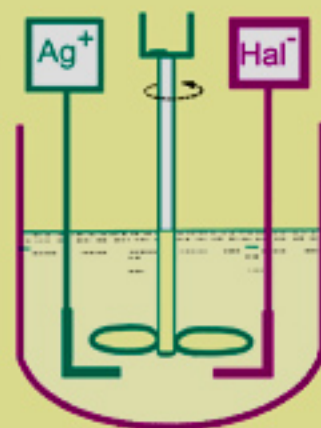
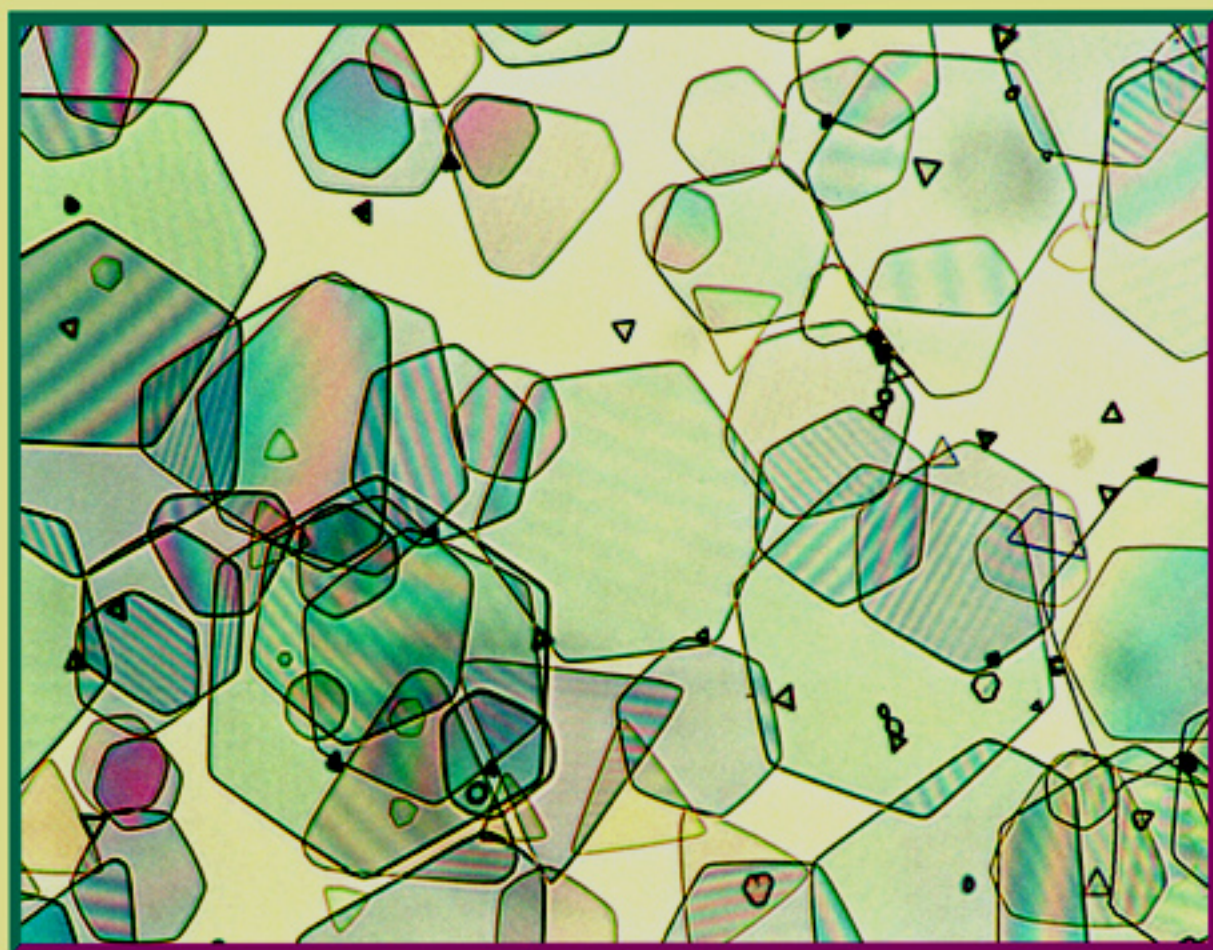


Т.А. Ларичев
Л.В. Сотникова
Б.А. Сечкарев
Ю.А. Бреслав
А.Н. Утехин



МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ



Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет"

Кафедра неорганической химии

Т. А. Ларичев
Л. В. Сотникова
Б. А. Сечкарев
Ю. А. Бреслав
А. Н. Утехин

Массовая кристаллизация в неорганических системах

Учебное пособие

Рекомендовано

Сибирским региональным учебно-методическим центром
высшего профессионального образования для межвузовского
использования в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальностям
020101 «Химия», 010701 «Физика»

Кемерово 2006

ББК В 375.14я73
УДК 548.5
М 32

Печатается по решению редакционно-издательского совета
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Т. Г. Черкасова** (ГУ КузГТУ)

доктор химических наук, профессор **М. И. Гельфман** (ГУ КемТИПП)

Ларичев, Т. А.

М 32 Массовая кристаллизация в неорганических системах:
учеб. пособие / Т. А. Ларичев, Л. В. Сотникова, Б. А. Сечкарев, Ю.
А. Бреслав, А. Н. Утехин; ГОУ ВПО «Кемеровский государственный
университет». – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006. – 176 с.

ISBN 5-8353-0509-5

Учебное пособие разработано для студентов, обучающихся по специальности 020101 "Химия", а также по специальности 010701 "Физика" в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта. Изложены основные закономерности формирования и роста кристаллов в ходе фазообразования в растворах, современные подходы к описанию процессов массовой кристаллизации в неорганических системах. Рассмотрены свойства кристаллов галогенидов серебра, закономерности массовой кристаллизации в ходе изготовления галогенидосеребряных фотографических эмульсий.

ISBN 5-8353-0509-5

ББК В 375.14я73

© Т. А. Ларичев, Л. В. Сотникова,
Б. А. Сечкарев, Ю. А. Бреслав,
А. Н. Утехин, 2006
© ГОУ ВПО "Кемеровский
государственный университет", 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Современные представления о процессах формирования и роста кристаллов.....	8
<i>1.1. Стадия зародышеобразования</i>	<i>8</i>
1.1.1. Термодинамические аспекты формирования зародышей кристаллов.....	8
1.1.2. Кинетика возникновения зародышей новой фазы в метастабильной системе.....	12
<i>1.2. Стадия роста кристаллов.....</i>	<i>14</i>
1.2.1. Основные подходы к описанию процесса роста кристаллов из раствора.....	14
1.2.2. Основные стадии процесса роста кристаллов из раствора.....	18
1.2.3. Поверхностное зародышеобразование и рост ступеней.....	20
1.2.4. Кинетический режим роста кристаллов.....	21
1.2.5. Диффузионный режим роста.....	23
<i>1.3. Морфология кристаллов.....</i>	<i>26</i>
1.3.1. Теорема Гиббса—Вульфа для равновесных форм.....	26
1.3.2. Метод Странского и Каишева.....	28
1.3.3. Цепи периодической связи.....	30
1.3.4. Факторы, определяющие формирование огранки кристаллов	33
<i>1.4. Массовая кристаллизация.....</i>	<i>41</i>
1.4.1. Общие подходы к описанию процессов массовой кристаллизации.....	41
1.4.2. Кинетика зародышеобразования при массовой кристаллизации.....	42
1.4.3. Кинетика роста частиц при массовой кристаллизации.....	47
1.4.4. Влияние гидродинамических условий на протекание массовой кристаллизации.....	48
<i>1.5. Межчастичное взаимодействие в ходе массовой кристаллизации.....</i>	<i>52</i>
1.5.1. Основные процессы, приводящие к снижению поверхностной энергии в дисперсных системах.....	52
1.5.2. Изотермическая перегонка в дисперсных системах.....	53
1.5.3. Кинетика коагуляции.....	56
Глава 2. Кристаллы галогенидов серебра.....	62
<i>2.1. Параметры кристаллической решетки.....</i>	<i>62</i>
<i>2.2. Строение граней микрокристаллов AgBr.....</i>	<i>66</i>

2.3. Основные подходы к классификации микрокристаллов, получаемых в ходе массовой кристаллизации галогенидов серебра	71
2.3.1. Изометрические микрокристаллы AgHal.....	73
2.3.2. Двойниковые формы микрокристаллов.....	78
2.3.3. Таблитчатые кристаллы галогенидов серебра.....	82
2.4. Растворимость галогенидов серебра в водных растворах.....	86
2.4.1. Произведение растворимости.....	86
2.4.2. Температурная зависимость произведения растворимости	87
2.4.3. Растворение с образованием комплексных соединений.....	89
2.4.4. Влияние температуры на процессы образования галогенидных комплексов серебра.....	91
Глава 3. Исследование механизма формирования и роста микрокристаллов галогенида серебра в ходе массовой кристаллизации.....	93
3.1. Исторический очерк развития технологии синтеза AgHal фотографических эмульсий.....	93
3.2. Принципиальные особенности метода контролируемой двухструйной кристаллизации.....	107
3.3. Рекристаллизация микрокристаллов AgBr в водно-желатиновом геле.....	109
3.3.1. Рекристаллизация крупных микрокристаллов.....	109
3.3.2. Рекристаллизация малоразмерных кристаллов.....	112
3.3.3. Рекристаллизация смесей малоразмерных и крупных микрокристаллов.....	116
3.4. Формирование зародышей таблитчатых микрокристаллов AgHal в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации.....	127
3.5. Теоретическая модель процесса роста микрокристаллов AgBr в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации.....	138
Приложение. Элементы кристаллической структуры.....	155
П.1. Общие сведения о кристаллической структуре.....	155
П.2. Элементы симметрии кристаллов.....	158
П.3. Классификация элементарных ячеек.....	159
П.4. Простые формы кристаллов кубической сингонии.....	167
П.5. Аналитическое описание геометрических элементов кристалла.....	169
Список рекомендуемой литературы	174
Список сокращений.....	175

ВВЕДЕНИЕ

Основным требованием к фотографическим материалам во все времена оставалось обеспечение регистрации изображения с максимальной информационной плотностью за минимальный промежуток времени. В условиях интенсивного развития электронных систем регистрации оптической информации, конкурентоспособными оказываются галогенидосеребряные фотоматериалы нового поколения, сочетающие высокие показатели с точки зрения как светочувствительности, так и разрешающей способности. Причем в целом ряде случаев использование AgHal фотографических материалов при одинаковом соотношении «светочувствительность / разрешающая способность», несравненно более экономично, чем использование различных электронных систем.

Задача оптимизации организации фотографического процесса в настоящее время должна решаться уже не на уровне светочувствительного слоя в целом, а за счет регулирования свойств единичных регистрирующих элементов, т. е. на уровне отдельных галогенидосеребряных микрокристаллов. Однако создание ансамбля микрочастиц с заранее заданными свойствами является весьма сложной инженерной задачей. В технологии галогенидосеребряных фотоматериалов результатом проведения стадии кристаллизации является дисперсия микрокристаллов (МК) AgHal с размером порядка 100 нм в желатиновом геле (фотографическая эмульсия). Получаемые микрочастицы должны обладать заданными гранулометрической и кристаллографической однородностью, а также иметь вполне определенное распределение галогенид-ионов и примесей в объеме кристаллов. Остается добавить, что в одном литре синтезируемой эмульсии может содержаться до 10^{16} таких МК. Дополнительные сложности создают чрезвычайно низкая растворимость галогенидов серебра и их высокая термо- и фоточувствительность. Поэтому на практике число методов, позволяющих синтезировать фотографические эмульсии в промышленном масштабе, оказывается весьма ограниченным.

Наиболее широко используемым в фотографической технологии вплоть до настоящего времени является разработанный еще в

начале 40-х гг. XX века метод контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК). Именно этим способом были впервые получены монодисперсные и кристаллографически однородные AgHal эмульсии. В методе КДК процесс осаждения галогенида серебра осуществляется путем введения растворов реагентов (обычно $\text{AgNO}_3 + \text{KBr}$) в термостатированный реактор, в котором содержится интенсивно перемешиваемый водно-желатиновый раствор. В ходе кристаллизации в реакторе аппаратным способом поддерживаются на заданном уровне концентрация избыточных бромид-ионов (значение $p\text{Br}$), температура, значение pH. Использование метода КДК позволило развить и углубить теоретические представления о процессе массовой кристаллизации и решить большинство практических задач по созданию фотоэмульсий, содержащих микрокристаллы с необходимым набором свойств. Однако со временем был выявлен целый ряд проблемных моментов. Так, например, было установлено, что процесс гомогенного фазообразования AgHal в ходе кристаллизации протекает практически непрерывно. Из-за низкой растворимости галогенидов серебра размер образующихся первичных микрочастиц очень мал (в обычных условиях синтеза фотоэмульсий не превышает 20-30 нм). Подобные МК имеют ограниченное применение в фотографии из-за их низкой светочувствительности. Для получения же частиц размера порядка 100-2000 нм необходимо обеспечить рост первичных кристаллов. Этот процесс, обусловленный взаимодействием микрочастиц разного размера, в ходе массовой кристаллизации протекает самопроизвольно и до сих пор остается наименее изученным с теоретической точки зрения. В свою очередь, недостаток теоретических знаний не позволяет в полной мере управлять характеристиками синтезируемых МК.

Принципиальной проблемой является также сложность масштабирования процессов массовой кристаллизации. Из-за этого возникают трудности с внедрением в массовое производство прогрессивных методик синтеза фотоэмульсий, разработанных в лабораторных условиях. Причиной такого положения является недостаток теоретических знаний о массовой кристаллизации в целом. Хотя подобные процессы очень широко используются в современной химической технологии и интенсивно исследуются с самых разных позиций

широким кругом ученых во всем мире, вопрос создания всеобъемлющей и работоспособной теории массовой кристаллизации далек от окончательного решения. Наглядным примером может служить ситуация с таблитчатыми (плоскими) микрокристаллами галогенида серебра (ПМК). Несмотря на то, что таблитчатые кристаллы AgHal широко используются для изготовления высокочувствительных фотопленок на протяжении, по меньшей мере, последних 25 лет, только сравнительно недавно была экспериментально показана важность процессов агрегации в формировании подобных кристаллов. До настоящего времени предметом дискуссий остается и механизм роста ПМК в ходе массовой кристаллизации. Поэтому для успешной разработки технологии изготовления фотографических эмульсий, содержащих галогенидосеребряные микрокристаллы с заданными структурными и дисперсионными характеристиками, необходимо провести детальное исследование процессов, приводящих к формированию анизотропных частиц в ходе массовой кристаллизации.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ

1.1. Стадия зародышеобразования

1.1.1. Термодинамические аспекты формирования зародышей кристаллов

Возникновение кристаллов является результатом двух элементарных процессов, независимых от того, происходит кристаллизация из газообразной, жидкой или твердой фазы: 1) возникновения способного к росту зародыша субмикроскопического размера; 2) дальнейшего роста и превращения этого зародыша в частицу, ограниченную поверхностями, характерными для соответствующего кристалла и условий роста.

С точки зрения термодинамики самопроизвольное образование частиц твердой фазы в растворе может происходить только в том случае, если в результате уменьшится общая энергия системы. Как известно, процессы фазообразования, в том числе и образование осадков в растворах, происходят только в метастабильных системах, состояние которых зачастую довольно существенно отличается от равновесного. Причина задержки фазового превращения заключается в том, что процесс кристаллизации является не чисто объемным процессом, а определяется в значительной степени свойствами границы раздела новообразующихся частиц с окружающей средой. Изменение свободной энергии, связанное с образованием поверхностей, является положительным, поэтому оно противодействует протеканию процесса фазового перехода. Кроме того, следует учесть изменение свободной энергии, которое является результатом упругой деформации зародышей при фазовом переходе. Таким образом, общее изменение свободной энергии при образовании зародыша является суммой трех слагаемых:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{\text{деф}}, \quad (1.1)$$

где ΔG_V - объемная составляющая; ΔG_S - поверхностная составляющая; $\Delta G_{\text{деф}}$ - составляющая, обусловленная энергией упругой деформации при структурном изменении.

Последнее слагаемое обычно оказывается значимым только при образовании зародышей внутри твердой фазы, например, при полиморфных фазовых превращениях. Поэтому при рассмотрении процессов кристаллизации в растворах обычно ограничиваются только двумя первыми слагаемыми.

Изменение объемной составляющей свободной энергии при образовании одного моля новой фазы из раствора описывается выражением:

$$\Delta G_V = -RT \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) = -RT \ln S, \quad (1.2)$$

где a - активность растворенного вещества; a_0 - активность растворенного вещества в равновесии с макроскопическим кристаллом; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Если для простоты принять коэффициенты активности равными единице, то степень абсолютного пересыщения раствора S может быть выражена в виде:

$$S = \frac{C}{C_0}, \quad (1.3)$$

где C - концентрация растворенного вещества; C_0 - равновесная растворимость материала твердой фазы.

Тогда для частного случая шарообразного зародыша с радиусом r можно записать:

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3V_M} RT \ln(S) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1.4)$$

где V_M - молярный объем вещества твердой фазы; σ - удельная свободная поверхностная энергия.

Если уровень пересыщения $S < 1,0$, то $\Delta G(r)$ всегда положительно и самопроизвольного образования новой фазы не происходит. С другой стороны, если $S > 1,0$, то зависимость $\Delta G(r)$ проходит через максимум при некоем критическом размере r^* (см. рис. 1.1).

Высота максимума и является энергией активации процесса зародышеобразования. Зародыши с размером больше критического способны к дальнейшему росту, так как при этом их свободная энергия уменьшается. Они носят название стабильных зародышей и при дальнейшем росте образуют макроскопические частицы. В литературе также можно встретить и другие специальные термины: для зародышей с размером меньше критического - эмбрион или субкритический зародыш, для зародышей с размером больше критического - просто зародыш или суперкритический зародыш.

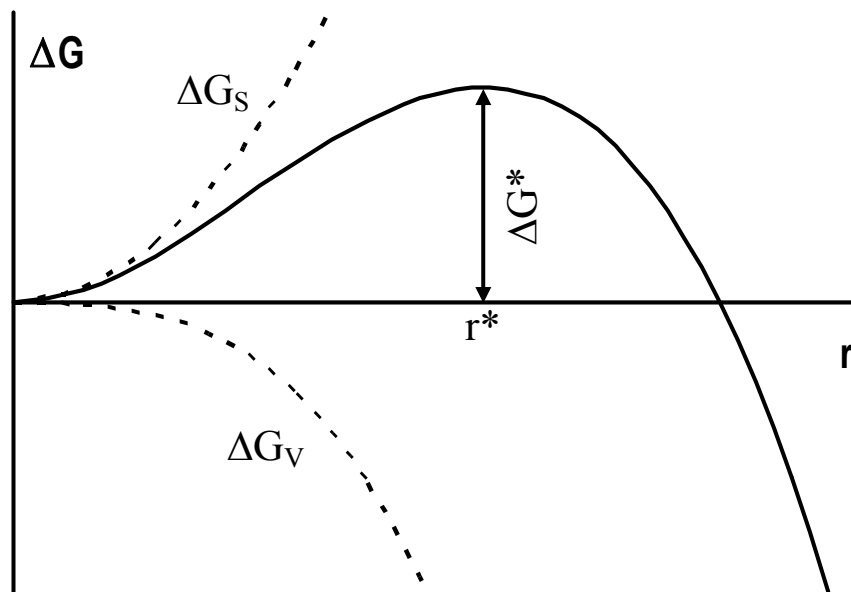


Рис. 1.1. Зависимость изменения свободной энергии в ходе зародышеобразования от размера зародыша

Размер критического зародыша, соответствующий положению максимума (т. е. $d\Delta G(r)/dr = 0$):

$$r^* = \frac{2\sigma}{RT \ln S}. \quad (1.5)$$

Соответствующее изменение свободной критической энергии:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_M^2}{3(RT \ln S)^2}. \quad (1.6)$$

Если ввести понятие стандартного критического размера зародыша, соответствующего уровню абсолютного пересыщения, равному e ($= 2,718$), размер которого определяется выражением:

$$r_{cm}^* = \frac{2\sigma}{RT}, \quad (1.7)$$

то относительный размер критического зародыша можно представить в виде:

$$\frac{r^*}{r_{cm}^*} = \frac{1}{\ln S}. \quad (1.8)$$

Зависимость относительного размера критического зародыша от уровня пересыщения представлена на рис. 1.2.

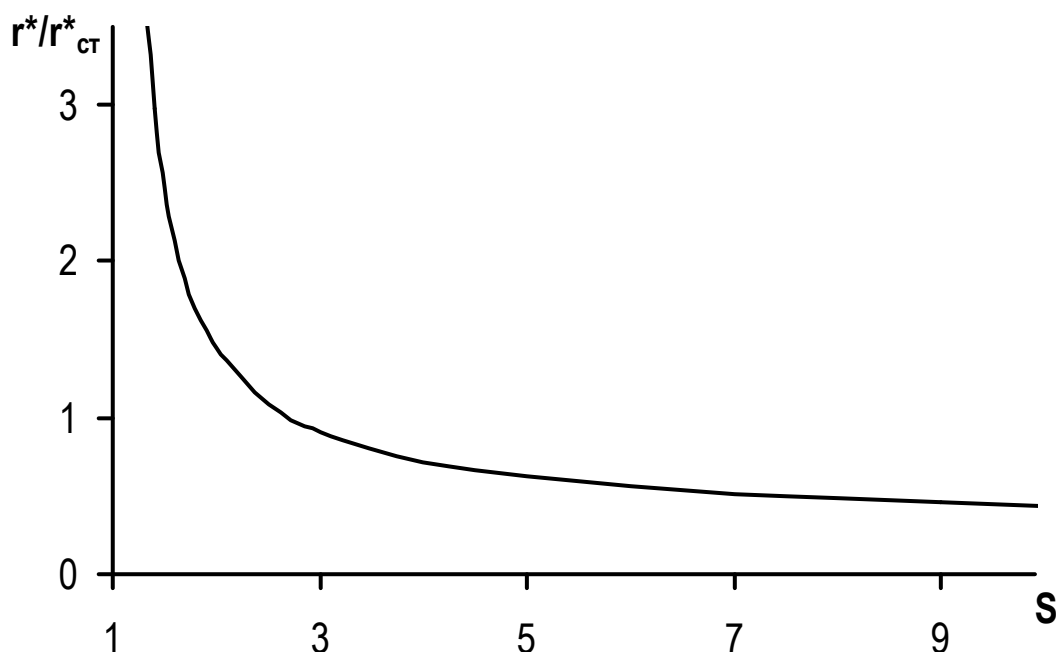


Рис. 1.2. Зависимость относительного размера критического зародыша от степени пересыщения системы

Расчетные радиусы стандартного критического зародыша сферической формы при различных величинах поверхностной энергии представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Радиус стандартного критического зародыша ($T = 300 \text{ К}$, $V_M = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$) в зависимости от величины свободной поверхностной энергии

σ , Дж/м ²	r_{cm}^* , нм
0,25	20
0,20	16
0,15	12
0,10	8
0,05	4

Таким образом, при низкой величине σ и высоком уровне пересыщения критический размер приближается к размеру единичной молекулы. Это означает, что в подобных условиях термодинамическая концепция перестает действовать, что является ограничением классической теории зародышеобразования.

1.1.2. Кинетика возникновения зародышей новой фазы в метастабильной системе

Термодинамический подход позволяет определить величину энергетического барьера при образовании зародышей. При этом само появление зародыша рассматривается в качестве флуктуационного процесса. Как и для других подобных процессов, можно предположить, что скорость генерации зародышей новой фазы J будет экспоненциально зависеть от высоты энергетического барьера:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (1.9)$$

где ΔG^* - изменение свободной энергии при образовании критического зародыша; k - постоянная Больцмана; J_0 - константа.

Величина предэкспоненциального множителя J_0 слабо зависит от глубины внедрения в метастабильную область и определяется механизмом преодоления зародышами новой фазы энергетического барьера. Выявлению этого механизма (и, соответственно, факторов, определяющих значение предэкспоненциального множителя) посвящены исследования по теории образования новой фазы, прове-

денные Фольмером, Каишевым, Френкелем, Зельдовичем, Дерягиным и др. Однако эта проблема до настоящего времени далека от окончательного решения. Наибольшую неопределенность вносит отсутствие информации о конкретных размере, форме и структуре образующихся зародышей. Даже для однокомпонентных систем может существовать целый ряд вариантов фазового состава зародыша, который, в свою очередь, отличается от строения конечного кристалла. Поэтому современные теории кинетики зародышеобразования, несмотря на использование весьма сложного математического аппарата, не имеют универсального характера.

Сравнительно недавно было экспериментально показано, что зародыши субкритического размера непрерывно образуются даже в растворах, в которых не достигнут критический уровень пересыщения. Наличие данных эмбрионов (кластеров) новой фазы определяет целый ряд особых свойств пересыщенных растворов, начиная от возникновения градиента концентрации растворенного вещества в гравитационном поле и кончая изменением коэффициентов вязкости и диффузии растворенного вещества.

При описании процессов кристаллизации труднорастворимых веществ из пересыщенных растворов, вместо скорости образования зародышей J , часто используют понятие индукционного периода (τ). Индукционным периодом называют время между моментом достижения критического пересыщения и образованием новой фазы. Для определения индукционного периода могут быть использованы самые разные методы, включая химические, кондуктометрические, ионометрические и оптические. Обычно после завершения индукционного периода при протекании массовой кристаллизации наблюдается резкое изменение измеряемого параметра (электрической проводимости, мутности и т. д.).

В соответствии с теорией Гиббса-Фольмера зависимость:

$$\ln \tau = \text{const} + \frac{16\pi\sigma^3(V_M)^2}{3(RT)^3(\ln S)^2} \quad (1.10)$$

носит линейный характер. Это дает возможность экспериментального определения свободной поверхностной энергии образующихся зародышей. Для этого проводят серию опытов по определению ин-

дукционного периода, варьируя уровень начального пересыщения раствора. Значение σ находят по уравнению:

$$\sigma = \left[\frac{3(RT)^3 (\ln \tau_1 - \ln \tau_2) \ln^2 S_1 \ln^2 S_2}{16\pi(V_M)^2 (\ln^2 S_1 - \ln^2 S_2)} \right]^{1/3}, \quad (1.11)$$

что дает возможность определить размер критических зародышей по уравнению (1.5). Проблемы, связанные с использованием подобного способа исследования кинетики зародышеобразования, обсуждаются в разделе, посвященном массовой кристаллизации.

1.2. Стадия роста кристаллов

1.2.1. Основные подходы к описанию процесса роста кристаллов из раствора

После возникновения зародышей с размером больше критического начинается их рост, в результате чего получаются стабильные кристаллы. Для объяснения механизма и скорости роста кристаллов было предложено несколько теорий, к которым можно отнести: теорию поверхностной энергии, теорию адсорбционного слоя и диффузионную теорию.

Теории поверхностной энергии базируются на идеях Гиббса и Кюри о том, что форма, которую принимает растущий кристалл, соответствует минимуму поверхностной энергии. Диффузионные теории, предполагают, что материал осаждается на грань кристалла непрерывно, со скоростью, пропорциональной степени пересыщения. Согласно теории адсорбции, первоначально предложенной Фольмером, рост кристалла - процесс непрерывный, идущий путем адсорбции материала на грани кристалла, слой за слоем.

Существует также классификация процессов роста кристаллов по типу поверхности, образующей растущую частицу. Эта поверхность может быть либо атомно-гладкой, либо атомно-шероховатой (см. рис. 1.3). Теоретически на гладкой поверхности свойства всех атомов являются одинаковыми. В случае простейшей кристаллической решетки внутри кристалла любой атом имеет 6 ближайших соседей с энергией связи, равной в первом приближении трем энергиям межатомного взаимодействия. Если, однако, единичный новый

атом добавляется к атомно-гладкой поверхности, то он может образовать связь только с одним ближайшим соседом, т. е. его энергия связи составляет только половину межатомной энергии связи. И хотя впоследствии к нему могут присоединиться другие атомы, образующие дополнительные связи (что позволит стабилизировать такой кластер), именно низкая энергия связи первого атома с поверхностью является главным препятствием для образования очередного нового слоя на растущем кристалле.

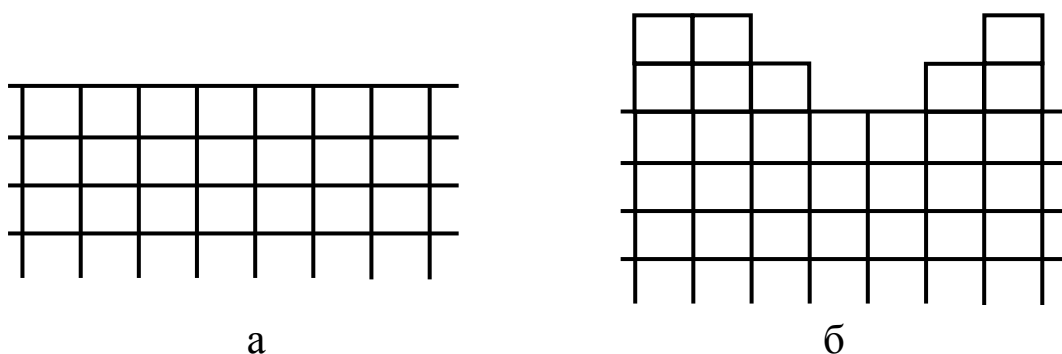


Рис. 1.3. Схематическое изображение атомно-гладкой (а) и атомно-шероховатой (б) поверхности растущего кристалла

Любой атом, сталкивающийся с атомно-шероховатой поверхностью, имеет большую вероятность в конечном итоге оказаться в месте с прочной связью и остаться на ней, так как эта вероятность экспоненциально зависит от энергии связи. На этом основании можно ожидать, что скорость роста кристалла с грубой поверхностью будет выше, чем кристалла с гладкой поверхностью. Шероховатая поверхность стремится поддерживать свою шероховатость в ходе роста; атомы сами присоединяются в места, где они образуют новые углы и т. д. На гладкой поверхности скоростьюопределяющей стадией является добавление первого атома к поверхности, т. к. последующее добавление облегчено. Следовательно, каждый новый слой быстро заполняется, вновь образуя гладкую поверхность. Поэтому кристаллический рост гладкой поверхности называется послойным, а рост шероховатой поверхности – непрерывным.

Изменение свободной энергии при добавлении в случайное положение молекулы может быть рассчитано с помощью выражения:

$$\frac{\Delta G}{NkT} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \quad (1.12)$$

где x – доля занятых из N возможных узлов изначально плоской поверхности при равновесной температуре T .

В свою очередь, значение α может быть рассчитано с помощью выражения

$$\alpha = \frac{\xi \Delta H_{пл}}{kT}, \quad (1.13)$$

где ξ – коэффициент кристаллографической анизотропии; $\Delta H_{пл}$ – скрытая теплота плавления, равная теплоте растворения или роста из раствора. Для поверхности Косселя (001) и кристалла типа каменной соли $\xi=2/3$ и $1/2$ соответственно. Величина α носит название фактора поверхностной энтропии.

В графическом виде соотношение (1.12) представлено на рис. 1.4. Можно видеть, что при $\alpha < 2$ конфигурация с наименьшей свободной энергией соответствует половинному заполнению узлов из имеющихся на поверхности, что соответствует шероховатой поверхности раздела. Напротив, при $\alpha > 2$ минимальное значение свободной энергии достигается либо при незначительном заполнении узлов, либо когда имеется мало молекул, покинувших слой. Оба эти случая соответствуют гладкой поверхности раздела.

Влияние увеличения переохлаждения (или пересыщения) состоит в смещении кривой вниз и вправо. В результате поверхности с α , ненамного превышающим 2 и являющиеся гладкими при равновесной температуре, при увеличении пересыщения могут стать шероховатыми.

Фактор поверхностной энтропии может быть выражен также через энергии связи с помощью выражения:

$$\alpha = \frac{[2(E_{ss} + E_{ff}) - 4E_{sf}]}{kT}, \quad (1.14)$$

где E_{ss} , E_{ff} и E_{sf} – энергии связи между соседними молекулами внутри кристалла, внутри жидкости и на границе раздела фаз соответственно.

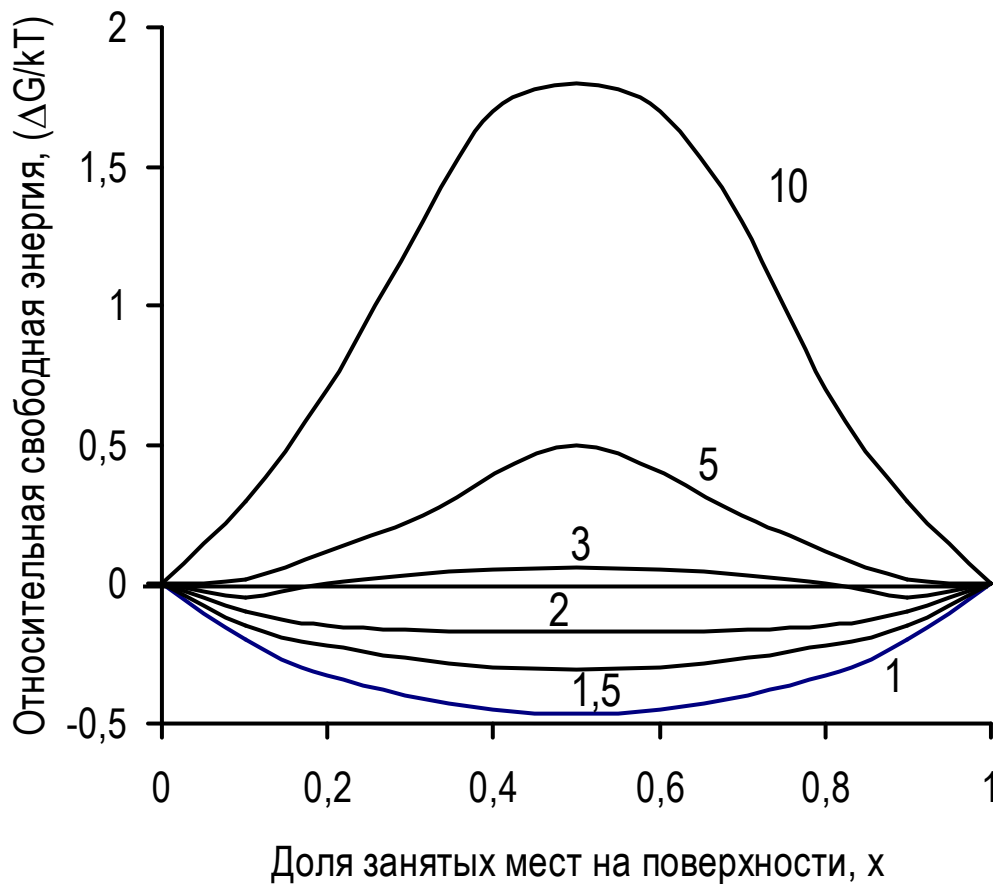


Рис. 1.4. Зависимость относительной свободной энергии от доли занятых на поверхности мест. Подписи кривых соответствуют значениям фактора поверхностной энтропии α

В общем случае величина α может использоваться для успешного предсказания наблюдаемого механизма роста; например, послойный рост наблюдается для гладких поверхностей с $\alpha \gg 2$ и непрерывный рост – для шероховатых поверхностей с $\alpha \ll 2$.

То наблюдение, что большинство кристаллов, выращенных из раствора (при низком уровне пересыщения), имеют плоскости отражения, позволяет предположить, что эти кристаллы имеют атомно-гладкие (сингулярные) поверхности. Поскольку атомно-шероховатые поверхности растут более быстро, они и исчезают в первую очередь. Кристаллический габитус определяется более медленно растущими гладкими поверхностями. Эти поверхности не являются абсолютно плоскими на атомном уровне, однако скорость

роста обычно ограничивается именно зародышеобразованием нового слоя.

1.2.2. Основные стадии процесса роста кристаллов из раствора

В соответствии с представлениями адсорбционной теории ростовые частицы, поступающие на кристаллическую поверхность (см. рис. 1.5), не встраиваются сразу же в решетку, а просто теряют одну степень свободы и могут свободно мигрировать по поверхности (поверхностная диффузия). Такие строительные элементы составляют свободно адсорбированный слой с максимальной толщиной в несколько межплоскостных расстояний, причем между этим слоем и объемом раствора существует динамическое равновесие. Строительные элементы будут входить в решетку в положениях, наиболее выгодных энергетически (т. е. в местах перегибов), при условии отсутствия помех (например со стороны примесей). Такая ступенчатая упаковка будет продолжаться до тех пор, пока не заполнится вся плоскость. Прежде чем кристалл сможет продолжить рост плоской поверхности, на ней должны образоваться двумерные зародышецентры, способствующие дальнейшему росту.

Существуют, по меньшей мере, два типа поверхностных центров, в которые атомы (или ростовые единицы) могут быть интегрированы в ходе роста кристаллической структуры: ступенька и узел. Как показано на рис. 1.5, ступенька является местом, где может образоваться две связи с ближайшими соседями, а в узле – три. Предполагается, что процесс роста кристаллов из раствора включает следующие стадии:

- 1) движение растворенного вещества из объема раствора к поверхности кристалла;
- 2) адсорбция на поверхности кристалла;
- 3) диффузия по поверхности;
- 4) присоединение к ступеньке;
- 5) диффузия вдоль ступеньки;
- 6) интегрирование в решетку в узле;
- 7) диффузия координационного окружения (молекул растворителя) от поверхности кристалла;

- 8) высвобождение теплоты кристаллизации и ее транспортировка от поверхности кристалла.

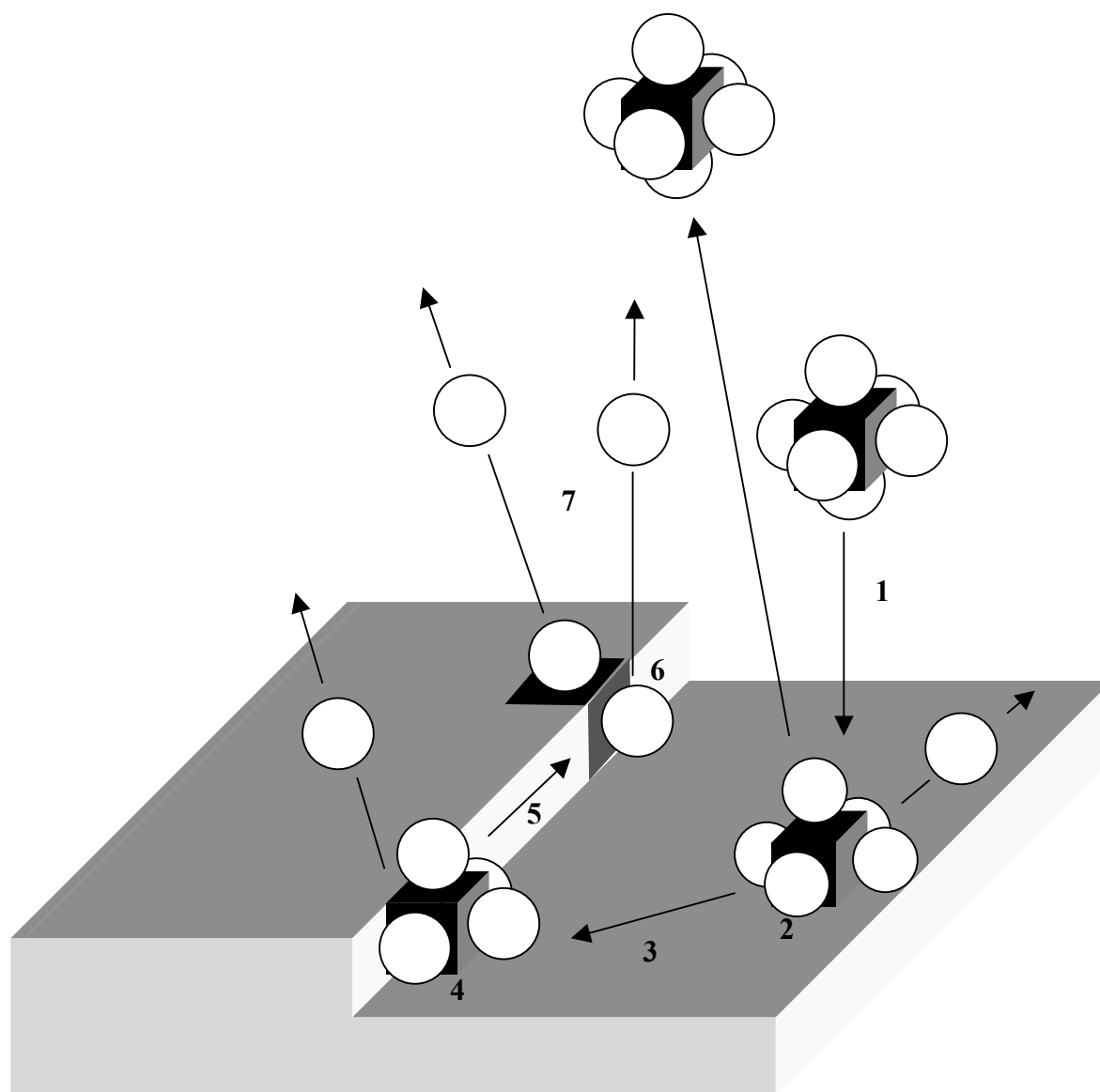


Рис. 1.5. Основные стадии процесса роста кристалла из раствора (пояснения см. в тексте)

В принципе, любая из этих стадий может выступать в качестве скоростьопределяющей. Например, в случае ионных кристаллов растворенное вещество существует в виде сольватированных ионов. Прежде чем такой ион сможет образовать связи с ионами кристалла, у поверхности кристалла должна произойти его десольватация. Диффузия молекул растворителя (или других координационных ионов) от поверхности кристалла может ограничивать диффузию но-

вых сольватированных ионов к поверхности и, тем самым, ограничивать скорость роста кристаллов целом.

1.2.3. Поверхностное зародышеобразование и рост ступеней

Генерирование новой ступеньки на плоской поверхности кристалла происходит посредством события двумерного зародышеобразования. В теории двумерного зародышеобразования принято рассматривать зародыш в виде цилиндра с радиусом r и высотой h , соответствующей высоте одной ростовой единицы (т. е. атома или молекулы). Тогда общее изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша:

$$\Delta G^s = -\left(\frac{\pi r^2 h}{V_m}\right) RT \ln(S) + \sigma_e 2\pi r, \quad (1.15)$$

где σ_e – краевая энергия на единицу длины окружности зародыша.

Первая часть в уравнении (1.15) связана с изменением свободной энергии при образовании зародыша данного объема. Вторая часть представляет собой приращение поверхностной энергии за счет длины окружности зародыша. В случае самопроизвольного зародышеобразования (когда $S > 1,0$) зависимость ΔG^s имеет максимум:

$$\Delta G_{\max}^s = \frac{4\pi\sigma_e^2 V_m}{hRT \ln(S)} \quad (1.16)$$

при критическом размере:

$$r_s^* = \frac{\sigma_e V_m}{RT \ln(S)}. \quad (1.17)$$

Рост поверхностного зародыша осуществляется за счет как поверхностной, так и объемной диффузии ростовых единиц к ступенькам или узлам на ребре растущего зародыша. Если при осаждении в жидкой фазе объемная диффузия выступает в роли скоростьопределяющей стадии, то выражение для скорости двумерного роста можно записать в виде:

$$\frac{dr}{dt} = d^2 N_A C_{eq} D(S-1), \quad (1.18)$$

где r – размер поверхностного зародыша; N_A – число Авогадро; C_{eq} – равновесная концентрация растворенного вещества; d – диаметр ростовой частицы; D – коэффициент диффузии.

1.2.4. Кинетический режим роста кристаллов

В случае, когда скорость роста грани кристалла лимитируется процессами поверхностного зародышеобразования, в окружающем кристалл растворе обычно отсутствует градиент концентрации растворенного вещества. Данный режим роста носит название "кинетического". Однако если процесс зародышеобразования протекает с достаточно высокой скоростью, то стадией, лимитирующей рост кристалла, становится диффузия растворенного вещества к поверхности ("диффузионный" режим).

В случае реализации кинетического режима возникает вопрос о том, происходит заполнение грани растущего кристалла в результате единичного акта зародышеобразования, или поверхностных зародышей образуется несколько. В данном случае для уточнения механизма роста кристаллов скорость двумерного роста необходимо сопоставить со скоростью поверхностного зародышеобразования J_s . Для этого нужно сравнить время между двумя событиями зародышеобразования на заданной площади поверхности A (т. е. $(J_s A)^{-1}$) со временем, необходимым для полного заполнения указанной поверхности за счет двумерного роста $[L/(dr/dt)_s]$ (где L – максимальное расстояние от поверхностного зародыша до грани кристалла - в первом приближении можно использовать длину ребра растущей грани). Если $(J_s A)^{-1} \gg [L/(dr/dt)_s]$, то в среднем каждый слой заполняется в результате одного события зародышеобразования. Эта скорость отложения может быть описана в рамках так называемой монозародышевой (монойдерной) модели роста кристалла (см. рис. 1.6,а).

