

ведений. Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 139-141.

2. Сироткина Е.Е., Домина Н.Г., Хлебников А.И. Исследование кинетики образования продуктов реакции фототравления поверхности меди//

Материалы II Всероссийской научной конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т.2. – С.186-189.

3. Справочник химика/Под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – Т. II. – 1168 с.

## МЕХАНИЗМ РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА В ХОДЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Т.А. Ларичев, Е.В. Просвиркина, А.Б. Абишева, Е.Н. Харченко, Б.А. Сечкарев, А.П. Проценко

*Предложено включить в теоретическую модель процесса массовой кристаллизации рассмотрение собственного взаимодействия новообразующихся ультрадисперсных частиц. Принятие данного положения позволяет с единых позиций адекватно описать широкий круг явлений, связанных массовой кристаллизацией галогенидов серебра в различных условиях.*

### ВВЕДЕНИЕ

Метод массовой кристаллизации широко используется в современной химической технологии и позволяет получать широкий ассортимент продуктов с требуемыми характеристиками. Примером подобного использования является производство галогенидосеребряных фотоматериалов [1]. Как известно, регистрирующими элементами фотопленки являются микрокристаллы галогенида серебра с размером порядка 0,1 мкм, со сложной структурой и составом [2]. Для непосредственного получения фотоэмульсии (дисперсии галогенида серебра в водно-желатиновом растворе) наиболее часто используют способ контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) [1].

Общеизвестными являются трудности создания работоспособной теоретической модели, позволяющей адекватно описать процесс массовой кристаллизации малорастворимых соединений [3]. Основой проблемой является необходимость учета взаимодействия огромного числа одновременно формирующихся и растущих кристаллов между собой. В научной фотографии для описания процесса КДК обычно используется модель Берри, предложенная им еще в 1976 [4]. Данная модель позволила дать системное и непротиворечивое объяснение экспериментально наблюдаемым закономерностям массовой кристаллизации галогенидов серебра. В частности, Берри удалось объяснить, почему, несмотря на чрезвычайно низкую рас-

творимость галогенидов серебра, введение реагентов на поздних стадиях синтеза не приводит к новообразованию частиц  $AgHal$  в системе. В соответствии с моделью, формирование твердой фазы происходит на протяжении всего периода введения реагентов. Однако новообразующиеся в области впрыскивания реагентов ультрадисперсные частицы – эмбрионы – попадают затем в объем реакционной смеси, где они служат материалом для роста более крупных кристаллов по механизму Оствальдовского созревания. Таким образом, при проведении контролируемой двухструйной кристаллизации в реакторе существуют, по меньшей мере, две зоны с разными свойствами (рис. 1). В одной из них происходит гомогенное зародышеобразование галогенида серебра, а во второй протекают преимущественно рекристаллизационные процессы.

Для придания своей модели количественного характера Берри использовал положения теории Оствальдовского созревания, разработанной Лифшицем и Слезовым, и, независимо от них, Вагнером (ЛСВ-теории) [5]. Как следствие, в модели Берри для двухструйной кристаллизации  $AgBr$  поведение конкретного кристалла (т.е. рост или растворение) не зависит от его положения в реакторе и определяется исключительно взаимосвязью между собственной растворимостью данного кристалла и средней растворимостью бромида серебра в системе.

## МЕХАНИЗМ РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА В ХОДЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Подход, предложенный Берри, был развит в работах Вэйя и Стронга [6]. Эти авторы исследовали закономерности и кинетику роста изометрических кристаллов AgBr в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации. Вэй и Стронг предложили в качестве критериальной рассматривать скорость роста кристаллов, которая не может быть превышена за счет увеличения скорости введения реагентов без опасности вызвать новообразование частиц бромида серебра в системе.

Исходя из предположения о том, что новообразование частиц в системе имеет место только при одном и том же уровне пересыщения, Вэй и Стронг смогли вывести уравнение, связывающее линейный размер кристалла и критическую скорость его роста. Однако практически сразу стали заметны и недостатки данного теоретического подхода. В частности, оставаясь в рамках модели Вэйя и Стронга, невозможно объяснить различие в критической скорости роста одинаковых по размеру кристаллов в разных условиях синтеза [7].

