганических и органических катионов на J-агрегацию полиметиновых красителей. *Российские нанотехнологии* **5** (1–3), 58 (2010).
21. E.D. Mc Rae, M. Kasha. Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules. *J. Chem. Phys.* **28**, 721 (1958).
22. Э.И. Рашба. Гигантские силы осцилляторов, связанные с экситонными комплексами. *Физика и техника полупроводников* **8** (7), 1241 (1974). Одержано 02.02.26

V.M. Bilous, G.V. Klishevich, V.I. Melnyk

ANTI-STOKES LUMINESCENCE OF AgBr
MICROCRYSTALS WITH ADSORBED POLYMETHINE
DYE: ROLE OF cis- AND trans- STEREOISOMERS
OF J-AGGREGATES OF DYE

The peculiarities of adsorption of cis- and trans-stereoisomers of the thiatrimethinecyanine dye molecules and aggregates on the surface of AgBr microcrystals, as well as the participation of those isomers in the generation of anti-Stokes luminescence in the system "AgBr microcrystal-adsorbed dye" have been studied.

Keywords: AgBr microcrystal, molecular stereoisomers, dye aggregates, anti-Stokes luminescence.