В этом случае скорость роста грани для кристалла цилиндрической формы, может быть выражена уравнением:

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_m = dAJ_s = \frac{AD}{d^3} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}^s}{kT}\right), \quad (1.19)$$

где R – расстояние от центра кристалла; d – средний молекулярный диаметр ростовой частицы.

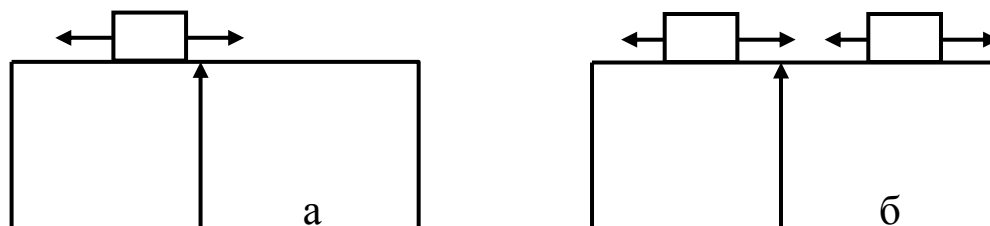


Рис. 1.6. Схема заполнения очередного слоя в случае реализации монозародышевой (а) и полизародышевой (б) модели роста кристалла

С другой стороны, если $(J_s A)^{-1} \ll [L / (dr/dt)_s]$, то поверхностное зародышеобразование происходит настолько часто, что каждый слой растет за счет нескольких двумерных зародышей. Подобный рост кристалла может быть описан в рамках полизародышевой (полиядерной) модели, которая дает следующее выражение для скорости роста кристалла:

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_p = \left(\frac{Dd}{3} \right) (N_A C_{eq})^{2/3} (S-1)^{2/3} \times \exp \left(-\frac{\Delta G_{\max}^s}{kT} \right), \quad (1.20)$$

где C_{eq} - равновесная концентрация растворенного вещества у поверхности кристалла.

Эти два механизма имеют равное значение в случае, когда время между двумя событиями зародышеобразования составляет примерно 60 % от времени, необходимого для полного заполнения слоя. В этом случае:

$$(J_s A)^{-1} = 0,6 \left(\frac{L}{(dr/dt)_s} \right). \quad (1.21)$$

Данное условие соответствует точке пересечения зависимостей от пересыщения скоростей роста по монозародышевому и полизародышевому механизмам. В этой точке скорость роста кристалла равна:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{0,2 V_m D C_{eq} (S-1)}{R}, \quad (1.22)$$

т. е. составляет 20 % от скорости роста контролируемого диффузией (см. следующий раздел). Данный результат показывает, что если

скорость роста составляет менее 20 % от лимитируемой диффузией скорости, то преобладает монозародышевый механизм, и наоборот.

1.2.5. Диффузионный режим роста

Для описания диффузии растворенного вещества к поверхности неподвижной частицы, а также движения растворителя или другого комплексообразователя от поверхности кристалла могут быть использованы первый и второй законы Фика:

$$J = -D\nabla C, \quad \text{1-й закон} \quad (1.23)$$

$$\frac{dC}{dt} = D\nabla^2 C, \quad \text{2-й закон} \quad (1.24)$$

где J – поток растворенного вещества в направлении, перпендикулярном к выбранной поверхности; ∇C и $\nabla^2 C$ – градиент и оператор Лапласа от концентрации растворенного вещества, растворителя или комплексообразователя.

Для полиэдрических кристаллов возможны только численные решения данных уравнений. Однако для частиц сфероидальной формы было получено аналитическое решение. В сферических координатах первый и второй законы Фика могут быть переписаны следующим образом:

$$J = -D \frac{dC}{dr}, \quad (1.25)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \left[\frac{d^2 C}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{dC}{dr} \right], \quad (1.26)$$

с граничными условиями

$$C(r = R, t) = C_{eq}, \quad (1.27)$$

$$C(r = \infty, t = 0) = C_{\infty}. \quad (1.28)$$

Здесь C_{∞} соответствует концентрации растворенного вещества в объеме (вдали от поверхности кристалла), а C_{eq} – равновесной концентрации у поверхности кристалла ($r = R$). Начальные условия соответствуют нулевому градиенту концентрации при $t = 0$:

$$C(r = R, t = 0) = C_{\infty}. \quad (1.29)$$

После выхода на стационарный режим, т. е. для $t \rightarrow \infty$:

$$C = C_{eq} + (C_{\infty} - C_{eq}) \left[1 - \left(\frac{R}{r} \right) \right]. \quad (1.30)$$

В случае медленного роста кристалла можно предположить, что псевдостационарные условия устанавливаются вскоре после начала роста; поэтому выражение для стационарных условий может быть использовано для определения скорости роста кристалла, контролируемого диффузией. В этом случае

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DV_m(C_{\infty} - C_{eq})}{R}. \quad (1.31)$$

На рис. 1.7 представлено расчетное распределение концентрации растворенного вещества вокруг кристалла, растущего в диффузионном режиме (в относительных единицах). Можно видеть, что область, в которой эта концентрация существенно отличается от концентрации растворенного вещества в объеме и простирается от поверхности растущего кристалла на расстояние порядка десятка его радиусов.

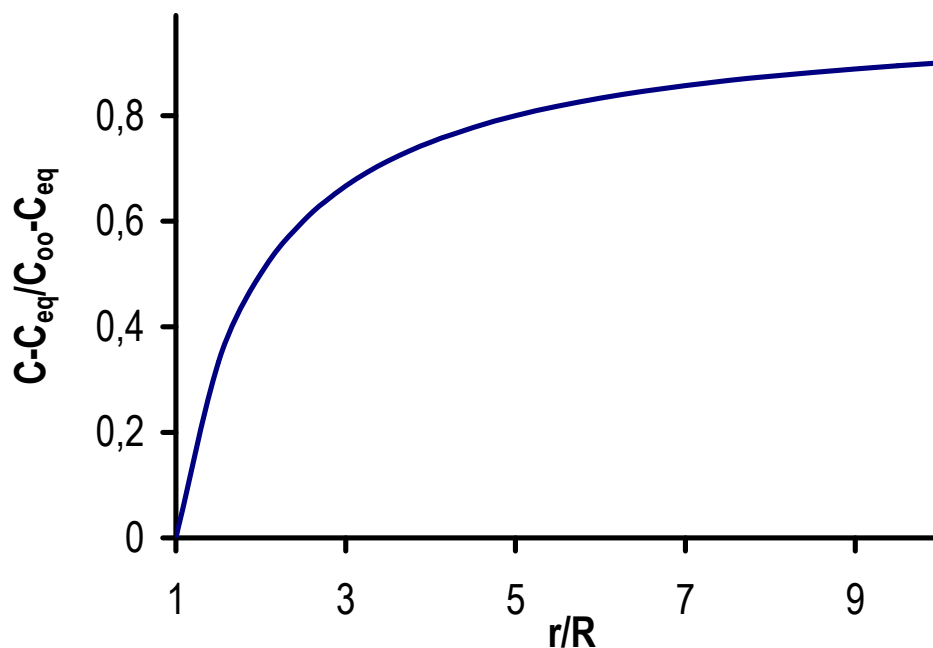


Рис. 1.7. Расчетный профиль распределения концентрации растворенного вещества вокруг кристалла, растущего в диффузионном режиме

Концентрация растворенного вещества на границе раздела фаз (C_i) может отличаться от равновесной концентрации (C_{eq}), если стадия поверхностной интеграции также играет роль в процессе роста. Поэтому для общего случая профиль распределения концентрации растворенного вещества вокруг растущего микрокристалла можно представить следующим образом (см. рис. 1.8).

Таковы, в кратком виде, основные представления современных теоретических моделей зародышеобразования и роста кристаллов. К сожалению, эти модели далеко не всегда адекватно описывают реально протекающие процессы. Их использование осложняется и тем обстоятельством, что для проведения численных расчетов требуется знать трудноопределимые экспериментально параметры (например уровень пересыщения или концентрация растворенного вещества у поверхности растущего кристалла). Тем не менее эти модели по-прежнему широко используются для интерпретации экспериментальных данных и служат основой для создания новых теорий кристаллизации.

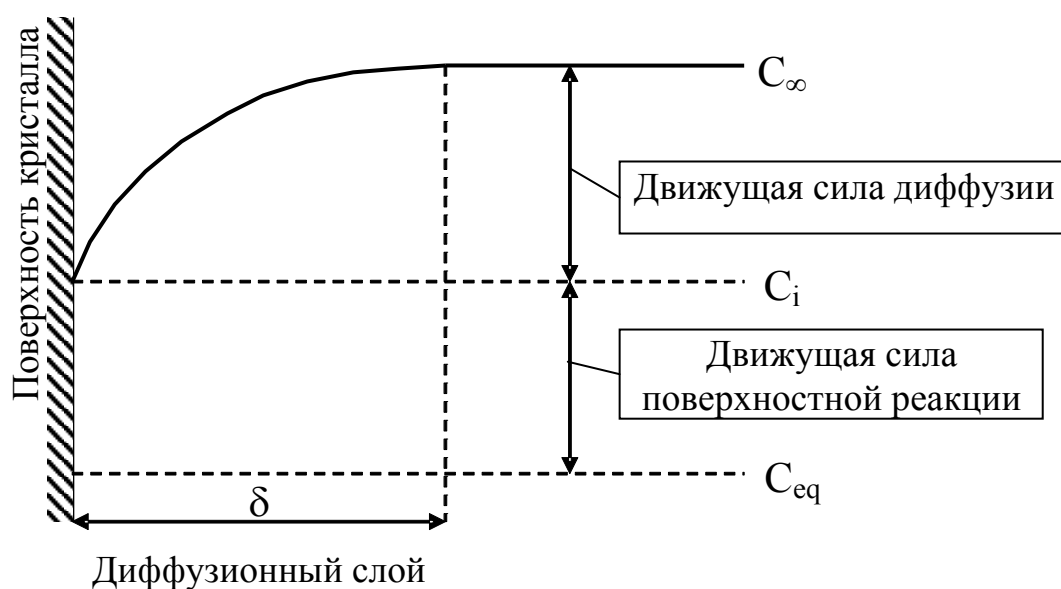


Рис. 1.8. Общая схема распределения концентрации растворенного вещества вокруг растущего кристалла

1.3. Морфология кристаллов

Реальный кристалл имеет ряд характеристических плоских поверхностей, расширяющихся во время роста параллельно самим себе. Иногда кристалл содержит плоскости с более или менее четко выраженной ступенчатой конфигурацией, возможно существование также округленных плоскостей, которые, как правило, существуют непродолжительно. Во время роста монокристаллической сферы можно наблюдать плоскости всех трех видов.

Характеристическая ростовая форма кристалла — многогранник, в котором различные плоскости разделены ребрами. Если изучать рост такого многогранного кристалла при постоянных внешних условиях, то оказывается, что по прошествии некоторого времени кристалл приобретает окончательную форму, которая сохраняется при дальнейшем росте неизменной. Такие формы называют стационарными или устойчивыми ростовыми формами. В теории роста кристаллов интерпретация как исходной формы многогранника, так и его равновесной формы привлекает значительное внимание. Ниже рассмотрены различные подходы к описанию равновесных форм роста в приближении идеальной кристаллической решетки.

1.3.1. Теорема Гиббса—Вульфа для равновесных форм

Равновесная форма кристалла, по Гиббсу, определяется как многогранник, обладающий минимальной общей поверхностной энергией при данном объеме. Это выражение, записанное в математическом виде, носит название условия Гиббса:

$$\varphi = \sum \sigma_i A_i = \min, \quad (1.32)$$

$$V = \text{const}, \quad (1.33)$$

где σ_i и A_i — удельная поверхностная энергия и площадь поверхности (i -й грани соответственно).

Выразив объем кристалла через сумму произведений удельной поверхностной энергии на длину нормали к i -й поверхности кристалла:

$$V = \frac{1}{3} \sum h_i A_i, \quad (1.34)$$

где h_i - длина нормали к i -й поверхности кристалла, которая зависит только от абсолютного размера кристалла, и, учитывая, что площадь поверхности замкнутого многогранника величина постоянная, Вульф получил для кристаллографических граней соотношение:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \frac{\sigma_3}{h_3} = \dots = \text{const}. \quad (1.35)$$

Это уравнение и представляет собой теорему Гиббса-Вульфа для равновесной формы кристаллов. Уравнение содержит термодинамическое условие устойчивости граней: чем выше поверхностная энергия грани, тем меньше ее площадь. Грани с наиболее высокими поверхностными энергиями не развиваются. Эти грани термодинамически не устойчивы и в процессе роста исчезают; при этом стабильные грани увеличивают свой размер. В конечной стадии роста кристалл оказывается ограниченным гранями с наименьшей скоростью роста.

Согласно теореме Гиббса-Вульфа, равновесную форму можно построить, проведя из произвольной точки векторы по нормальям к возможным кристаллографическим плоскостям. На каждом из этих векторов откладываются длины, пропорциональные соответствующим величинам σ , в результате получается семейство многогранников. Многогранник того же объема, что и заданный кристалл, представляет его равновесную форму. Основная трудность в таком построении состоит в том, что в литературе обычно отсутствуют данные по поверхностной энергии. В качестве примера построим равновесную форму кристалла NaCl с простой кубической решеткой в предположении, что силы притяжения действуют только между первыми и вторыми ближайшими соседними атомами (кристалл Коссе-ля) в решетке.

Величины σ для граней $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ такого кристалла:

$$\sigma_{100} = \frac{\varphi_1}{2d^2}, \quad (1.36)$$

$$\sigma_{111} = \frac{\varphi_1 \sqrt{3}}{2d^2}, \quad (1.37)$$

$$\sigma_{110} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}d^2}, \quad (1.38)$$

где φ_i - работа, требуемая для разрыва связей между двумя соседними частицами с расстоянием между их центрами d .

Применяя теорему Гиббса-Вульфа, получим:

$$h_{111} / h_{100} = \sqrt{3}, \quad (1.39)$$

$$h_{110} / h_{100} = \sqrt{2}. \quad (1.40)$$

Это означает, что октагональные $\{111\}$ или ромбододекаэдрические $\{110\}$ грани не принадлежат равновесной форме. Следовательно, равновесная форма кристалла Коссея есть куб. В свою очередь, абсолютный размер этой формы можно оценить, если известен уровень пересыщения, рассчитанный с использованием уравнения Гиббса-Томсона (см. разд. 1.5.2).

1.3.2. Метод Странского и Каишева

Молекулярно-кинетический подход к определению равновесной формы многогранника основан на том, что элементы плоскостей кристаллической решетки на поверхности равновесной формы имеют одинаковую среднюю работу отделения. Равновесная форма строится путем удаления с поверхности всех элементов, которые имеют работу отделения (испарения) меньшую, чем средняя. Вероятность испарения является наибольшей в тех местах поверхности кристалла, где связь атомов самая слабая. Из всех положений атома, показанных на рис. 1.9, наиболее важным является место перегиба (излома), называемое также положением полукристалла. Легко видеть, что в месте перегиба связь атома вдвое меньше, чем внутри кристалла. При достаточно большом кристалле работа ψ_k , требуемая для отделения атома из положения перегиба, есть энергетическая характеристика равновесия кристалл—пар. Атомы, энергия связи которых меньше ψ_k , испаряются и не могут образовывать полностью развившиеся кристаллографические плоскости.

Пользуясь такими соображениями, Странский и Каишев предсказали равновесную форму больших гомополярных кристаллов, исходя из условия, что все атомы с $\psi < \psi_k$ не должны находиться на

поверхности кристалла. Такое предсказание возможно только в том случае, если можно оценить энергии связей.

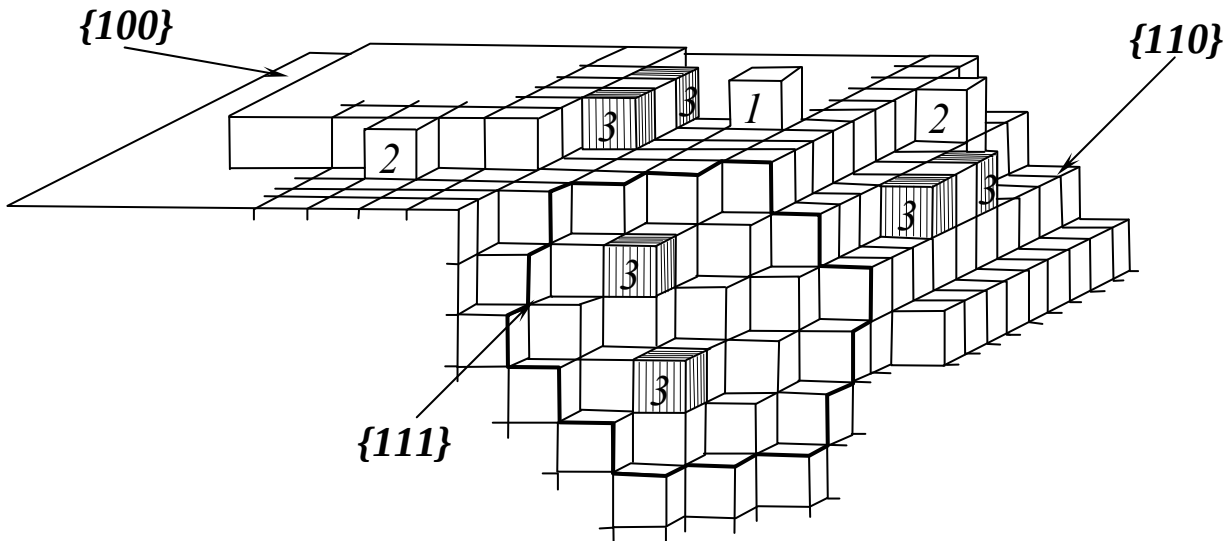


Рис. 1.9. Присоединение строительных элементов на гранях $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ кристалла Косселя, элементы обозначены цифрами 1, 2 и 3 соответственно

Для гомополярных кристаллов ψ можно оценить по энергии, необходимой для разрыва связей между данным атомом и его соседями (ϕ), число которых фиксировано для кристалла определенного типа. В случае простого кубического кристалла имеем:

$$\psi_k = 3\phi_1 \text{ или } \psi_k = 3\phi_1 + 6\phi_2 \text{ или } \psi_k = 3\phi_1 + 6\phi_2 + 4\phi_3 \text{ и т. д.,}$$

где ϕ_1 , ϕ_2 и ϕ_3 - энергия связи между ближайшими первыми, ближайшими вторыми и ближайшими третьими соседями соответственно). Подобно этому, для угловых атомов, которые занимают места с наименьшей энергией связи в пределах поверхностного слоя, имеем следующие соотношения:

$$\psi_c = 3\phi_1$$

$$\psi_c = 3\phi_1 + 3\phi_2$$

$$\psi_c = 3\phi_1 + 3\phi_2 + 3\phi_3 \quad \text{и т. д.,}$$

Таким образом, кубическая форма будет существовать только тогда, когда в данной решетке осуществляется взаимодействие между первыми ближайшими атомами. Когда подключаются вторые и

третьи ближайшие соседние атомы, $\psi_c < \psi_k$ и некоторые атомы будут покидать кристалл, в результате чего появятся новые кристаллографические грани. Следовательно, если структура кристалла и межатомные расстояния известны, можно вывести равновесные формы больших кристаллов. В частности, для простой кубической решетки NaCl равновесной формой будет кубическая (что аналогично результату, полученному с использованием теоремы Гиббса-Вульфа).

1.3.3. Цепи периодической связи

Наблюдения показали, что существует корреляция между морфологической значимостью грани кристалла $\{hkl\}$ и межплоскостным расстоянием d_{hkl} , причем эта значимость уменьшается с увеличением d_{hkl} (закон Браве—Фриделя). Согласно гипотезе Бравэ, на равновесной форме присутствуют грани с максимальной ретикулярной плотностью (ретикулярная плотность - число атомов (ионов), приходящееся на единицу площади в какой-либо плоскости кристаллической решетки).

При послойном росте d_{hkl} есть толщина элементарного ростового слоя. Элементарный ростовой слой ограничен поверхностью, структура которой обеспечивает минимум поверхностной энергии для рассматриваемой грани. Большие d_{hkl} предполагают малую площадь элементарного параллелограмма соответствующей плоскости решетки. Поскольку энергия взаимодействия атомов и молекул в общем случае уменьшается с увеличением расстояния, энергия взаимодействия между неким слоем и лежащим под ним кристаллом для больших величин d_{hkl} мала.

Осаждение строительного элемента в месте перегиба более вероятно, чем в других положениях, поскольку в перегибе он сильнее связан с кристаллом, чем в других местах. Поэтому кристалл ограничен элементами, параллельными направлениям непрерывной цепи сильных связей между этими строительными элементами. Такая цепь называется цепью периодической связи (Periodic Bond Chain — PBC).

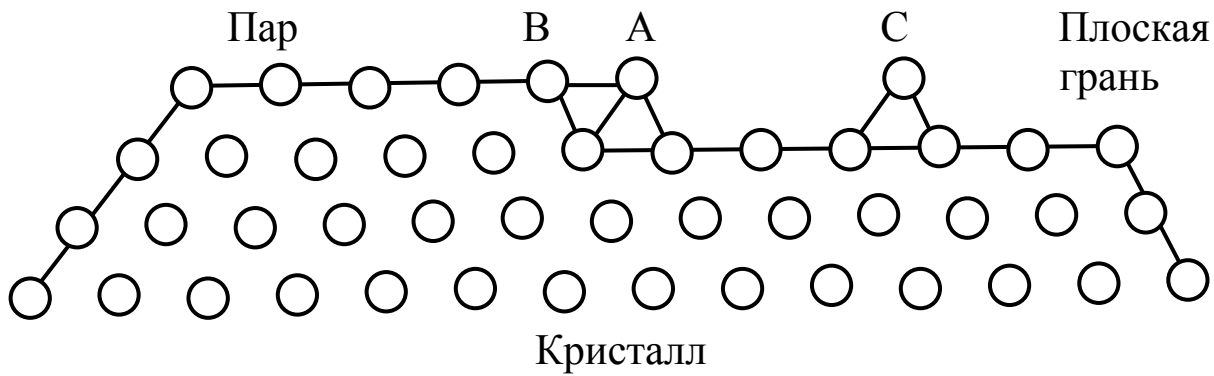


Рис. 1.10. Послойный рост при сильной связи между РВС-векторами А и В. Каждый кружок представляет РВС-вектор, наблюдаемый с конца

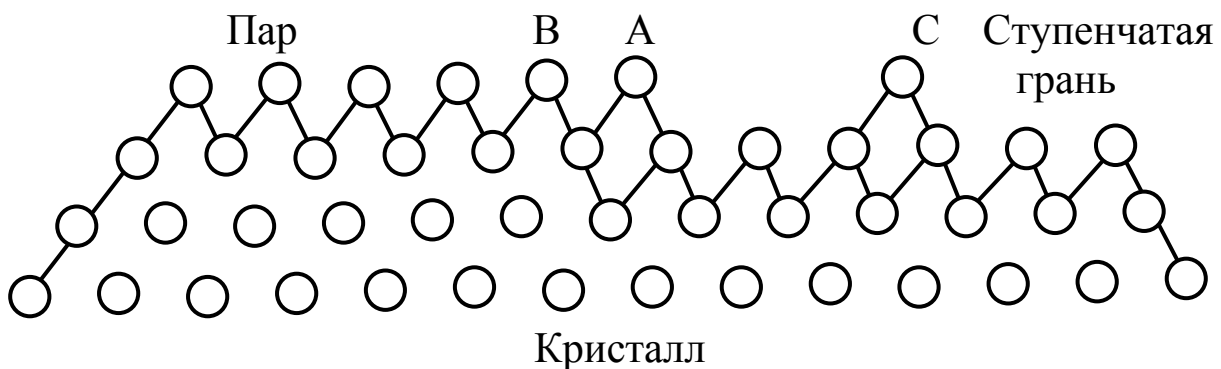


Рис. 1.11. Послойный рост не наблюдается при отсутствии сильных связей между А и В. Вероятность присоединения в А и в С равны

Рассмотрим трехмерный кристалл как решетку таких цепей связи (рис. 1.10). Вероятность осаждения цепи связи на ступени в точке А выше, чем в точке С, где цепь связи, параллельная данной грани, образована сильными связями А—В. Это означает также, что должна быть, по меньшей мере, еще одна цепь связи, параллельная данной грани. Следовательно, рост слоя возможен, когда он содержит две или несколько цепей связи. В случае, когда такие цепи не связаны (рис. 1.11), вероятность их осаждения повсюду одинакова и роста слоя не происходит. Это означает, что осаждение новых цепей

связи идет одновременно, и, следовательно, когда вектор цепи связи (РВС-вектор) не лежит в плоскости, то скорость роста велика.

Для кристалла Косселя можно представить три типа граней (рис. 1.12):

- 1) плоские грани (F-грани), содержащие два РВС-вектора в слое d_{hkl} ;
- 2) грани, образованные ступенями (S-грани), включающие только один РВС-вектор в слое d_{hkl} ;
- 3) грани, образованные перегибами (К-грани), не содержащие РВС-векторов в слое d_{hkl} .

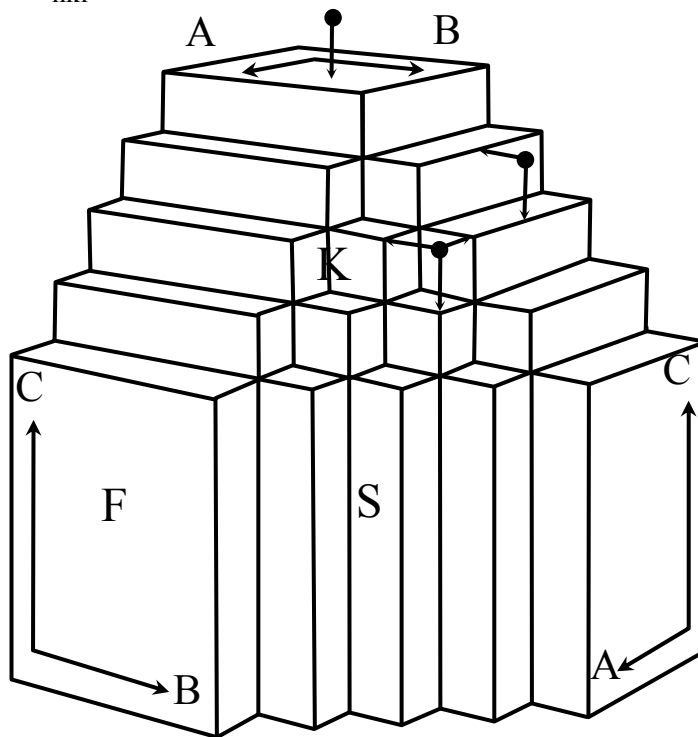


Рис. 1.12. Гипотетический кристалл с тремя векторами РВС: $A \parallel [100]$. $B \parallel [010]$, $C \parallel [001]$. Грани: плоская $\{100\}$, ступенчатая $\{110\}$ и состоящая из перегибов $\{111\}$

Эти три типа граней имеют различные механизмы роста. F-грани формируются за счет послойного роста, поэтому растут медленно, и, следовательно, это грани, имеющие большее морфологическое значение. S-грани образуются по механизму одномерного зародышеобразования. Для создания K-граней не требуется образования зародышей, поэтому эти грани растут быстро и обычно отсутствуют на поверхности итогового кристалла. Исходя из этого, можно ожи-

дать, что равновесной формой для простой кубической решетки будет являться кубическая.

1.3.4. Факторы, определяющие формирование огранки кристаллов

Морфология (совокупность форм) кристаллов в процессе формирования и роста часто отличается от их равновесной формы. Расхождения возникают из-за влияния условий, в которых происходит рост кристаллов. Варьируя условия роста, могут быть получены кристаллы различной формы. Для описания внешнего вида кристаллов пользуются терминами "огранка" и "габитус". Под огранкой кристалла понимают совокупность форм граней, имеющихся у кристаллического многогранника. Габитус - вид кристалла, который обусловлен определенными соотношениями размеров отдельных граней. Таким образом, огранка кристалла обусловлена положениями граней, реализованными во время роста, а габитус — относительными скоростями перемещения граней. Например, говорят, что кристалл приобретает определенный габитус за счет появления новых граней в процессе роста.

1.3.4.1. Формы роста с точки зрения кинетики

В рамках концепции РВС F-границ являются молекулярно гладкими и растут по механизмам спирального роста или двумерного зародышеобразования. Они имеют относительно низкую плотность перегибов и поэтому растут медленно. S- и K-границ шероховаты на молекулярном уровне и содержат большую плотность перегибов. Для их роста не требуется двумерного зародышеобразования, и, следовательно, скорость роста велика и линейно возрастает с пересыщением.

Если объемная диффузия растворенного вещества к растущей границе или молекул растворителя в объем окружающей среды не является фактором, ограничивающим скорость роста, то для скоростей роста в случае F-, S- и K-граней должно выполняться соотношение: $R^F \ll R^S < R^K$.

Зависимость R от пересыщения s для F-границы и S- (или K-) грани, показанная на рис. 1.13, иллюстрирует связь морфологической значимости различных граней с уровнем пересыщения.

S- и K-границы являются быстрорастущими, если кинетика роста определяется поверхностной диффузией и ростовая среда не содержит примесей. Однако, когда в росте принимает участие объемная диффузия или адсорбция примесей, эти грани могут стать морфологически значимыми. Влияние объемной диффузии показано штриховой кривой на рис. 1.13, такое же влияние может оказывать адсорбция примеси, эти эффекты будут рассматриваться в следующем разделе.

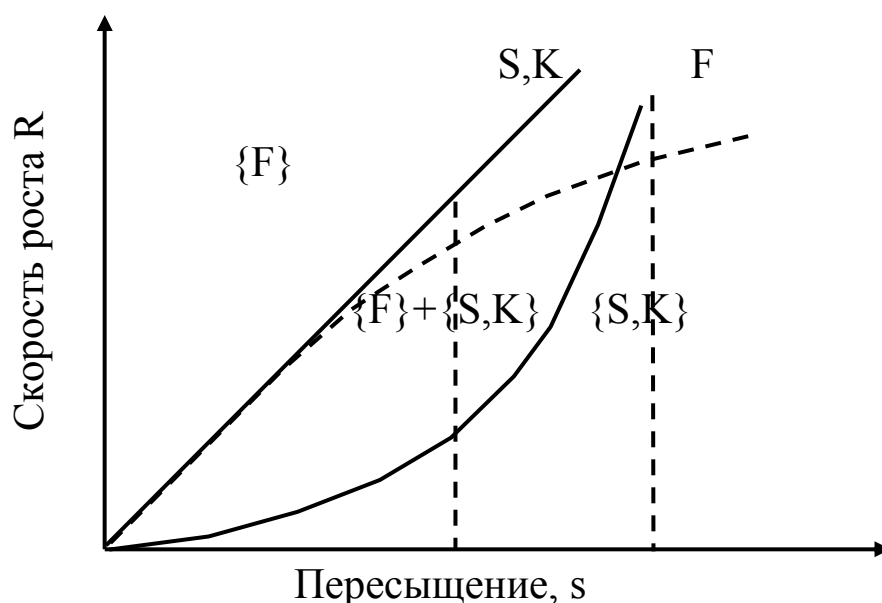


Рис. 1.13. Влияние пересыщения s на скорость роста R граней с различной кинетикой в отсутствии примесей. Морфологически значимая грань F, растущая по механизму спирального роста, и грани S или K, растущие по линейному закону. В случае роста, контролируемого объемной диффузией, грань S или K может стать медленно растущей и морфологически значимой - штриховая линия

1.3.4.2. Влияние примесей на кинетику и форму роста

Влияние на рост кристаллов посторонних веществ, присутствующих в растворе (примесей), можно объяснить изменением поверхностных энергий различных граней кристалла вследствие избирательной адсорбции ими ионов примесей или молекул растворителя. Если адсорбция оказывает селективное влияние на скорости роста граней кристалла, то в процессе роста наблюдается изменение огранки и габитуса кристалла.

Примеси, изменяющие скорость роста и морфологию кристаллов, наблюдаются либо адсорбированными на перегибах, ступенях или террасах грани растущего кристалла, либо образующими эпитаксиальный слой, кристаллографически подобный растущей грани. В первом случае изменение габитуса роста есть следствие изменений в кинетике движения ступени, тогда как в последнем это обусловлено экранированием грани от осаждения растворенного вещества.

Например, известно изменение огранки NaCl при кристаллизации из раствора в присутствии мочевины. При наличии этого вещества в растворе кристаллы NaCl уже не будут кубическими, а приобретут октаэдрический габитус за счет появления граней $\{111\}$ (см. рис. 1.14). Кристаллы, выросшие из чистого водного раствора, имеют грани $\{100\}$, которые устойчивы в растворе, а грани октаэдра в процессе роста исчезают. В присутствии малых концентраций мочевины последовательность изменяется. При этом форма $\{111\}$ является доминирующей, и ее следует рассматривать как равновесную форму.

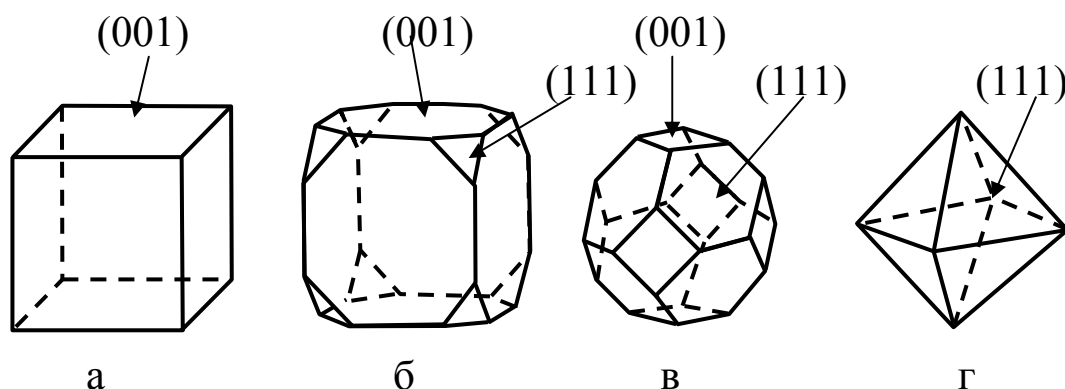


Рис. 1.14. Изменение габитуса: а — куб; б — кубический габитус; в — октаэдрический габитус; г — октаэдр

С термодинамической точки зрения (теорема Гиббса-Вульфа) равновесная форма многогранного кристалла определяется удельными свободными поверхностными или межфазными энергиями отдельных граней σ . По мере того как, благодаря избирательной адсорбции, изменяются удельные свободные межфазные энергии, изменяются также скорости перемещения граней растущего кристалла. При этом преимущественно развиваются те грани, которые имеют самую низкую свободную межфазную энергию, обусловленную адсорбцией. В обычном случае воздействие адсорбируемых веществ на рост кристаллов происходит без их внедрения в решетку, а только благодаря адсорбции.

Учитывая понижение удельной свободной межфазной энергии, обусловленное адсорбцией, и применяя молекулярно-кинетическую теорию Странского, можно объяснить влияние адсорбции на облик кристаллов. Понижение свободной межфазной энергии за счет адсорбции оценивают с помощью следующего соотношения:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{2\varphi_1}{\varphi_2} \right), \quad (1.41)$$

где σ — межфазная энергия на границе кристалл—раствор при адсорбции; σ_0 — соответствующая межфазная энергия в отсутствие адсорбции; φ_1 — средняя работа десорбции одной адсорбированной молекулы для данной грани; φ_2 — работа отделения ближайших частей кристалла.

Удельная свободная межфазная энергия различных граней кристалла может понижаться адсорбированными молекулами различным образом. Например, рассмотрим (рис. 1.15) адсорбцию гипотетического атома (адатома) с тремя валентностями. В адсорбции на грани (100) принимает участие одна валентность, на грани (110) — две валентности и на грани (111) — три валентности. Так как в последнем случае высвобождается утроенная теплота адсорбции, приложение межфазной энергии на грани (111) является энергетически предпочтительным. Поскольку растущими гранями являются грани с наименьшей межфазной энергией, на месте равновесной грани при достаточной адсорбции могут появиться более стабильные грани (грань октаэдра или другие грани).

При адсорбции наименьшей скоростью перемещения будут обладать те грани, которые больше покрыты адатомами. Такие грани будут вести себя как наиболее стабильные и определяют форму равновесного многогранника.

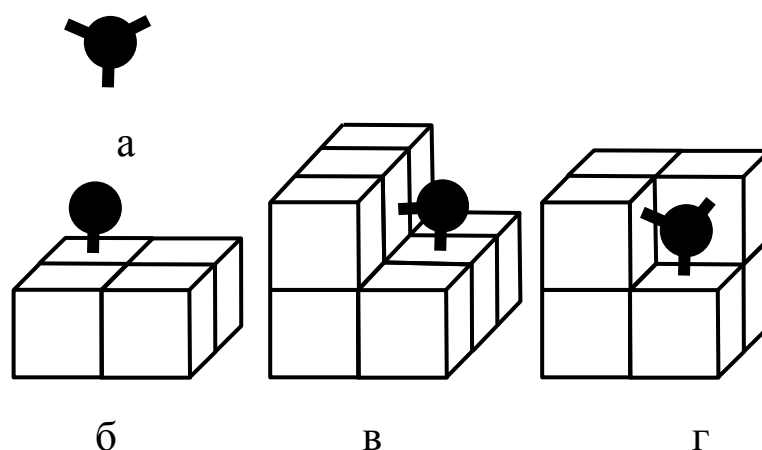


Рис. 1.15. Модель адатома с тремя валентностями, которые насыщаются на различных гранях кристалла (модель Странского):

а — адатом; б, в, г — адатом на гранях (100), (110) и (111) соответственно

В табл. 1.2 сопоставлены кристаллы, которые изменяют свой вид в присутствии растворителей и сорастворенных веществ. Благодаря избирательной адсорбции примесных ионов и молекул, происходят изменения габитуса вследствие различий в относительных скоростях роста граней и образуются кристаллы с кубическим, иглообразным или пластинчатым габитусом. В табл. 1.3 представлены кристаллы, которые под влиянием растворителя изменяют габитус. Эффективность влияния различных растворителей и поверхностно-активных веществ на рост кристаллов можно качественно объяснить понижением межфазной энергии за счет избирательной адсорбции, но количественное выражение этой зависимости пока еще неизвестно. Совершенно другой механизм действует, когда примеси адсорбируются строго на поверхности кристалла, а не на ступенях или перегибах. В этом случае адсорбированные частицы можно рассматривать как неподвижные по сравнению с подвижностью ступеней.

Таблица 1.2

Зависимость огранки кристаллов от растворителя и сорастворенного вещества

Кристалл	Сингония	Система	Изменение огранки
NaCl	Кубическая	$\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Куб {100} - октаэдр {111}
NaCl	То же	$\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Куб {100} - ромбододекаэдр {110}
NH_4Cl	»	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Ромбододекаэдр {110} - куб {100}
CaF_2	»	$\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$	Октаэдр {111} - куб {100}
NaCl	»	$\text{NaCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{AlCl}_3 - (\text{CdCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{PbCl}_2)$	Куб {100} - октаэдр {111}
NaCl	»	$\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{HgCl}_2$	Куб {100} - ромбододекаэдр {110}
I	Ромбическая	$\text{I} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}[\text{CHCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$	Таблетки по {001}/{010} - дипирамида {111}

Таблица 1.3

Влияние растворителя на габитус кристаллов

Кристалл	Сингония	Система	Изменение габитуса
K_2SO_4	Ромбическая	$\text{K}_2\text{CO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	Иглообразный по [100] Пластинчатый по (001)
KClO_3	»	$\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_4^{-2}$	Пластинчатый по (001) Иглообразный по [100]
Нафталин	Моноклинная	Нафталин + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Нафталин + циклогексан	Пластинчатый по (001) Иглообразный по [010]

Если число адсорбированных частиц есть n_s , среднее расстояние между ними равно $d = (n_s \Theta)^{-1/2}$ (Θ – покрытие поверхности, определяется по изотермам адсорбции). Когда продвигающаяся ступень входит в контакт с закрепленной примесью, она стремится охватить эту примесь. Такая ступень остановится, если $d < 2r_c$, и протиснется между парой частиц примеси, если $d > 2r_c$ (r_c – радиус зародыша критического размера).

Некоторые примеси обладают строением и свойствами, позволяющими им адсорбироваться на поверхности с образованием двумерного адсорбционного слоя. Скорость роста поверхности, покрытой двумерным адсорбционным слоем, приближается к нулю, т. к. примесь может физически блокировать ростовые ступени и прерывать их тангенциальное перемещение по грани.

В качестве примера рассмотрим образование двумерного адсорбционного слоя на грани (111) NaCl. Соединения CdCl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 , PbCl_2 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ образуют кристаллографически подобные слои с периодичностью, близкой к периодичности (111) плоскостей NaCl. На рис. 1.16 показано образование двумерного адсорбционного слоя Cd^{2+} на грани (111) NaCl.

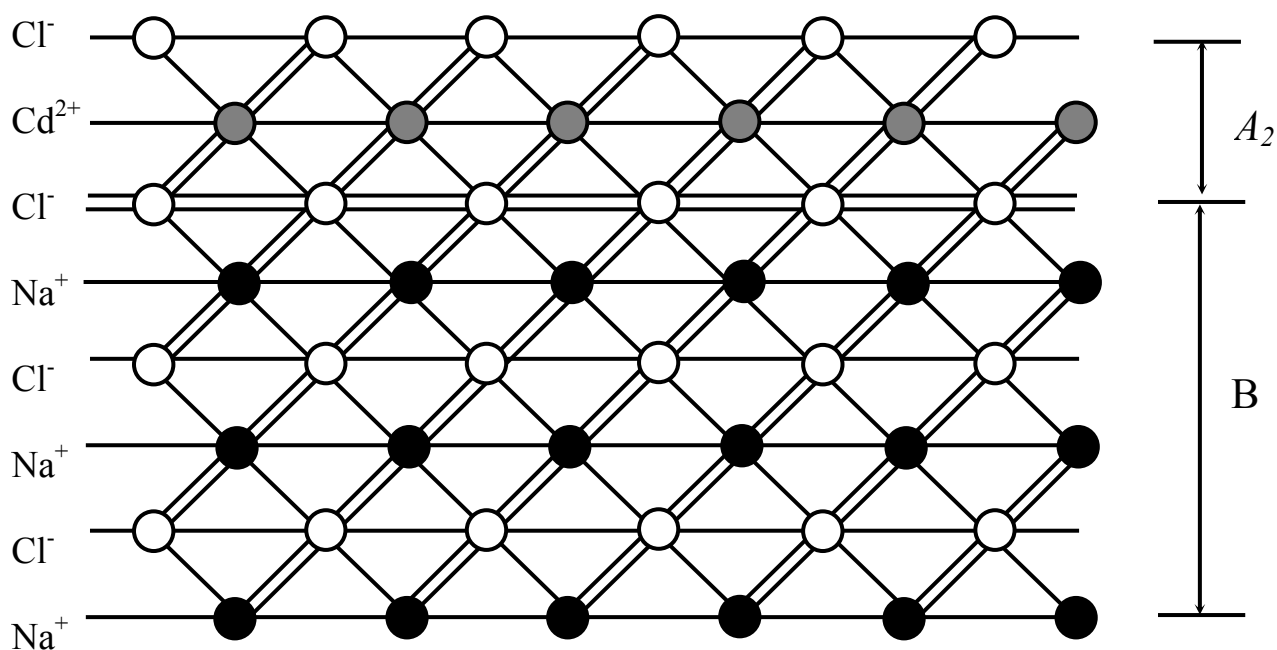


Рис. 1.16. Проекция последовательных плоскостей {111} решетки NaCl на плоскость (110); B представляет кристалл NaCl, тогда как A_2 - двумерный адсорбционный слой CdCl_2

В двумерном адсорбционном слое Cd^{2+} на грани (111) NaCl последовательные слои в плоскости NaCl составлены из ионов Na^+ или Cl^- в октаэдрической координации. В слое, следующем за ионами Cl^- , ионы Cd^{2+} могут занимать узлы, нормально занимаемые ионами Na^+ , имеющими такой же ионный радиус. Упаковка слоя Cl^- над слоем Cd^{2+} приводит к образованию двумерного слоя A_2 со структурой CdCl_2 . Такая ситуация имеет место также и для Mn^{2+} и Zn^{2+} , однако с худшим согласованием слоев. Приведенный порядок эффективности примесей не выдерживается в случае KCl и других щелочно-галогенидных кристаллов.