Таким образом, до настоящего времени теория роста микрокристаллов в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации не претерпела принципиальных изменений. Модель Вэйя и Стронга принималась за основу при интерпретации экспериментальных фактов в большинстве работ, посвященных исследованию процессов массовой кристаллизации [8].

Можно было бы ожидать, что существующая модель будет достаточно универсальной и пригодной для описания любых процессов рекристаллизации бимодальных дисперсий галогенидов серебра. Между тем имеются экспериментальные факты, которые не находят адекватного объяснения в рамках существующей теории. К таким фактам относится например, зависимость морфологии микрокристаллов, полученных в результате рекристаллизации в гелевой фазе, от концентрации исходных микрочастиц в системе [9], увеличение критической скорости роста кристаллов в "переполненной" системе [10] и т.д. В сложившейся ситуации логичным было бы попытаться разобраться в причинах расхождения теоретических представлений с экспериментальными данными, а также создать более универсальную модель, позволяющую объяснить всю совокупность накопленных экспериментальных результатов и обладающую большей прогностической способностью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимые данные для разработки новой модели были получены при исследовании кинетики рекристаллизации бимодальных дисперсий бромида серебра в среде желатинового геля (т.е. в условиях неподвижности взаимодействующих частиц) [11]. При интерпретации полученных экспериментальных результатов были использованы предельно общие теоретические положения.

Как известно, в качестве движущей силы процесса рекристаллизации обычно выступает различие в растворимости микрочастиц. В случае сфероидального приближения растворимость (поверхностная концентрация растворенного вещества) связана с радиусом частицы в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона (Фрейндлиха-Оствальда) [12].

$$S_r = S_\infty \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (1)$$

где  $S_\infty$  – растворимость макрофазы;  $V_m$  – молярный объем вещества дисперсной фазы;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия.

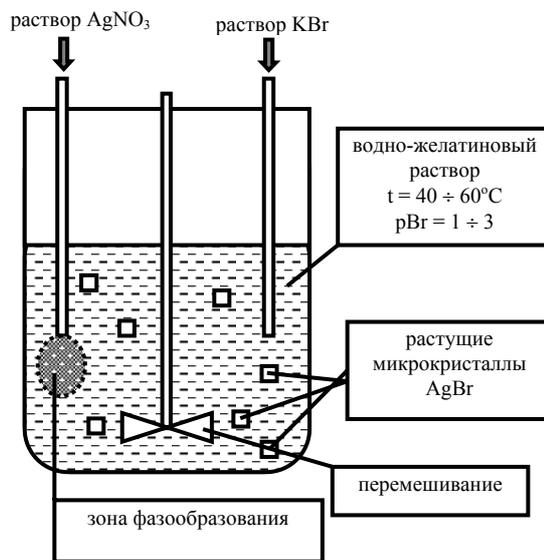


Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса контролируемой двухструйной кристаллизации

Поэтому если в системе присутствуют частицы разного размера, можно ожидать возникновения градиента концентрации и массопереноса от малых частиц к крупным посредством диффузии через раствор в соответствии с первым законом Фика (схема на рис. 2).

$$J = -D \frac{\Delta S}{\Delta x}, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\Delta S/\Delta x$  – соответствует градиенту концентрации растворенного вещества.

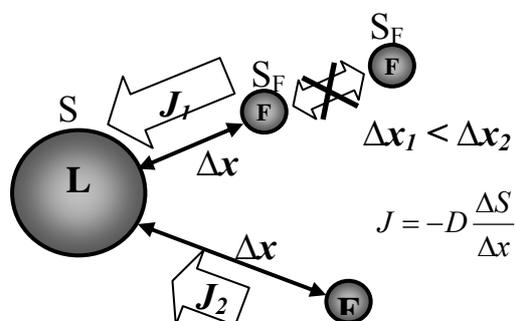


Рисунок 2 – Схема массообменного взаимодействия между крупной (L) и малыми (F) частицами в ходе рекристаллизации