Для того чтобы разграничить механизмы адсорбции на перегибах и образования двумерного адсорбционного слоя, полезно рассмотреть энтальпию адсорбции в обоих случаях. Если ϕ_{AB} есть энергия взаимодействия между адсорбированными частицами A и атомами в узле адсорбции B на поверхности, ϕ_{AA} — энергия внутреннего взаимодействия между двумя соседними адсорбированными частицами, а Z — координационное число в слое, то общая теплота адсорбции есть:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \phi_{AB} + Z\phi_{AA}\Theta. \quad (1.42)$$

Тогда при адсорбции на перегибах ($\phi_{AA} = 0$) имеем $\Delta G_{\text{адс}} = \phi_{AB}$, а в случае механизмов двумерного адсорбционного слоя, когда (при $\Theta \rightarrow 0$) $\phi_{AB} + Z\phi_{AA} \geq Z\phi_{AA}$ справедливо соотношение $\Delta G_{\text{адс}} \leq Z\phi_{AA}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что для механизма адсорбции на перегибах теплота адсорбции не зависит от ориентации поверхности, в то время как для механизма поверхностного адсорбционного слоя теплота адсорбции зависит от координационного числа Z и, следовательно, от ориентации поверхности.

Подводя итоги, можно выделить три типа эффектов адсорбции, обусловленные примесями.

1. Адсорбция примеси на F -грани приводит к снижению скорости роста из-за необходимости удаления примеси. Здесь местами адсорбции могут быть перегибы или террасы на поверхности.
2. В случае адсорбции на местах перегибов особенно предпочтительны K -грани, и, следовательно, их скорость роста оказывается сильно пониженной.

3. S- и К-границы могут также появляться на кристалле, когда адсорбция идет путем формирования на поверхности двумерного адсорбционного слоя вследствие структурного подобия между ними. Однако в этом случае концентрация примеси, необходимая для замедления, относительно высока по сравнению с первым случаем.

1.4. Массовая кристаллизация

1.4.1. Общие подходы к описанию процессов массовой кристаллизации

Массовой кристаллизацией (другие названия "промышленная" или "объемная" кристаллизация) называется процесс зародышеобразования и роста огромного количества малых кристаллов (порядка 1-1000 мкм) из раствора или расплава. В современной химической технологии этот процесс используют для изготовления и/или выделения из смесей соединений, образующих твердую фазу с их одновременной очисткой. Многочисленные технологические схемы, предусматривающие применение массовой кристаллизации, используются в самых разных отраслях промышленного производства.

Массовая кристаллизация является объектом интенсивных научных исследований. При ее проведении в кристаллизаторе одновременно протекает большое количество физических, химических и гидродинамических процессов. В последнее время достигнуты большие успехи в управлении процессами формирования и роста кристаллов в промышленных условиях, однако ужесточение требований к качеству продукции и конкуренция на рынке заставляют исследователей продолжать работу в этом направлении.

Принципиальными особенностями массовой кристаллизации являются: совмещение во времени процессов зародышеобразования и роста кристаллов, энергичное взаимодействие образующихся частиц между собой, а также необходимость учитывать помимо обычных для кристаллизации массового и энергетического баланса также и популяционный баланс в системе. Кроме того, массовая кристаллизация обычно происходит в условиях, далеких от равновесных, а ее результат зачастую сильно зависит от гидродинамики движения потоков в реакторе. И, наконец, ее конечной целью является получе-

ние огромного количества кристаллов (10^{10} - 10^{20}) с наперед заданным распределением по размеру, форме и составу. Из-за огромной сложности подобных систем проблема корректного теоретического описания массовой кристаллизации по-прежнему далека от окончательного решения. Схема, отражающая минимальный набор факторов, которые приходится учитывать при организации процесса массовой кристаллизации, представлена на рис. 1.17.

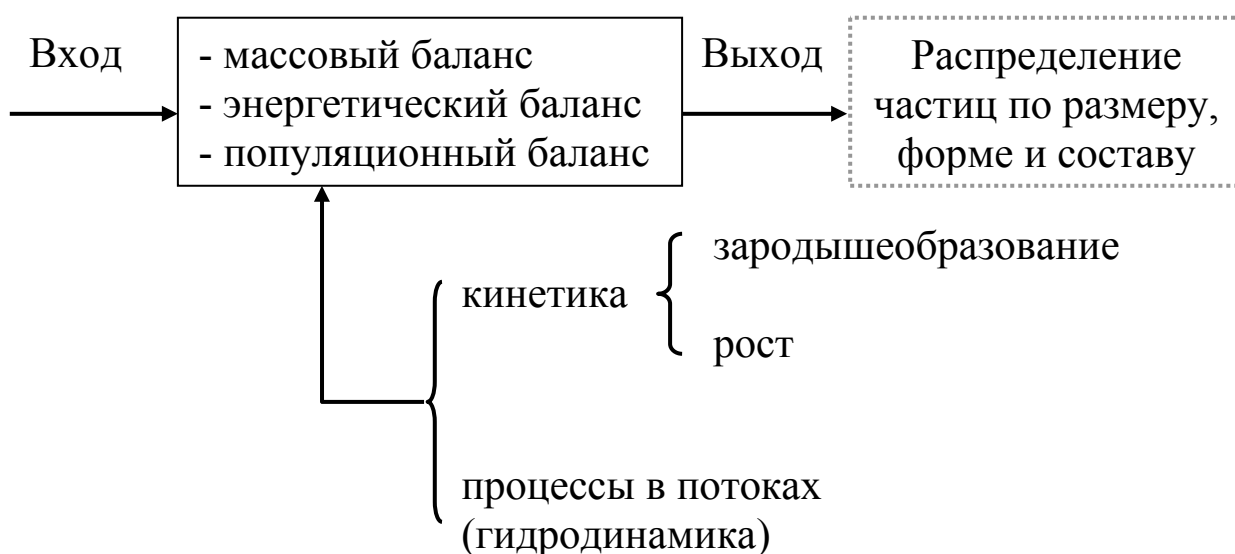


Рис. 1.17. Факторы, определяющие протекание процесса массовой кристаллизации

1.4.2. Кинетика зародышеобразования при массовой кристаллизации

В ходе массовой кристаллизации появление новых частиц в реакционной смеси происходит главным образом за счет протекания процессов зародышеобразования; влияние процессов разрушения кристаллов обычно мало и несущественно. Скорость зародышеобразования оказывает наиболее сильное воздействие и на распределение итоговых кристаллов по размеру. Следует отметить, что зародышеобразование является наименее изученным из двух основных процессов, определяющих результат кристаллизации, и наиболее сложной стадией для теоретического описания.

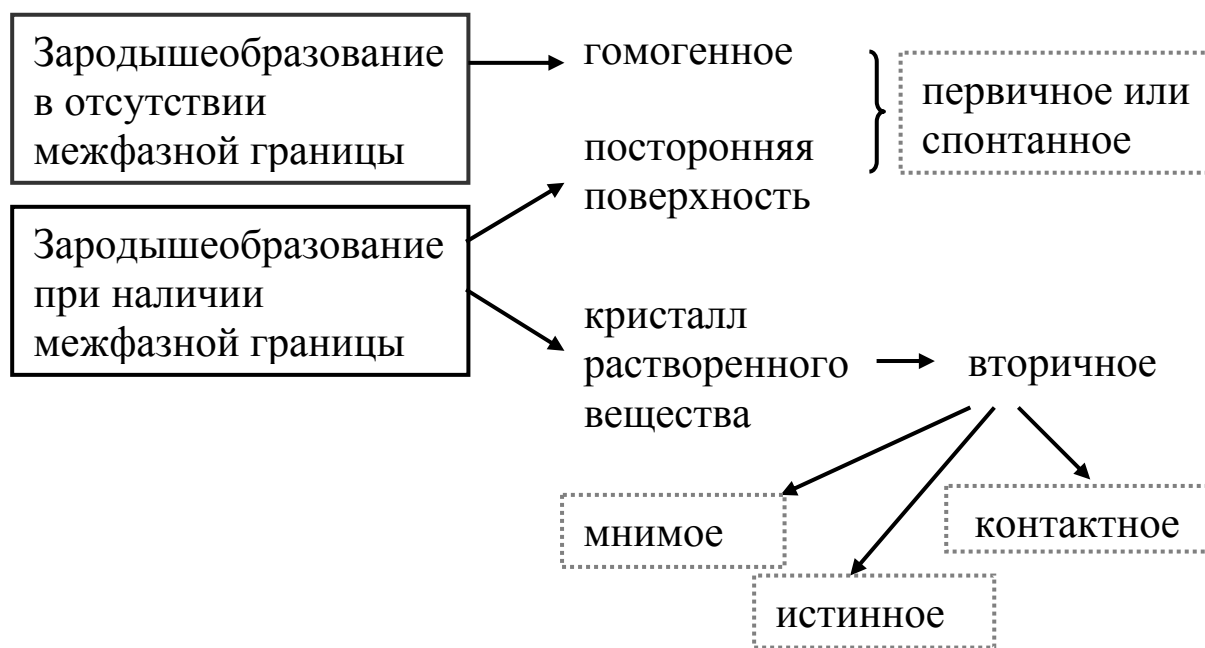


Рис. 1.18. Классификация процессов зародышеобразования при массовой кристаллизации

Как показано на схеме (рис. 1.18), принято выделять три основных разновидности процесса зародышеобразования: первичное гомогенное, первичное гетерогенное и вторичное. Механизм зародышеобразования в каждом случае различный, поэтому могут весьма отличаться и соответствующие уравнения скорости процесса. При этом относительный вклад данных механизмов в общую кинетику формирования новых частиц меняется при разных способах кристаллизации и даже может зависеть от относительного расположения этих частиц в реакторе.

1.4.2.1. Первичное зародышеобразование

Теория первичного или спонтанного зародышеобразования при массовой кристаллизации опирается на классическую теорию зародышеобразования (см. разд. 1.1). Она исходит из того, что в пересыщенном растворе атомы или молекулы растворенного вещества объединяются в серии бимолекулярных реакций, давая упорядоченные агрегаты или «эмбрионы». Общая свободная энергия этих эмбрионов проходит через максимум при некотором критическом размере, который обратно пропорционален логарифму пересыщения раствора.

Эмбрионы с размером выше критического уменьшают свою свободную энергию в ходе дальнейшего роста; они являются «стабильными зародышами» и растут, образуя макроскопические кристаллы. Образование новых зародышей определяется скоростью, с которой эмбрионы преодолевают максимум на зависимости свободной энергии от размера, поэтому суммарное уравнение кинетики зародышеобразования записывается в виде:

$$J = C_1 \exp \left[-\frac{C_2 \sigma^3}{T^3 (\ln S)^2} \right], \quad (1.43)$$

где J - количество стабильных зародышей, образующихся в единицу времени; C_1 и C_2 – константы, σ – удельная поверхностная энергия, T – абсолютная температура.

На рис. 1.19 показано изменение внешнего вида расчетной зависимости скорости зародышеобразования от пересыщения при изменении величины удельной поверхностной энергии. В соответствии с расчетом, максимальная скорость зародышеобразования должна соответствовать минимальной поверхностной энергии.

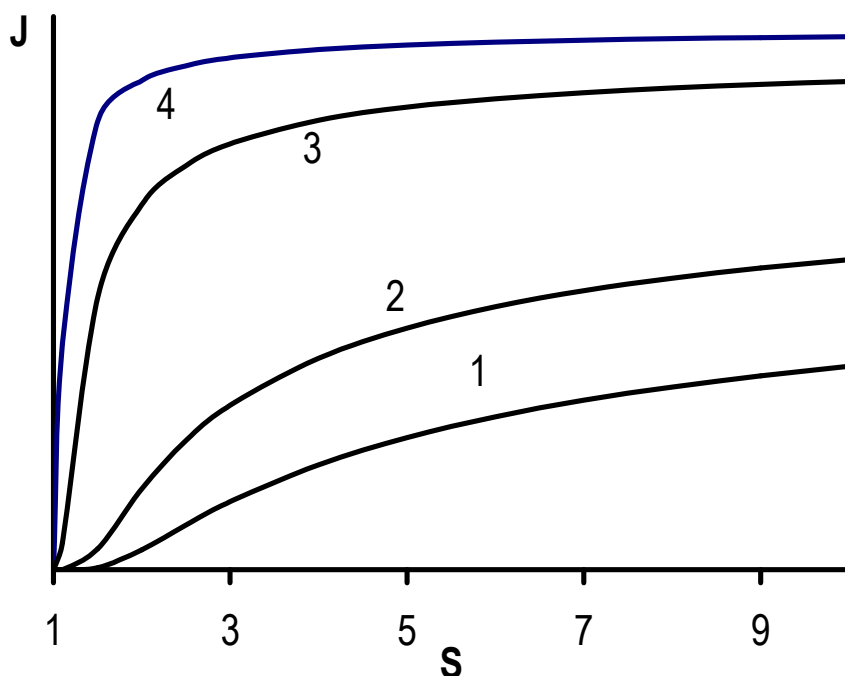


Рис. 1.19. Расчетные зависимости относительной скорости зародышеобразования от уровня пересыщения. Кривые 1-4 соответствуют разным величинам поверхностной энергии, причем $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > \sigma_4$

Как видно из рисунка, скорость первичного зародышеобразования является предельно нелинейной величиной, меняющейся от почти нулевого значения при низком пересыщении (в области метастабильности) до очень высоких величин после достижения некоторого критического уровня пересыщения (в лабильной области). Граница между этими двумя областями называется пределом метастабильности.

Во многих случаях первичное зародышеобразование оказывается гетерогенным, т. е. индуцированным границей раздела фаз раствора с веществом, отличающимся от растворенного. Подобный процесс может требовать гораздо меньшего пересыщения, чем в случае гомогенного зародышеобразования, и для него существенно понижается ширина метастабильной области. Зародышеобразование на посторонней поверхности, кроме того, требует и гораздо меньшего изменения свободной энергии, чем зародышеобразование в объеме раствора. Детальный механизм такого зародышеобразования не вполне ясен, хотя понятно, что оно является следствием локальных процессов упорядочивания при взаимодействии растворенного вещества с границей раздела фаз. Уравнение скорости зародышеобразования имеет форму, аналогичную уравнению (1.43), но каталитический эффект гетерозародышей снижает критическое пересыщение (ширину зоны метастабильности).

Исходя из внешнего вида кинетических зависимостей, можно предположить, что первичное зародышеобразование будет доминирующим процессом при высоком уровне пересыщения реакционной смеси. Такие условия характерны для осаждения прежде всего мало-растворимых материалов, которое происходит при смешивании двух и более потоков реагентов. Локальные области высокого пересыщения могут возникать и при кристаллизации относительно растворимых соединений.

Экспериментальное измерение кинетики первичного зародышеобразования наталкивается на большие трудности, главным образом из-за его специфического механизма, для которого вклад в общую скорость процесса каждого из факторов очень сложно оценить. Критическое пересыщение, при котором скорость первичного заро-

дышеобразования резко возрастает, относительно легко обнаружить экспериментально; делались попытки использовать эту точку для проверки формы кинетического уравнения, определения удельной поверхностной энергии или вывода кинетической информации. К сожалению, в подобных экспериментах процессы зародышеобразования переходят в процессы роста новообразующихся зародышей задолго до того, как кристаллы могут быть обнаружены даже при помощи инструментальных методов. Поэтому при использовании разных методов детектирования могут делаться кардинально отличающиеся выводы о кинетике формирования микрочастиц. До сих пор не существует общепринятого подхода, позволяющего изучать процесс спонтанного зародышеобразования с достаточным уровнем достоверности.

Проблемы иного рода возникают при попытках использования на практике теории первичного зародышеобразования. Основная сложность связана с экспериментальным определением как уровня пересыщения в системе, так и величины поверхностной энергии для новообразующихся частиц. Прогресс в данной области протекает крайне медленно, поэтому экспериментальные результаты по-прежнему интерпретируются на основе существующей и крайне идеализированной концепции зародышеобразования, описанной выше (см. разд. 1.1).

1.4.2.2. Вторичное зародышеобразование

Протекание вторичного зародышеобразования обусловлено наличием готовых кристаллов растворенного вещества в растворе. В настоящее время принято подразделять это явление на три разновидности: мнимое, истинное и контактное вторичное зародышеобразование.

Мнимое вторичное зародышеобразование является самым простым и происходит, когда малые фрагменты вымываются с поверхности сухих кристаллов, когда их помещают в раствор. Реализация подобного механизма возможна только при массовой кристаллизации.

Истинное вторичное зародышеобразование обусловлено нарушением устойчивого распределения в упорядоченных агрегатах или

эмбрионах, находящихся в растворе. В этих условиях вводимые в систему эмбрионы с размером менее критического могут случайно выжить и дорасти до стабильных зародышей. При низком уровне пересыщения, когда первичное зародышеобразование пренебрежимо мало, периодическое добавление только субкритических кластеров может вызвать протекание зародышеобразования с заметной скоростью именно по этому механизму.

Контактное вторичное зародышеобразование изучено более детально по сравнению с другими разновидностями. Оно происходит при взаимодействии между растущими кристаллами и стенками реактора, мешалкой или другими кристаллами и приводит к формированию новых контактных зародышей. Данный тип вторичного зародышеобразования играет очень большое значение при кристаллизации материалов высокой или средней растворимости.

Кроме того, в пересыщенном растворе в присутствии готовых кристаллов имеющиеся в подобном растворе субкритические частицы (см. разд. 1.2) за счет действия Ван-дер-ваальсовых сил могут накапливаться вблизи поверхности имеющихся кристаллов. Таким образом, происходит локальное увеличение концентрации эмбрионов, которое оказывается эквивалентным росту степени пересыщения раствора. Поэтому в присутствии готовых кристаллов гомогенное зародышеобразование может протекать даже при сравнительно низком уровне общего пересыщения в системе.

1.4.3. Кинетика роста частиц при массовой кристаллизации

Кристаллы, сформировавшиеся в ходе зародышеобразования, в дальнейшем участвуют в процессе роста. Зачастую именно стадия роста обеспечивает создание частиц с заданными размером, формой или габитусом. При описании роста кристаллов в ходе массовой кристаллизации обычно используют классические подходы, изложенные ранее (см. разд. 1.2). Например, кинетика увеличения размера кристаллов может быть описана с использованием представлений о факторе поверхностной энтропии α .

Для $\alpha < 3$ поверхность выраженно атомно-шероховатая и имеет место непрерывный рост. В этом случае скорость роста грани кристалла по нормали линейно зависит от пересыщения (S):

$$\frac{dR}{dt} = kS. \quad (1.44)$$

Константа k определяет максимальную скорость роста для данной системы.

Для гладкой поверхности раздела возможны две ситуации. В интервале величин $3 < \alpha < 4$ рост протекает либо по монозародышевому (мооядерному), либо по полизародышевому (полиядерному) механизму. Эти процессы описываются уравнением вида:

$$\frac{dR}{dt} = A_1 S^{5/6} \exp\left(-\frac{A_2}{S}\right), \quad (1.45)$$

где A_1 и A_2 – константы.

Наконец, для поверхностей с $\alpha > 4$ высокий энергетический барьер препятствует поверхностному зародышеобразованию, и при низком пересыщении рост возможен только по какому-то другому механизму. Например, наличие винтовых дислокаций обеспечивает существование самосохраняющейся ступени, которая является источником междоузлий. Рост через поверхностную диффузию ростовых единиц к линейному стоку, создаваемому ступенью, лежит в основе хорошо разработанной теории Бартона-Кабреры-Франка.

Обычно при технических расчетах и корреляциях используется простейшая степенная форма зависимости скорости роста кристалла от пересыщения:

$$\frac{dR}{dt} = k_n S^n, \quad (1.46)$$

где n – порядок поверхностной реакции.

Данное уравнение является хорошим приближением при $1 < n < 2$. Оно также удовлетворительно описывает двумерное зародышеобразование в ограниченном интервале пересыщений.

1.4.4. Влияние гидродинамических условий на протекание массовой кристаллизации

Одним из традиционных способов получения кристаллического осадка в химической технологии является проведение химической реакции между двумя компонентами A и B , в ходе которой происходит зародышеобразование и рост кристаллов продукта реакции C :



Подобный процесс осаждения используется при массовом и мелкосерийном изготовлении удобрений, пигментов, катализаторов, магнитных и фотографических материалов, лекарств и т. д. Как правило, и морфология, и распределение конечных кристаллов по размеру сильно зависят от условий перемешивания в реакторе.

Процессы смешивания жидкостей исследуются обычно в рамках гидродинамики. В условиях интенсивного перемешивания в реакторе преобладает турбулентный режим смешивания. Элементарные стадии процесса образования осадка (т. е. химическая реакция, зародышеобразование и рост кристаллов) обычно протекают настолько быстро, что даже микросмешивание, самая быстрая стадия в процессе турбулентного смешивания, может сильно влиять на протекание осаждения. Следует отметить, что химическая реакция, зародышеобразование и рост протекают на молекулярном уровне, так что только смешивание в молекулярном масштабе определяет характер протекания этих процессов. По тем же причинам любое включение кинетики осаждения в модель смешивания может быть выполнено только локально, т. е. в мелкомасштабном приближении, где можно рассматривать процессы как гомогенные, что и позволяет использовать гидродинамическую модель микросмешивания.

Использование гидродинамического подхода позволяет рассчитать скорость изменения концентрации вещества в элементарном объеме реакционной смеси, в том числе с учетом протекания химической реакции. Знание концентрации компонентов помогает оценить скорость зародышеобразования и роста кристаллов.

В большинстве случаев в условиях турбулентного перемешивания изменение концентрации обусловлено молекулярной диффузией, ускоренной процессами вихревой деформации отдельных элементов потока. Характеристическое время молекулярной диффузии (τ_{DS}) может быть рассчитано в соответствии с выражением:

$$\tau_{DS} \cong 2 \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \arcsin h(0,05 Sc), \quad (1.48)$$

где ν - кинематическая вязкость; ε - энергия диссипации; Sc - число Шмидта.

В свою очередь, средняя энергия диссипации в реакторе с мешалкой может быть определена по эмпирическим выражениям вида:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{4P_0 N^3 d_m^5}{\pi D_R^2 H}, \quad (1.49)$$

где P_0 - число мощности; N - скорость вращения мешалки (об/мин); d_m - диаметр мешалки (м); D_R - диаметр реактора (м); H - высота жидкости в реакторе (м).

В результате гидродинамического рассмотрения удастся выявить взаимосвязь характеристик микросмешивания со средним размером и распределением по размеру итоговых микрокристаллов. К сожалению, используемый при подобных расчетах математический аппарат весьма сложен, что затрудняет использование данной теории для практических целей.

Более простой подход заключается в использовании ламеллярной модели микросмешивания. В данной модели механическое смешивание жидкостей интерпретируется как деформация поверхности контакта между ними в пренебрежении межфазным натяжением. Чтобы учесть диффузию и химическую реакцию, предполагается, что область смешивания имеет ламеллярную структуру (в виде полос чередующихся растворов), поперечное сечение которых показано на рис. 1.20.

Гипотеза ламеллярной структуры имеет ограниченную применимость для турбулентных потоков с их иррегулярным поведением. Поэтому она может быть использована только для начальных этапов смешивания и только в достаточно малой окрестности поверхности раздела растворов, где эта поверхность имеет регулярную структуру.

При рассмотрении смешивания двух растворов А и В, когда раствор А содержит ионы первого типа, а раствор В - второго, считается, что ионы обоих типов диффундируют через поверхность раздела навстречу друг другу, образуя ионные пары, которые, в свою очередь, служат ростовыми единицами для твердой фазы. Данная задача может быть сведена к случаю взаимной конвективной диффузии ионов через плоскую границу раздела. В соответствии с расчетами в начальный момент времени зона пересыщения стянута в точку (т. е. совпадает с границей раздела между растворами). По мере протека-

ния кристаллизации зона уширяется вследствие диффузии, а уровень пересыщения снижается. Внутри зоны пересыщения формируется узкая зона фазообразования, которая снижает пересыщение раствора в своей ближайшей окрестности. Вследствие этого профиль пересыщения из одномодального становится бимодальным. Данная картина стабилизируется после снижения уровня пересыщения примерно на порядок, после чего выделение твердой фазы начинает протекать практически с постоянной скоростью.

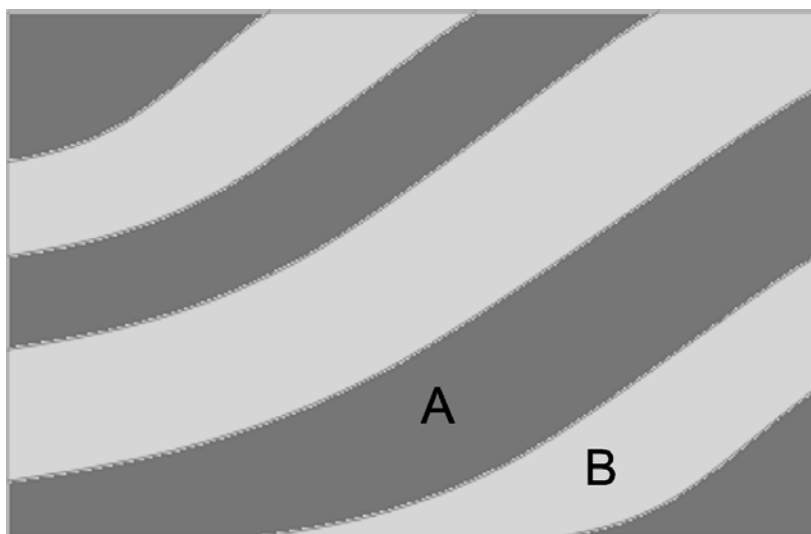


Рис. 1.20. Схема структуры ламеллярных слоев, образующихся при турбулентном смешивании двух растворов реагентов

В асимметричной системе, когда концентрации взаимодействующих ионов в контактирующих растворах не совпадают, профили пересыщения и концентрации твердой фазы становятся несимметричными относительно границы раздела растворов. Примечательно, что в этом случае область более высокого пересыщения располагается со стороны раствора, в котором главный компонент имеет меньшую концентрацию. Этот кажущийся парадокс объясняется тем, что компонент с меньшей начальной концентрацией, диффундируя в противоположащую область и поглощаясь твердой фазой, истощается быстрее, чем компонент с большей начальной концентрацией. Это обстоятельство приводит к смещению зоны кристаллизации в об-

ласть раствора, который имеет меньшую начальную концентрацию главного компонента.

Гидродинамические аспекты процесса массовой кристаллизации в последнее время исследуются чрезвычайно интенсивно. Именно гидродинамические условия зачастую оказывают ключевое воздействие на характеристики осаждаемого продукта. Однако и в этой области пока не создано полноценной теории, позволяющей провести количественное описание процесса массовой кристаллизации.

1.5. Межчастичное взаимодействие в ходе массовой кристаллизации

1.5.1. Основные процессы, приводящие к снижению поверхностной энергии в дисперсных системах

В результате протекания массовой кристаллизации происходит формирование гетерогенной дисперсной системы. Атомы и молекулы поверхностного слоя микрочастиц появляются на поверхности в результате разрыва внутрифазовых связей, благодаря чему обладают большей потенциальной энергией. При этом увеличение площади поверхности раздела фаз приводит к возрастанию числа поверхностных молекул или атомов, т. е. числа частиц, не имеющих связей с внешней стороны. Таким образом, увеличение площади поверхности сопровождается затратой работы на разрыв межмолекулярных связей. Отсюда следует, что обратный процесс должен проходить самопроизвольно, потому что сопровождается уменьшением энергии Гиббса поверхностного слоя.

В большинстве дисперсных систем, обладающих избытком поверхностной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы укрупнения частиц. При этом происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. Укрупнение частиц может идти двумя путями. Один из них, называемый изотермической перегонкой, заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным, так как химический потенциал последних меньше (эффект Кельвина). В результате мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут. Второй путь, наи-

более характерный для дисперсных систем, представляет собой *коагуляцию*, заключающуюся в слипании (слиянии) частиц дисперсной фазы.

Начальный этап коагуляции (*флокуляция, агрегация*) состоит в сближении частиц дисперсной фазы и взаимной их фиксации на небольших расстояниях друг от друга. В результате образуются или флокулы, или коагуляционные структуры, отличающиеся подвижностью частиц относительно друг друга под действием сравнительно небольших нагрузок, так как места контактов остаются разделенными прослойками среды. Обратный процесс образования устойчивой свободнодисперсной системы из осадка или геля (структурированной дисперсной системы) называется *пептизацией*.

Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек среды и контакту частиц. В итоге или образуются жесткие агрегаты из твердых частиц, или происходит полное их слияние (*коалесценция*). Таким образом, понятие "коагуляция" включает в себя несколько последовательных процессов, идущих с уменьшением удельной поверхности системы.

Общей количественной теории агрегативной устойчивости и коагуляции пока не существует. Однако имеется достаточно разработанная теория кинетики коагуляции, а также электростатическая теория устойчивости и коагуляции, получившая широкое распространение.

1.5.2. Изотермическая перегонка в дисперсных системах

Для высокоустойчивых дисперсных систем, в которых процессы агрегирования частиц дисперсной фазы и последующей коалесценции идут с очень малыми скоростями, а также при значительной растворимости вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде, укрупнение частиц может быть обусловлено диффузионным переносом вещества. Закономерности процессов изотермической перегонки в различных системах близки, что обусловлено одинаковым характером движущих сил процессов (наличием градиентов химических потенциалов, связанных с различием кривизны поверхности частиц разного размера) и механизма их протекания (диффузионного переноса материала дисперсной фазы). Отметим, что процесс изотерми-

ческой перегонки твердофазного осадка в жидкой среде обычно называют Оствальдовским созревaniem.

В соответствии с законом Гиббса-Томсона (Фрейндлиха-Оствальда для растворов) увеличение химического потенциала вещества малых частиц по сравнению с объемной фазой $\Delta\mu = 2\sigma V_m / r$ приводит к зависимости растворимости (S_r) от размера частиц (r), описываемой соотношением:

$$S_r = S_\infty \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (1.50)$$

где S_∞ - растворимость макрофазы; V_m - молярный объем вещества дисперсной фазы; σ - удельная поверхностная энергия.

Для частиц с размером много больше молекулярного выражение (1.50) может быть записано в виде:

$$S_r \approx S_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right). \quad (1.51)$$

Так как растворимость малых частиц оказывается выше растворимости больших, то в реальной полидисперсной системе должен происходить перенос вещества от более мелких частиц к более крупным, вплоть до полного исчезновения малых частиц. В этом случае изменение радиуса сферической частицы, вызванное массопереносом, выражается как:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{rr_D D}{r^2(r_D - r)}(C_B - C_r), \quad (1.52)$$

где t - время; D - коэффициент диффузии; r - радиус частицы; r_D - радиус границы массопереноса; C_B и C_r - концентрации растворенного вещества в объеме дисперсионной среды и около поверхности частицы соответственно.

В начале 60-х годов Лифшиц, Слезов и, независимо от них, Вагнер разработали теорию (ЛСВ-теория), описывающую изменение количества частиц и их распределения по размерам в ходе Оствальдовского созревания. При выводе теории был сделан ряд допущений: 1) частицы дисперсной фазы являются сферами с радиусом r ; 2) частицы зафиксированы в пространстве; 3) взаимодействие между частицами мало, в силу малого радиуса частицы и большого расстояния

между ними. Это позволило получить следующее математическое выражение для скорости роста индивидуальной частицы в ходе созревания:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DC_{\infty}\alpha}{r^2} \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right), \quad (1.53)$$

где $\alpha = 2\sigma V_m / RT$; r_c - критический радиус (под которым обычно понимают средний радиус частиц в системе); C_{∞} - растворимость вещества, образующего дисперсную фазу.

При условии выполнения уравнения (1.53) в полидисперсной системе должны протекать одновременно и непрерывно два процесса: растворение малых частиц (с радиусом ниже критического) и рост крупных (с радиусом выше критического), причем скорость как растворения, так и укрупнения определяется, прежде всего, степенью отклонения размера частицы от критического. Принципиальным обстоятельством является также замедление скорости роста частиц по мере увеличения их радиуса.

В свою очередь, изменение среднего объема частиц в ходе Оствальдовского созревания может быть вычислено по формуле:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{8\sigma DC_{\infty} V_m}{9RT}, \quad (1.54)$$

где V - средний объем частицы.

ЛСВ-теория предсказывает, что по прошествии определенного времени процесс Оствальдовского созревания переходит в стационарное состояние, в котором куб радиуса (размера) частицы линейно возрастает со временем, а вид распределения по размерам со временем не меняется.

Вскоре после создания был выявлен и один из основных недостатков теории Лифшица-Слезова-Вагнера, а именно несоответствие, вызванное представлением о бесконечно большом удалении частиц дисперсной фазы друг от друга. Было показано, что, уже начиная с объемной концентрации 3 %, необходимо учитывать реальное окружение конкретной частицы, так как взаимодействие между частицами осуществляется на расстоянии многих их диаметров. Измерения распределения частиц по размерам для коллоидных систем с большой долей дисперсной фазы показали, что кривая распределения

стремится к уширению большему, чем было предсказано ЛСВ-теорией, а абсолютная скорость роста, т. е. изменение куба среднего радиуса со временем, оказывается более высокой по сравнению с ожидаемой в соответствии с уравнением (1.54).

В целом, до сих пор попытки улучшить теорию ЛСВ сводились главным образом к определению поправочных коэффициентов, которые необходимо было ввести в уравнение (1.53) для более точного расчета скорости роста частиц с учетом объемной концентрации дисперсной фазы. Однако вне поля зрения исследователей остается вопрос об универсальности и правомерности исходных положений, на которых строилась теория, и о степени погрешности, вводимой принятыми допущениями. В этой связи следует особо отметить, что в качестве фактора, лимитирующего скорость массопереноса, в современных теориях Оствальдовского созревания рассматривают исключительно процесс диффузии через раствор. Такое представление может оказаться не совсем верным при рассмотрении роста частиц кристаллической природы.

1.5.3. Кинетика коагуляции

Задача о частоте столкновения частиц в тепловом движении и скорости коагуляции нестабилизированных коллоидных систем, когда каждая встреча частиц приводит к их объединению ("быстрая коагуляция"), была решена Смолуховским применительно к монодисперсной в исходном состоянии системы. В разбавленной системе вероятность одновременного столкновения трех частиц очень мала, и можно рассматривать только соударения двух частиц. Описание коагуляции поэтому сведется к серии последовательных бимолекулярных реакций между двумя одиночными частицами, одиночной и двойной и т. д. Тогда частота столкновения m -мерной частицы (агрегата, содержащего m первичных частиц) с n -мерной частицей определяется их концентрациями n_m и n_n :

$$J = k_{mn} n_m n_n. \quad (1.57)$$

Расчет константы скорости этого процесса k_{mn} проводится, исходя из следующих соображений. В соответствии с теорией случайных процессов, при броуновском движении двух частиц можно одну

частицу рассматривать как неподвижную, т.е. связать начало координат с выбранной n -мерной частицей, считая при этом, что вторая частица имеет коэффициент диффузии, равный сумме коэффициентов диффузии частиц: $D_{mn}=D_m+D_n$. При сближении частиц на расстояние R_{mn} , равное сумме радиусов m -мерной и n -мерной частиц, происходит их коагуляция, т. е. они переходят в новое $(m+n)$ -мерное состояние, поэтому следует считать, что концентрация m -мерных частиц на расстоянии R_{mn} от центра n -мерной частицы равна нулю. При таких краевых условиях и в предположении сферической формы частиц выражение (1.57) может быть записано в виде:

$$j_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn} n_m, \quad (1.58)$$

где j_{mn} — поток диффузии m -мерных частиц к рассматриваемой n -мерной.

Умножая полученное выражение на концентрацию «центральных» n -мерных частиц, получаем:

$$k_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn}. \quad (1.59)$$

По уравнению Эйнштейна, коэффициент диффузии D связан с радиусом диффундирующей частицы r соотношением:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (1.60)$$

где η - вязкость дисперсионной среды. Следовательно:

$$k_{mn} = \frac{2kT}{3\eta} R_{mn} \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r_n} \right) = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}. \quad (1.61)$$

В соответствии с выражением (1.61), в области постоянства отношения $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ константа k_{mn} слабо зависит от размера сталкивающихся частиц:

$$k = k_{mn} \approx \frac{8kT}{3\eta}, \quad (1.62)$$

что значительно облегчает рассмотрение процесса агрегации (коагуляции).

При каждом столкновении два агрегата объединяются в один. Изменение суммарного числа агрегатов n_x всех размеров (от $m = 1$

до от $m \approx 30$) во времени описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{dn_{\Sigma}}{dt} = -kn_{\Sigma}^2, \quad (1.63)$$

решение которого дает уравнение Смолуховского

$$n_{\Sigma} = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} = \frac{n_0}{1 + t/t_k}. \quad (1.64)$$

Здесь «время коагуляции» $t_k = 1/kn_0$ представляет собой время уменьшения числа агрегатов вдвое и определяется исходной концентрацией частиц в системе n_0 , вязкостью дисперсионной среды и температурой:

$$t_k = \frac{3\eta}{8n_0 kT}. \quad (1.65)$$

Изменение во времени концентрации m -мерных частиц зависит от суммы скоростей появления таких частиц из всех возможных парных комбинаций частиц меньшего размера за вычетом скорости исчезновения таких частиц при столкновении с различными другими частицами:

$$\frac{dn_m}{dt} = k \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m-1} n_i n_{m-1-i} - n_m n_{\Sigma} \right), \quad (1.66)$$

причем коэффициент $1/2$ учитывает то, что каждое столкновение рассматривается дважды. Последовательное решение этих уравнений для единичных, двойных, тройных и т. д. частиц дает совокупность уравнений вида:

$$n_m = \frac{n_0 (1 + t/t_k)^{m-1}}{(1 + t/t_k)^{m+1}}. \quad (1.67)$$

Если частицы взаимодействуют друг с другом на расстояниях, превышающих их удвоенный радиус, то это влияет на скорость коагуляции. Можно показать, что в этом случае надо рассматривать диффузию частиц радиуса r в поле сил их взаимодействия, описываемого функцией расстояния $u(R)$.

Уравнение Фика принимает при этом следующий вид:

$$j = 4\pi R^2 \left[D \frac{\partial n}{\partial R} + \frac{n}{6\pi\eta r} \frac{\partial u(R)}{\partial R} \right]. \quad (1.68)$$

В теории таких коагуляционных процессов («медленной коагуляции») вводится величина W , называемая фактором замедления коагуляции:

$$W = 2r \int_{2r}^{\infty} \exp\left[\frac{u(R)}{kT}\right] \frac{dR}{R^2}. \quad (1.69)$$

Истинные значения константы скорости коагуляции оказываются при этом в W раз ниже значения, даваемого выражением (1.62):

$$k \approx \frac{8\pi kT}{3\eta W}. \quad (1.70)$$

Соответственно, время коагуляции оказывается в W раз больше, чем при быстрой коагуляции. Из-за сложного вида функции $u(R)$ решение уравнения (1.69) требует численного интегрирования. Для качественного рассмотрения часто полагают, что фактор замедления коагуляции приближенно равен:

$$W \approx \frac{1}{2\chi r} \exp\left(\frac{u_{\max}}{kT}\right), \quad (1.71)$$

т. е. определяется высотой потенциального барьера $u_{\max}$ и отношением толщины диффузной части двойного электрического слоя $1/\chi$ к радиусу частиц r . Отметим, что в соответствии с уравнением (1.71) скорость коагуляции должна возрастать при снижении радиуса частиц.

Уменьшение значений $u_{\max}$ и $1/\chi$, вследствие сжатия двойного электрического слоя при повышении концентрации электролита приводит к уменьшению фактора замедления коагуляции, т. е. возрастанию скорости коагуляции до величин, соответствующих уравнению Смолуховского (уравнение (1.62)), или даже выше, поскольку в схеме, положенной в основу рассмотрения процесса быстрой коагуляции, не учитывается возможность существования дальних сил притяжения между частицами.

Наряду с рассмотренной выше перикинетической коагуляцией, когда слипание частиц происходит при их соударении в процессе броуновского движения, важное значение имеет и так называемая

ортокинетическая коагуляция. При ортокинетической коагуляции соударение частиц является следствием их движения друг относительно друга при послойном течении жидкости или оседании частиц с различными скоростями. В этом последнем случае при оценке кинетики агрегации можно исходить из того, что столкновение частиц обусловлено различием их скоростей, которые, в свою очередь, определяются либо Броуновским движением, либо пространственного распределения скоростей в потоке, либо различием в инерции частиц. Для частиц субмикронного размера наиболее важно Броуновское движение. Однако если частицы становятся больше, коагуляция происходит преимущественно по альтернативным механизмам. В турбулентной жидкостно-твердой системе частицы точно следуют потокам текучего вещества, если они находятся в наименьших вихрях, т. е. в вязкостном подуровне турбулентности. Поэтому столкновение вследствие различия в инерции частиц менее значимо, чем вследствие пространственного различия в скоростях потоков жидкости при условии, что размер частиц меньше, чем размерный масштаб наименьших вихрей. Размерный масштаб наименьших вихрей задается Колмогоровским микромасштабом:

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}. \quad (1.72)$$

При характеристической величине скорости диссипации энергии $\varepsilon=0,1$ Вт/кг значение η в воде составляет 56 мкм. Поэтому ортокинетический режим коагуляции оказывается значимым для частиц с размером свыше 1 мкм. Для частиц с размером от 1 до 100 мкм бинарная частота столкновений на единицу объема (J_{ij}^0) частиц с радиусами R_i и R_j и численной концентраций n_i и n_j может быть приблизительно определена по формуле:

$$J_{ij}^0 = \beta_{ij}^0 n_i n_j = 1,294 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} (R_i + R_j)^2 n_i n_j, \quad (1.73)$$

где β_{ij}^0 - функция частоты столкновений.

Помимо вышеописанного важную роль в процессе необратимой коагуляции могут сыграть процессы с образованием "мостиков" из материала растворенного вещества между взаимодействующими

частицами. Вероятность слипания двух кристаллов можно рассматривать как величину, прямо пропорциональную продолжительности их пребывания в контакте в конкретных условиях перемешивания и обратно пропорциональную времени, необходимому для построения мостика. При этом первый параметр определяется гидродинамическими условиями в реакторе, а второй - массовым потоком растворенного вещества (т. е. степенью пересыщения раствора).

ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛЫ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

2.1. Параметры кристаллической решетки

Основным светочувствительным элементом фотографических материалов служат микрокристаллы, галогенидов серебра. Размер микрокристаллов используемых в производстве фотоматериалов зависит от предназначения фотоматериала и изменяется в широких пределах от 0,02 до 2-3 микрон. Уникальные фотографические свойства галогенидосеребряных материалов определяются физическими свойствами микрокристаллов (МК) AgHal , которые в значительной степени связаны со строением их кристаллической решетки.

Галогениды серебра относят к классу ионно-ковалентных кристаллов с соотношением вклада связей 70 : 30. Наличие ковалентной составляющей в связи между ионами Ag^+ и Hal^- приводит к тому, что в решетке AgHal в пространстве между ионами Ag^+ и Hal^- электронная плотность не равна нулю. Так, для AgBr при $r(\text{Ag}^+) = 1,13 \text{ \AA}$ и $r(\text{Br}^-) = 1,96 \text{ \AA}$ постоянная решетки, в случае чисто ионной связи ($d(\text{MeHal}) = 2r(\text{Me}^+) + 2r(\text{Hal}^-)$), должна составить $6,18 \text{ \AA}$, реально наблюдаемая величина с учетом ковалентности связи составляет $5,7748 \text{ \AA}$. Доля ковалентности связи увеличивается в ряду $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{AgI}$. Это увеличение приводит к изменению поверхностной и внутренней структуры кристаллов, поэтому галогениды формируются в разные кристаллические структуры.

Среди четырех галогенидов серебра — AgF , AgCl , AgBr и AgI наибольший практический интерес для фотографии представляют последние три соединения, так как AgF растворим в воде, а его светочувствительность мала. AgI так же мало светочувствителен и в индивидуальном виде не применяется для производства фотоматериалов. Наибольшее применение нашли AgCl и AgBr , а также твердые растворы галогенидов $\text{AgCl}(\text{Br})$, $\text{AgCl}(\text{I})$, $\text{AgBr}(\text{I})$ и $\text{AgCl}(\text{Br}, \text{I})$.

Наиболее исследованы процессы кристаллизации галогенидов серебра из водных растворов. Свойства поверхности галогенидов серебра в контакте с другими средами исследованы в меньшей степени. При кристаллизации из водных растворов, при нормальном давлении, AgF , AgCl и AgBr образуют кубическую структуру каменной соли во всем температурном диапазоне до точки плавления. Поверхности кристаллов AgF и AgCl состоят из кубических (100)

плоскостей с ионами серебра и ионами галогенида занимающими места на поверхности решетки поочередно. Поверхность кристаллов AgBr полученных из водного раствора состоит из кубических (100) и октаэдрических (111) плоскостей, преобладание той или иной поверхности зависит от условий роста кристаллов.

Хлористое, бромистое серебро и их твердые растворы имеют кубическую гранецентрированную решетку типа решетки хлористого натрия (NaCl). Идеальная решетка AgBr показана на Рис. 2.1. В структуре AgCl и AgBr координационное число (число ближайших ионов противоположного знака) равно 6 (AgX_6 , XAg_6).

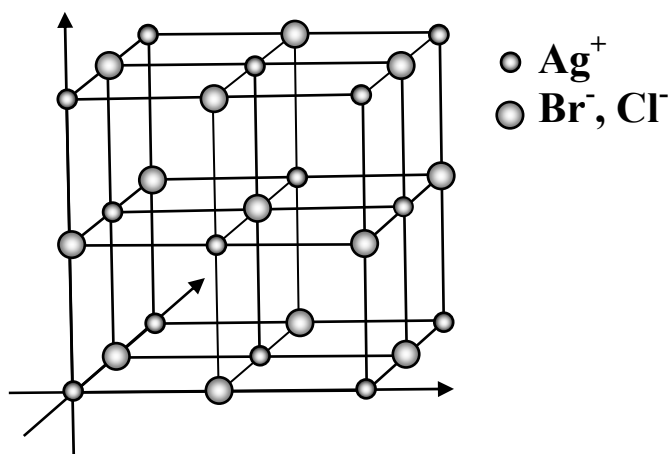


Рис. 2.1. Кристаллическая решетка хлористого и бромистого серебра

Расстояние между ионом серебра и ближайшим соседним ионом Hal^- — a (постоянная решетки) в чистом галогениде серебра может быть определено экспериментально путем измерения дифракции рентгеновских лучей. Для AgBr: $a(\text{AgBr}) = 5,7748 \text{ \AA}$ и для AgCl: $a(\text{AgCl}) = 5,5502 \text{ \AA}$.

В случае МК сложного галогенидного состава средние расстояние между ионами изменяется линейно с изменением галогенидного состава в соответствии с законом Вегарде. Так для твердых растворов AgCl(Br), AgBr(I) и AgCl(Br, I) тип кристаллической решетки — кубической, гранецентрированной — сохраняется, только в узлах ее попеременно находятся ионы Cl^- , Br^- и I^- . Постоянная решетки при этом должна изменяться пропорционально содержанию примесного галогенида.

Для AgCl(Br):

$$a(\text{AgCl(Br)}) = 5,5502 + 2,246 \cdot 10^{-3} [\text{Br}^-] \text{ \AA}$$

Для AgBr(I) :

$$a(\text{AgBr(I)}) = 5,7748 + 3,68 \cdot 10^{-3} [\Gamma] \text{ \AA}.$$

Однако в последнее время было обнаружено, что истинное расстояние между ионом серебра и ближайшим соседним ионом X^- в смешанных кристаллах не подчиняется закону Вегарде. Как показано на Рис. 2.2 для AgBr(Cl) МК среднее расстояние между ионом Br^- и ближайшим Ag^+ больше, чем среднее расстояние между ионом Ag^+ и ближайшим хлорид ионом, причем это различие возрастает при увеличении температуры.

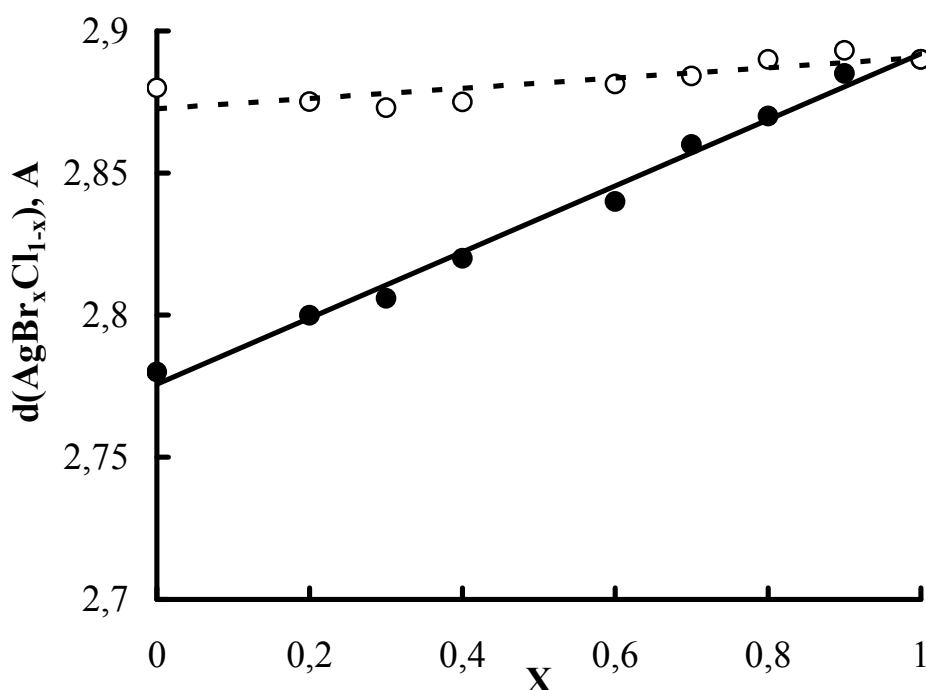


Рис. 2.2. Зависимость межионного расстояния $\text{Br}^- - \text{Ag}^+$ и $\text{Cl}^- - \text{Ag}^+$ в AgBr(Cl) : Измеренное (○); по закону Вегарде (●) (295 К)

Йодистое серебро имеет менее симметричную решетку и известно в 4-х модификациях - α , β , γ , δ . Три из них (α , β , γ) образуются при нормальном давлении. Модификация δ существует лишь при высоких давлениях (90 - 100 кбар).

α - AgI стабилен при температурах выше 146°C и имеет кубическую объемноцентрированную решетку. Отличается необычно высокой подвижности ионов серебра.

Модификации β - и γ - AgI образуются при нормальных условиях синтеза. AgI в β - модификации имеет гексагональную решетку, показанную на Рис. 2.3, с параметрами $a = 4,5923 \text{ \AA}$ и $c = 7,5093 \text{ \AA}$.

Образуется при избытке ионов Γ^- в растворе. AgI в γ -модификации образуется при избытке ионов Ag^+ и имеет кубическую решетку типа кристалла цинковой обманки с параметрами: $a = 6,49 \text{ \AA}$ и $d = 2,81 \text{ \AA}$, где a — длина ребра элементарного куба, а d — расстояние между ближайшими ионами. $\gamma\text{-AgI}$ является наиболее стабильной формой. Обе структуры представляют собой структуры с высокой степенью кристаллических дефектов. Примесные ионы могут быть захвачены в процессе кристаллизации, причем захват примесных ионов с меньшим ионным радиусом (Li^+ , Na^+) способствует формированию $\gamma\text{-AgI}$, тогда как ионы с большим ионным радиусом (Cs^+) стабилизируют $\beta\text{-AgI}$. Осадки иодида серебра полученные при смешивании 1 N водных растворов, растворимой соли серебра и иодида щелочного металла, обычно являются смесями кубических и гексагональных форм.

Следует еще раз подчеркнуть, что AgI индивидуально не используется, а лишь в виде твердых растворов с AgCl и AgBr . Например, смешанные кристаллы AgCl(I) имеют кубическую решетку при концентрации AgI до 10,5 мол.%. Предельный состав твердых растворов AgBr(I) существенно зависит от температуры и условий образования кристаллов. Обычно это величина составляет около 30 мол.% AgI .

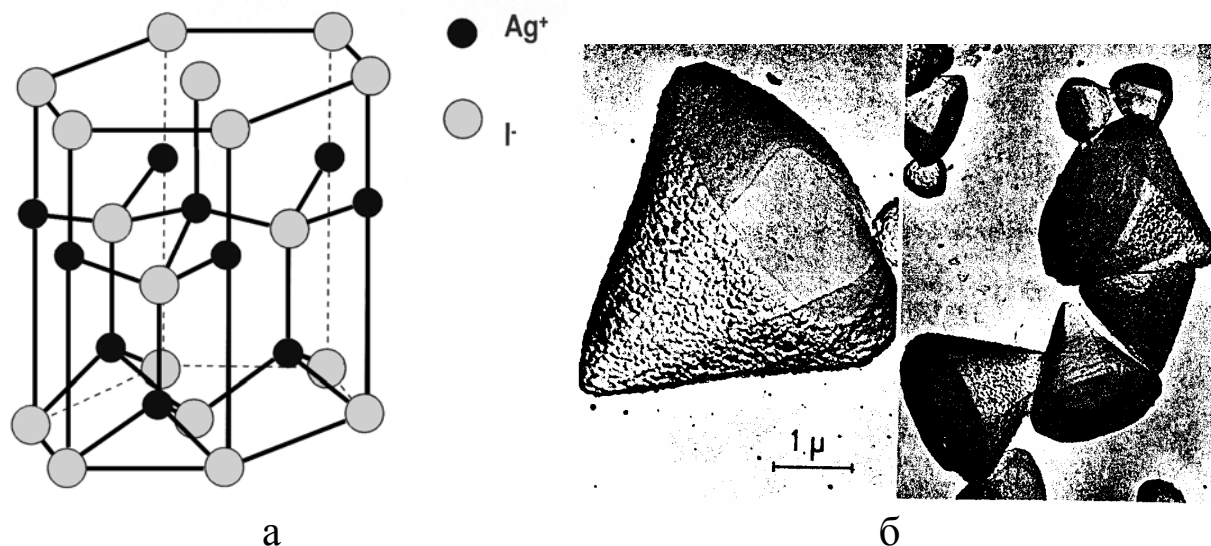


Рис. 2.3. Гексагональная кристаллическая решетка $\beta\text{-AgI}$ (типа вюрцита ZnS) (а) и электронные микрофотографии микрокристаллов $\beta\text{-AgI}$ (б)

2.2. Структура граней микрокристаллов AgBr

Структура и огранка микрокристаллов определяет их химические и фотографические свойства. Реакционная способность кристаллической поверхности, как и любого химического соединения зависит от типа и длины связи. Поскольку грани с отличающимися индексами Миллера, существенно различаются расстояниями между рядами ионов и количеством ионов каждого знака на единице поверхности, то и химические свойства этих граней также различны.

Микрокристаллы галогенидов серебра обычно огранены поверхностями $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$. На Рис. 2.4. показано расположение ионов на этих гранях и межионные расстояния в AgBr.

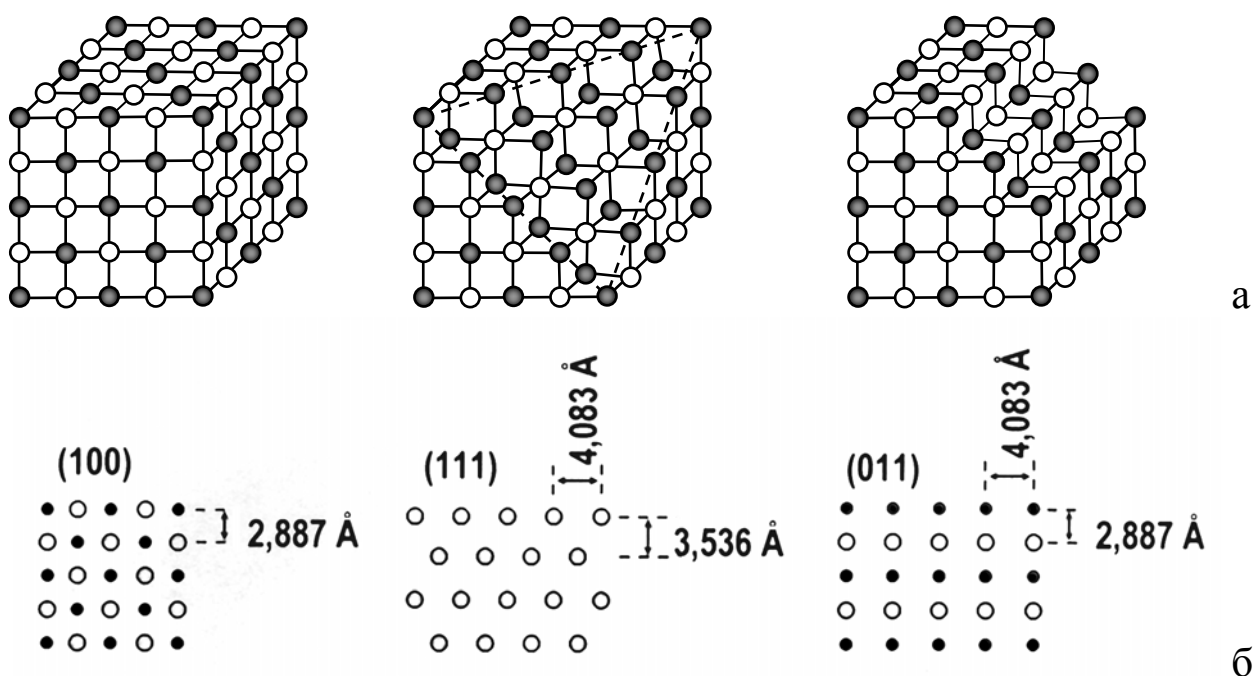


Рис. 2.4. Расположение ионов на гранях (100), (111) и (011) (а), межионные расстояния на разных гранях AgBr (б)

Из представленного рисунка видно, что грани (100) представляют собой поверхность состоящую из рядов чередующихся ионов Ag^+ и Br^- , отстоящих друг от друга на одинаковом расстоянии $\sim 2,9$ Å. Грани (111) состоят из рядов одноименных ионов (либо Ag^+ , либо Br^-), расстояние между рядами ионов различно в различных направлениях - 3,5 Å или 4,1 Å. На грани (011) ряды ионов Ag^+ и Br^- чередуются, однако расстояния между рядами ионов в различных направлениях так же отличаются – 2,9 Å и 4,1 Å.

На Рис. 2.5 более подробно показано расположение рядов ионов на грани куба (100). Расстояния между рядами ионов в направлениях $[001]$ и $[010]$ одинаковы и равны $\sim 2,9 \text{ \AA}$, а расстояние в направлении $[0\bar{1}1]$ $\sim 2,0 \text{ \AA}$.

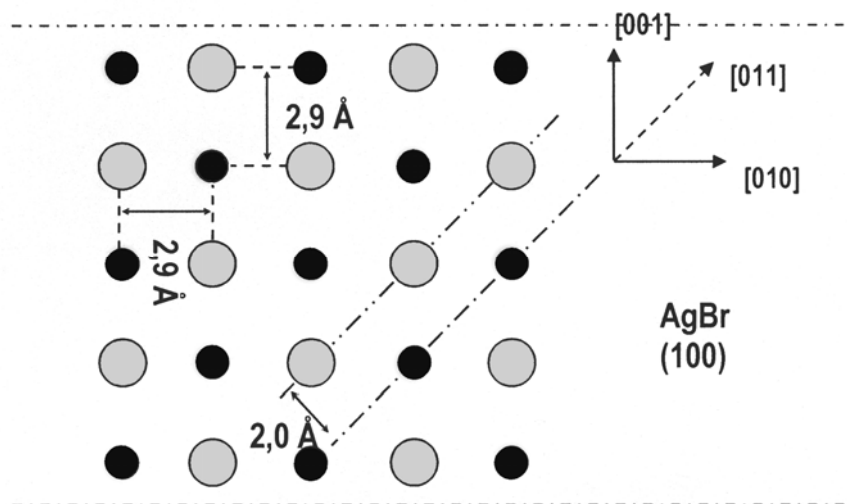


Рис. 2.5. Расстояние между ионами в различных направлениях на кубической (100) грани AgBr

Естественно, что это определяет различие свойств поверхностей с соответствующими индексами. В общем смысле специфичность свойств различных граней определяется анизотропией кристаллов в различных направлениях. Для характеристики свойств кристаллов в различных направлениях в кристаллографии введена система индексации направлений.

Представленное выше строение идеальных поверхностей (100), (111) отличается от реального расположения ионов на поверхностях ограняющих кристаллы AgBr. Энергетические состояния ионов на поверхности кристалла и в объеме отличаются, так как из-за нескомпенсированности зарядов ионов силы межионного взаимодействия на поверхности иные, чем в объеме.

Поверхность кристаллов можно рассматривать в качестве протяженного дефекта кристаллической решетки. При послойном росте кристаллов возникают ступени и изломы между ступенями. Под ступенью (jog, англ.) понимают такую непрерывную линию, на которой уровни полуплоскостей отличаются на одно межионное расстояние. Разрыв ступени при переходе ее в следующую ступень называется излом (kink-site) между двумя ступенями. Излом может

состоять из аниона, тогда его избыточный заряд будет равен $q = -e/2$, или из катиона с $q = +e/2$ (Рис. 2.6). Дефекты поверхности обладают большей избыточной энергией. Например, известна избыточная энергия, выделяющаяся при встраивании иона в различные места поверхности, для кристалла NaCl (Рис. 2.6).

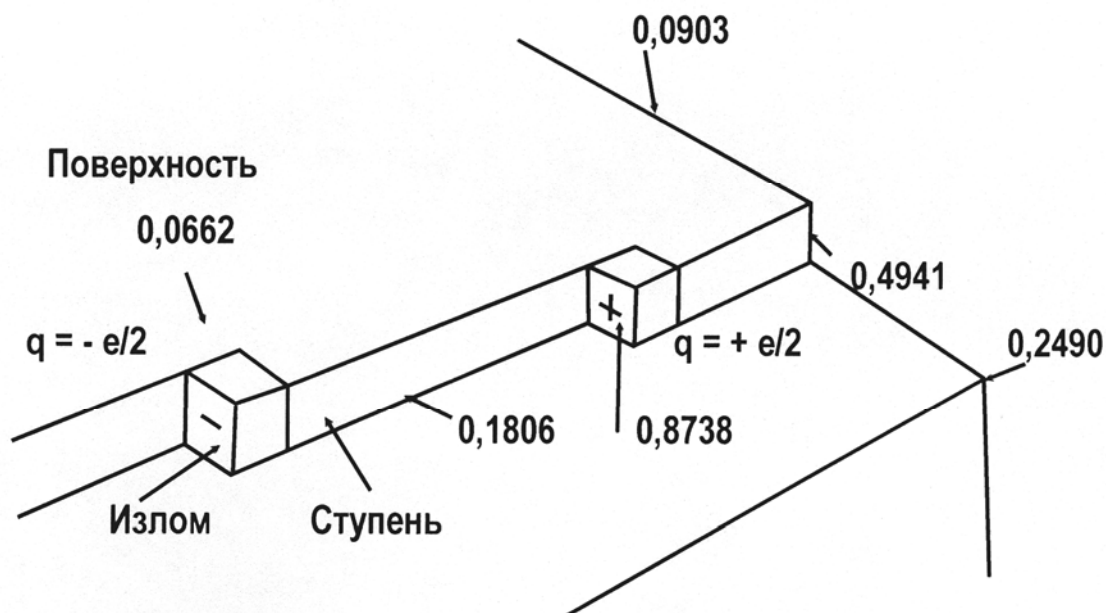


Рис. 2.6. Поверхность кристалла со ступенькой и изломом, цифрами на рисунке обозначены значения энергии, выделяемой при встраивании иона в различные места кристалла NaCl

Приведенные значения являются расчетными. За единицу принята энергия, выделяющаяся при сближении двух ионов до нормального состояния. Из рисунка следует, что наибольшая избыточная энергия наблюдается на изломе (0,8738), далее на краю ступени (0,4941), на вершине куба (0,2490) и на ступени (0,1806). Минимальная избыточная энергия (0,0662) наблюдается на поверхности.

Для компенсации избыточной энергии на поверхности кристалла и дефектах адсорбируются молекулы примесей, и других веществ важных для организации фотопроцесса в микрокристалле.

Идеальная кубическая (100) поверхность AgBr состоит из одинакового количества чередующихся ионов Ag^+ и Br^- . Для реально существующей поверхности (100) рассчитана и подтверждена экспериментально низкоэнергетическая конфигурация (см. Рис.2.7) строения поверхности. Показано, что релаксация избыточной по-

верхностной энергии достигается за счет небольшого смещения ионов Br^- над плоскостью, а катионов Ag^+ под плоскость поверхности, что обусловлено эффектом выравнивания.

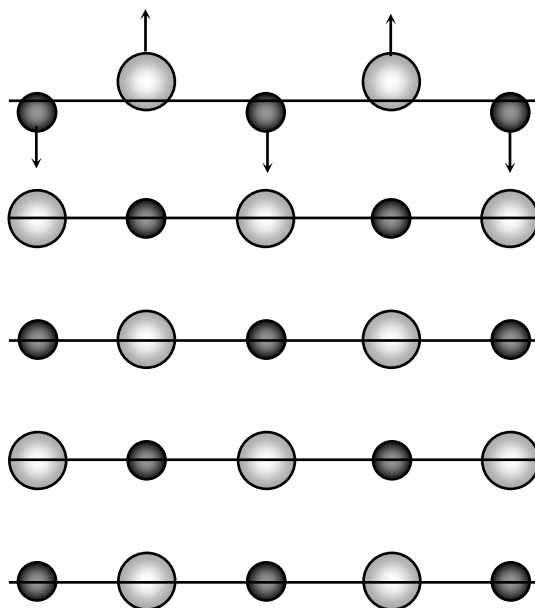


Рис. 2.7. Ненапряженная кубическая (100) поверхность AgBr с поверхностными атомами смещенными в противоположных направлениях (вид сбоку) ● Ag^+ , ○ Br^-

Структура октаэдрической (111) поверхности AgBr , является предметом дискуссии. Так как октаэдрическая поверхность (111) должна состоять из слоя только ионов Ag^+ или Br^- (см. Рис. 2.8). В этом случае должен создаваться большой поверхностный диполь, чего не наблюдается в действительности. Существует несколько моделей строения октаэдрической (111) поверхности AgBr .

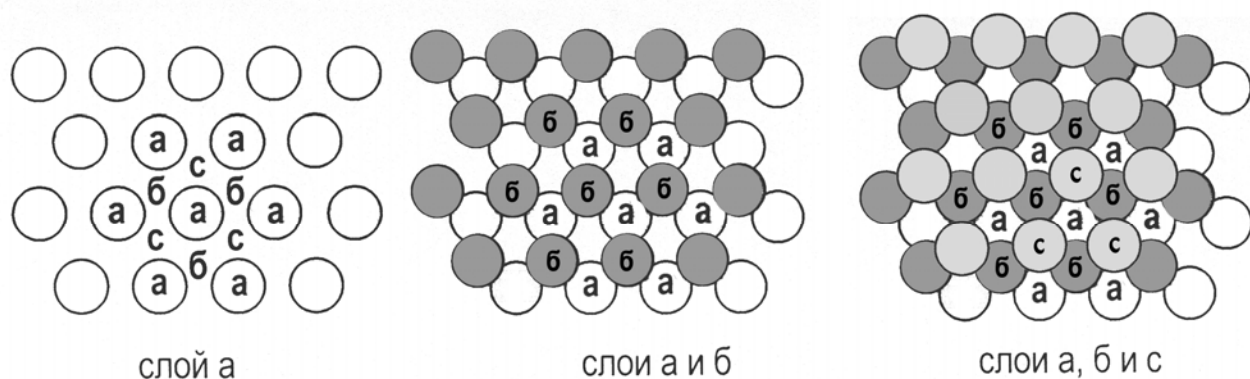


Рис. 2.8. Заполнение ионами слоев октаэдрической {111} поверхности AgBr

Равновесная кристаллическая поверхность $\{111\}$, для соблюдения принципа электронейтральности, должна быть наполовину заполнена ионами разного сорта (наполовину ионами Ag^+ наполовину ионами Br^-). Гамильтон и Бреди предложили модель наполовину заполненного верхнего слоя октаэдрической (111) поверхности МК ионами Ag^+ или Br^- с гексагональной конфигурацией.

Структура поверхности (111) изучалась рентгеновскими методами, согласно этим данным были идентифицированы 2 низкоэнергетические поверхности (см. Рис.2.9.). Верхний слой атомов в этих моделях имеет гексагональное или полосчатое строение. Эксперименты в большей степени подтверждают полосчатую модель.

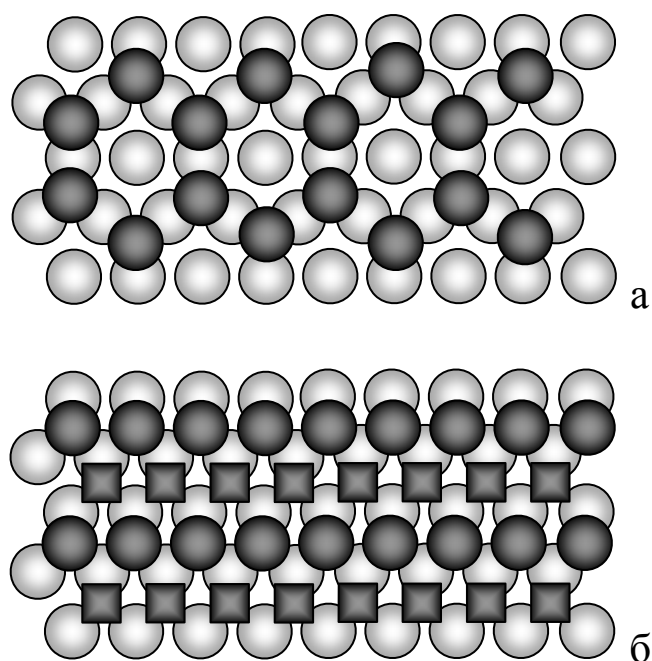


Рис. 2.9. Схема строения октаэдрической поверхности AgBr по гексагональной модели (а), по модели чередующихся рядов (б):
 ○ ионы Ag^+ или Br^- октаэдрической (111) поверхности AgBr ,
 ● ионы Br^- или Ag^+ следующего слоя поверхности,
 ■ вакансии в нижележащем слое

В настоящее время появилась возможность наблюдения отдельных ионов Br^- на поверхности AgBr с помощью атомной микроскопии. Ожидается, что в ближайшем будущем это позволит получить детальную картину поверхности AgBr .

2.3. Основные подходы к классификации микрокристаллов, получаемых в ходе массовой кристаллизации галогенидов серебра

Микрокристаллы галогенидов серебра (МК) – AgBr, AgCl, AgI и их смеси, диспергированные в связующем коллоиде, составляют наиболее важный компонент фотографических эмульсий (суспензий), предопределяющий основные сенситометрические, резольвометрические и информационные характеристики фотографических материалов. Свойства МК – их размер и распределение по размерам, форма, микро- и макроструктура, галогенидный состав и распределение галогенидов внутри каждого МК, присутствие контролируемых и неконтролируемых микропримесей, объёмная концентрация МК и пр. – являются преимущественными инструментами управления фотографическими свойствами галогенсеребряных регистрирующих систем. Усилиями ученых достигнуты достаточные знания, чтобы дать классификацию форм и структур МК AgHal.

Морфологическая классификация предполагает идентификацию МК по форме: Изометрические изотропные микрокристаллы (иногда в отечественной литературе называемые «объёмными»), к которым относят кубы, октаэдры, ромбододекаэдры, тетрагексаэдры, гексаоктаэдры, икоситетраэдры и трисоктаэдры (Рис. 2.11). Иногда к этой морфологической группе относят сферические МК с неидентифицированными и/или растворенными (сглаженными) гранями. Исследование фотографических свойств проведено для первых двух форм МК – кубов и октаэдров, которые нашли широкое практическое применение.

Анизотропные плоские (иногда уплощенные) МК (Рис. 2.16). К этой морфологической группе относятся также иглообразные и дендритные формы МК.

Смешанные формы МК, включающие в свои популяции как анизотропные, так и изотропные МК. Обычно популяции смешанных форм МК образуются при массовой кристаллизации AgHal в больших избытках галогенид-ионов и/или при больших скоростях введения растворов реагентов. Указанные условия особенно характерны для одноструйного способа кристаллизации, который в настоящее время можно считать архаичным.

Классификация по признаку однородности. Гранулометрическая однородность, т.е. однородность по геометрическим размерам МК, обычно по эквивалентному диаметру для изометрических МК и эквивалентному диаметру больших плоскостей и толщине для плоских МК. Гранулометрическая однородность оценивается среднеквадратичным отклонением размера (σ) и/или коэффициентом вариации по размерам (C_V). Условно принято, что гранулометрически однородная (монодисперсная) популяция МК AgHal характеризуется величиной $C_V \leq 15\%$.

Кристаллографическая однородность, т.е. однородность по габитусу и огранке МК характеризуется относительной долей желаемой формы МК к общему числу МК, называемой коэффициентом формы (K_f или S_T). Кристаллографически однородной считается популяция, содержащая более 95% МК желаемой формы.

Однородность внутренней структуры, состава и распределения микро- и макропримесей в МК. В настоящее время этот тип однородности оценивается различными физико-химическими методами в зависимости от химического состава, концентрации и топографии примесей.

К.С. Богомоллов сформулировал общий принцип однородности, заключающийся в том, что оптимальные фотографические характеристики достигаются для светочувствительных систем, содержащих кристаллографически и гранулометрически однородные МК AgHal. В последствие этот принцип был экспериментально подтвержден и дополнен необходимой однородностью внутренней структуры, состава и распределения примесей. Иными словами, «биография» каждого МК AgHal должна быть неотличимой от «биографий» всех МК, входящих в данную популяцию.

2.3.1. Изометрические микрокристаллы AgHal

Ионные кристаллы со структурой каменной соли имеют тенденцию кристаллизоваться в форме кубов. Для кубической гранецентрированной структуры, к которой относятся микрокристаллы AgCl и AgBr, возможно существование семи простых форм огранки кристаллов (см. Рис. 2.10).

В обычных условиях синтеза, без использования специфических добавок (модификаторов роста) на поверхности МК AgBr, и смесей AgBr(I), AgBr(Cl) стабильны грани (100) и (111). Используя модификаторы роста, стабилизирующих те или иные грани МК

AgBr, были синтезированы семь простых форм кристаллов кубической гранецентрированной решетки (см. Рис. 2.10).

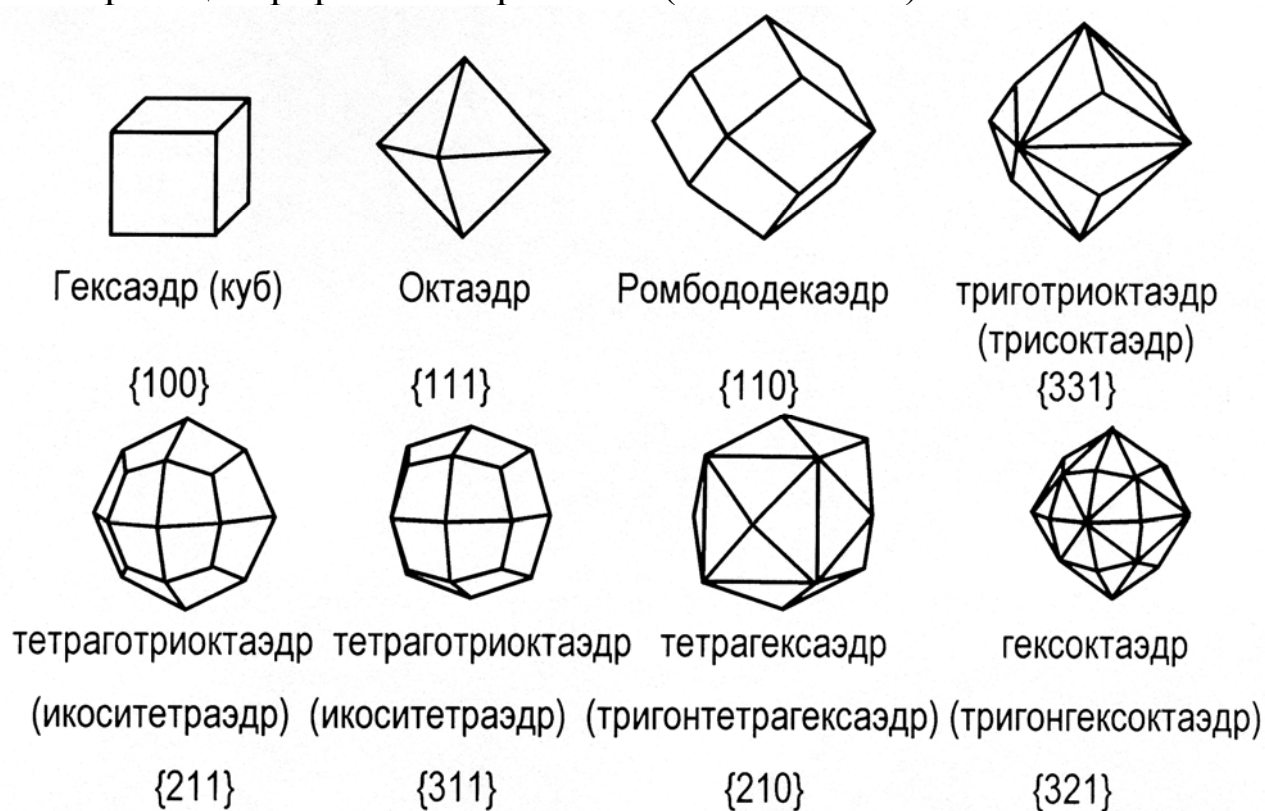


Рис. 2.10. Семь простых форм кубической гранецентрированной структуры

На Рис. 2.11. приведены электронные микрофотографии изометрических МК AgBr полученных Маскаски методом контролируемой двухструйной кристаллизации с использованием модификаторов роста.

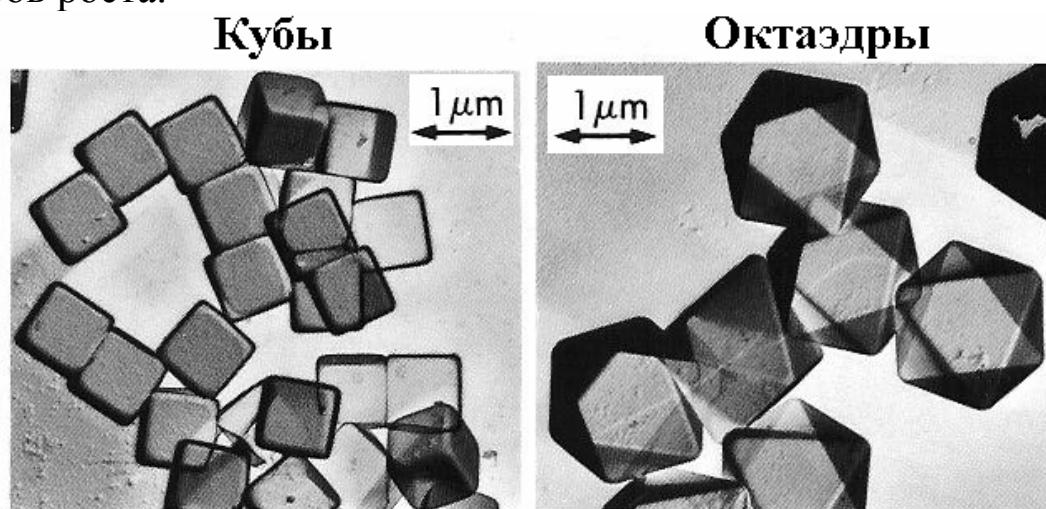


Рис. 2.11. Электронные микрофотографии изометрических микрокристаллов AgBr

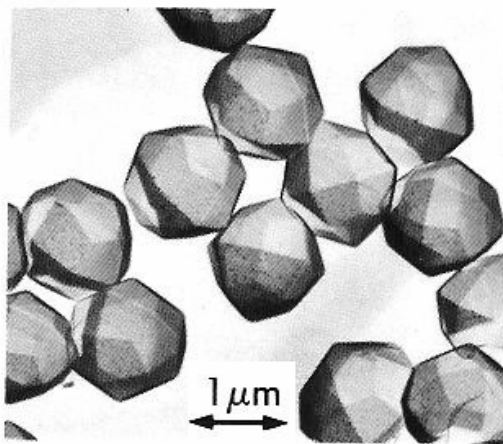
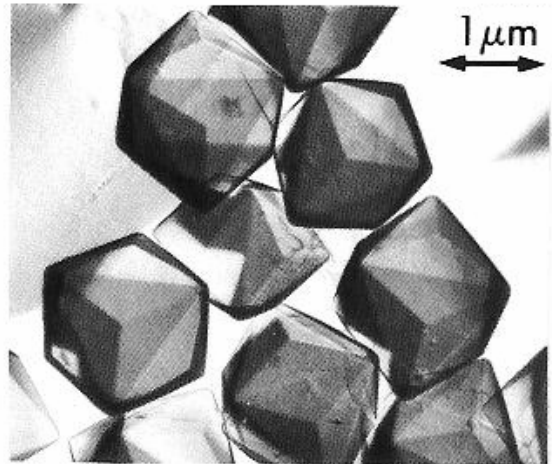
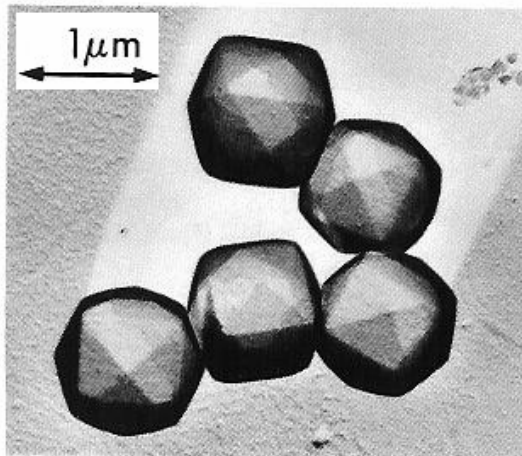
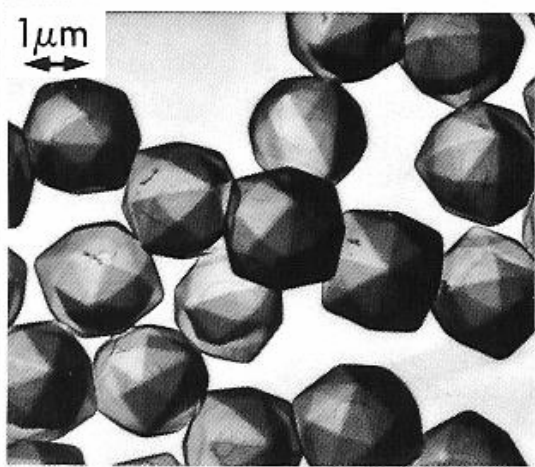
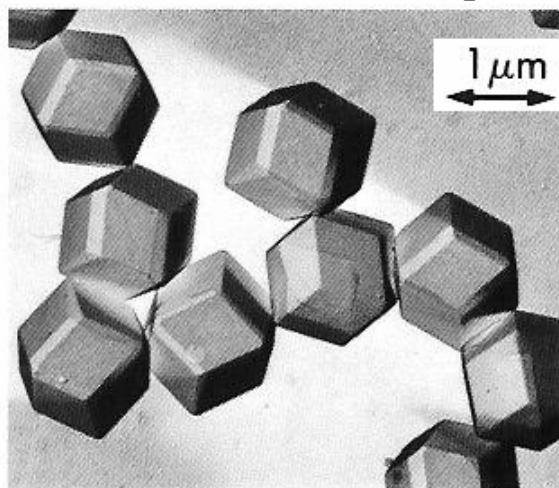
Икоситетраэдры**Трисоктаэдры****Тетрагексаэдры****Гексаоктаэдры****Ромбододекаэдр**

Рис. 2.11 (продолжение).

МК полученные в присутствии модификаторов роста не используются для получения фотоматериалов, т.к. поверхность МК занята прочно адсорбированными на ней молекулами модификато-

ра. Подобные микрокристаллы не проявляют заметной светочувствительности. Поэтому, из всего многообразия кристаллических форм практическое применение нашли только МК кубической $\{100\}$ и октаэдрической $\{111\}$ огранок.

Октаэдрическую огранку AgBr стабилизируют ионы Br^- , для синтеза октаэдрических микрокристаллов AgBr необходимо вести кристаллизацию в избытке ионов брома при $p\text{Br} = 1,6$. Варьируя концентрацию ионов брома при синтезе, можно получить МК кубической, кубооктаэдрической, октаэдрической огранки и плоские МК таблитчатой формы (Т-кристаллы) см. Рис. 2.12.

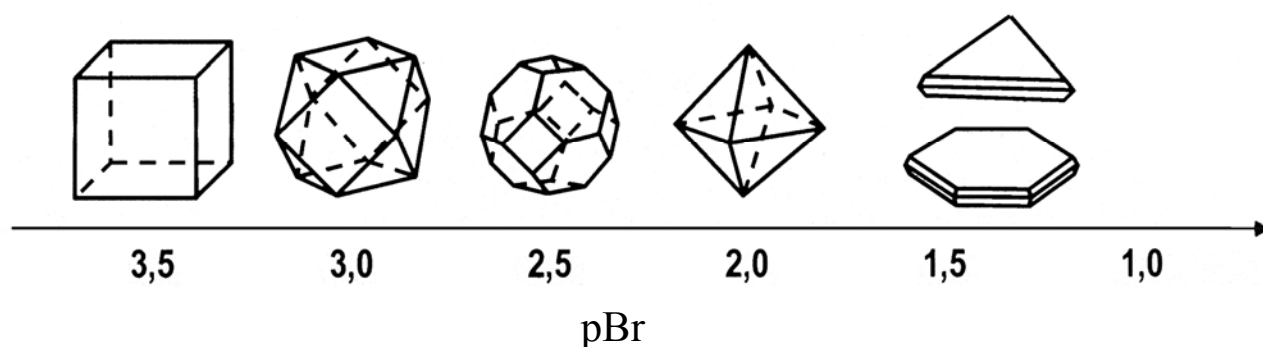


Рис. 2.12. Влияние увеличения концентрации ионов брома при синтезе на форму микрокристаллов бромида серебра

Простейший тип МК AgBr с точки зрения структурных и поверхностных характеристик кубической гранецентрированной решетки образуется при сбалансированном двухструйном сливании растворов AgNO_3 и KBr. В этом случае получаются монодисперсные кубические МК. Образовавшиеся во время роста кубические МК после 20-часового выстаивания расплавленной эмульсии превращаются в сферические за счет сглаживания вершин в результате остwaldовского созревания.

Причина появления того или иного набора кристаллографических поверхностей в определенных условиях кристаллизации заключается в том, что эти поверхности растут медленнее всего. Это иллюстрируется Рис. 2.13, на котором показано, как трансформируются кубические (100) и октаэдрические (111) грани при различных скоростях (V) их роста. Если $V(111) > V(100)$ (рис. 2.13. а) кристалл ограняется кубическими гранями (100). В обратном случае, когда $V(111) < V(100)$, вырастают октаэдрические кристаллы (рис. 2.13. б). Для четкой огранки скорости роста граней должны разли-

чатся в $\sqrt{3}$ раз. Чем определяется различие в скоростях роста граней?

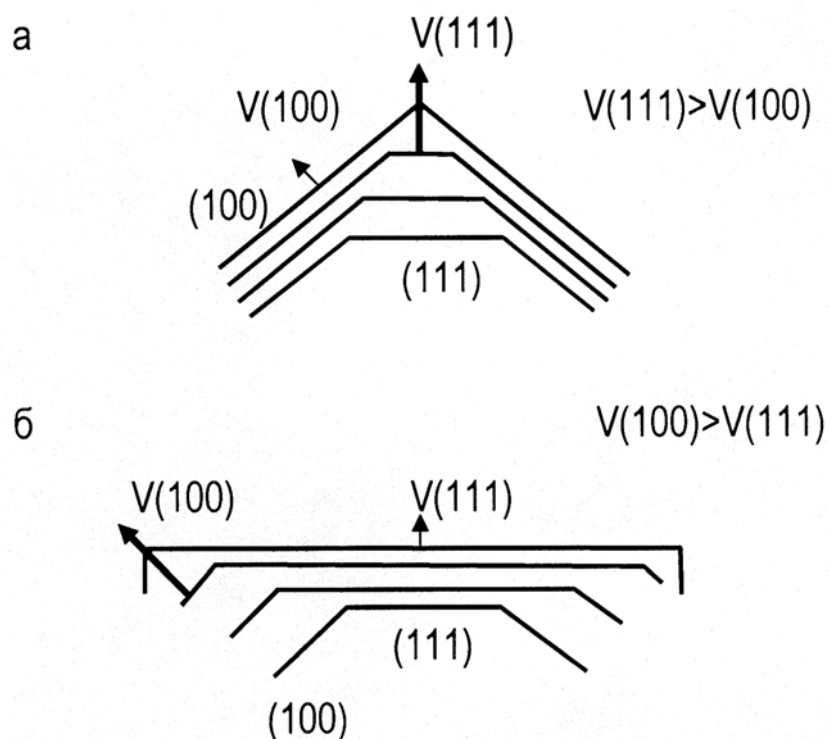


Рис. 2.13. Схема роста граней (100) и (111) кристаллов AgBr

Как правило, это связано с преимущественной адсорбцией соединений на одной из граней, ибо, как это было показано ранее (Рис. 2.4), каждая грань отличается от другой концентрацией (ретикулярной плотностью) и взаимным расположением ионов. Известно, что ионы Br^- сильнее адсорбируются на плоскости (111), чем на (100) при концентрации KBr в растворе $> 10^{-3}$ М и, тем самым стабилизируют октаэдрические грани. Одним из способов, которым адсорбированный бромид может препятствовать отложению вещества, является, вероятно, адсорбция отрицательно заряженного комплексного аниона AgBr_3^{2-} , который при $\text{pAg} > 9$ и 35°C имеет наибольшую концентрацию среди всех Ag^+ -содержащих ионов. Анион AgBr_3^{2-} препятствует отложению AgBr на грани (111). Поэтому в избытке KBr образуются октаэдрические МК. Точная величина избытка KBr, необходимая для образования октаэдрических микрокристаллов AgBr, зависит от присутствия других веществ. Например, в 0,2 N растворе NH_4OH в области $\text{pAg} = 8,8$ ($\text{pBr} = 3,6$ при $t = 40^\circ\text{C}$) растут кубы, при $\text{pAg} = 9,0$ ($\text{pBr} = 2,6$) — октаэдры и

в промежуточной области $pAg = 8,5$ ($pBr = 3,1$) — одновременно и кубы, и октаэдры. Добавление NH_3 смещало границу к более высоким pAg , а иодида — к более низким.