Однако рекристаллизация в гелевой среде имеет ряд принципиальных особенностей. Прежде всего, все микрокристаллы неподвижны и находятся на фиксированном расстоянии друг от друга. В обычных условиях, при равенстве масс бромида серебра в обеих размерных фракциях, концентрация малых частиц намного превышает концентрацию крупных. Поэтому в условиях равномерного распределения частиц бромида серебра в геле велика вероятность того, что соседями крупного микрокристалла окажутся только малые частицы (схема на рис. 3). В то же время ближайшими соседями малой частицы могут оказаться как крупный кристалл (для частиц типа F1), так и только малоразмерные частицы (F2).

Для неподвижных объектов наиболее интенсивно массообмен может протекать только между соседствующими частицами. Однако в случае соседства малоразмерных частиц массоперенос должен быть малоинтенсивен ввиду слабого различия в растворимости и, как следствие, малой величины градиента концентрации растворенного вещества в пространстве между частицами. Можно ожидать возникновения достаточно интенсивного диффузионного потока растворенного вещества к поверхности крупного микрокристалла от ближайших соседних малоразмерных частиц (F1). В то же время перенос материала к крупному кристаллу от более удаленных частиц (F2) будет заблокирован из-за экранирующего эффекта ближайших частиц (F1).

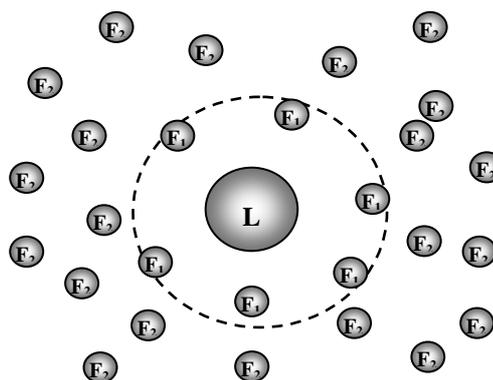


Рисунок 3 – Взаимодействие центра роста (крупного кристалла) с малоразмерными частицами в ходе рекристаллизации бимодальной дисперсии в геле

Следовательно, в данной системе рост крупных кристаллов должен сопровождаться растворением малоразмерных частиц, однако время жизни конкретной малоразмерной частицы будет определяться ее положением относительно крупной. Растворение малоразмерных частиц будет происходить послойно, причем область интенсивного массопереноса (в которой существует градиент концентрации растворенного вещества) будет простирается от поверхности крупного кристалла до ближайшего слоя малоразмерных частиц.

Полученные экспериментальные данные в целом подтвердили предложенную схему массообмена. Однако было обнаружено, что кинетика рекристаллизации находится в сильной зависимости от концентрации исходных кристаллов в системе (т.е. от среднего межчастичного расстояния) [12]. Более того, в случае рекристаллизации в геле мономодальной дисперсии бромида серебра межчастичное расстояние оказывает влияние даже на морфологию итоговых частиц [10], хотя при физическом созревании той же дисперсии в растворе подобной зависимости не выявляется.

Как известно, в мономодальной дисперсии бромида серебра, полученной способом контролируемой двухструйной кристаллизации, присутствуют частицы двух типов: обычные изометрические микрокристаллы и агрегатные по природе зародыши плоских микрокристаллов, способные к быстрому анизотропному росту [13]. Потенциально в данной системе центрами роста могут быть и относительно крупные изометрические кристаллы исходной дисперсии, наличие которых обусловлено существованием ненулевого по ширине распределения по размеру.

## МЕХАНИЗМ РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА В ХОДЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Однако в условиях постоянного перемешивания в растворе рост изометрических кристаллов протекает слишком медленно, и они проигрывают в конкуренции за материал зародышам ПМК. В геле, в силу неподвижности частиц, для каждого центра роста окружение из малоразмерных частиц оказывается статичным. В этой ситуации высокая начальная скорость роста кристаллов уже не имеет решающего значения в конкуренции за материал. В самом деле, на величину градиента концентрации растворенного вещества оказывает влияние как различие в растворимости, так и расстояние между кристаллами. Поэтому в реальных условиях рекристаллизации может сложиться ситуация, когда более интенсивный массоперенос может осуществляться между близкими частицами, обладающим малым различием в растворимости, по сравнению с массопереносом между удаленными частицами, значительно различающимися по размеру (рис. 4).