Огранка МК влияет на светочувствительность галогенида серебра. Поэтому, важно знать соотношение между поверхностями в одном кристалле ($P_{100}+P_{111}=1$). Для крупных МК несложной формы определить соотношение соответствующих площадей можно методом электронной микроскопии. Существует метод определения величины P_{100} и P_{111} , на основании спектров поглощения сенсibilизирующих красителей из семейства 9-метил-тиокарбоцианиновых красителей, которые на поверхности (100) и (111), а также в желатиновом растворе имеют разные спектры поглощения. Кроме того, этот краситель в первую очередь адсорбируется на поверхности (100), затем, после насыщения (100), начинает адсорбироваться на поверхности (111), и только потом обнаруживается в желатиновом растворе.

Установлено, что фотографическая чувствительность октаэдров существенно меньше, чем кубов, потому, что число центров светочувствительности на кубах значительно меньше, чем на октаэдрах. Кроме того, применение кубооктаэдров с соотношением $P_{100}/P_{111}=4/1$ позволяет уменьшить число центров светочувствительности на изометрических кристаллах, причем в данном случае центры светочувствительности образуются только на октаэдрических поверхностях кубооктаэдров.

Помимо совершенных изометрических микрокристаллов (кубы, октаэдры, кубооктаэдры) галогениды серебра кристаллизуются в форме однократно и более двойникованных структур.

2.3.2. Двойниковые формы микрокристаллов

Не все микрокристаллы галогенидов серебра получаемые при массовой кристаллизации из растворов солей серебра и галогенидов щелочных металлов или аммония имеют идеальное строения. В зависимости от условий кристаллизации до 15% образующихся микрокристаллов представляют собой двойникованные структуры.

Двойники содержат двумерный дефект структуры — плоскость двойникования. Двойники могут возникать различными способами, например, во время роста кристаллов (двойники роста) и при механическом воздействии (деформационные двойники). В случае галогенидов серебра мы имеем дело с двойниками роста. Структуру

двойника представляют как результат зеркального отражения кристаллического участка в плоскости двойникования. Кристаллическая структура частей двойника, такая же, как у основной структуры; различается только их ориентация. На Рис. 2.14 показано чередование слоев АБСАБС при плотнейшей кубической гранецентрированной упаковке ионах в направлении оси $[111]$ и строение плоскости двойникования параллельной октаэдрической (111) грани кристалла, вызванной нарушением чередования слоев АБС|БСА.

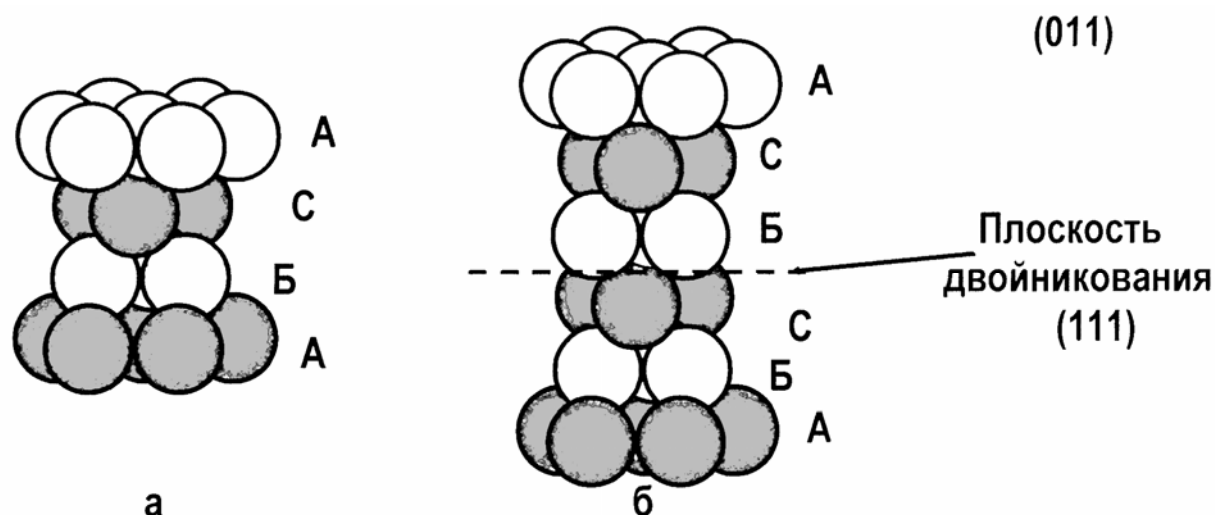


Рис. 2.14. Укладка слоев АБСАБС плотнейшей кубической гранецентрированной упаковки в направлении оси $[111]$ (а).

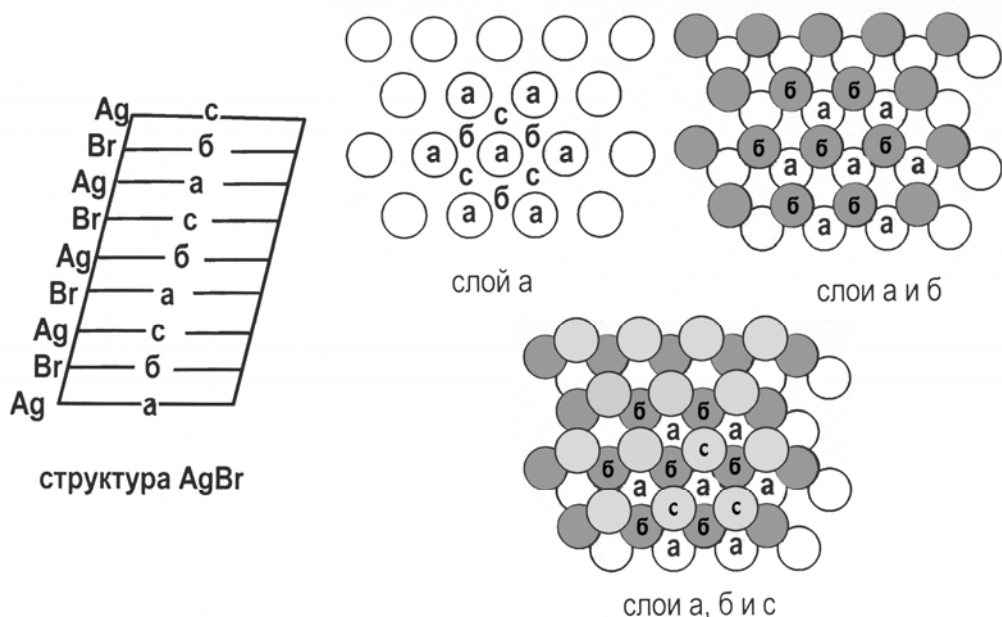
Плоскость двойникования (111) вызванная нарушением чередования слоев АБС|БСА (б)

Двойникование микрокристаллов AgBr, в основном, происходит по октаэдрической $\{111\}$ поверхности, в избытке ионов брома при значительных концентрациях комплексных ионов $[\text{AgBr}_2]^-$, $[\text{AgBr}_3]^{2-}$, $[\text{AgBr}_4]^{3-}$.

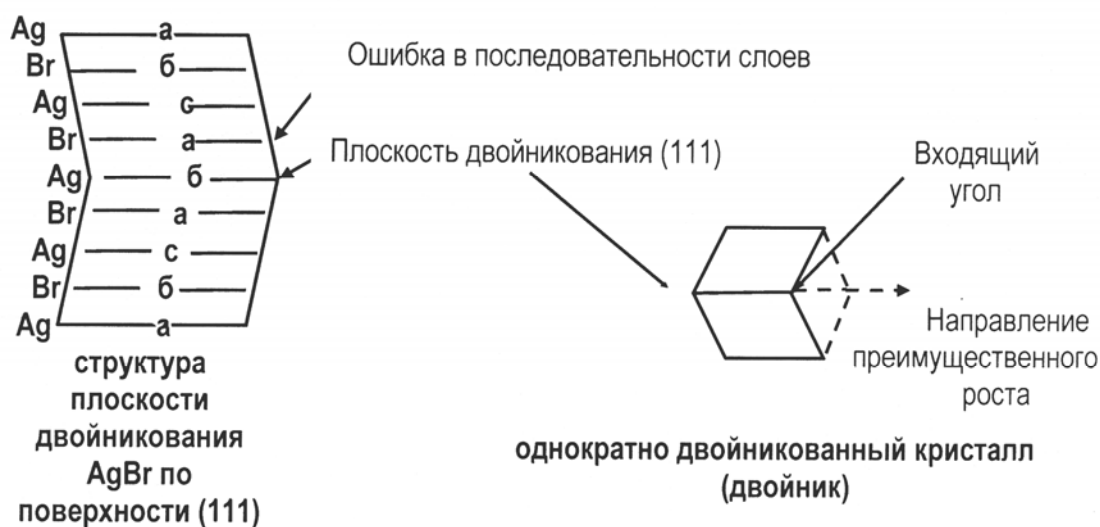
В процессе роста МК AgBr двойникование по плоскости (111) может быть случайным. При двойниковании происходит нарушение последовательности в расположении слоев кристаллической структуры показанное на Рис. 2.15. Следующие слои снова идут в правильной последовательности. В местах пересечения поверхности кристалла с плоскостью двойникования наблюдается повышенная скорость роста.

Микрокристаллы AgI не имеют двойникованных структур, т.к. из-за особенностей симметрии их структуры невозможно получить

зеркальное отражение структуры AgI при неправильной упаковке одного слоя.



а

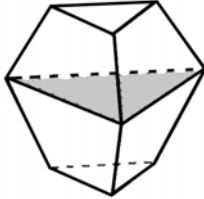
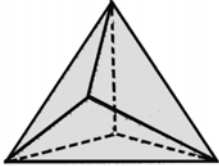
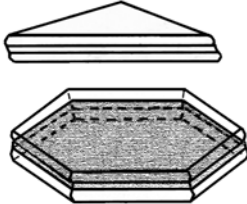
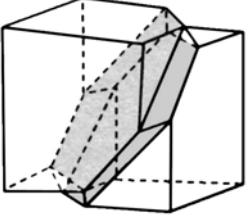
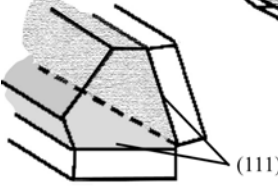
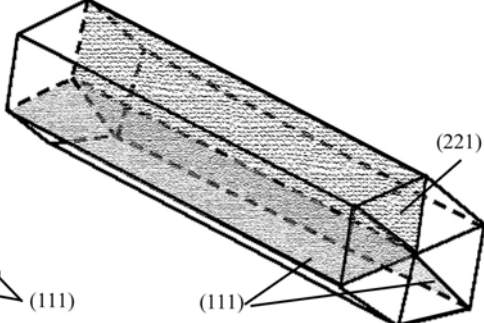
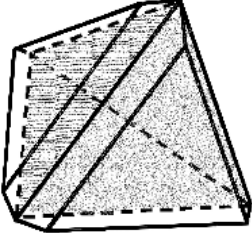


б

Рис. 2.15. Расположение рядов ионов Ag^+ и Br^- в правильной структуре AgBr (а) и строение плоскости двойникования по октаэдрической (111) поверхности AgBr (б)

Двойникование происходит в условиях больших пересыщений, когда кристаллизацию ведут в жестких условиях. Число случаев двойникования в микрокристаллах чистых AgCl и AgBr получаемых при $p_{\text{Br}} 2,9 \div 3,4$ обычно мало или равно нулю. В избытке ионов брома двойникование происходит чаще, и могут возникать более сложные формы двойников (см. Таблицу 2.1).

Классификация двойников

однократно двойникованные кристаллы по поверхности (111) внешние грани	Простые двойники   (111) (100)
дважды двойникованные кристаллы по поверхности (111) внешние грани	Параллельные двойники   Т-кристаллы (111) (100)
двукратно и более двойникованные кристаллы по поверхности (111) и (221) внешние грани	Непараллельные двойники   (111) (111) (221) Иглы  (111)

При сравнении скорости роста кристаллов совершенных, одно- и двукратно двойникованных показано, что скорость роста однократно двойникованных кристаллов снижается до обычной после зарастания входящего угла. Дважды двойникованные кристаллы всегда растут быстрее.

2.3.3. Таблитчатые кристаллы галогенидов серебра

2.3.3.1. Общая характеристика

Двукратно двойникованные кристаллы с параллельными плоскостями двойникования имеют вид табличек треугольной или шестиугольной формы. Их называют таблитчатыми кристаллами (или Т-кристаллами), а также плоскими микрокристаллами (ПМК) галогенидов серебра. На Рис. 2.16 приведена электронная микрофотография монодисперсных таблитчатых кристаллов гексагональной формы.

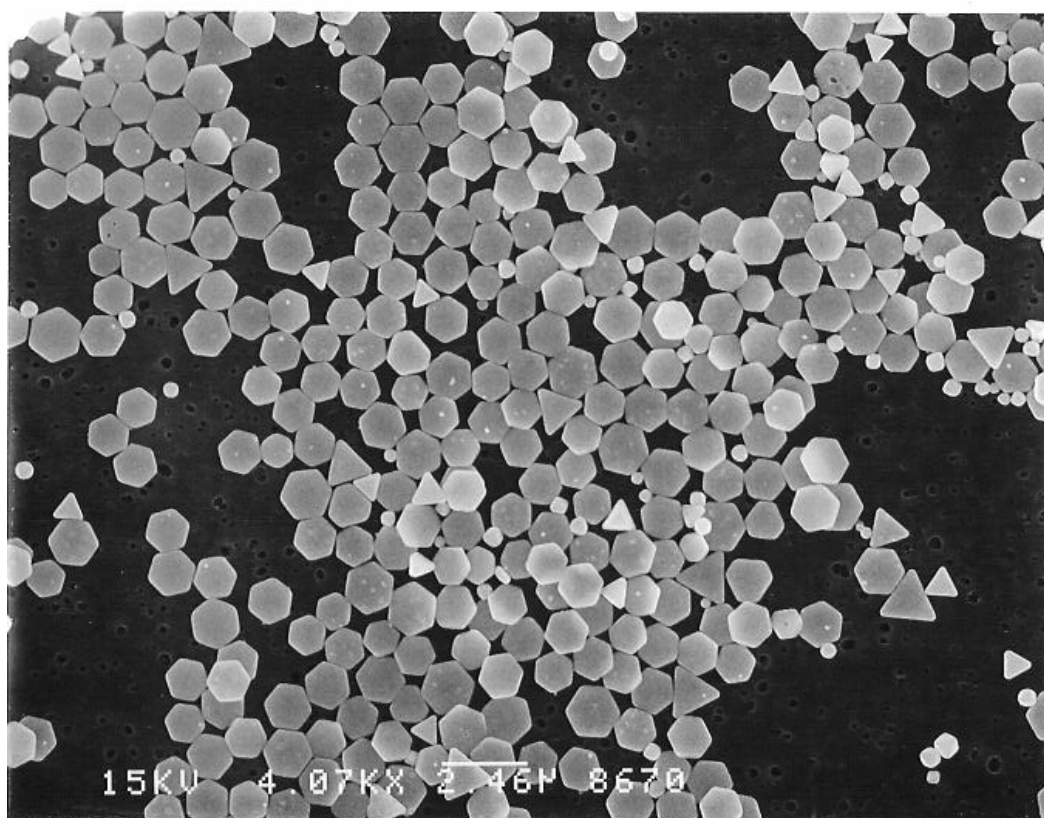


Рис. 2.16. Микрофотография однородных плоских микрокристаллов AgBr(I)

Таблитчатые кристаллы получают различными способами: двухструйной кристаллизацией в избытке ионов брома ($p\text{Br} \sim 1,0$), путем физического созревания галогенидосеребряных малоразмерных эмульсий (МРЭ) или созреванием МРЭ при комнатной температуре в среде геля.

Таблитчатые кристаллы используются для производства высокочувствительных фотопленок. Как показали исследования последних двух десятилетий, среди разнообразных форм микрокристаллов

AgHal, Т-кристаллы обладают рядом принципиальных преимуществ, недостижимых для изометрических и других форм МК.

Таковыми важнейшими преимуществами являются:

- Увеличенная кроющая способность, обеспечивающая минимальный расход серебра и относительно низкую себестоимость фотографических материалов
- Улучшенное соотношение чувствительность / гранулярность
- Увеличенная резкость изображения
- Способность к более быстрым процессам проявления и фиксирования
- Меньшие потери кроющей способности при высоких уровнях задубленности фотографических слоев
- Наивысшие величины контрастов для данных уровней дисперсности МК
- Наименьшие вариации сенситометрических характеристик при колебании условий химико-фотографической обработки (времени и температуры)
- Наибольшее различие между «синей» и «минус синей» светочувствительностями, т.е. спектрально сенсibilизированная светочувствительность существенно выше собственной светочувствительности плоских МК AgHal
- Возможность оптимизации прохождения и отражения света в фотографических слоях путем варьирования толщины плоских МК
- Уменьшенная чувствительность к радиационному фону, особенно важная для особо высокочувствительных эмульсий.

Указанные принципиальные преимущества таблитчатых кристаллов оказались решающими при выборе современной технологии синтеза фотографических эмульсий. Однако, несмотря на широкое практическое применение Т-кристаллов, им свойственны и специфические недостатки, являющиеся обратной стороной их преимуществ. Среди этих недостатков можно упомянуть нижеследующие:

- Повышенная чувствительность к давлению (сенсibilизации и десенсibilизации, вуалирование), прилагаемому к фотографическим слоям в процессе их эксплуатации
- Более теплый тон и оттенок изображения, связанный с малыми толщинами Т-кристаллов

- Повышенная склонность к «штабельной» агрегации плоских микрористаллов и связанная с этим склонность к «агрегативной» вуали.

Указанные недостатки плоских кристаллов являются актуальным предметом современных исследований, а их устранение – важнейшей научной и прикладной задачей фотографической химии.

2.3.3.2. Строение таблитчатых кристаллов

Как показано на Рис. 2.17, гексагональный таблитчатый МК имеет 2 плоскости двойникования, по плоскости (111), параллельно главным поверхностям Т-кристалла, которые так же октаэдрической огранки. Огранка боковых граней по разным данным соответствует кубическим (100), октаэдрическим (111) или граням ромбодекаэдра (110). Следует заметить, что дискуссия о индексации боковых граней (плоскостей входящих и выходящих углов) ещё продолжается.

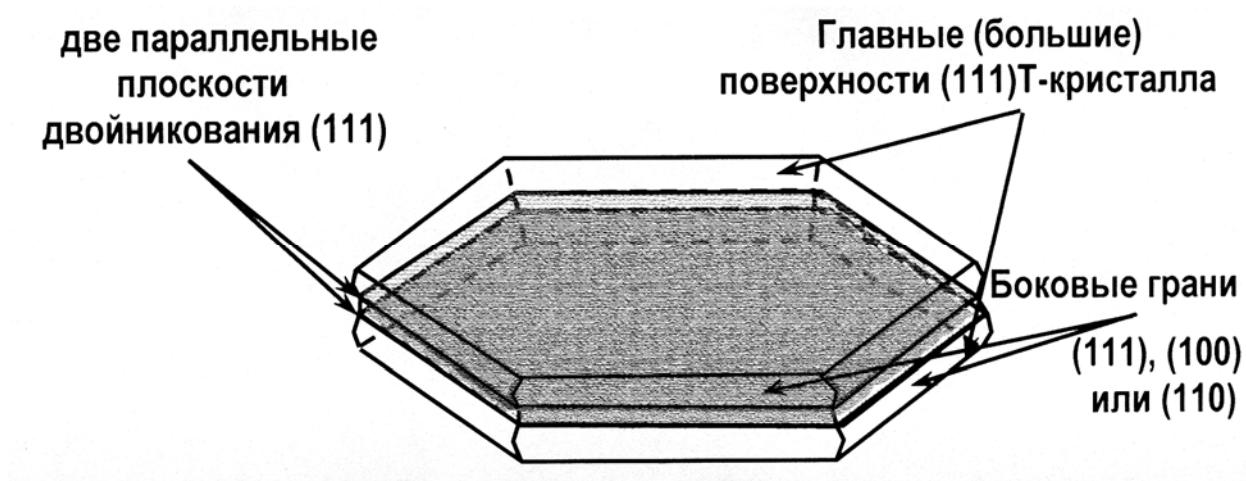


Рис. 2.17. Строение гексагонального таблитчатого кристалла

Берриман и Герц методом рентгеновского дифракционного анализа подтвердили существование плоскости двойникования в Т-кристаллах. Гамильтон и Бреди установили расположение плоскости двойникования путем наблюдения за распределением фотолитического серебра. Наблюдая за ориентацией эпитаксиальных пирамид Маскаски показал, что большинство гексагональных ПМК имеет четное число плоскостей двойникования, а треугольные ПМК больше - нечетное. Блек с сотрудниками при прямом наблюдении за плоскостями двойникования в поперечных сечениях ПМК

показал, что нет прямой связи между формой и количеством плоскостей двойникования. 98% всех плоских кристаллов имели 2 плоскости двойникования, и только 2% три и более. На Рис. 2.18 представлены электронные микрофотографии поперечного сечения слоя содержащего плоские кристаллы.



Рис. 2.18. Электронная микрофотография поперечного сечения слоя содержащего плоские кристаллы

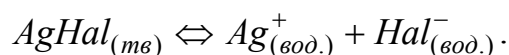
Исследование области между плоскостями двойникования показали, что ее средняя толщина 0,02 – 0,04 мкм, однако встречаются кристаллы и с гораздо более широко расположенными плоскостями двойникования (0,07 -0,09 мкм).

Механизм образования и роста плоских кристаллов AgHal изучен в значительно меньшей степени, чем изометрических микрокристаллов. Прежде всего, следует заметить, что в некоторых работах понятие механизма «образования микрокристалла» подменяется рассмотрением механизма роста. Данная тема является дискуссионной.

2.4. Растворимость галогенидов серебра в водных растворах

2.4.1. Произведение растворимости

Управление процессом кристаллизации галогенидов серебра часто осуществляется путем регулирования уровня их растворимости в водной фазе. Как известно, фторид серебра является хорошо растворимой ионной солью (182 г AgF на 100 г воды при комнатной температуре). В отличие от него остальные галогениды серебра относятся к соединениям с более ковалентным характером химической связи, и растворяются в воде очень слабо. В насыщенных растворах с избытком твердого AgHal существует равновесие между свободными ионами серебра (Ag^+) и галогенид-ионами (Hal^-) в растворе, с одной стороны, и ионами кристаллической решетки осадка AgHal с другой.



Равновесие с участием осадка малорастворимого ионного соединения принято описывать с использованием специальной константы равновесия – произведения растворимости (ПР). Считая коэффициент активности ионов в растворе равным 1 можно записать:

$$ПР(AgHal) = [Ag^+] \times [Hal^-]. \quad (2.1)$$

Для водных растворов, величина произведения растворимости уменьшается в ряду от AgF до AgCl, AgBr и AgI (см. Таблицу 2.2).

Таблица 2.2.

Значения ПР и рПР для системы AgHal - вода при 25°C

Галогенид	значение ПР	значение рПР
AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$	9,8
AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$	12,3
AgI	$7,9 \times 10^{-17}$	16,1

Характерно, что при контакте с водой с поверхности кристалла в раствор переходят ионы Ag^+ и Hal^- , при этом ионов серебра переходит больше, чем Hal^- . Это связано с более высокой энергией гидратации Ag^+ и, соответственно, с большей адсорбируемостью Hal^- . Поэтому половина величины произведения растворимости (точка эквивалентности) и точка нулевого заряда (ТНЗ) для галогенидов серебра не совпадают. Соответствующие величины

$pAg = -\lg[Ag^+]$ представлены в Таблице 2.3. Поверхностный заряд адсорбированного избытка Hal^- создает электрическое поле в прилегающем слое раствора, которое компенсируется ионами противоположного заряда.

Таблица 2.3.

Точка эквивалентности и точка нулевого заряда для $AgHal$ в водном растворе при 25°C

AgHal	pAg	
	точка эквивалентности	точка нулевого заряда
AgCl	4,9	4,6
AgBr	6,15	$5,3 \pm 0,2$
AgI	8,05	$5,6 \pm 0,3$

2.4.2. Температурная зависимость произведения растворимости

Растворимость галогенидов серебра в воде с ростом температуры повышается. Расчет значения ПР для конкретной температуры может быть проведен с использованием уравнения Гиббса-Гермгольца:

$$pK_{T'} = pK_T + \frac{2,3026 \times \Delta H \times (T - T')}{R \times T \times T'}, \quad (2.2)$$

где pK_T - значение произведения растворимости при $t = 25^\circ\text{C}$; $pK_{T'}$ - значение произведения растворимости при заданной температуре; ΔH - энтальпия осаждения галогенида серебра в воде при $t = 25^\circ\text{C}$.

Экспериментально определенные термодинамические характеристики для процесса осаждения галогенидов серебра представлены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4.

Стандартные термодинамические характеристики для процесса образования галогенида серебра из ионов в водном растворе

Галогенид	$Ag_{(вод.)}^+ + Hal_{(вод.)}^- \Leftrightarrow AgHal_{(мс)}$		
	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль $\times$ К
AgCl	55,68	65,77	33,91
AgBr	70,25	84,87	48,99
AgI	91,82	111,20	64,90

Расчетные зависимости ПР галогенидов серебра от температуры представлены на Рис. 2.19.

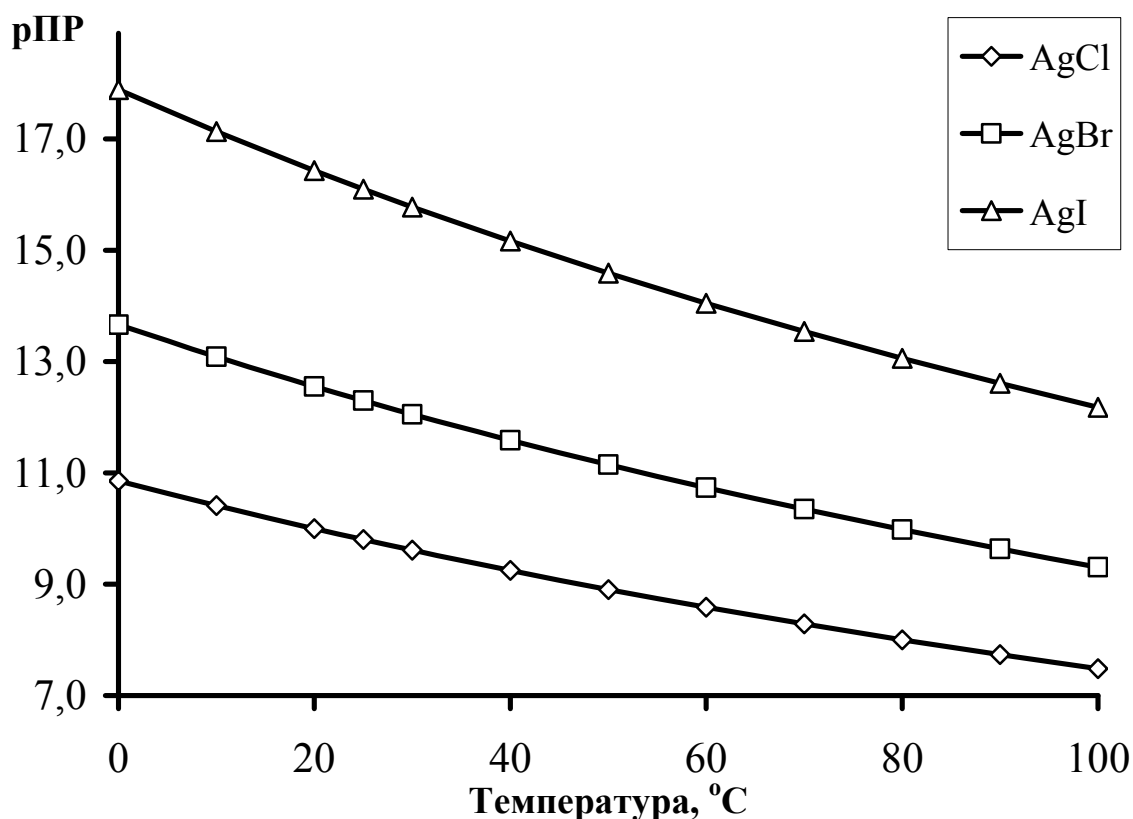


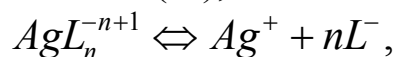
Рис. 2.19. Расчетные зависимости величины рПР от температуры в водных растворах галогенидов серебра

2.4.3. Растворение с образованием комплексных соединений

Растворимость малорастворимых солей может быть значительно повышена путем добавления вещества, способного связывать один из ионов и, тем самым, уменьшать его вклад в равновесие, описываемое произведением растворимости. Например, добавление аммиака к дисперсии AgHal приводит к формированию в растворе комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Это приводит к снижению концентрации в растворе свободных ионов Ag^+ . Поскольку произведение концентраций ионов Ag^+ и Hal^- в присутствии осадка AgHal поддерживается на постоянном уровне, для восстановления равновесия должно раствориться некоторое количество галогенида серебра. Если в системе присутствует достаточное количество комплексообразователя, то может произойти растворение всего AgHal , как это происходит при фиксировании.

Характерной особенностью галогенидов серебра является способность ионов Ag^+ образовывать растворимые комплексные соединения, в том числе и с самими галогенид-ионами.

Равновесие, с участием реакций комплексообразования между ионом серебра (Ag^+) и лигандами (L^-), вида:



описывается соответствующей константой нестойкости):

$$K_{1n} = \frac{[Ag^+] \times [L^-]^n}{[AgL_n^{-(n+1)}]}. \quad (2.3)$$

Значения констант нестойкости для комплексных ионов вида $(AgHal_n)^{-(n+1)}$ приведены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5.

Константы нестойкости однородных комплексов Ag в воде при температуре 25°C

Лиганд	K_{11}	K_{12}	K_{13}	K_{14}
Cl^-	$5,0 \times 10^{-04}$	$5,6 \times 10^{-06}$	$2,0 \times 10^{-06}$	$4,0 \times 10^{-07}$
Br^-	$3,2 \times 10^{-05}$	$4,0 \times 10^{-08}$	$3,2 \times 10^{-09}$	$1,0 \times 10^{-09}$
I^-	$3,2 \times 10^{-08}$	$2,5 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-15}$

Знание величин K_{1n} позволяет провести расчет зависимости растворимости галогенида серебра и относительных концентраций комплексных ионов от величины $pHal$. При этом общая растворимость осадка за счет процесса комплексообразования может быть рассчитана исходя из соотношения:

$$S = [Ag^+] + [AgL] + [AgL_2^-] + [AgL_3^{2-}] + [AgL_4^{3-}], \quad (2.4)$$

Очевидно, что справедливым является и выражение:

$$S = PP \times \left(\frac{1}{[L]} + K_{11} + K_{12} \times [L] + K_{13} \times [L]^2 + K_{14} \times [L]^3 \right), \quad (2.5)$$

где $[L]$ - равновесная концентрация ионов комплексообразователей.

В свою очередь расчет концентрации соответствующего комплексного иона может быть проведен в соответствии с формулой:

$$[AgL_n^{-(n+1)}] = \frac{1}{K_{1n}} \times [Ag^+] \times [L]^n \quad (2.6)$$

Пример расчетной зависимости относительной концентрации бромидных комплексных ионов от величины pBr приведен на Рис. 2.20.

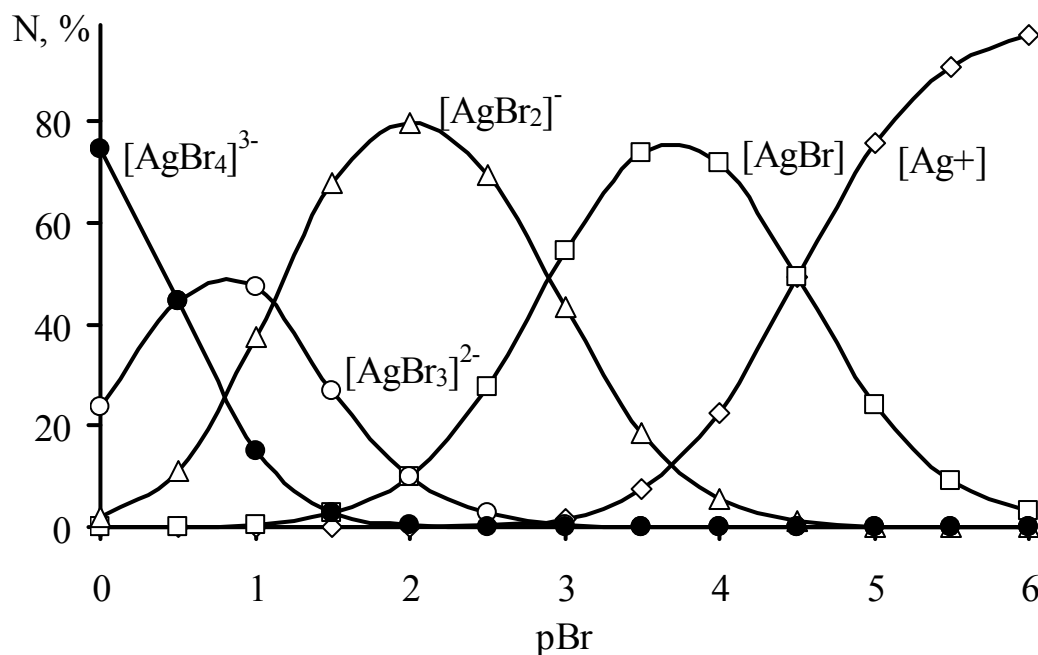


Рис. 2.20. Расчетная зависимость относительной концентрации комплексных ионов $[\text{AgBr}_n]^{-(n+1)}$ от $p\text{Br}$ при температуре 25°C

2.4.4. Влияние температуры на процессы образования галогенидных комплексов серебра

Степень диссоциации комплексных ионов, как правило, зависит от температуры. Изменение соответствующей константы может быть рассчитано с использованием уравнения Гиббса-Гермогольца на основании данных об изменении энтальпии при образовании комплекса. Соответствующие численные величины приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6.

Изменение энтальпии при образовании комплексных ионов в воде

Лиганд	-ΔH, кДж/моль			
	AgL	$[\text{AgL}_2]^{-}$	$[\text{AgL}_3]^{2-}$	$[\text{AgL}_4]^{3-}$
Cl^{-}	11,3	16,3	24,3	58,2
Br^{-}	11,7	43,9	54,4	67,8
I^{-}			122,2	

Знание энтальпий образования комплексных ионов позволяет провести расчет их относительной концентрации при любой температуре, а также получить расчетную зависимость растворимости (за счет комплексообразования) от величины $p\text{Hal}$. Примеры подобных зависимостей для бромида серебра приведены на Рис. 2.21, 2.22.

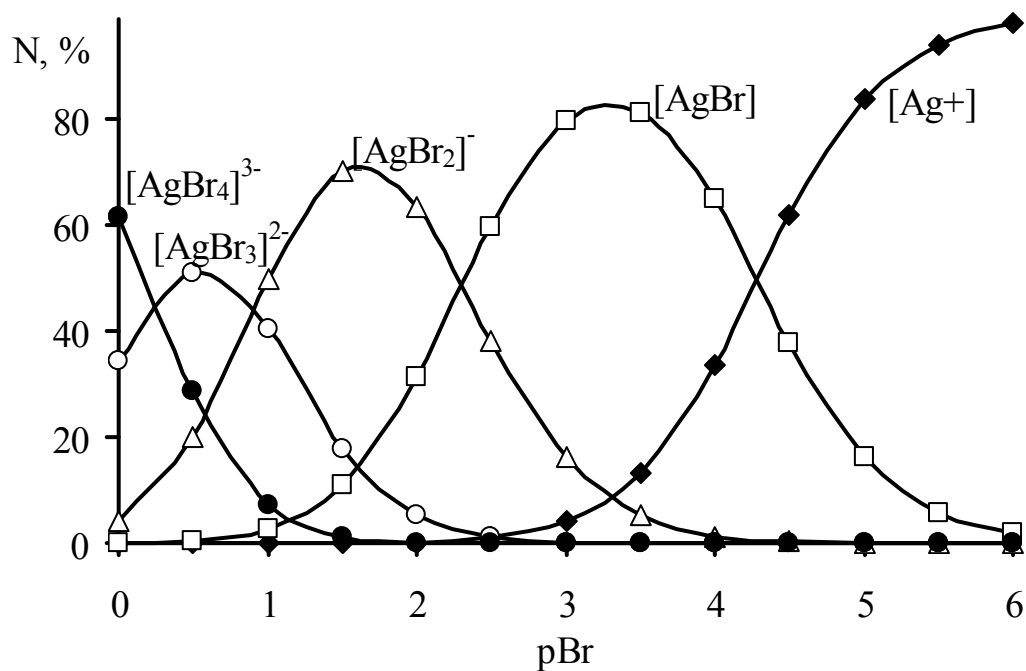


Рис. 2.21. Расчетная зависимость относительной концентрации комплексных ионов $[AgBr_n]^{-n+1}$ от pBr при температуре 60°C

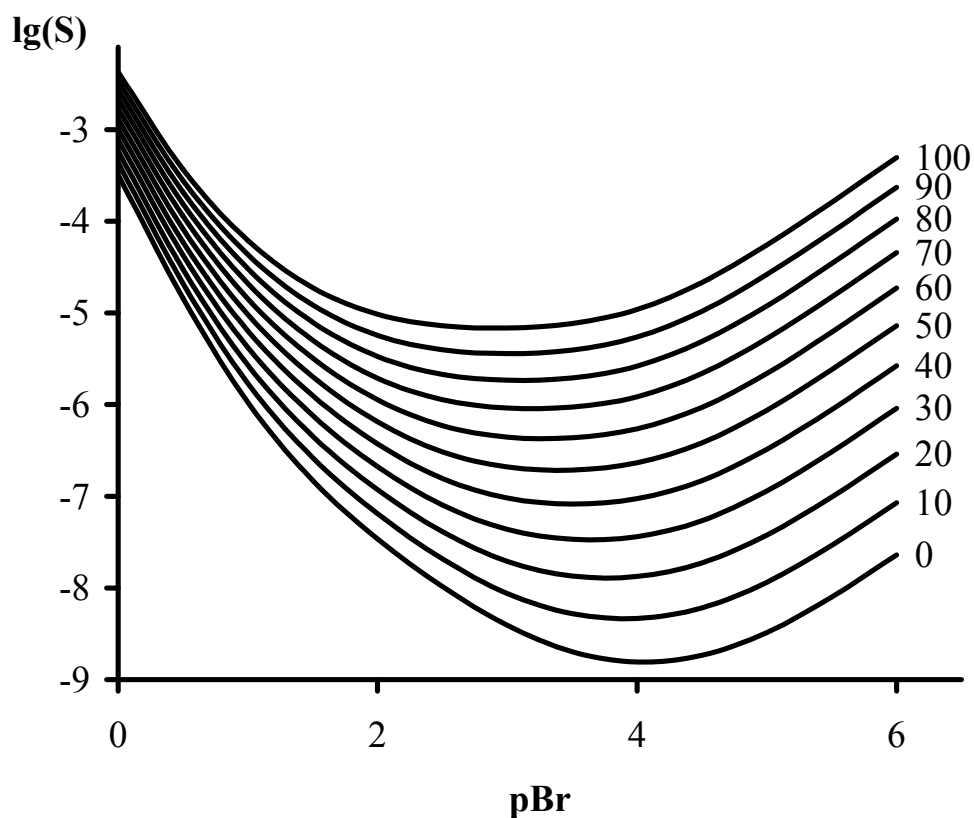


Рис. 2.22. Расчетные зависимости растворимости $AgBr$ от величины pBr за счет процессов комплексообразования. Цифры у кривых соответствуют значениям температуры ($^\circ\text{C}$)

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА В ХОДЕ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

3.1. Исторический очерк развития технологии синтеза *AgHal* фотографических эмульсий

Процесс получения галогенсеребряных фотографических эмульсий, представляет примерный образец очень сложной, высокой технологии. Она основана на разветвленных и разнообразных фундаментальных и прикладных знаниях, охватывающих обширные области науки и техники. По многообразию стадий, трудностям их взаимной оптимизации, по сложности конструирования многослойных цветных светочувствительных систем фотографические пленки намного опередили другие рукотворные композиционные материалы.

Анализ развития технологии фотографических эмульсий открывает типичный и поучительный пример того, какие пути выбирает прикладная наука и техника в поисках новых решений и способов совершенствования искусственных систем. Попытаемся это показать на примере одной из определяющих стадий процесса получения фотографических эмульсий — стадии получения светочувствительных микрокристаллов галогенидов серебра, называемой в исторической последовательности сенсibilизацией, эмульсификацией, первым созреванием, осаждением галогенида серебра, кристаллизацией и, наконец, контролируемой кристаллизацией.

Первые работы по получению светочувствительных систем на основе галогенидов серебра принадлежат Луи Дагерру и Фоксу Талботу, которые в 1839 г. положили начало фотографии. Луи Дагерр подвергал предварительно отполированную серебряную или посеребренную пластинку действию паров йода и формировал таким образом поверхностную пленку иодида серебра (близкий аналог напыленных слоев галогенидов серебра). Фокс Талбот пропитывал бумагу раствором нитрата серебра, а затем погружал высушенную бумагу в раствор хлорида натрия или, впоследствии, бромида или иодида калия. На поверхности и в порах бумажного во-

локна образовывался соответствующий галогенид серебра. Физические и дисперсионные свойства получаемых в дагерротипии и тальботипии зерен светочувствительных галогенидов серебра оставались неизвестными и с современных позиций эти способы наименее пригодны для технологии управляемой кристаллизации.

Последующее развитие фотографических процессов — ньепсотипия (Ньепс де Сен-Виктор) и мокрый коллодионный процесс (Скотт Арчер) не изменили по существу способ получения светочувствительных зерен галогенидов серебра. Отличительная особенность этих способов — предварительное смешение растворов щелочных солей галогенидов (иодида, бромиды или их смесей) с раствором коллоида — яичным белком или коллодием (спиртоэфирной смесью коллоксилина — нитроцеллюлозы). Эту смесь затем наносили на стеклянную пластинку. Высушенную на пластинке смесь обрабатывали раствором азотнокислого серебра. Зерна галогенида серебра образовывались в процессе диффузии нитрата серебра в высушенный слой коллодия, белка или позднее предложенных альбумина и желатины. Можно полагать, что размеры получаемых зерен уменьшались от поверхности коллоидного слоя к подложке и имели незначительные размеры вследствие диффузионного механизма кристаллизации продуктов реакции двойного обмена.

Переход от диффузионного способа получения зерен галогенидов серебра в слоях защитного коллоида к кристаллизации в жидких средах осуществлен в период 1871—1880 гг., как полагают, после открытия Ричардом Мэддоксом желатины как защитного коллоида для бромидосеребряных слоев. В этот период предложен классический способ эмульсификации, заключающийся во введении в термостатируемый реактор при перемешивании последовательно растворов желатины, соли или смеси солей — галогенидов щелочных металлов (и/или впоследствии аммония), а затем водорастворимой соли серебра. В начале 80-х годов XIX в. Йозеф Эдер описал общую последовательность процесса получения фотографических эмульсий: смешение в водном растворе желатины растворов солей галогенидов щелочных металлов и соли серебра; удаление водорастворимых солей осаждением твердой фазы AgHal спиртом или сульфатом натрия и промывкой осадка или застуженной и измельченной эмульсии; редиспергирование осадка AgHal в растворе защитного коллоида; выдерживание полученной фото-

графической эмульсии (суспензии) при нагревании, получившее название «химического созревания». Эта принципиальная схема сохранилась и в настоящее время, хотя она наполнена совершенно новым содержанием, основанным на более чем вековом изучении физико-химических основ фотографического процесса.

Способ последовательного (один за другим) введения растворов реагентов, получивший в дальнейшем название «одноструйной эмульсификации», просуществовал очень долго—вплоть до начала 80-х годов XX века, когда он был вытеснен контролируемой кристаллизацией. Одноструйная эмульсификация совершенствовалась длительное время, в течение которого были опробованы, очевидно, почти все мыслимые ее варианты. Изменяли: галогенидный состав, скорость введения реагентов, температуру эмульсификации, последовательность введения реагентов - сначала галогенид, потом соль серебра, и наоборот; вводили дополнительные растворители галогенида серебра (аммиак) или применяли аммонийные соли галогенидов и аммиакат серебра; изменяли концентрации реагентов и желатины, объемы и соотношения объемов растворов желатины и реагентов, реагенты вводили несколькими порциями или поочередно, дробно вводили галогениды различного состава и др. Долог был путь такой эмпирической эмульсионной технологии, и хотя эта «черновая» работа не отмечена большими открытиями, но она позволила шаг за шагом оптимизировать каждую операцию, каждую стадию совокупного процесса получения фотографических эмульсий. Результат этого периода развития эмульсионной технологии — существенное улучшение фотографических характеристик получаемых эмульсий и накопление неоценимого опыта работы с галогенидосеребряными эмульсиями.

Характерная особенность этого периода — «слепой» поиск путей оптимизации фотографического процесса, при котором изменялись условия кристаллизации и на «выходе» анализировался фотоотклик. Собственно кристаллизационный процесс — механизм и кинетика кристаллизации, микро- и макроструктура и физические поверхностные и объемные свойства кристаллов галогенидов серебра — оставался неизученным «черным ящиком». Следует отметить, что и теория фотографического процесса начала развиваться лишь в 30-х годах XX в. (Герни и Мотт), т.е. около 100 лет технология эмульсий развивалась исключительно как эмпирическая.

Первые попытки изучения морфологии микрокристаллов сделаны Тривелли и Смитом в конце 20-х и начале 30-х годов прошлого столетия. Исследователи столкнулись с тем, что фотографические эмульсии, получаемые одноструйным способом, содержат микрокристаллы галогенидов серебра совершенно разнообразных структур, габитусов и размеров, которые бесперспективно изучать обычными средствами микроскопии. Эта на долгие годы отвратило от изучения кристаллизационного процесса. Даже терминологически зерна (grains) AgHal не отождествляли с микрокристаллами. Накопленный экспериментальный опыт и интуиция, а также здравый смысл исследователей привели к выводу о целесообразности изыскания способов получения монодисперсных (с равноразмерными зернами) галогенсеребряных эмульсий или однородных эмульсий, содержащих микрокристаллы AgHal одинакового размера, габитуса, кристаллографической структуры и химического состава.

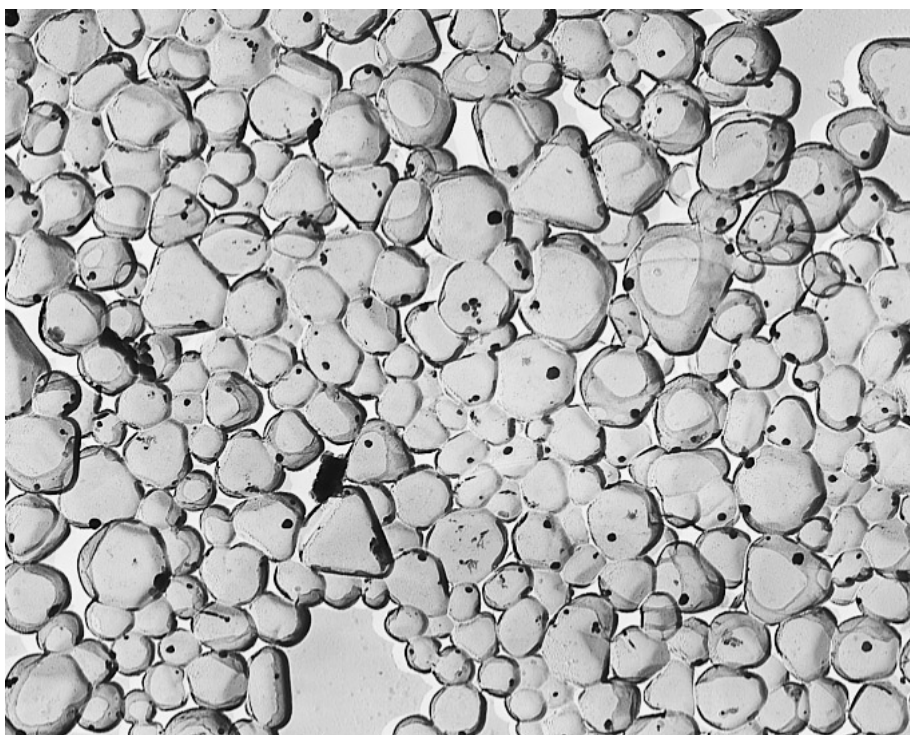


Рис. 3.1. Микрофотография морфологически и дисперсионно неоднородных микрокристаллов AgBr, полученных способом одноструйной кристаллизации (х6000)

Однородные микрокристаллы в оптимальных условиях должны иметь оптимальные сенситометрические структурометрические

характеристики. Это очевидное предположение длительное время оставалось практически нереализованным. В 1932 г. Барт Харинг Кэрролл впервые в ясной форме предложил способ двухструйной эмульсификации (кристаллизации) для получения монодисперсных эмульсий. Процесс периодической контролируемой двухструйной эмульсификации заключается в том, что в водный раствор защитного коллоида (например, желатины), содержащий или не содержащий гидроокись аммония (или другой растворитель галогенида серебра) вводят двумя струями одновременно и с одинаковой скоростью равномольные растворы галогенида (или смеси галогенидов) щелочного металла (или аммония) и водорастворимой соли серебра.

Экспериментальные принципы и конструктивное оформление аппаратов двухструйной эмульсификации периодического действия для получения монодисперсных эмульсий, предложенные Пьером Демерсом в период с конца 40-х до середины 50-х годов XX в., остаются по основным признакам неизменными и по настоящее время. П. Демерс предложил ряд основополагающих принципов контролируемой кристаллизации: двухструйную кристаллизацию проводят при контролируемых и поддерживаемых величинах $pAg(pNaI)$, pH и степени пересыщения кристаллизационной среды ионами Ag^+ и NaI^- ; распределение всех компонентов в кристаллизационном объеме должно приближаться к идеально равномерному; перемешивание не должно создавать неравномерностей и нарушать сплошность (пузыри) среды; вводы растворов реагентов должны согласовываться с гидродинамикой перемешивания.

До 1960 г. способ двухструйной кристаллизации широко применяли лишь в практике изготовления ядерных эмульсий. Способ получения и сами однородные эмульсии не вызывали особого интереса как исследователей, так и практиков-технологов. Однако с 1960 г. благодаря прежде всего работам Эберхарда Клайна и Эрика Мойсара, а также К. Берри, Д. Скиллмана и Р. Берримана исследователи обнаружили повышенный интерес к однородным эмульсиям как к удобной модели для изучения фотографических процессов. Фундаментальные исследования середины 60-х годов привели к заключению, что однородные эмульсии не только удачный объект исследования, но они пригодны для практического применения, и во многих случаях достигаются более высокие фотографические показатели. С середины 60-х до середины 70-х годов XX в. ведущие

фотографические фирмы создали новое поколение фотографических материалов на основе однородных эмульсий.

В начале 70-х годов обнаруживается новый взлет, объяснимый появлением оригинальных идей, специфичных для однородных эмульсий и контролируемого способа их получения. Эти идеи состояли главным образом в том, что исследователи изыскивали способы преднамеренного управления фотографическими свойствами микрокристаллов путем создания на стадии кристаллизации внутри микрокристаллов электронодонорных и электроноакцепторных центров. Начался период фотографических эмульсий типа «ядро — оболочка» (Рис. 3.2), в который разработаны принципы построения прямых позитивных фотографических процессов с отдельным (на поверхности и в объеме микрокристаллов) акцептированием фотоэлектронов и фотодырок. Фирмы «Агфа-Геверт» и «Истмен Кодак» разработали основные принципы промышленной аппаратуры для реализации получения однородных фотографических эмульсий и эмульсий типа «ядро — оболочка».

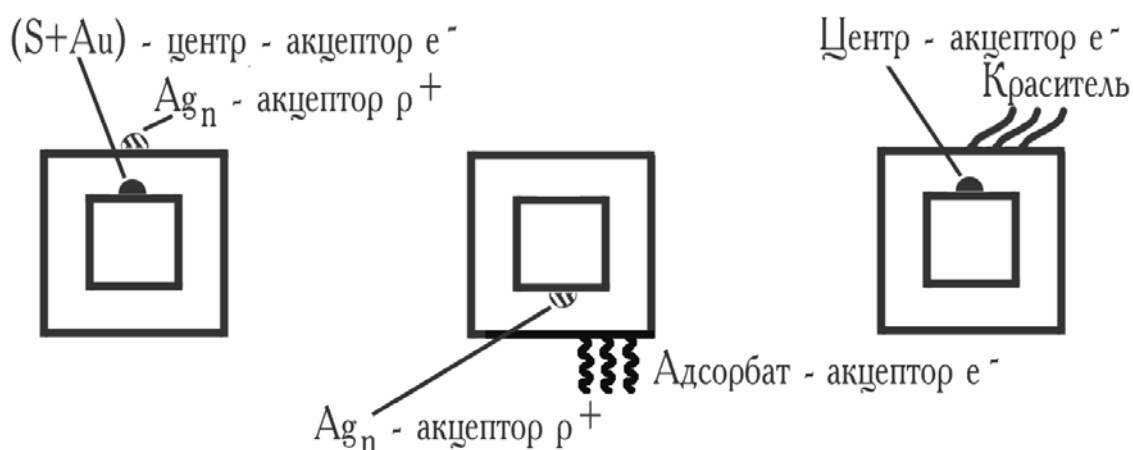


Рис. 3.2. Схематическая структура кристаллов типа "ядро-оболочка"

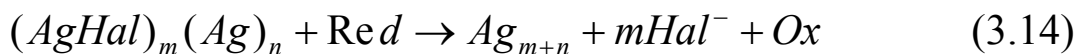
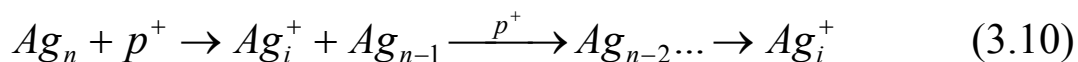
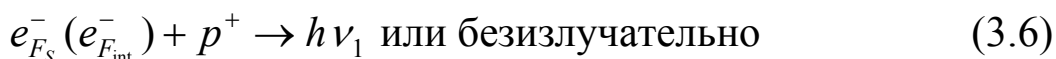
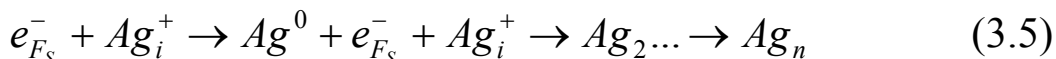
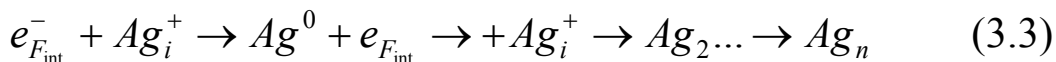
Параллельно и взаимосвязано с развитием принципов технологии и техники кристаллизации галогенидов серебра фотографических эмульсий происходило развитие фундаментальных представлений о фотографическом процессе в целом. Открывали также новые пути химической и спектральной сенсibilизации. Наиболее революционные изменения технология получения эмульсий претерпела в последние двадцать лет XX в.

Как показывает анализ научной литературы и тенденций развития исследований в крупнейших фирмах мира («Истмен Кодак», «Фудзи фото Филм», «Коника», «Агфа-Геверт» и др.) эти изменения были связаны, прежде всего, с целенаправленным углублением знаний по физике и химии фотографического процесса и новым концептуальным подходом к совершенствованию фотографических материалов.

Попутно следует отметить, что новые подходы к концепциям развития классического фотографического процесса и успехи в области эмульсионной технологии были стимулированы конкуренцией с электронными системами записи информации, заставившей непривычно консолидировать научные силы конкурирующих фирм.

В целях более последовательного изложения этого подхода рассмотрим известную схему стадий фотографического процесса.

Стадии фотопроцесса:



На стадии (3.1) световой поток взаимодействует со светочувствительным слоем. Для повышения эффективности фотографического процесса на этой стадии возможны следующие альтернативные пути.

А. Увеличение поглощения света

Увеличения поглощения света в собственной области поглощения AgI можно достигнуть применением плоских микрокристаллов вместо изометрических (объемных). При равенстве масс площадь проекции плоских кристаллов (Т-кристаллов), на которую падает свет, может быть больше в 2 - 10 раз (Рис. 3.3в). Увеличение поглощения света в области спектральной сенсibilизации может быть осуществлено увеличением адсорбционной поверхности микрокристаллов, т.е. применением плоских микрокристаллов, а также «рифленых» плоских и других кристаллов в искусственно развитой поверхностью, например, имеющих внутренние полости. Увеличение поглощения достигается также применением микрокристаллов так называемой двойной структуры, содержащих ядро AgBr(I) (иодида до 40 мол.%) и оболочку AgBr (Рис. 3.2а). Показано, что коэффициент экстинкции в области 300-500 нм для $(\text{AgBr})_x:(\text{I})_{1-x}$ в 1,5-3,5 раза больше, чем для AgBr и увеличивается с уменьшением x .

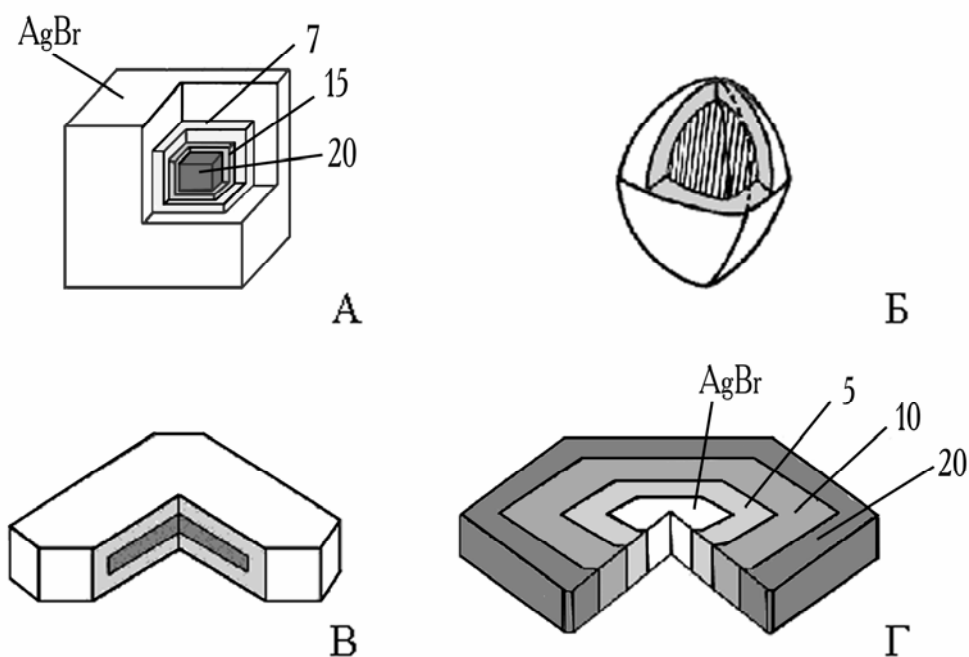


Рис 3.3. Схемы МК типа "ядро-оболочка". Цифрами указаны концентрации иодида серебра (мол. %):

- А. кубический кристалл,
- Б. ромбододекаэдрический кристалл,
- В. плоский кристалл,
- Г. плоский кристалл с латеральными оболочками

Изменением структуры и состава микрокристаллов можно расширить область спектрального поглощения. Так, для этой цели можно успешно применять микрокристаллы типа ядро-оболочка с несеребряными ядрами, имеющими поглощение в спектральном диапазоне, дополнительном к галогениду серебра ($\lambda = 500\div 700$ нм).

Б. Однородное распределение светового потока в фотографическом слое

Однородного распределения достигают применением однородных эмульсий; равномерным и однородным распределением микрокристаллов в слое, осуществляемым, например, с применением микрокристаллов ядро-оболочка с магнитными ядрами и компланарных подложек, с равновеликими и равномерно распределенными углублениями; при максимальном увеличении содержания микрокристаллов в слое, что возможно с применением микрокристаллов, капсулированных в полупроницаемые полимерные оболочки, предотвращающие инфекционное проявление и агрегацию кристаллов.

В. Уменьшение рассеяния света

Рассеяние уменьшается применением плоских кристаллов, которые, с одной стороны, меньше рассеивают свет, а с другой — позволяют наносить тонкие эмульсионные слои, уменьшающие рассеяние. Техника кристаллизации позволяет принципиально создавать линзоподобные плоские кристаллы, концентрирующие, а не рассеивающие свет.

Таким образом можно, варьируя форму и структуру кристаллов галогенидов серебра, управлять стадией (3.1).

На стадиях (3.2) и (3.4) осуществляется захват фотоэлектронов глубинными или поверхностными центрами акцептирования. Эффективность этого процесса зависит от заряда центра, энергетической глубины и сечения захвата, длины пробега фотоэлектронов до центра захвата, от концентрации фотоэлектронов и скорости их генерирования, числа и топографии центров захвата на каждом микрокристалле и некоторых других факторов.

Числом центров, а также их топографией, можно преднамеренно управлять. Показано, что различные виды химической сенсификации более активно протекают на хлориде серебра, чем на бромиде или бромиде. Отсюда возникла концепция искусственного создания эпитаксиальных наростов AgCl на субстратных мик-

рокристаллах AgI или $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$, которая реализована для плоских (Рис. 3.4б) и изометрических микрокристаллов (Рис. 3.4а).

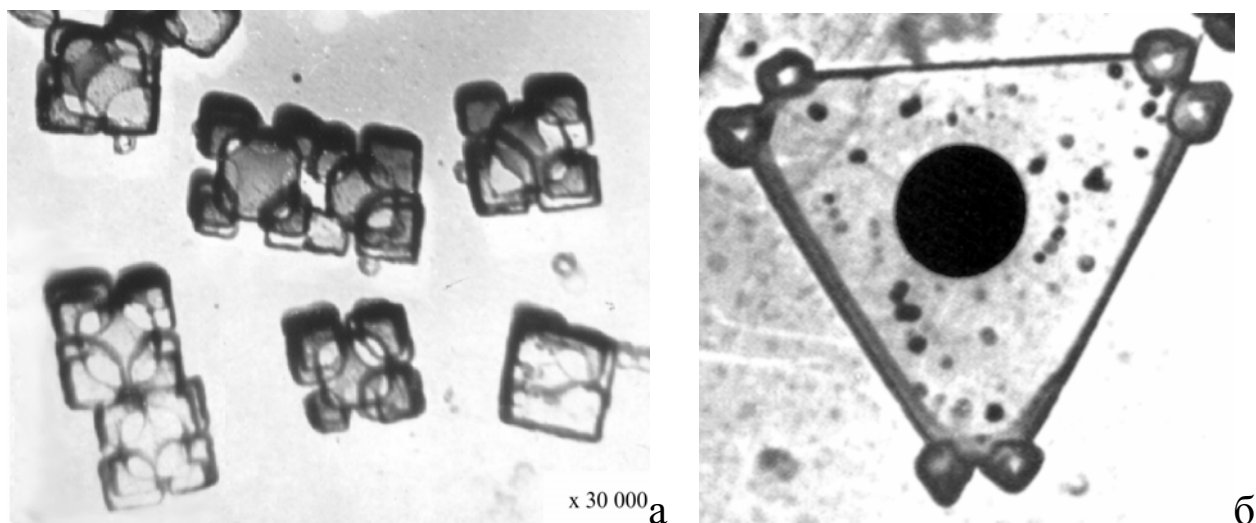


Рис. 3.5. Электронная микрофотография микрокристаллов $\text{AgBr}_{0.96}\text{I}_{0.04}$ с эпитаксами AgCl . Субстратные кристаллы:
а – кубические, б – плоские

Целенаправленно регулировать глубинную и поверхностную светочувствительность позволяют микрокристаллы с внутренними и/или поверхностными центрами захвата фотоэлектронов (Рис. 3.2). Наиболее мощные средства для регулирования направления трансляции и длины пробега фотоиндуцированных носителей заряда — гетероконтактные системы, созданные благодаря целенаправленным усилиям прежде всего Ч. Берри, Б. Леви и Дж. Маскаски. Под гетероконтактными здесь принимаем системы AgCl/AgBr ; AgBr/AgI ; $\text{AgBr}/\text{AgBr(I)}$; $\text{AgCl(I)}/\text{AgCl}$; AgI/AgCl , полученные способом последовательной кристаллизации галогенида серебра одного состава на галогениде серебра другого состава; при этом может варьироваться не только тип галогенида, но и соотношение концентраций одного и того же галогенида, например: $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}/\text{AgBr}_{0.9}\text{I}_{0.1}/\text{AgBr}$. На границах фаз гетероконтактных систем создаются разности электрохимических потенциалов, которые служат движущей и направляющей силой для фотоиндуцированных носителей заряда.

Примеры организации гетероконтактных изометрических и плоских микрокристаллов галогенидов серебра приведены на Рис. 3.3. Было экспериментально показано, что эффективная трансляция

усиливается (увеличивается длина свободного пробега) в направлении увеличения x для систем: $\text{AgBr}/\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ и $\text{AgBr}/\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, и, наоборот, эффективная трансляция фотодырок уменьшается в направлении увеличения x .

Увеличение времени жизни фотоэлектронов, особенно важное при высоких концентрациях носителей зарядов в единицу времени, осуществляется введением в микрокристаллы при их синтезе промежуточных акцепторов электронов, например солей Ir^{4+} и др.

Существует ряд и других способов целенаправленного воздействия на стадии (3.2) и (3.4), связанных как с объемной, так и с поверхностной структурой и составом микрокристаллов галогенидов серебра.

Стадии (3.3) и (3.5) последовательного формирования глубинного или поверхностного скрытого изображения контролируются прежде всего концентрацией и подвижностью межузельных ионов серебра Ag_i^+ . Концентрацию Ag_i^+ , распределение дефектов Френкеля в области поверхностного заряда, локальные распределения Ag_i^+ вблизи электроноакцепторных центров можно варьировать путем модификации поверхности микрокристаллов. Эта модификация может быть осуществлена выращиванием микрокристаллов новых кристаллографических форм (кубы, октаэдры, ромбододекаэдры, тригонтриоктаэдры и др.), контролируемым введением в подповерхностный слой инородных примесей (Cd^{2+} , PO_4^{3-} и др.), или адсорбцией соединений, образующих комплексы или соли с поверхностными ионами серебра.

Рекомбинационные процессы (3.6), (3.9) и (3.10) снижают эффективность образования скрытого изображения и должны быть по возможности предотвращены. Пути ингибирования этих процессов разнообразны и среди них:

- введение в микрокристаллы галогенидов серебра при их кристаллизации эффективных акцепторов дырок (например, Cu^+ , Hg^+ , Fe^{2+} или комплексных солей металлов переменной валентности в низшем валентном состоянии; кластеры Ag_n и др.);
- применение адсорбатов - акцепторов фотолитического галогена, в том числе желатины; увеличение адсорбционной поверхности микрокристаллов;
- получение микрокристаллов с максимальным соотношением поверхность — объем, чтобы предотвратить внутриобъемные рекомбинационные процессы.

Особые приемы применяют для предотвращения десенсибилизации дырками красителя — спектрального сенсibilизатора. Среди них получение микрокристаллов типа "ядро-оболочка" с внутренними центрами светочувствительности или селективная адсорбция на поверхностных центрах светочувствительности суперсенсibilизаторов. И в том и в другом варианте предотвращается прямой контакт центров светочувствительности и скрытого изображения с катион-радикалами красителя.

Большое внимание было уделено исследованиям возможности управления процессом проявления (особенно цветного) — стадия (3.14) — с использованием специальных структур микрокристаллов галогенидов серебра. Здесь можно выделить два основных направления: а) преднамеренное регулирование скорости проявления в различных его фазах и б) повышение эффективности детектирования квантов света за счет многоцентрового проявления каждого микрокристалла.

Одна из концепций управляемого процесса проявления заключается в том, что латентный период проявления, должен протекать с большой скоростью во избежание окисления и для быстрого роста наиболее мелких центров скрытого изображения. В латентный период (пока высока энергия активации проявления центров вуали) должны быть активизированы все фотохимические центры проявления. В латентный период формируются и зародыши глобул цветного изображения. В период развития процесса проявления скорость его должна уменьшаться по определенному алгоритму, чтобы предотвратить размытие облаков красителей изображения и, в конце концов, полностью остановить процесс.

Показано, что иодид ингибирует процесс цветного проявления. На основании накопленных знаний об оптимальной кинетике цветного проявления и роли иодида как тормозителя проявления предложена концепция многослойной структуры микрокристаллов $\text{AgBr}_n\text{I}_{1-n}$. Поверхность микрокристаллов свободна от иодида и концентрация Γ возрастает постепенно или скачкообразно от поверхности в глубь микрокристаллов (Рис. 3.3а). Закон распределения иодида по глубине микрокристаллов коррелирует с алгоритмом торможения скорости проявления.

С другой стороны, известно, что галогенсеребряные светочувствительные системы — «бинарные» квантовые детекторы. Это означает, что если отдельный микрокристалл фотографического слоя

поглощает меньше определенного минимального числа квантов ($N_{\min}$), то он не проявляется и не создает изображения. Если же кристаллом поглощается число квантов, большее минимального, то он становится проявляемым. Таким образом, кристалл либо не участвует в образовании изображения ($N < N_{\min}$), либо участвует, но независимо от того, сколько квантов света им поглощено ($N > N_{\min}$). Следовательно, с одной стороны, обычные светочувствительные элементы не могут давать фотографический отклик, пропорциональный числу квантов, а с другой — значительная часть квантов избыточна и теряется.

Как показано Т. Кофвроном, Д. Бумсом, К. Джонсом и Дж. Маскаски, в определенных условиях кристаллизации и химической сенсibilизации на каждом плоском микрокристалле может образоваться несколько центров светочувствительности. Например, число центров светочувствительности может быть равно числу эпитаксиальных наростов по углам плоских кристаллов (Рис. 3.4б). Учитывая ограниченный путь пробега фотоэлектронов, можно полагать, что при больших линейных размерах плоских микрокристаллов локализация фотоэлектронов будет ограничена ближайшими центрами захвата, причем эти центры не могут конкурировать друг с другом. Таким образом, на плоских кристаллах центры скрытого изображения будут концентрироваться на нескольких центрах светочувствительности. Размер центров скрытого изображения будет зависеть от числа квантов, поглощенных ограниченными участками плоского кристалла. Крупные центры скрытого изображения будут инициировать проявление быстрее, чем малые, и в случае частичного проявления микрокристаллов в цветном проявителе будут образовываться неперекрывающиеся облака красителей изображения, размер и оптическая плотность которых будут пропорциональны числу квантов на данном участке Т-кристалла. Таким образом, достигается корреляция между числом квантов и плотностью цветного изображения.

Попутно следует заметить, что скорость фиксирования микрокристаллов зависит от их формы и галогенидного состава. Максимальная скорость фиксирования достигается для плоских хлоридо-серебряных микрокристаллов.

Наилучшие результаты достигаются при объединении концепций, примиряющих требования оптимизации различных стадий фотографического процесса. Например, применение плоских микро-

кристаллов или микрокристаллов «двойной структуры» позволяет оптимизировать несколько стадий одновременно.

Итак, прослеживая логические закономерности развития этапов эмульсионной технологии в ее ограниченной, но важной ветви — технологии синтеза микрокристаллов AgHal фотографических эмульсий, — можно видеть, какой значительный путь пройден от диффузионной технологии неконтролируемого получения светочувствительных зерен галогенида серебра до контролируемой многоструйной кристаллизации, позволяющей управлять размерами, полидисперсностью, формой, составом и структурой микрокристаллов.

В свою очередь изысканы многообразные связи между перечисленными свойствами микрокристаллов и направлением и эффективностью по существу всех известных первичных и вторичных стадий фотопроцесса, что позволяет управлять сенситометрическими, структурно-резкостными, цветопередающими и другими параметрами фотографических систем. От случайных открытий одиночек до физико-химических концепций новых поколений светочувствительных материалов, разрабатываемых благодаря объединению интернациональных сил фотографической науки, — так предстает перед нами история развития эмульсионной технологии.

3.2. Принципиальные особенности метода контролируемой двухструйной кристаллизации

Наиболее массовым способом изготовления галогенидосеребряных фотографических эмульсий до настоящего времени остается метод контролируемой двухструйной кристаллизации. Существует ряд экспериментально доказанных положений, которые необходимо учитывать при разработке модели, описывающей процесс формирования и роста микрочастиц AgHal в ходе КДК. Эти положения могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) В объеме реакционной смеси существует, по меньшей мере, две зоны с различными свойствами - в одной происходит зародышеобразование и рост, а во второй - только рост МК (см. Рис. 3.5). Как правило, объем зоны зародышеобразования намного меньше объема зоны роста.
- 2) Зародышеобразование протекает на протяжении всего времени синтеза фотоэмульсии, однако новообразующиеся частицы, по-

падая в зону роста, служат материалом для роста уже имеющихся МК.

3) В обычных условиях количество МК в объеме реакционной смеси изменяется (растет) только на начальной стадии синтеза (порядка 1 минуты). После завершения этого начального периода количество МК в системе есть величина постоянная.

4) Большое влияние на морфологию конечных кристаллов оказывают процессы агрегации новообразующихся частиц.

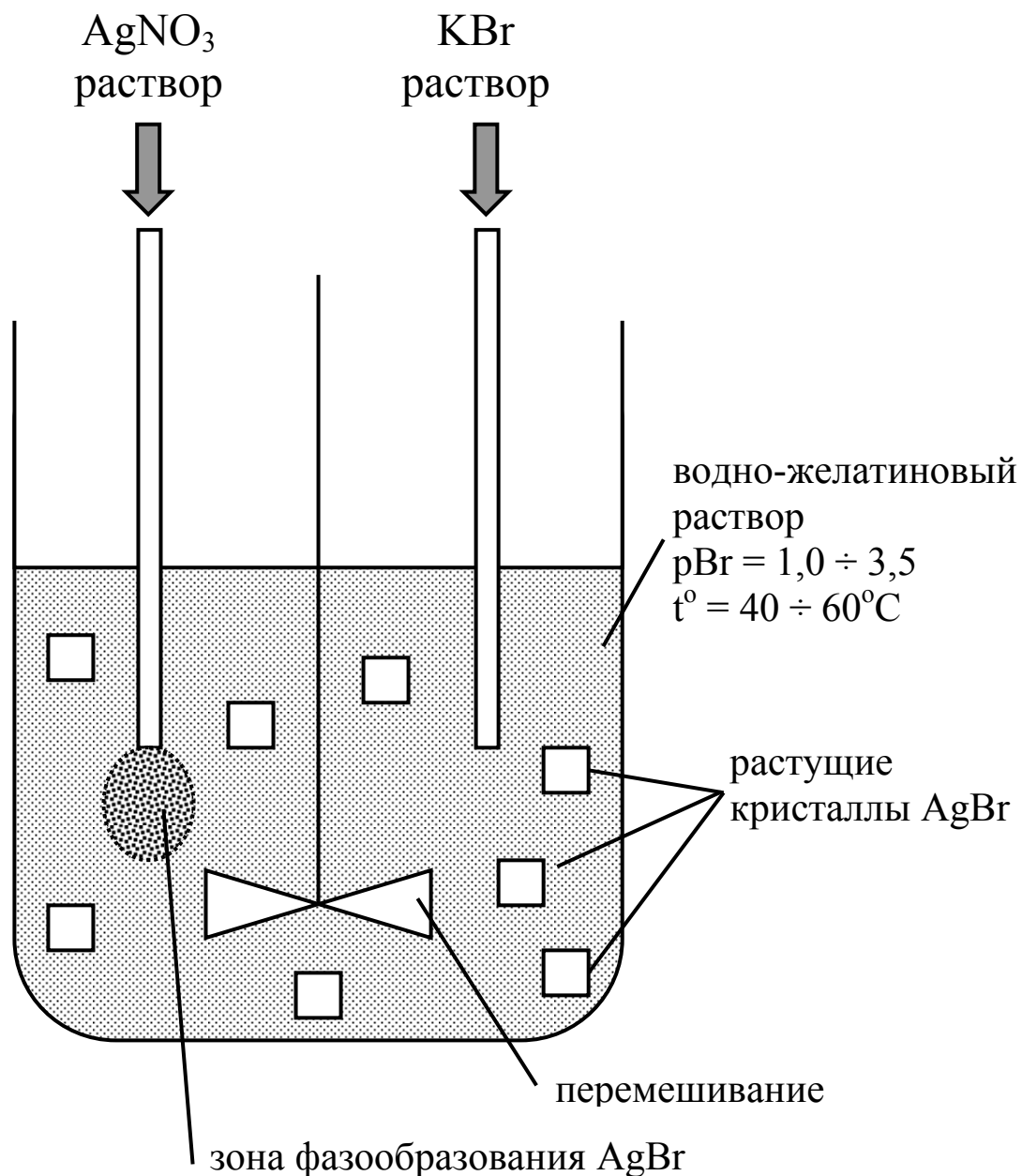


Рис. 3.5. Схема процесса контролируемой двухструйной кристаллизации

К сожалению существующие на данный момент теоретические модели не позволяют дать всестороннее описание процесса массовой кристаллизации, позволяющее учесть весь круг наблюдаемых экспериментально явлений. В частности, в них практически не рассматривается роль агрегационных процессов при формировании стабильных зародышей и микрокристаллов AgHal . Кроме того, хотя считается, что рост МК происходит за счет растворения нестабильных эмбрионов, практически никогда для интерпретации результатов кристаллизации в ходе КДК (в открытой системе) не привлекаются данные, полученные в экспериментах по Оствальдовскому созреванию в бимодальных (бидисперсных) модельных системах.

По-прежнему принято полагать, что рост микрокристаллов в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации после завершения стадии зародышеобразования происходит исключительно по ионному механизму. При этом детали этого механизма (скорость и механизм растворения ультрадисперсных частиц, влияние условий кристаллизации на уровень пересыщения в отдельных точках ректора, влияние реального окружения кристалла на его скорость роста или растворения) остаются вне поля зрения исследователей.

В сложившейся ситуации актуальной является задача выявления факторов, способствующих формированию в ходе массовой кристаллизации микрочастиц галогенидов серебра с заданными кристаллографическими характеристиками. В данном разделе представлены в обобщенном виде результаты исследований, проводимых на базе кафедры неорганической химии КемГУ начиная с 1986 г. Созданные теоретические модели послужили основой для разработки методик изготовления галогенидосеребряных фотографических материалов с улучшенными потребительскими свойствами.

3.3. Рекристаллизация микрокристаллов AgBr в водно-желатиновом геле

3.3.1. Рекристаллизация крупных микрокристаллов

В процессе роста МК после зародышеобразования, ключевым является процесс рекристаллизации, т.е. превращения более мелких кристаллов в более крупные в закрытой (физическое созревание) или открытой (двухструйная кристаллизация) системах. Понимание механизма и движущих сил процесса рекристаллизации позволило

бы решить широкий круг как технологических, так и фундаментальных проблем в современной фотографической и коллоидной химии. Однако при проведении классического Оствальдовского созревания в растворе процессы массопереноса через раствор могут осложняться собственным движением микрочастиц друг относительно друга. Поэтому гораздо больше информации дает исследование систем, в которых массообмен через раствор осуществляется между неподвижными частицами. Подобная неподвижность обеспечивается при проведении рекристаллизации в гелевой среде.

Наиболее простыми являются закономерности рекристаллизации крупных микрокристаллов (>200 нм) бромида серебра в желатиновом геле. Для проведения экспериментов были синтезированы эмульсии, содержащие монодисперсные ($C_v \sim 10\%$) МК (преимущественно кубического габитуса – см. Рис. 3.6), которые затем были подвергнуты рекристаллизации в присутствии избытка бромид-ионов ($pBr = 1,0$). Отслеживание изменения дисперсионных характеристик микрокристаллов осуществляли с помощью спектрально-турбидиметрического метода.

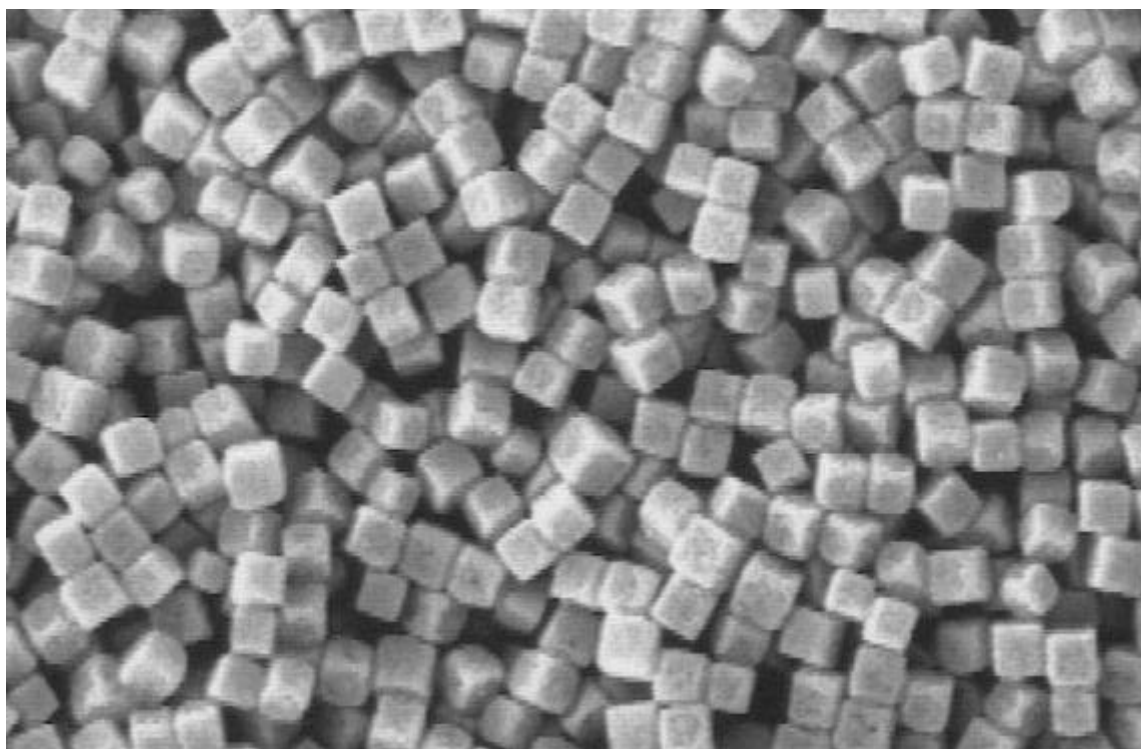


Рис. 3.6. Микрофотография (x8000) исходных кубических микрокристаллов

Практически при любой концентрации материала дисперсной фазы (AgBr) в системе (в интервале 2,0 - 20 г/л) наблюдалось единообразие получаемых результатов. Даже длительная рекристаллизация (свыше 20 суток) не приводила к заметному изменению спектра удельной мутности исследуемой системы. Следует особо отметить, что варьирование концентрации AgBr в вышеуказанном диапазоне приводит к довольно существенному изменению межчастичного расстояния в системе. Однако это изменение никак не сказывалось на протекании процесса рекристаллизации.

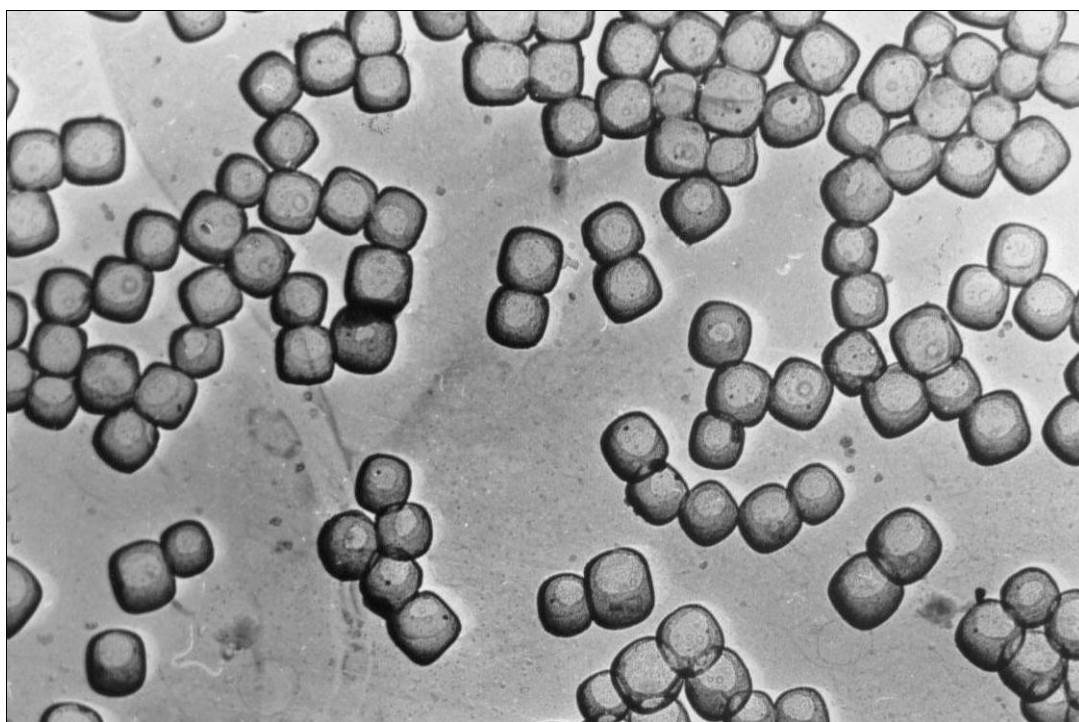


Рис. 3.7. Микрофотографии (x8000) кубических AgBr кристаллов подвергнутых рекристаллизации в геле в течение 600 часов при значении $pBr = 1,0$

Этот результат кажется не вполне ожидаемым, так как в условиях эксперимента ($pBr = 1,0$) исходная кубическая огранка кристаллов является неравновесной. Для уточнения характера изменений, происходящих в экспериментальной системе, были проведены электронно-микроскопические исследования. Они показали, что в ходе рекристаллизации в геле на самом деле происходят довольно существенные изменения морфологии исходных кристаллов – огранка меняется от кубической к октаэдрической (т.е. равновесной в данных условиях). Однако размер кристаллов при этом практически не меняется (см. Рис. 3.7). Вероятной причиной данного являе-

ния является слишком малое различие в растворимости кристаллов, что делает практически невозможным массоперенос между соседствующими частицами. Таким образом, происходит перестройка формы самого кристалла за счет частичного растворения ребер и углов кубического кристалла и формирование равновесных в условиях эксперимента октаэдрических граней.

3.3.2. Рекристаллизация малоразмерных кристаллов

Рекристаллизация малоразмерных кристаллов ($d < 0,1$ мкм) имеет целый ряд характерных особенностей. Прежде всего, практически всегда такая рекристаллизация приводит к существенному изменению дисперсионных характеристик исходных МК. Вероятно, это обусловлено более высоким уровнем растворимости малоразмерных частиц. Поэтому в ансамбле малых МК процессы массопереноса протекают с более высокой интенсивностью. Второй принципиальной особенностью является то, что морфология итоговых частиц во многом определяется концентрацией исходных микрокристаллов в системе (т.е. межчастичным расстоянием).

Причина данного явления лежит в различии природы самих исходных микрокристаллов малоразмерной эмульсии. Как было установлено ранее, в ходе синтеза МРЭ методом КДК наряду с обычными малоразмерными МК образуются "зародыши" таблитчатых кристаллов. Эти зародыши в дальнейшем, при физическом созревании МРЭ играют роль центров роста. В конечном итоге, в результате созревания в растворе все малоразмерные кристаллы исчезают, и в системе остаются только таблитчатые кристаллы, количество которых равно количеству исходных зародышей (см. Рис. 3.19). Это количество является величиной постоянной для каждой конкретной МРЭ.