Кроме того, массоперенос между разноразмерными частицами может быть вообще заблокирован в ситуации, когда они удалены на слишком большое расстояние ( $\Delta x \rightarrow \infty$ ) или когда их различие в растворимости пренебрежимо мало ( $\Delta S \rightarrow 0$ ).

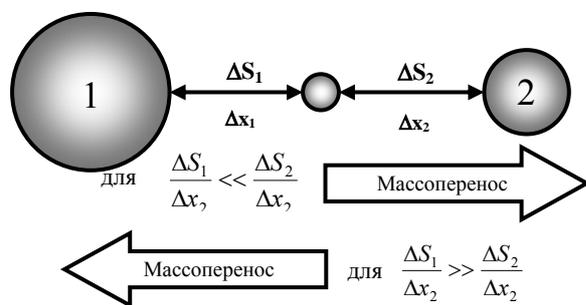


Рисунок 4 – Направление массопереноса в условиях конкуренции центров роста с разной растворимостью ( $S$ ) и с разным расстоянием до малоразмерной частицы ( $x$ )

Полученные экспериментальные данные недвусмысленно указывают на то, что при определенных условиях при массовой кристаллизации в бимодальной системе морфология итоговых частиц может в значительной степени определяться процессами взаимодействия малоразмерных частиц между собой. Поэтому и общая модель процесса массовой кристаллизации должна строиться с обязательным учетом возможности протекания процессов рекристаллизации непосредственно между малоразмерными частицами (эмбрионами).

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БРОМИДА СЕРЕБРА

Опираясь на вышеизложенное, можно выработать новый подход к описанию закономерностей протекания массопереноса в ходе синтеза AgBr фотоэмульсии методом контролируемой двухструйной кристаллизации (рис. 1). Отметим еще раз, что в соответствии с базовой моделью Берри массоперенос в этом случае является полным аналогом массопереноса при физическом созревании в бимодальной системе. Единственное отличие заключается в том, что в ходе проведения КДК в системе происходит непрерывная генерация малоразмерных частиц.

Можно полагать, что размер, а значит и растворимость новообразующихся малоразмерных частиц – эмбрионов мало зависит от условий проведения кристаллизации. Это обусловлено тем, что определяющее влияние на размер эмбрионов оказывает очень высокий уровень пересыщения реакционной смеси в точке введения реагентов. Таким образом, описываемая система оказывается бимодальной: в ней присутствуют центры роста (крупные кристаллы) и малоразмерные частицы с приблизительно постоянным размером, которые служат материалом для укрупнения больших частиц. После выхода на стационарный режим устанавливается динамическое равновесие между числом новообразующихся и растворяющихся эмбрионов. В этих условиях средняя концентрация малоразмерных частиц в системе становится постоянной.

Можно ожидать, что при не слишком высокой концентрации центров роста большая часть системы будет приходиться на околопространственное окружение эмбрионов – межэмбриональное пространство. В этом пространстве объемная концентрация растворенного вещества будет совпадать со средней поверхностной концентрацией для малоразмерных частиц. В то же время сами эмбрионы могут участвовать в Оствальдовском созревании, которое приводит к изменению их среднего размера. Следует особо отметить, что процессы собственной рекристаллизации эмбрионов интенсифицируются при увеличении их частичной концентрации (т.е. снижении межчастичного расстояния).

В окрестностях крупных кристаллов – центров роста расположена зона, в которой существует градиент концентрации, обуславливающий массоперенос растворенного вещества по направлению к этим центрам. За

счет экранирующего эффекта протяженность зоны интенсивного массопереноса не может превышать среднего межчастичного расстояния для эмбрионов. В свою очередь изменять это расстояние можно путем варьирования скорости введения реагентов (концентрации эмбрионов).