В общем случае при рекристаллизации в геле можно было бы ожидать, что роль центров роста по-прежнему будут играть, прежде всего, зародыши таблитчатых кристаллов. Однако при достаточно низкой концентрации МК МРЭ в геле расстояние между этими зародышами становится чрезвычайно большим. В этих условиях возрастает вероятность того, что роль центра роста при созревании будут играть не только зародыши таблитчатых кристаллов, но и обычные кристаллы МК МРЭ, растворимость которых окажется достаточно низкой. В случае реальной не строго монодисперсной системы к таким кристаллам относятся частицы с размером выше

среднего. Результатом подобной рекристаллизации должна быть смесь таблитчатых и изометрических кристаллов.

Была исследована кинетика процесса рекристаллизации МРЭ в геле и закономерности изменения светорассеивания в данной системе в зависимости от разных условий. Типичное изменение внешнего вида спектральных зависимостей удельной мутности в ходе рекристаллизации представлено на Рис. 3.8.

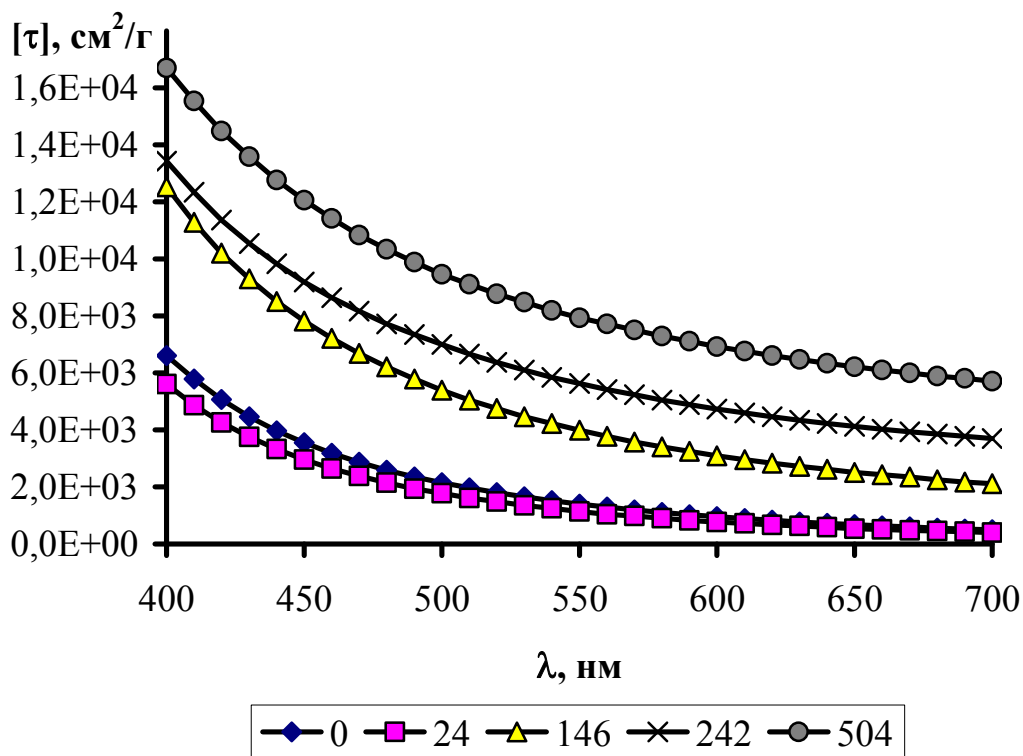


Рис. 3.8. Экспериментальные зависимости удельной мутности от длины волны падающего света в ходе рекристаллизации малоразмерных кристаллов AgBr в геле. Цифры в легенде соответствуют продолжительности рекристаллизации в часах

Как и следовало ожидать, в ходе созревания наблюдается значительное изменение мутности во всем диапазоне длин волн. Это указывает на то, что и дисперсионные характеристики частиц в системе изменяются существенно. С другой стороны, даже после длительной рекристаллизации (свыше 20 суток) внешний вид зависимости удельной мутности от длины волны падающего света сохраняется. Таким образом, средний размер частиц в системе, безотносительно их формы, остается небольшим (не превышает 200 нм).

3.3.2.1. Зависимость скорости рекристаллизации МРЭ от концентрации бромида калия в системе

В соответствии с уравнением (1.53), эффективность массопереноса в ходе Оствальдовского созревания тесно связана с уровнем растворимости материала частиц дисперсной фазы. В случае бромида серебра растворимость может регулироваться простым изменением концентрации избыточных бромид-ионов в системе. Было проведено экспериментальное исследование изменения спектра мутности системы, состоящей на начальном этапе только из микрокристаллов МРЭ, в ходе рекристаллизации в геле при варьировании параметра pBr . В качестве исходной использовалась $AgBr$ МРЭ, содержащая микрокристаллы со средним размером 60 нм. Рекристаллизация проводилась в 6%-ном желатиновом геле при комнатной температуре.

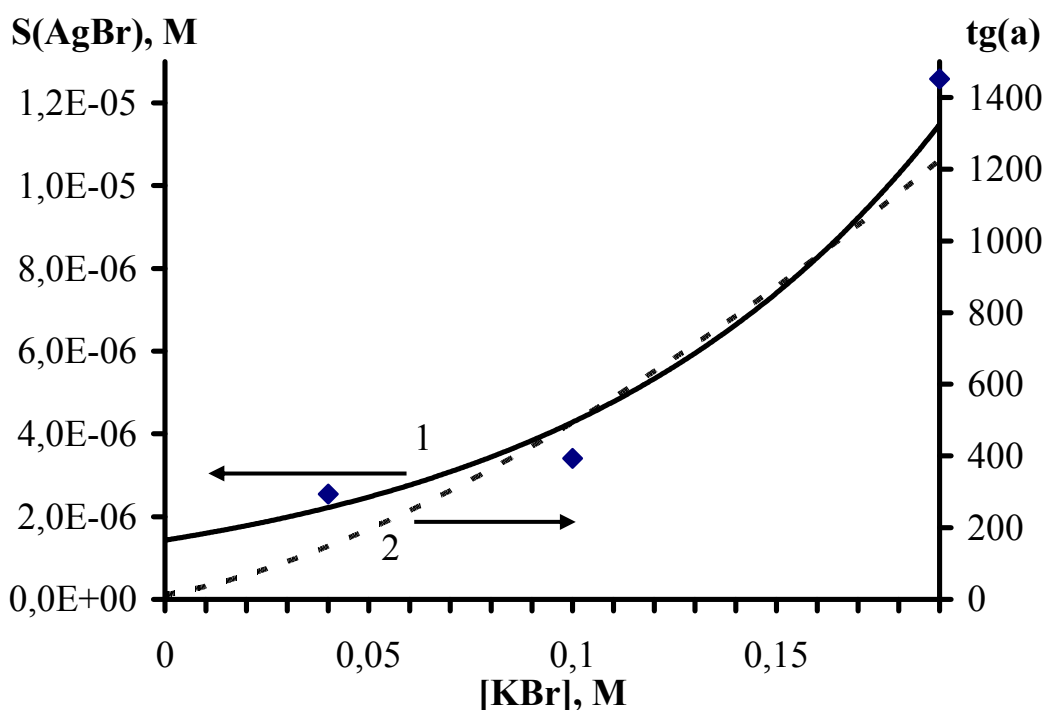


Рис. 3.9. Зависимость тангенса угла наклона кинетических кривых (1) и растворимости бромида серебра (2) от концентрации KBr в системе

Для сопоставления скоростей процесса рекристаллизации достаточно сравнить зависимости мутности от времени при выбранной длине волны. Более корректное сравнение скоростей можно провести при использовании только начальных участков зависимостей, когда размер центров роста в системе еще невелик (т.е. дисперси-

онные характеристики МК во всех трех системах близки). В качестве величины, пропорциональной скорости рекристаллизации, можно использовать тангенс угла наклона соответствующей зависимости к оси абсцисс. Подобным образом была получена зависимость скорости процесса рекристаллизации от концентрации бромида калия, представленная на Рис. 3.9 (кривая 1).

Логично предположить, что непрямолинейная зависимость скорости рекристаллизации от концентрации бромида калия должна быть связана с ходом зависимости растворимости бромида серебра от концентрации KBr . Для проверки данного предположения была рассчитана кривая растворимости бромида серебра от концентрации избыточного Br^- (кривая 2). При сопоставлении зависимостей можно видеть, что исходное предположение о существовании взаимосвязи между скоростью рекристаллизации и растворимостью осадка бромида серебра является обоснованным.

3.3.2.2. Зависимость скорости рекристаллизации от концентрации частиц

По аналогичной методике было изучено влияние концентрации микрокристаллов на скорость процесса рекристаллизации. Среднее межчастичное расстояние в системе варьировали путем изменения степени разбавления исходной эмульсии водно-желатиновой смесью. Концентрация частиц в системе и исходное среднее расстояние между ними было рассчитано по методике, приведенной в Приложении 2.

В данном случае, как и в предыдущем, для сопоставления скоростей процесса рекристаллизации удобно представить на одном графике зависимости характеристической мутности от времени для выбранного спектрального диапазона. Еще более корректно сопоставить скорости позволяет сравнение начальных прямолинейных участков зависимостей.

В качестве величины, пропорциональной скорости рекристаллизации, можно использовать тангенс угла наклона соответствующей прямой к оси абсцисс. Подобным образом была получена зависимость скорости процесса рекристаллизации от концентрации по серебру, представленная на Рис. 3.10.

На основании представленных экспериментальных результатов можно заключить, что скорость рекристаллизации возрастает с уменьшением межчастичного расстояния, и что процесс массопе-

реноса протекает более интенсивно в системе с большей концентрацией частиц.

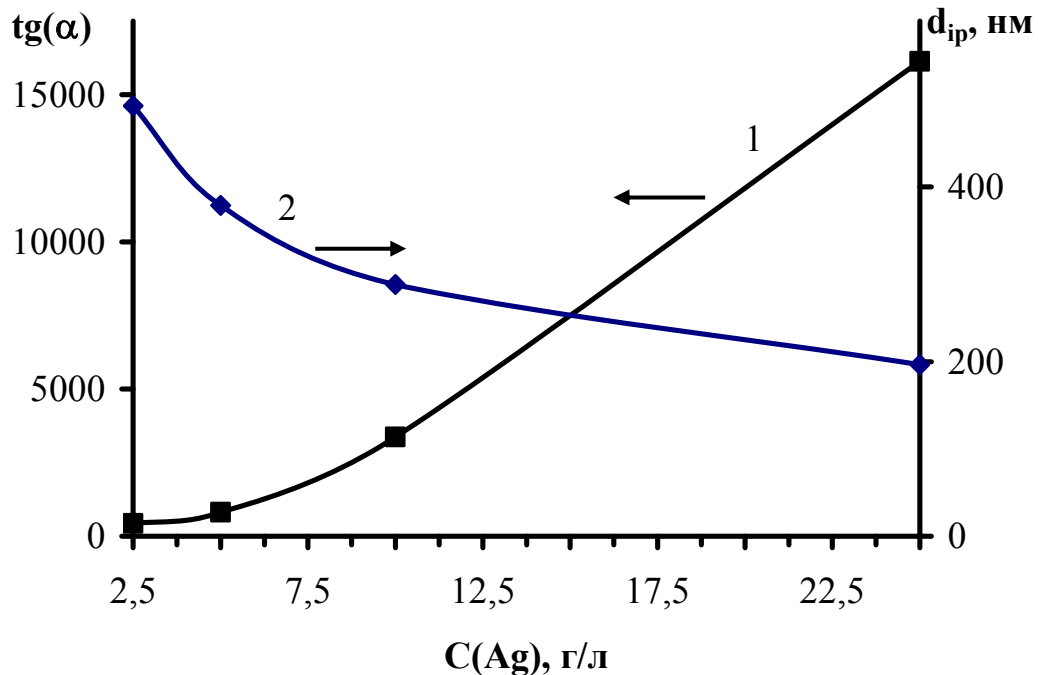


Рис. 3.10. Зависимость тангенса угла наклона кинетических прямых (1) и межчастичного расстояния в системе (2) от концентрации по серебру

3.3.3. Рекристаллизация смесей малоразмерных и крупных микрокристаллов

3.3.3.1. Внешний вид экспериментальных зависимостей удельной мутности системы от времени рекристаллизации

На Рис. 3.11 представлены экспериментальные зависимости спектров мутности, полученные в условиях одного из экспериментов. В данном случае рекристаллизации была подвергнута система, включающая малоразмерные МК со средним размером 80 нм. Можно видеть, что происходят существенные изменения как численных значений характеристической мутности, так и спектральной зависимости в целом. Это дает возможность легко отслеживать протекание процесса рекристаллизации. Расчетным путем достаточно просто определить степень конверсии исходных малоразмерных кристаллов. Как следствие, может быть получена зависимость среднего размера крупных кристаллов от времени кристаллизации (т.е. кинетическая кривая). Примеры подобных расчетных кривых

представлены на Рис. 3.12а. Сопоставление кривых, в свою очередь, позволяет получить информацию о влиянии условий проведения рекристаллизации на скорость процесса.

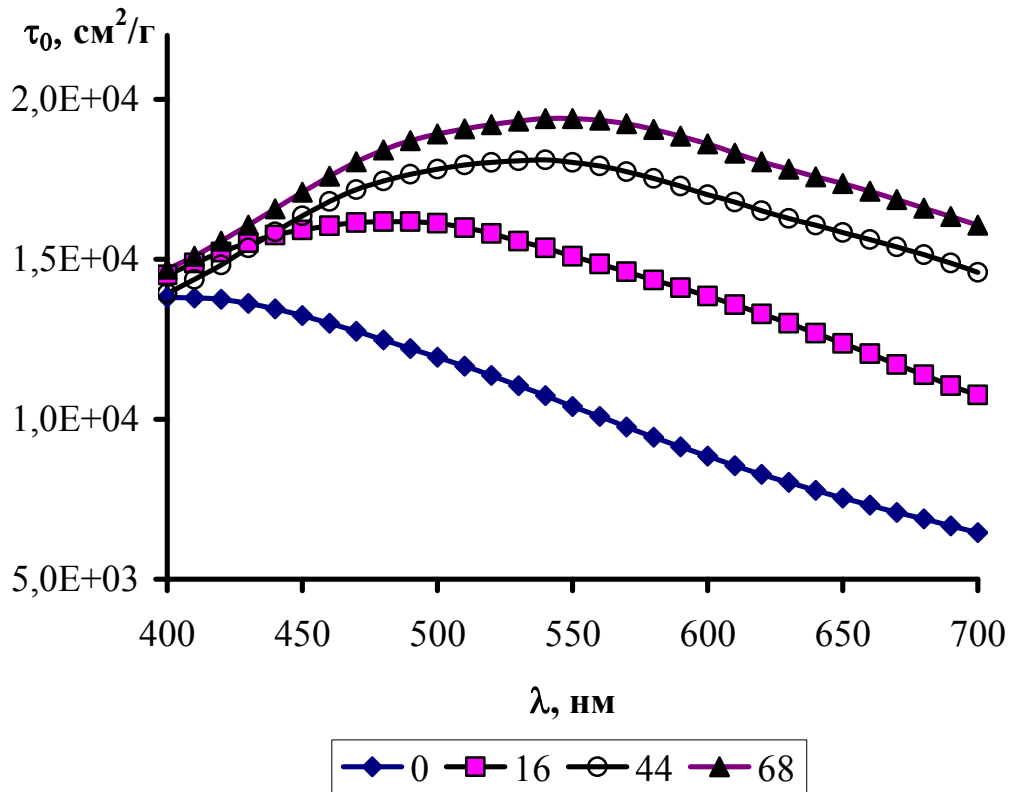


Рис. 3.11. Изменение спектральной зависимости удельной мутности в ходе рекристаллизации. Цифры в легенде соответствуют продолжительности созревания (в часах). Условия проведения рекристаллизации: исходный габитус крупных МК – октаэдрический, $p\text{Br}=1,0$, $C(\text{Gel})=4\%$, $C(\text{AgBr})=3,0$ г/л, $d_{\text{кр}}=250$ нм, $d_{\text{м}}=80$ нм, $m(\text{AgBr})_{\text{кр}}:m(\text{AgBr})_{\text{м}}=1:2$.

Известно, что положение максимума на спектральной зависимости мутности определяется средним объемом частиц в системе. Поэтому при сопоставлении скоростей рекристаллизации одинаковых по составу смесей в качестве кинетического критерия можно использовать степень смещения этого самого максимума относительно исходного положения. В этом можно убедиться при сравнении положений максимума светорассеивания и расчетного диаметра крупных кристаллов в ходе рекристаллизации одной и той же смеси (см. Рис.3.12а и 3.12б).

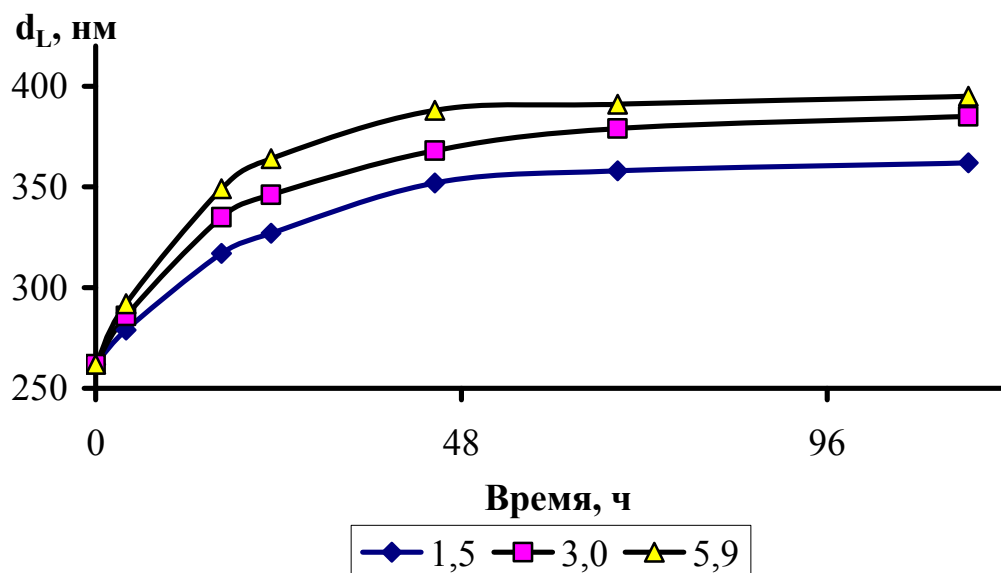


Рис. 3.12а. Зависимость расчетного среднего диаметра крупных частиц от времени рекристаллизации в бимодальной системе в геле. Цифры в легенде соответствуют концентрации бромида серебра в системе. Остальные условия аналогичны приведенным на подписи к Рис. 3.11.

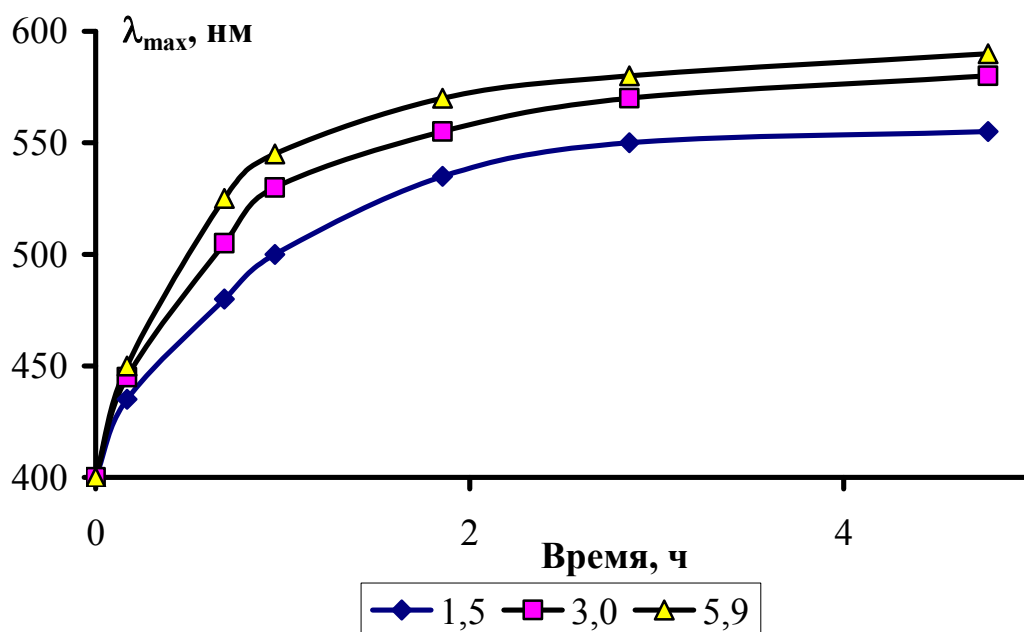


Рис. 3.12б. Зависимость положения максимума на спектральной зависимости мутности бимодальной системы от времени рекристаллизации. Условия проведения эксперимента те же, что и на Рис. 3.12а

3.3.3.2. Исследование начальной стадии рекристаллизации в геле

В большинстве случаев ввиду высокой продолжительности процесса рекристаллизации в геле пробоотбор проводился через достаточно длительные промежутки времени. Однако для проверки влияния условий подготовки пробы на получаемые результаты интересно было исследовать начальную стадию процесса рекристаллизации.

На Рис. 3.13 представлены экспериментальные зависимости спектров удельной мутности исходных крупных и малоразмерных микрокристаллов, а также их смеси (пробоотбор сразу после формирования геля). В качестве крупных МК использовались кубические AgBr МК с эквивалентным диаметром равным 350 нм, малые частицы имели диаметр 80 нм. Рекристаллизация проводилась при $pBr=1,0$ в 4%-ном желатиновом геле. Массовое соотношение между крупными и малоразмерными частицами было равно 1:2, а общая концентрация бромида серебра в системе составляла 1,5, 3,0 и 5,9 г/л.

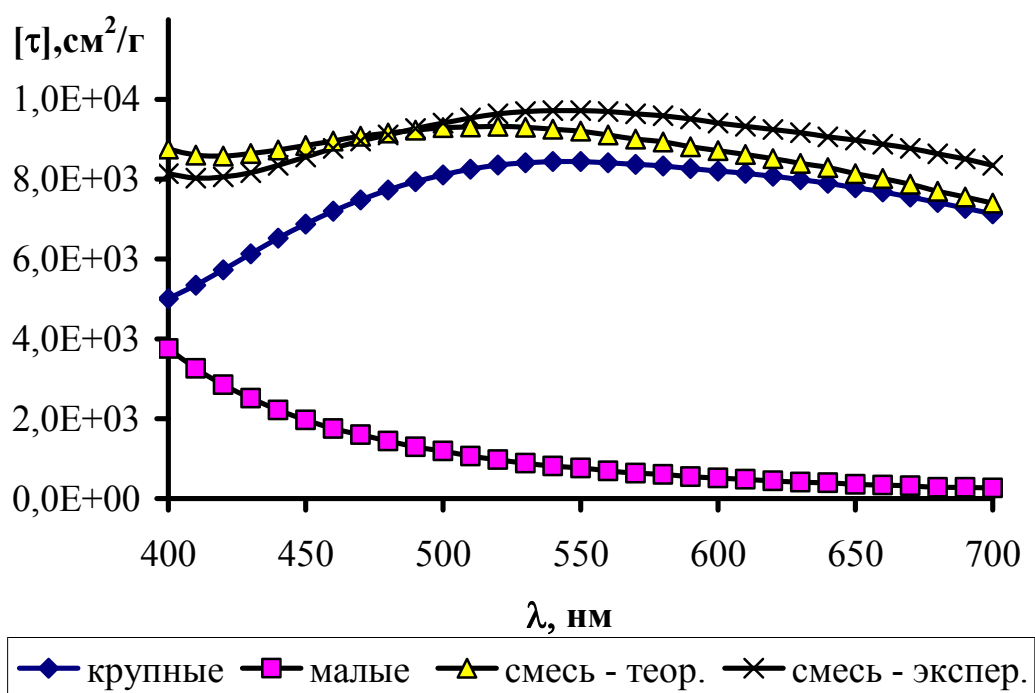


Рис. 3.13. Спектральные зависимости удельной мутности, создаваемой крупными и малоразмерными микрокристаллами AgBr, а также экспериментальная мутность их смеси сразу после создания гелевой системы. В качестве сравнительной приведена теоретическая зависимость удельной мутности смеси при аддитивном сложении удельных мутностей исходных МК

Для сравнения на том же рисунке представлена расчетная кривая мутности смеси при аддитивном сложении мутностей малых и больших частиц. Можно видеть, что экспериментальная мутность сразу после создания системы соответствует ненулевой степени конверсии. Таким образом, процессы рекристаллизации протекают еще на стадии подготовки проб. Возникает вопрос о том, насколько значимым может оказаться этот паразитный процесс при изучении кинетики рекристаллизации в геле.

Было установлено, что непосредственно после приготовления образцов все спектральные зависимости удельной мутности практически совпадают. Однако уже через час после начала эксперимента в зависимостях начинают наблюдаться различия (несовпадения $\lambda_{\max}$), которые закономерно возрастают по мере увеличения продолжительности рекристаллизации. На основании этого можно утверждать, что наблюдаемое различие в скорости роста крупных кристаллов обусловлено именно различием в кинетике процессов рекристаллизации уже после завершения формирования геля. При этом более быстро рекристаллизация протекает в системе с большей концентрацией AgBr. Данный вывод иллюстрируется сводной зависимостью положения максимума на кривой удельной мутности от продолжительности рекристаллизации (Рис. 3.14).

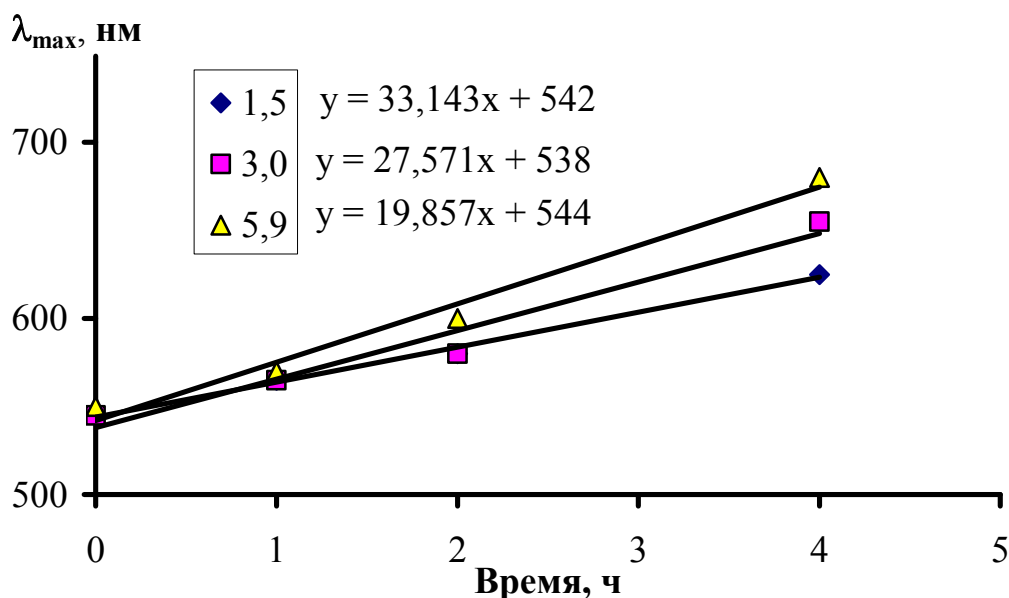


Рис. 3.14. Зависимость положения максимума на кривой светорассеивания от продолжительности рекристаллизации в бимодальной системе. Цифры в легенде соответствуют концентрации бромид серебра в системе (г/л)

3.3.3.3. Зависимость кинетики рекристаллизации в бимодальных системах от условий проведения эксперимента

После подтверждения работоспособности выбранной методики изучения кинетики роста крупных кристаллов была проведена серия экспериментов по выявлению влияния условий на протекание процесса рекристаллизации в гелевой среде. Можно было ожидать, что скорость процесса рекристаллизации зависит от концентрации микрокристаллов в системе (межчастичного расстояния). Для проверки этого предположения была изучена кинетика роста крупных кристаллов в одинаковых по составу смесях, отличающихся только массовой концентрацией бромида серебра. В данных и последующих экспериментах концентрация гелеобразующего компонента – желатины поддерживали на уровне 4 % масс., а соотношение масс крупных и малых кристаллов – 1 : 2. Полученные зависимости представлены на Рис. 3.15а-в. Можно видеть, что при любом составе системы имеется ряд общих закономерностей протекания процесса. На начальном этапе скорость рекристаллизации очень сильно зависит от концентрации бромида серебра, т.е. от концентрации частиц в системе. После завершения этого первичного этапа скорость роста становится величиной практически постоянной, и независимой от межчастичного расстояния. На эти особенности не влияет габитус исходных крупных кристаллов, а также изменение общей растворимости бромида серебра при изменении концентрации избыточных бромид-ионов.

Различие в начальной скорости рекристаллизации объясняется очень сильной зависимостью градиента концентрации в пространстве между крупным микрокристаллами и ближайшим к нему слоем малоразмерных кристаллов от межчастичного расстояния. Однако расчет показывает, что заметное различие в градиенте концентраций имеет место только для малоразмерных кристаллов двух ближайших к центру роста слоев. Для более удаленных кристаллов это различие практически не меняется. Поэтому скорость роста крупных кристаллов после растворения двух ближайших слоев малоразмерных кристаллов должна быть величиной, не зависящей от межчастичного расстояния, что и наблюдается на практике.

В целом при условии отсутствия рекристаллизации самой малоразмерной эмульсии укрупнение центра роста должно протекать с замедлением либо до исчерпания микрокристаллов малоразмерной эмульсии, либо до полной остановки процесса рекристаллиза-

ции вследствие снижения градиента ниже критического значения (для сильно удаленных малоразмерных кристаллов).

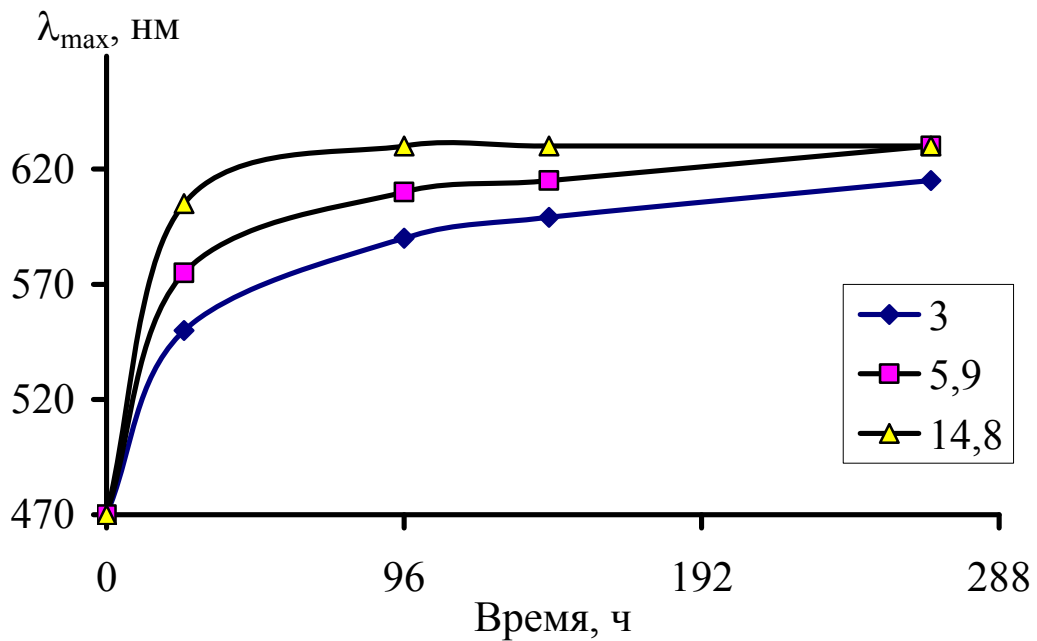


Рис. 3.15а. Зависимость положения максимума на спектральной кривой светорассеивания от продолжительности рекристаллизации в бимодальной системе. Условия проведения эксперимента: габитус крупных кристаллов – кубический, $pBr=1,0$, $d_{кр}=350$ нм, $d_{м}=80$ нм,. Цифры в легенде соответствуют концентрации $AgBr$ в системе (г/л)

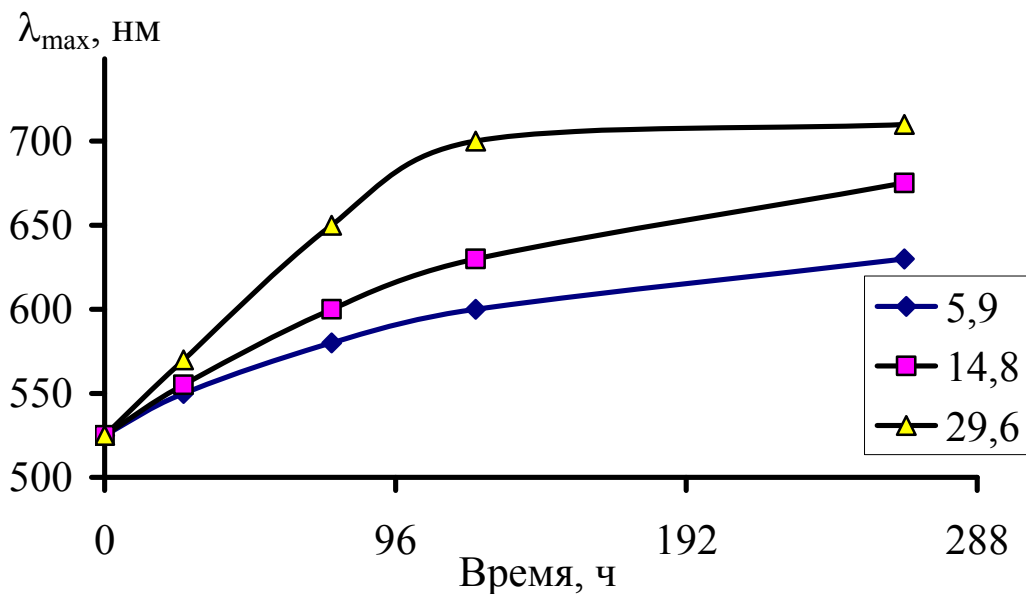


Рис. 3.15б. То же, что на Рис.3.15а. Условия проведения эксперимента: габитус крупных кристаллов – кубический, $pBr=3,0$, $d_{кр}=350$ нм, $d_{м}=80$ нм,. Цифры в легенде соответствуют концентрации $AgBr$ в системе (г/л)

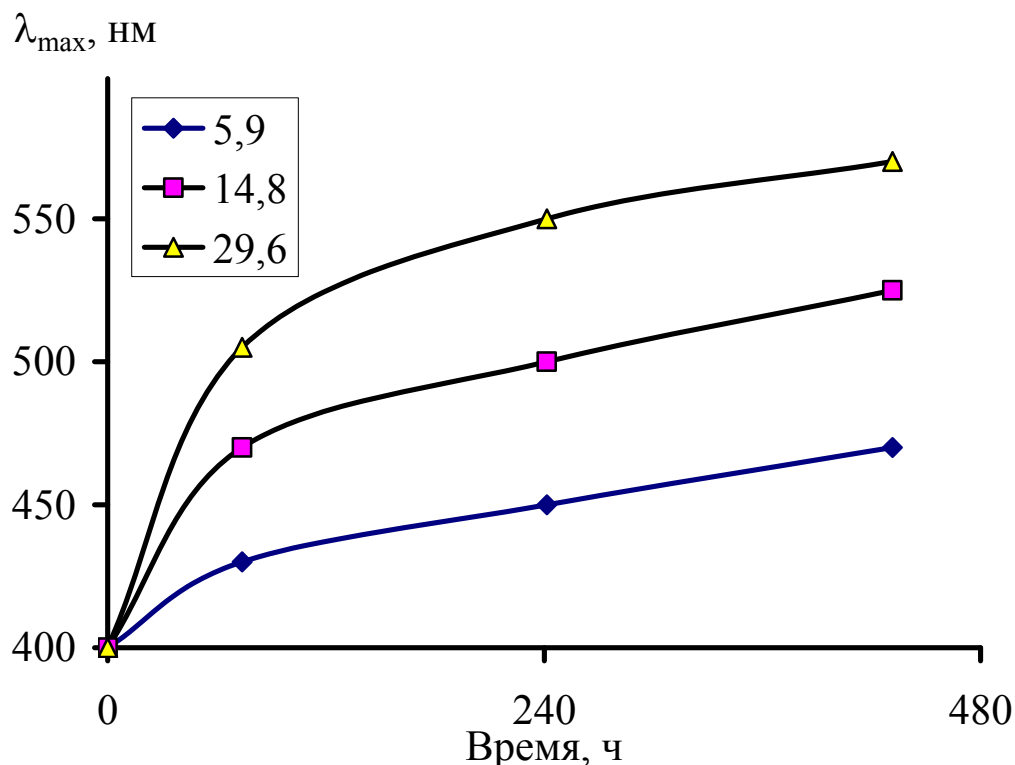


Рис. 3.15в. То же, что на Рис.3.15а. Условия проведения эксперимента: габитус крупных кристаллов – октаэдрический, $pBr=3,0$, $d_{\text{кр}}=260$ нм, $d_{\text{м}}=80$ нм. Цифры в легенде соответствуют концентрации AgBr в системе (г/л)

Одним из важнейших факторов, обуславливающих скорость массопереноса, является собственно различие в размере микрокристаллов, которое определяет их различие в растворимости. На Рис. 3.16 представлены результаты по рекристаллизации смеси крупных микрокристаллов разного размера с одними и теми же малоразмерными кристаллами. Как и следовало ожидать, скорость роста крупных кристаллов пропорциональна различию в размере (и растворимости) крупных и малых частиц. Данный вывод подтверждается также результатами эксперимента по рекристаллизации смеси одних и тех же крупных кристаллов с разными по размеру малыми кристаллами (Рис. 3.17). В данном случае увеличение размера малых кристаллов приводит к замедлению процесса рекристаллизации.

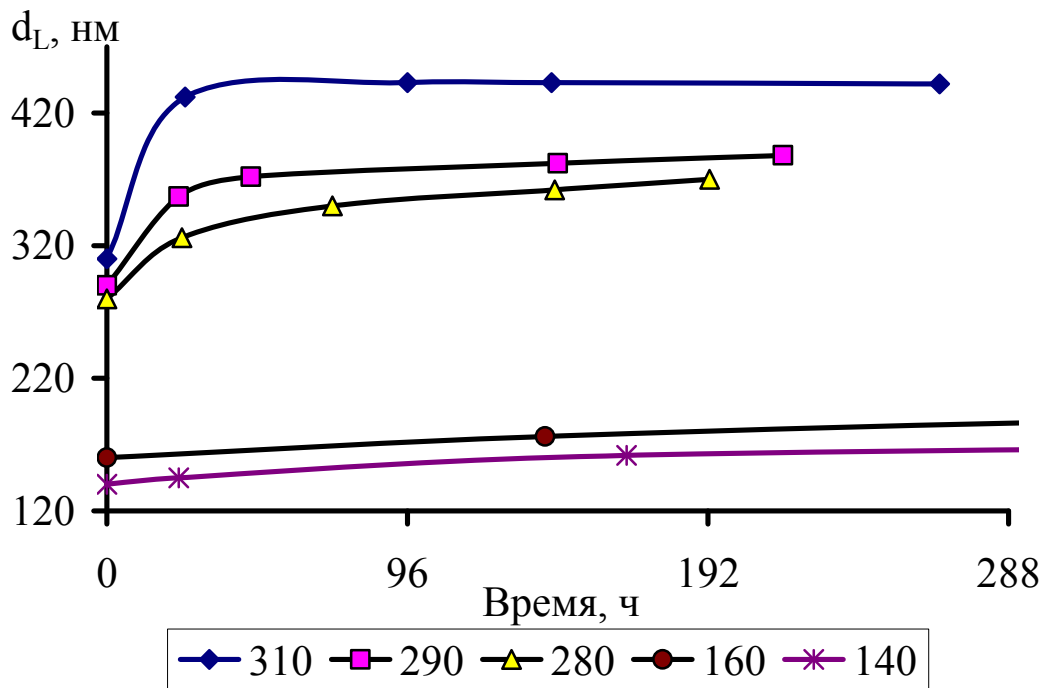


Рис. 3.16. Зависимость среднего размера крупных частиц в бимодальной системе от времени рекристаллизации. Условия проведения эксперимента: $pBr=1,0$, $C(AgBr)=3,0$ г/л, $d_m=60$ нм. Цифры в легенде соответствуют исходному эквивалентному диаметру крупных частиц (нм)

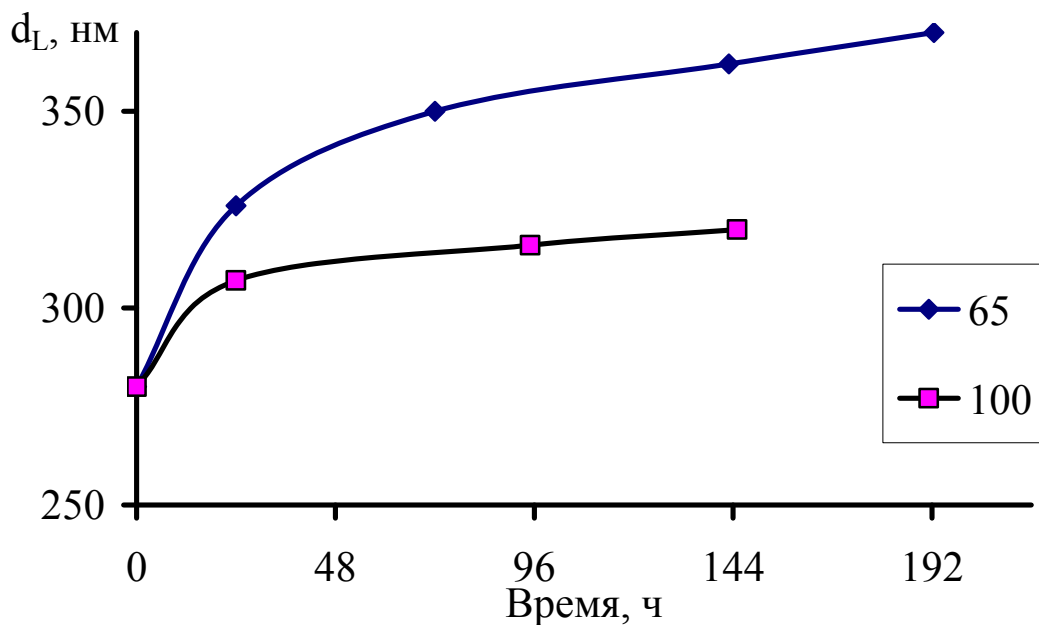


Рис. 3.17. Зависимость среднего размера крупных частиц в бимодальной системе от времени рекристаллизации. Условия проведения эксперимента: $pBr=1,0$, $C(AgBr)=3,0$ г/л, $d_{кр}=280$ нм. Цифры в легенде соответствуют исходному среднему диаметру малых частиц

Кинетика процесса рекристаллизации тесно связана с общей растворимостью материала дисперсной фазы. Зависимости положения максимума на спектральной кривой поглощения от времени рекристаллизации при разных значениях pBr для одинаковых по составу и концентрации $AgBr$ систем представлены на Рис. 3.18. Переход от избыточной концентрации бромид ионов 10^{-3} к 10^{-1} М приводит к увеличению общей растворимости бромида серебра примерно в 200 раз. Этот переход сопровождается увеличением скорости процесса рекристаллизации примерно в 10 раз. К сожалению, более точная оценка невозможна, так как для корректного сравнения необходимо использовать прямолинейные начальные участки кинетических кривых.