В рамках данной модели можно дать новую интерпретацию данным о критической скорости введения реагентов, полученные Вэйем и Стронгом. Она сводится к следующим положениям:

1. При равной концентрации центров роста в системе более крупные кристаллы будут более эффективно поглощать эмбрионы. Более того, более крупные кристаллы могут успешно акцептировать даже успевшие укрупниться за счет межэмбрионального взаимодействия частицы, поэтому допустимой является более высокая концентрация эмбрионов в системе.

2. Поэтому для более крупных кристаллов при равной частичной концентрации допустимой (без риска новообразования кристаллов) является более высокая скорость введения реагентов (при этом концентрация самих эмбрионов в межэмбриональном пространстве разумеется выше, т.е. пересыщение системы по AgBr выше).

3. Более высокая концентрация эмбрионов уменьшает протяженность градиентной области вокруг растущих кристаллов и увеличивает объем межэмбрионального пространства (его долю в объеме реакционной смеси). Протяженность градиентной области соответствует величине диффузионного пути и равна среднему межэмбриональному расстоянию. В то же время условия на границе градиентной области меняются, так как при снижении межэмбрионального расстояния средний размер эмбрионов может начать расти.

4. По мере увеличения скорости введения реагентов, концентрация эмбрионов становится такой высокой, а продолжительность их пребывания в межэмбриональном пространстве становится такой продолжительной, что за счет Оствальдовского созревания самих эмбрионов формируются частицы, которые уже не растворяются при взаимодействии с крупными кристаллами, и продолжают свой рост в межэмбриональном пространстве. Эти частицы являются стабильными зародышами новой фазы. Сам процесс новообразования частиц аналогичен обычному зародышеобразованию. На основании известных литературных данных можно пред-

положить, что новообразование AgBr частиц происходит, когда концентрация эмбрионов превышает пороговое значение, равное  $1 \times 10^{13}$  -  $1 \times 10^{14}$  шт/мл, т.е. при среднем межчастичном расстоянии порядка 100 нм [14].

Что касается массовой кристаллизации в "переполненной" системе [12], то в данном случае можно ожидать существенного снижения объема системы, приходящегося на межэмбриональное пространство. В этой ситуации значительно снижается интенсивность межэмбрионального взаимодействия, и, как следствие, снижается вероятность генерации крупных частиц, возникающих в ходе данного взаимодействия. Поэтому для "переполненной" системы допустимой становится более высокая скорость введения реагентов.

Подводя итог, можно отметить, что предложенная в данной работе модель строго вытекает из теоретической схемы Берри. Единственное принципиальное отличие от разработанных ранее моделей заключается в том, что мы постарались учесть процессы собственного взаимодействия малоразмерных частиц между собой. Однако принятие этого положения позволило с единых позиций адекватно описать широкий круг явлений, связанных массовой кристаллизацией галогенидов серебра в различных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслав Ю.А. 150 лет классической технологии фотографических эмульсий. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1989. – Т.34, вып. 4. – С. 243-253.
2. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. – Л.: Химия. – 1980. – 672 с.
3. Baldyga J. Mixing-Precipitation Model with Application to Double Feed Semibatch Precipitation. / J. Baldyga, W. Podgorska, R. Pohorecki // Chemical Engineering Science. – 1995. – V.50, No.8. – P.1281-1300.
4. Berry C.R. A New Model for Double-Jet Precipitation // Photographic Science and Engineering. – 1976. – Vol.20, No.1. – P.1-4.
5. Voorhees P.W. The Theory of Ostwald Ripening // Journal of Statistical Physics. – 1985. – V.38, No.1/2. – P.321-252
6. Wey, J.S. Growth Mechanism of AgBr Crystals in Gelatin Solution. / J.S.Wey, R.W.Strong. // Photographic Science and Engineering. – 1977. – Vol.21, No.1. – P. 14-18.
7. Sugimoto T. Stable Crystal Habits of General Tetradecahedral Microcrystals and Monodisperse AgBr Particles. I. Equilibrium Form and Steady Form// Journal of Colloid and Interface Science. – 1983. – Vol.91, No. 1 – P.51-68.
8. Харитоновна А.И. Теория двухструйной эмульсификации // Журнал научной и прикладной

## МЕХАНИЗМ РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА В ХОДЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

фотографии и кинематографии. – 1983. – Т.28, вып.3. – С.226-239.

9. Ларичев Т.А., Просвиркина Е.В. О формировании галогенсе-ребряных таблитчатых кристаллов методом рекристаллизации в желатиновом геле // Журнал научной и прикладной фотографии. – 1999. – Т.44, вып. 3. – С.6-11.

10. Jagannathan R., Wey J.S. Diffusion-Controlled Growth in a Crowded Environment// J. Cryst. Growth. – 1981. – V.51. – P.601-606.

11. Larichev T.A., Prosvirkina E.V., Young M.Y., Ahn H.C. Recrystallization of Isometric AgBr Micro-

crystals in Gelatin Gel // Journal of Imaging Science and Technology. – 2001. – V.45, No.3. – P.241-246.

12. Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа. – 2004. – С.335.

13. Ларичев Т.А., Кагакин Е.И. О роли коалесцентного и ионного механизмов в процессе роста AgHal таблитчатых кристаллов // Журнал научной и прикладной фотографии. – 1999. – Т.44, вып.3. – С.12-18.

14. Leubner I.H. Crystal Growth and Renucleation: Theory and Experiment //J. Imag. Sci. Tech. 1993. – V.37, No.5. – P.510-516.

## ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГОВОЙ ЭНЕРГИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА ОТ ДИАМЕТРА ЗОНЫ ОБЛУЧЕНИЯ

А.В. Каленский, В.Г. Кригер, В.П. Ципилев, М.В. Ананьева

*Исследована зависимость пороговой энергии инициирования взрывного разложения монокристаллов азидов серебра (АС) от диаметра зоны облучения. Показано, что эта зависимость может определяться процессом передачи электронных возбуждений продуктов реакции кристаллической решетке с генерацией реагентов, обеспечивающих развитие цепной реакции.*

### ВВЕДЕНИЕ

Зависимость пороговой энергии инициирования взрывного разложения прессованных порошков азидов свинца от диаметра зоны облучения при лазерном импульсном воздействии достаточно полно исследована в [1]. Было установлено, что при уменьшении диаметра зоны облучения в диапазоне 2000 ÷ 10 мкм пороговая плотность энергии значительно возрастает, а критическая энергия импульса – уменьшается. При этом происходит изменение энергетического критерия перехода реакции во взрыв: при «широких» импульсах (более 600 мкм) им является плотность энергии в импульсе, при «узких» импульсах (менее 50 мкм) – интегральная энергия импульса. Наличие размерного эффекта авторами работы [1] связывалось с особенностями светорассеяния в объеме прессованных таблеток. Поскольку в кристаллах АТМ светорассеянием в первом приближении можно пренебречь, следует ожидать, что его природа иная, чем та, которая трактуется в [1].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе получены энергетические пороги инициирования взрывного разложения

AgN<sub>3</sub> при различных диаметрах лазерного пучка на поверхности кристалла. В качестве образцов использовались монокристаллы азидов серебра, выращенные из концентрированных аммиачных растворов, путем медленного испарения аммиака. Условия выращивания подбирались так, то бы выращенные кристаллы имели наиболее развитую грань (001) и характерные размеры 1\*1\*0,5мм. Кристаллы не имели визуально заметных внутренних дефектов и обладали зеркальными внешними гранями. В ходе эксперимента кристаллы устанавливались на подложку, где с помощью системы линз создавалось равномерное освещение грани кристалла лазерным излучением. Инициированию подвергалась грань с наибольшей площадью. В экспериментах использовался одномодовый одночастотный лазер, состоящий из задающего генератора и пяти каскадного усилителя бегущей волны. Все поверхности оптических деталей лазера скошены под некоторым углом или просветлены во избежании интерференционных эффектов. Выходной пучок близок к дифракционному, имеет энергию более 10 дЖ, высокую пространственную однородность и малый статистиче-