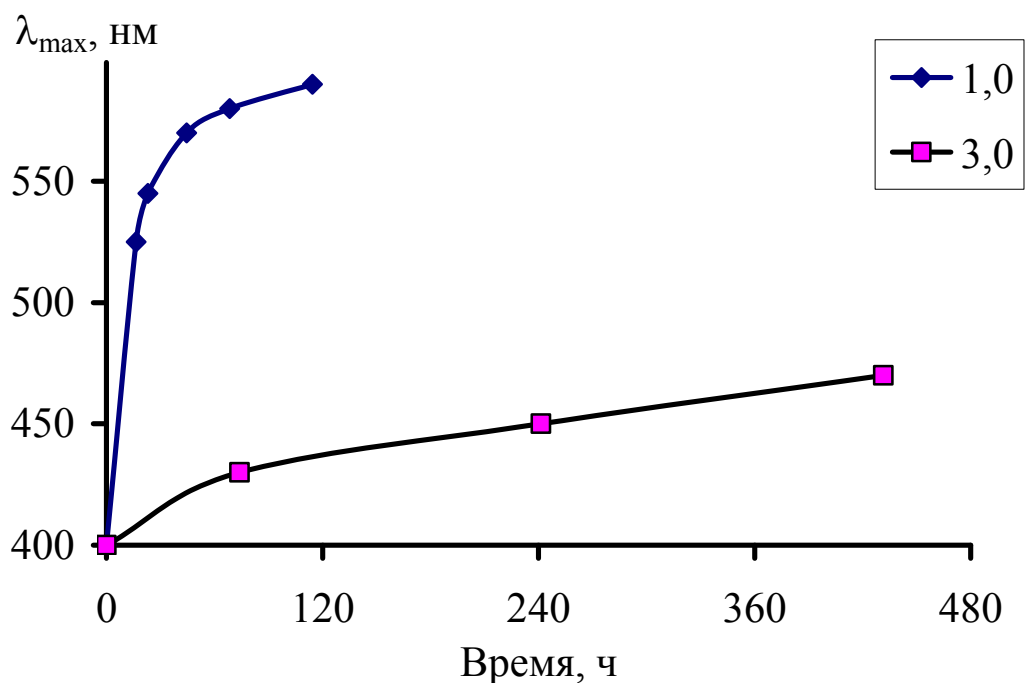


Рис.3.18. Зависимость положения максимума на спектральной кривой светорассеивания от продолжительности рекристаллизации. Условия проведения эксперимента: габитус крупных кристаллов – октаэдрический, $[AgBr]=5,9$ г/л, $d_{кр}=260$ нм, $d_m=60$ нм. Цифры в легенде соответствуют величине pBr в системе

Следует отметить, что в случае рекристаллизации в геле не обнаружено существенного влияния огранки крупных кристаллов на скорость процесса. В то же время при созревании в растворе скорость роста кристаллов различной огранки зависит от концентрации избыточных бромид ионов. Так, при низких значениях pBr ,

скорость роста кубических кристаллов значительно выше, чем у октаэдрических. Отсутствие подобной зависимости в нашем случае, скорее всего, свидетельствует о том, что скоростьюопределяющей стадией в ходе рекристаллизации во всех случаях является диффузия компонентов через раствор.

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных можно сделать ряд заключений. Прежде всего, при рекристаллизации в гелевой среде кинетика роста частиц определяется их конкретным окружением на микроуровне. Со снижением межчастичного расстояния скорость процесса массопереноса существенно возрастает. Напротив, при увеличении межчастичного расстояния может быть достигнута ситуация, когда несмотря на существенное различие в растворимости скорость массопереноса становится равной нулю.

2.2. Формирование зародышей таблитчатых микрокристаллов AgHal в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации

Большое влияние на морфологию формирующихся в результате массовой кристаллизации частиц оказывают процессы агрегации новообразующихся зародышей. К сожалению, непосредственное изучение агрегации в системе, в которой происходит зародышеобразование, является сложной проблемой. С одной стороны, при существовании бимодального распределения (агрегаты и обычные зародыши) становится весьма затруднительной интерпретация данных, полученных турбидиметрическим методом. С другой стороны, исследование дисперсионных характеристик при помощи электронной микроскопии требует особо тщательной подготовки препаратов из-за низкой коллоидной стабильности анализируемой системы и возможности паразитных процессов агрегации и Оствальдовского созревания на стадии изготовления реплик.

Однако могут быть использованы и непрямые методы изучения процессов агрегации. Известно, например, что при изготовлении малоразмерных эмульсий способом контролируемой двухструйной кристаллизации помимо обычных изометрических МК образуются также агрегатные по природе частицы AgHal. Эти агрегаты могут в последствии выступать в качестве зародышей таблит-

чатых кристаллов. Если подвергнуть малоразмерную эмульсию физическому созреванию при повышенной температуре и низком значении pBr ($\sim 1,0$), то в системе будет происходить рост таблитчатых кристаллов, сопровождаемый одновременным растворением обычных (неагрегатных) МК (см. Рис. 3.19).

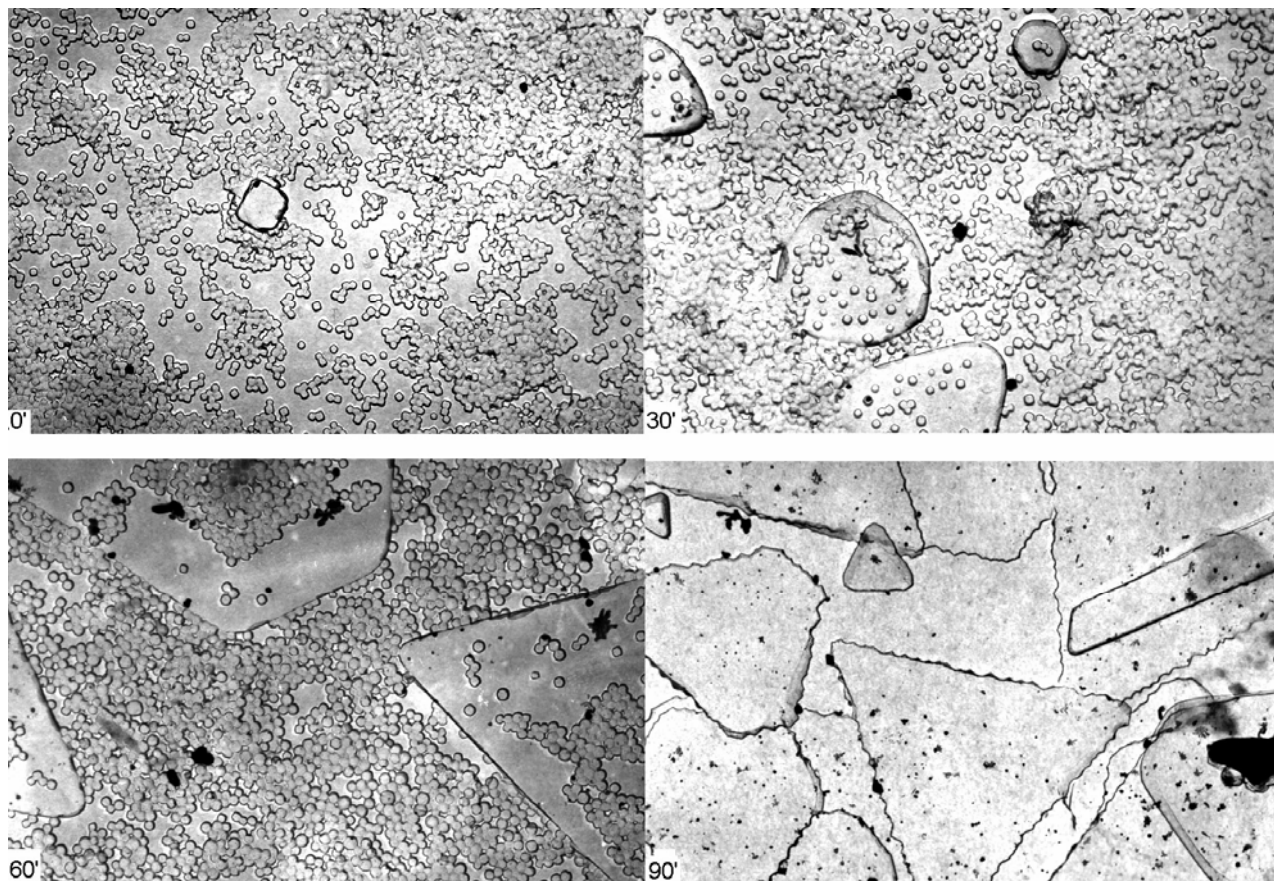


Рис. 3.19. Электронные микрофотографии угольных реплик микрокристаллов AgBr в ходе Оствальдовского созревания. Условия проведения рекристаллизации: температура – 60°C , $pBr=1,0$, концентрация желатины – 30 г/л, концентрация исходных малоразмерных кристаллов – $3,5 \cdot 10^{15} \text{ л}^{-1}$:

- 0' – исходные микрокристаллы ($\times 6000$);
- 30' – через 30 минут созревания ($\times 6000$);
- 60' – через 60 минут созревания ($\times 6000$);
- 90' – итоговые микрокристаллы ($\times 4000$).

Очевидно, что в этом случае размер получаемых таблитчатых кристаллов будет отражать соотношение между обычными и подвергнутыми агрегации частицами в исходной МРЭ (чем больше доля агрегированных кристаллов, тем меньше диаметр итоговых

ПМК). Поэтому, исследовав дисперсионные характеристики таблитчатых кристаллов, получаемых при физическом созревании малоразмерных эмульсий, синтезированных в различных условиях, можно установить взаимосвязь между условиями кристаллизации МРЭ и долей агрегатных МК в них. При расчете достаточно знать геометрические размеры исходных малоразмерных микрокристаллов и итоговых таблитчатых кристаллов. Тогда можно определить, сколько обычных кристаллов в МРЭ приходится на один зародыш ПМК:

$$N_{МК} = \frac{V_T}{V_{МК}}, \quad (3.15),$$

где $N_{МК}$ - количество исходных МК, приходящихся на один зародыш ПМК; V_T - средний объём полученного при созревании таблитчатого кристалла; $V_{МК}$ - средний объём МК МРЭ.

Считая, что таблитчатый кристалл имеет форму диска, а микрокристалл малоразмерной эмульсии - форму сферы, получаем:

$$N_{МК} = \frac{3 \times d_T^2 \times h}{2 \times d_{МК}^3}, \quad (3.16)$$

где d_T - средний эквивалентный диаметр таблитчатого кристалла (мкм); h - средняя толщина таблитчатых кристаллов (мкм); $d_{МК}$ - средний диаметр микрокристаллов малоразмерной эмульсии (мкм).

В свою очередь доля зародышей таблитчатых кристаллов в исходной малоразмерной эмульсии (N_T) будет величиной, обратной $N_{МК}$:

$$N_T = \frac{1}{N_{МК}} \times 100\%. \quad (3.17)$$

Экспериментально полученные зависимости среднего эквивалентного диаметра ПМК (d_T) и доли зародышей таблитчатых кристаллов (N_T) от условий синтеза МРЭ представлены на Рис. 3.20 – 3.23.

Как видно из Рис. 3.20, существует тесная взаимосвязь между величиной rVr в реакционной смеси на стадии синтеза МРЭ и дисперсионными характеристиками получаемых при физическом созревании таблитчатых кристаллов. Экспериментальная зависимость имеет практически линейный характер, что указывает, на то обстоятельство, что доля образующихся зародышей таблитчатых кристаллов очень быстро растет при снижении значения rVr ниже 2,0.

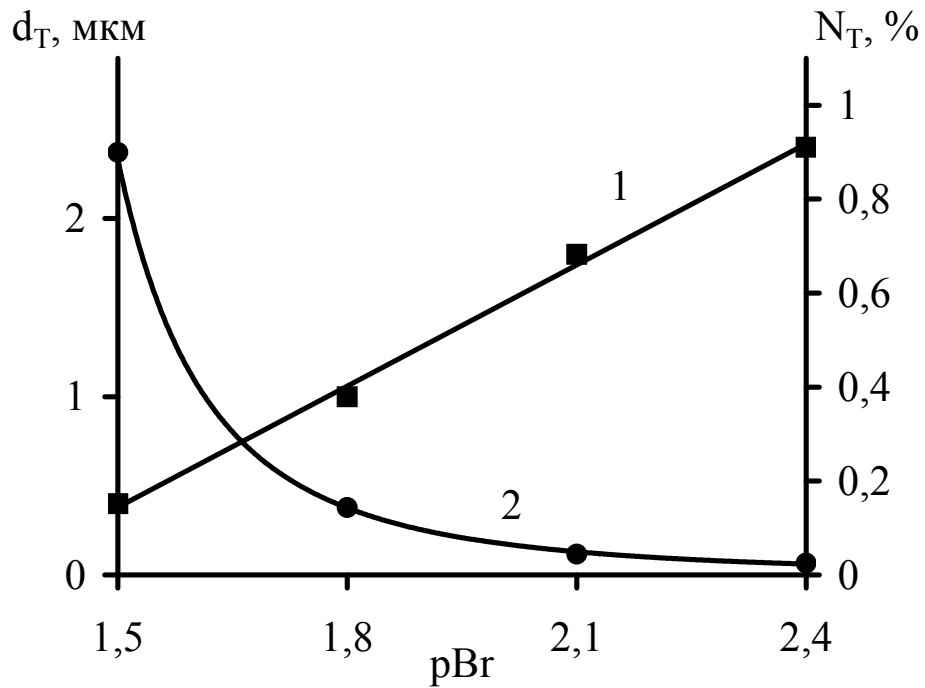


Рис. 3.20. Зависимость среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов (1) и доли зародышей ПМК среди МК МРЭ (2) от величины pBr синтеза малоразмерной эмульсии

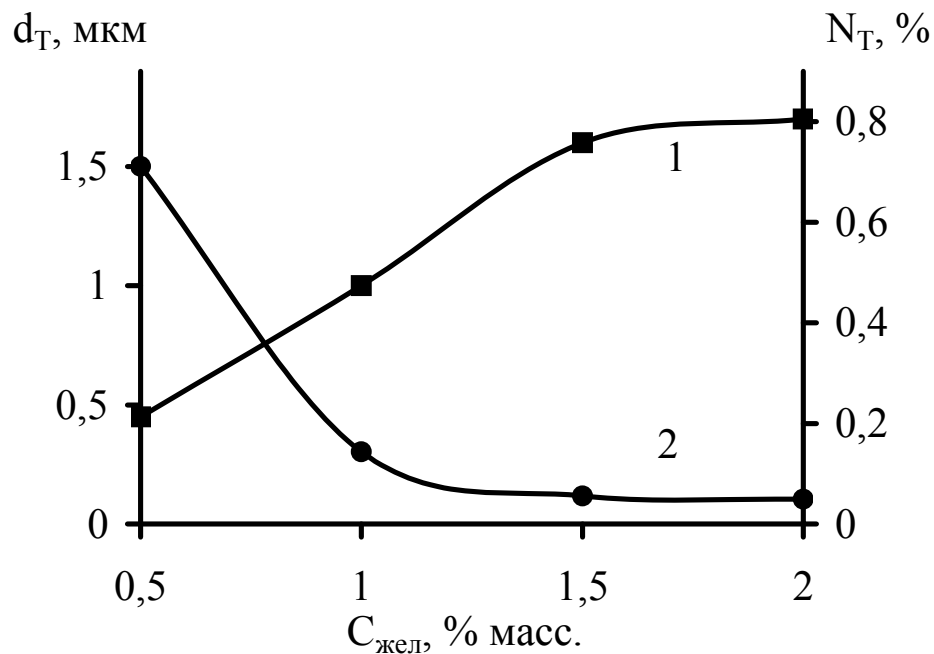


Рис. 3.21. Зависимость среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов (1) и доли зародышей ПМК среди МК МРЭ (2) от концентрации желатины при синтезе малоразмерной эмульсии

Концентрация желатины — один из важнейших факторов, регулирующих протекание процессов коалесценции и формирования таблитчатых кристаллов. Известно, что при проведении синтеза МРЭ способом КДК для каждой конкретной концентрации желатины имеется критическая скорость введения реагентов, превышение которой приводит к резкому увеличению количества образующихся в результате коалесценции агрегатов. Из этого следует, что для конкретных условий синтеза малоразмерной эмульсии (температура, величина pVg , скорость введения реагентов) должна существовать критическая концентрация желатины. Снижение этой концентрации ниже критической величины приведет к увеличению вероятности протекания процессов коалесценции и к возрастанию доли «зародышей» ПМК в МРЭ, что согласуется с экспериментальными данными (см. Рис. 3.21). Однако если концентрация желатины становится выше критической (в данном случае — 1,5 % масс.), количество образующихся «зародышей» перестает от нее зависеть и определяется исключительно условиями кристаллизации, влияющими на степень пересыщения реакционной смеси.

Рост температуры при кристаллизации МРЭ сопровождается снижением доли зародышей ПМК в ней и соответствующим ростом размера получаемых при ФС таблитчатых кристаллов (см. Рис. 3.22). Данный эффект может быть обусловлен увеличением среднего размера новообразующихся частиц. Тогда наблюдаемое ослабление агрегации скорее всего связано с увеличением сил отталкивания между такими частицами, а также со снижением их частичной концентрации в области фазообразования (см. раздел 1.4.3.).

При проведении синтеза способом КДК на начальном этапе введения реагентов образуется гораздо больше зародышей таблитчатых кристаллов, что принято связывать с более высоким уровнем пересыщения реакционной смеси в начале кристаллизации. Поэтому с увеличением продолжительности синтеза следует ожидать снижения относительной доли зародышей ПМК среди МК МРЭ. Следствием этого является увеличение размеров таблитчатых кристаллов, получаемых при ФС таких малоразмерных эмульсий (см. Рис. 3.23).

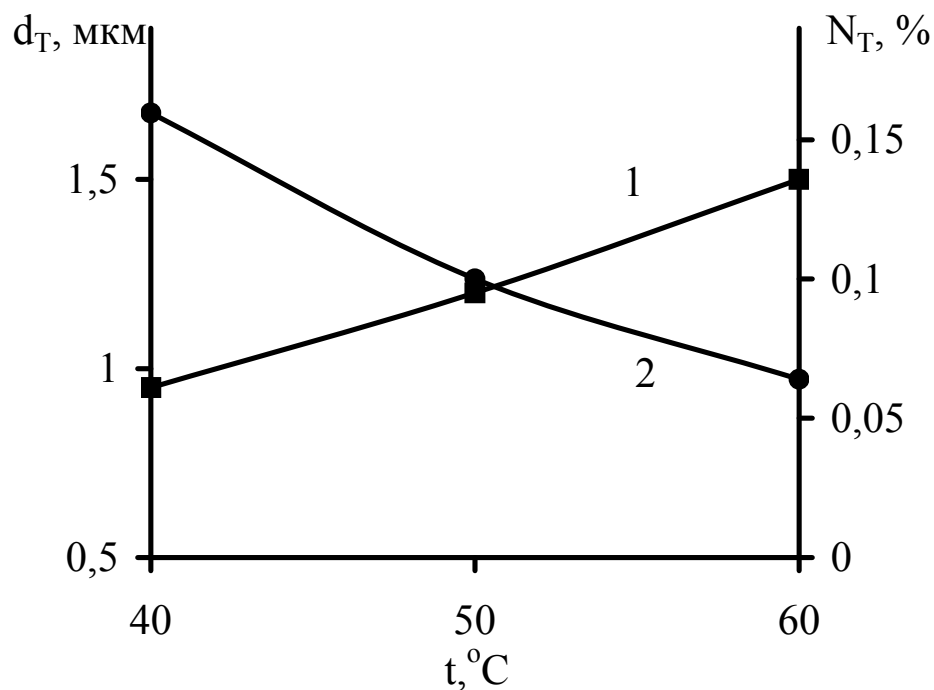


Рис. 3.22. Зависимость среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов (1) и доли зародышей ПМК среди МК МРЭ (2) от температуры синтеза малоразмерной эмульсии

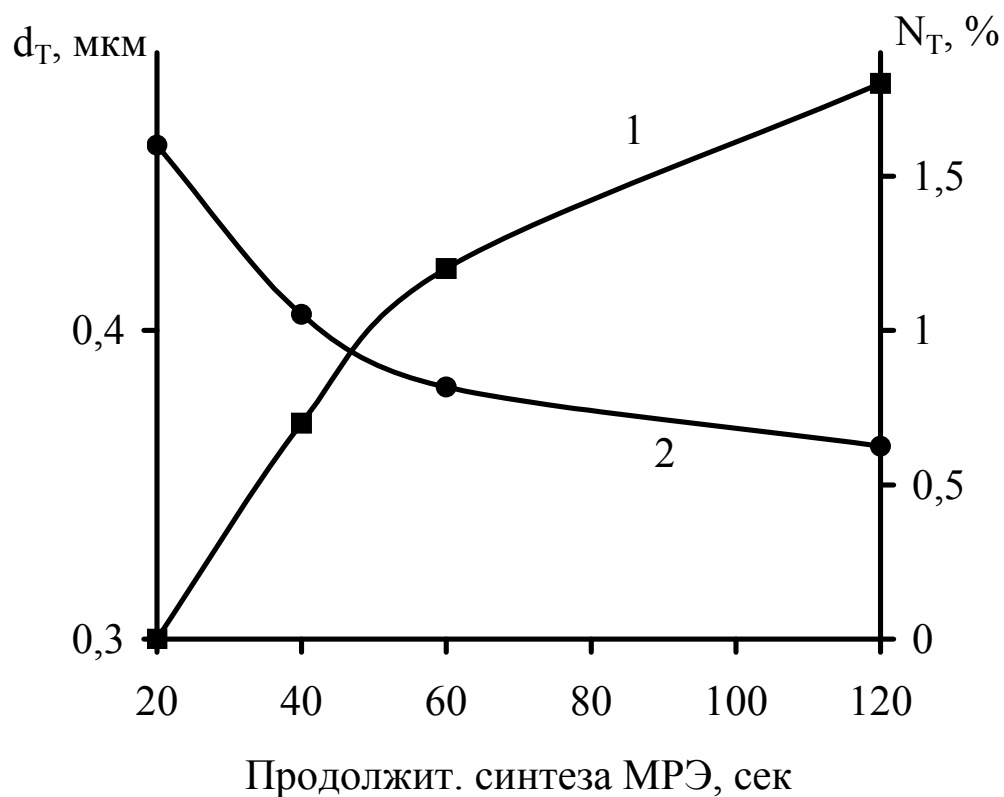


Рис. 3.23. Зависимость среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов (1) и доли зародышей ПМК среди МК МРЭ (2) от продолжительности синтеза малоразмерной эмульсии

Последнее обстоятельство указывает на возможность существования взаимосвязи между процессами формирования зародышей таблитчатых микрокристаллов и наличием или отсутствием в системе готовых кристаллов. Наиболее вероятная причина заключается в том, что формирование такого структурного дефекта, как плоскость двойникования, может происходить только при агрегации близких по размеру частиц. Агрегация частиц разного размера будет сопровождаться быстрой рекристаллизацией, приводящей к включению материала малой частицы в состав крупной. Поскольку формирование зародышей таблитчатых кристаллов при агрегации сравнительно крупных частиц AgBr (с диаметром около 100 нм) может происходить только в отсутствии желатины, то единственным путем возникновения зародышей ПМК в условиях синтеза МРЭ является агрегация новообразующихся частиц предельно малого размера. На основании сведений о расстоянии между плоскостями двойникования в таблитчатых кристаллах можно предположить, что этот размер не превышает 20-40 нм.

Как следствие, необходимым условием формирования зародышей таблитчатых кристаллов при массовой кристаллизации является существование в системе ультрадисперсных частиц в достаточно высокой концентрации и отсутствие в ней относительно крупных (50-70 нм) микрокристаллов. Данные условия могут быть соблюдены, если проводить кристаллизацию с использованием сильно разбавленных растворов реагентов. В этом случае область, в которой раствор пересыщен, занимает относительно малую долю реакционного объема, поэтому рост ранее образовавшихся микрокристаллов протекает очень медленно. Следствием этого является накопление в системе ультрадисперсных частиц, что обеспечивает более эффективное протекание процессов агрегации между ними.

Закономерное увеличение степени агрегации (роста доли зародышей ПМК) наблюдается при снижении концентрации вводимых реагентов ниже 0,5 М (см. Рис. 3.24). В свою очередь увеличение доли зародышей таблитчатых кристаллов при использовании более концентрированных растворов, вероятно, обусловлено теми же причинами, что и усиление агрегации при увеличении скорости введения реагентов.

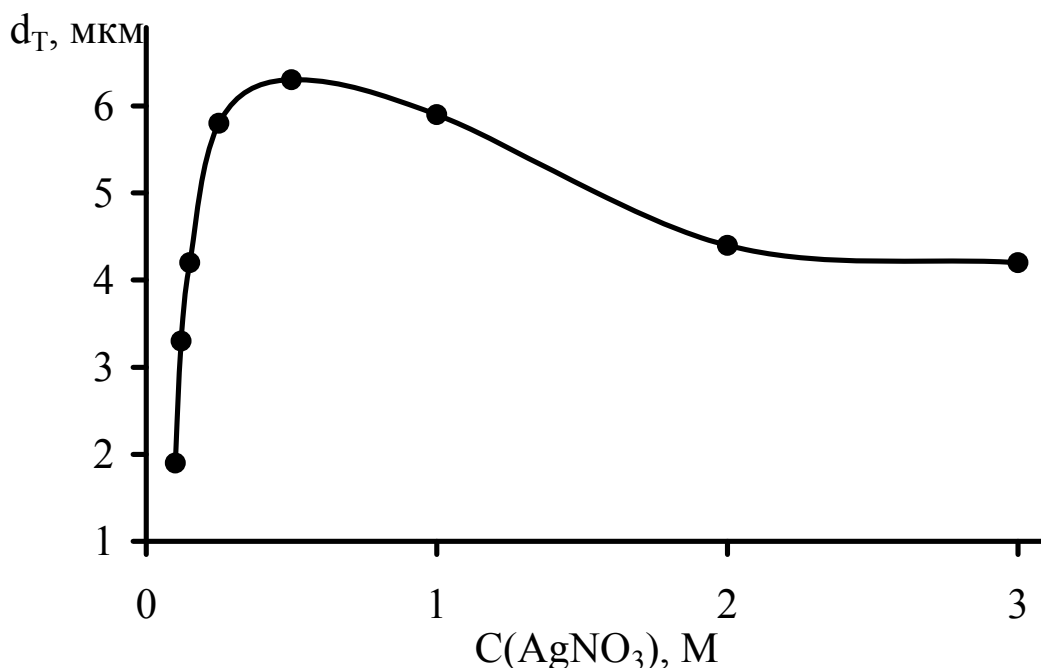


Рис. 3.24. Зависимость среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов от концентрации раствора AgNO_3 , вводимого на стадии синтеза МРЭ

Совокупность имеющихся экспериментальных данных позволила разработать новую модель процесса фазообразования при синтезе фотографических эмульсий методом контролируемой двухструйной кристаллизации. Она сводится к следующему:

Вблизи области введения реагентов должны сосуществовать, по меньшей мере, три зоны с различными свойствами (см. Рис. 3.25). Для обычных условий кристаллизации (например, МРЭ) большую часть объема реактора занимает зона, в которой имеется избыточная концентрация ионов Br^- . Именно в этой зоне обычно располагаются электродные системы для контроля величины $p\text{Br}$ ($p\text{Ag}$), и именно в ней поддерживается на постоянном уровне концентрация избыточных ионов Br^- в ходе синтеза фотоэмульсий.

Поскольку вновь поступающий раствор AgNO_3 не может быть мгновенно нейтрализован бромидом, то в ближайших окрестностях точки введения нитрата серебра в реакционную смесь располагается вторая зона ненулевого размера. И, наконец, на границе этих двух зон располагается третья, в которой, собственно, и протекает химическая реакция между ионами Ag^+ и Br^- (зона реакции или зона фазообразования).

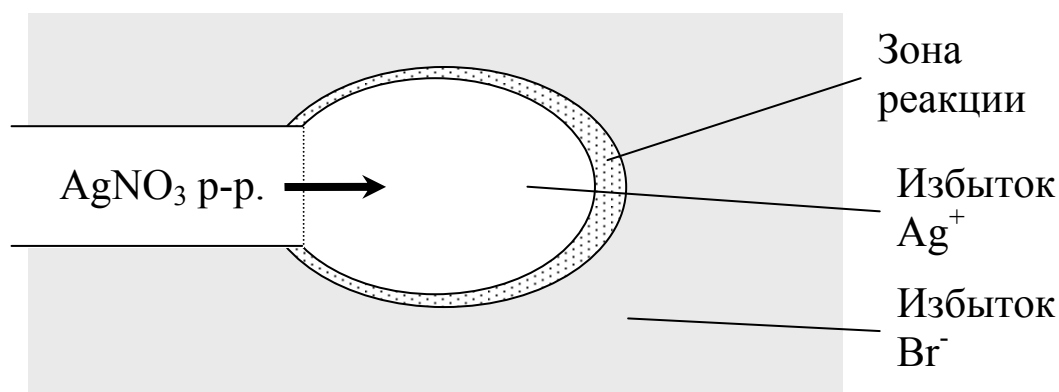


Рис. 3.25. Схема распределения зон с различающимися свойствами при введении раствора AgNO_3 в реакцию (раствор, содержащий Br^-)

В рамках подобных представлений процесс формирования зародышей таблитчатых кристаллов может быть описан следующим образом. Очевидно, что новообразующиеся частицы AgI участвуют в Броуновском (тепловом) движении, а также в движении жидкой среды в реакторе в целом (турбулентная диффузия). Последнее явление определяет скорость размывания зоны реакции и скорость увеличения расстояния между отдельными частицами в пространстве.

Агрегация, следствием которой является образование зародышей таблитчатых и двойниковых кристаллов, происходит между новообразующимися частицами в зоне реакции. Частота столкновений, скорее всего, достаточно велика, однако не каждый контакт частиц между собой приводит к появлению агрегата. Поэтому необходимым условием протекания агрегации с заметной скоростью является сохранение в течение достаточно длительного времени высокой объемной концентрации взаимодействующих ультрадисперсных частиц.

Таким образом, к факторам, способствующим протеканию агрегации следует отнести все условия кристаллизации, способствующие увеличению локального пересыщения (это приводит к росту концентрации новообразующихся частиц и снижению их размера). Усилению агрегации будет способствовать также снижение концентрации защитного коллоида (желатины) и снижение скорости турбулентной диффузии в растворе (это обеспечивает сохране-

ние высокой локальной концентрации частиц в течение более длительного промежутка времени).

В рамках данной модели можно, на качественном уровне, интерпретировать известные экспериментальные данные по влиянию условий кристаллизации на образование агрегатов - зародышей двойниковых и таблитчатых кристаллов:

Изменение pBr в реакционном растворе. Увеличение концентрации бромид-ионов в реакторе должно приводить к ускорению процесса нейтрализации поступающих в реактор ионов серебра. Следствием этого должно быть сокращение геометрических размеров зоны с избыточным содержанием ионов Ag^+ , а также уменьшению площади поверхности, на которой протекает химическая реакция. Можно также предположить, что область максимальной скорости фазообразования при снижении pBr будет приближаться к поверхности раздела растворов. И в том, и в другом случае количество новообразующихся частиц будет оставаться примерно на постоянном уровне, но частичная концентрация в зоне реакции возрастет, что и будет способствовать более эффективному протеканию процессов агрегации (т.е. образованию зародышей плоских кристаллов).

Изменение концентрации вводимых реагентов. Увеличение концентрации $AgNO_3$ в диапазоне свыше 0,5 М при сохранении неизменным размера зоны реакции будет приводить к росту частичной концентрации и увеличению доли образующихся агрегатов. Причина увеличения количества зародышей ПМК при использовании низких концентраций реагентов заключается в том, что агрегация между ультрадисперсными частицами становится возможной не только в зоне фазообразования, но и во всем объеме реактора. Поскольку рост частиц в этих условиях протекает медленно, то в системе накапливаются МК с размером порядка 20-30 нм. Эти частицы могут эффективно агрегировать между собой, так как обладают высокой подвижностью в силу малого размера и их концентрация достаточно высока. Кроме того, силы электростатического отталкивания между столь малыми МК достаточно слабы; макромолекулы желатины не могут служить эффективным препятствием для их агрегации, так как в адсорбированном состоянии образуют петлевые структуры с диаметром петель порядка 40-50 нм.

Аналогично снижению концентрации реагентов действует и увеличение начального объема реакционной смеси. В последнем

случае ультрадисперсные частицы, в процессе своей циркуляции в объеме реактора, реже попадают в зону реакции, т.е. получают меньше возможностей для роста. Следовательно, в данных условиях вновь происходит увеличение числа частиц в системе, способных при агрегации образовать зародыш таблитчатого кристалла. Этим обстоятельством, во многом, обусловлены проблемы масштабирования, т.е. переноса методики эмульсификации с установки малого объема на крупномасштабное производство. В качестве одного из вариантов решения вышеуказанной проблемы было предложено использовать вместо больших реакторов каскады реакторов малого объема. Другим решением является использование проточных реакторов, в которых фазообразование проводится в одних и тех же условиях.

Изменение скорости введения реагентов. В данном случае усиление агрегации может иметь место только при сохранении неизменным геометрического размера зоны фазообразования. Это условие может выполняться в тех случаях, когда этот размер не зависит от собственной скорости движения потока раствора нитрата серебра, а определяется преимущественно условиями перемешивания в реакторе. Тогда увеличение скорости введения реагентов будет играть ту же роль, что и увеличение концентрации вводимых реагентов.

Изменение температуры. Варьирование температуры является одним из основных приемов управления дисперсионными характеристиками образующихся МК. Увеличение температуры приводит к росту среднего размера новообразующихся частиц. При неизменной молярной скорости введения реагентов это эквивалентно снижению частичной концентрации в области фазообразования, что, в свою очередь, снижает и эффективность агрегации. Кроме того, рост размера частиц снижает их подвижность, увеличивает силы электростатического отталкивания и делает более эффективной защиту от агрегации со стороны адсорбированных макромолекул желатины. Поэтому повышение температуры обычно приводит к снижению доли зародышей таблитчатых кристаллов среди образующихся МК.

Подводя итог вышесказанному, можно отметить, что хотя предложенная модель носит по большей части качественный характер, она, тем не менее, позволяет объяснить практически весь круг

явлений, связанных с формированием таблитчатых кристаллов в ходе массовой кристаллизации.

2.3. Теоретическая модель процесса роста микрокристаллов AgBr в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации

Для теоретического описания процесса формирования и роста микрокристаллов в ходе двухструйной кристаллизации до настоящего времени в качестве базовой обычно используют модель, предложенную Берри еще в 1976 г. 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 растворимость галогенидов серебра, введение реагентов на поздних стадиях синтеза не приводит к новообразованию частиц AgI в системе. В соответствии с его моделью, процессы новообразования твердой фазы имеют место 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. Поэтому при проведении контролируемой двухструйной кристаллизации в реакторе существуют, по меньшей мере, две зоны с разными свойствами. В одной из них происходит гомогенное зародышеобразование галогенида серебра, а во второй протекают преимущественно рекристаллизационные процессы. Таким образом, из модели Берри вытекают представления о доминирующей роли процессов рекристаллизации при массовой кристаллизации галогенидов серебра в водно-желатиновых системах.

Для придания своей модели количественного характера Берри использовал положения теории Оствальдовского созревания, разработанной Лифшицем и Слезовым, и, независимо от них, Вагнером (ЛСВ-теории). В этой связи следует отметить, что основной задачей ЛСВ-теории является установление стационарной функции распределения по размеру в ходе созревания полидисперсной сис-

темы. Поэтому она вряд ли может быть с успехом применена к рассматриваемому случаю бимодальных систем.

В модели Берри поведение конкретного кристалла (рост или растворение) не зависит от его положения в реакторе и определяется исключительно взаимосвязью между его собственной растворимостью и средней растворимостью бромида серебра в системе. Из этого вытекали представления о том, что малоразмерные эмбрионы создают вокруг крупных кристаллов некоторую изотропную по свойствам "атмосферу", которая обеспечивает непрерывное поступление материала для роста этих кристаллов. В то же время сами по себе малоразмерные эмбрионы никакой самостоятельной роли в массовой кристаллизации не играют.

Подход, предложенный Берри, был развит в работах Вэйя и Стронга. Эти авторы исследовали закономерности и кинетику роста изометрических кристаллов 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 галогенида серебра в системе.

При создании количественной модели Вэй и Стронг использовали классические представления о росте кристаллов в растворе. Как известно, подобный рост включает в себя два явления, протекающих одновременно: транспортировка растворенного вещества из объема пересыщенного раствора к поверхности кристалла за счет объемной диффузии и включение растворенного вещества в кристаллическую решетку (поверхностную интеграцию). По мнению Вэйя и Стронга любая из этих стадий может быть скоростьюопределяющей при росте кристаллов.

В этой связи следует отметить, что если строго следовать представлениям Берри, то стадией, лимитирующей роста крупных частиц может быть также и процесс растворения новообразующихся частиц - эмбрионов. Однако в модели Вэйя и Стронга вновь рассматриваются только растущие кристаллы, взаимодействующие с неким окружающим пространством - континуумом, обладающим изотропными свойствами.

Исходя предположения о том, что новообразование частиц в системе имеет место только при равном уровне пересыщения, Вэй и Стронг смогли вывести уравнение, связывающую линейный раз-

мер 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 было объяснить различие в критической скорости роста одинаковых кристаллов в разных условиях синтеза. Сложно было также понять, почему величина критической скорости роста может очень сильно возрасти при увеличении концентрации растущих кристаллов (в "переполненной" системе).

Можно отметить, что полная аналогия с моделью Берри имеет место при выращивании микрокристаллов AgNaI способом физического созревания (ФС), когда в системе имеется бимодальная смесь практически монодисперсных кристаллов с большим различием по размеру. Исследование последних систем облегчается еще и тем обстоятельством, что процессы массопереноса происходят в закрытой системе, и лучше поддаются контролю. Однако исследовавшие подобные системы Богг с соавторами, а также Вэй и Шад при создании теоретической модели процессов вновь исходили из того, что меньшие по размеру кристаллы могут только растворяться в ходе созревания. Поэтому их теоретическое описание рекристаллизации практически полностью совпадало с моделью Вэйя и Стронга. Единственным отличием был вывод Вэя и Шада о том, что в бимодальной дисперсии AgBr в качестве стадии, лимитирующей рост больших кристаллов, может выступать также и растворение малых частиц, но только при небольшом различии в размере малых и больших кристаллов. Поэтому и для случая физического созревания считалось, что рост крупного кристалла обусловлен его взаимодействием с изотропной окружающей средой, в которой концентрация растворенного вещества постоянна. Все это, в свою очередь, определило отсутствие интереса к изучению поведения самих малоразмерных частиц.

С тех пор 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.

Можно было бы ожидать, что разработанная модель будет достаточно универсальной и пригодной для описания любых процессов рекристаллизации бимодальных дисперсий галогенидов серебра. Между тем существуют экспериментальные факты, которые не

находят достаточно адекватного объяснения в рамках существующей теории. К таким фактам относится, например зависимость морфологии микросталлов, полученных в результате рекристаллизации в гелевой фазе от концентрации исходных микрочастиц в системе, увеличение критической скорости роста кристаллов в "переполненной" системе 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, позволяющей объяснить всю совокупность накопленных экспериментальных данных и обладающую большей прогностической способностью.

Базовые данные для создания подобной модели были получены при исследовании кинетики рекристаллизации бимодальных дисперсий бромида серебра в среде желатинового геля (т.е. в условиях неподвижности взаимодействующих частиц). При интерпретации полученных результатов исходили из предельно общих положений.

В качестве движущей силы процесса рекристаллизации обычно выступает различие в растворимости микрочастиц. В случае сфероидального приближения растворимость связана с радиусом частицы в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона (Фрейндлиха-Оствальда). 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 (см. схему на Рис.3.26).

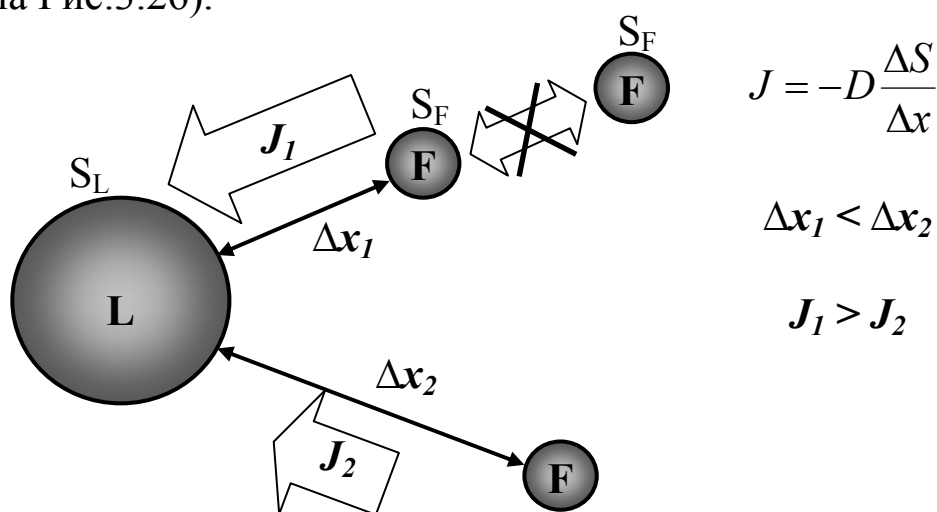


Рис. 3.26. Схема взаимодействия между крупной (L) и малыми (F) частицами при рекристаллизации бимодальной дисперсии в геле

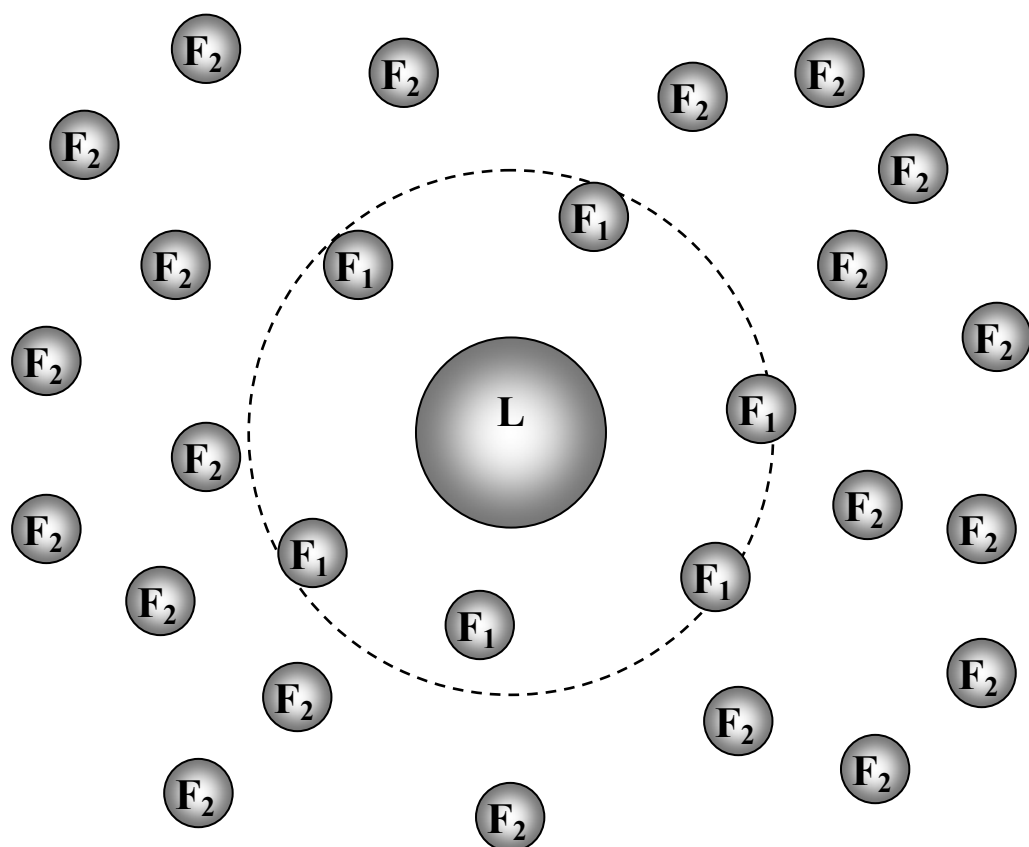


Рис. 3.27. Взаимодействие центра роста (крупного кристалла) с малоразмерными частицами в ходе рекристаллизации бимодальной дисперсии в геле

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 фракциях, концентрация малых частиц намного превышает концентрацию крупных. Поэтому в условиях хаотического распределения частиц бромида серебра в геле велика вероятность того, что соседями крупного микрокристалла окажутся только малые частицы (см. схему на Рис. 3.27). В то же время ближайшими соседями малой частицы могут оказаться как крупный кристалл (для частиц типа F_1), так и только малоразмерные частицы (F_2). Для неподвижных частиц 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 про-

странстве между частицами. Можно ожидать возникновения достаточно интенсивного диффузионного потока растворенного вещества к поверхности крупного микрокристалла от ближайших соседних малоразмерных частиц (F_1). В то же время перенос материала к крупному кристаллу от более удаленных частиц (F_2) будет заблокирован из-за экранирующего эффекта ближайших частиц (F_1).

Следовательно, в данной системе рост крупных кристаллов будет сопровождаться растворением малоразмерных частиц, однако время жизни конкретной малоразмерной частицы будет определяться ее положением относительно крупной. Таким образом, растворение малоразмерных частиц в данном случае 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.

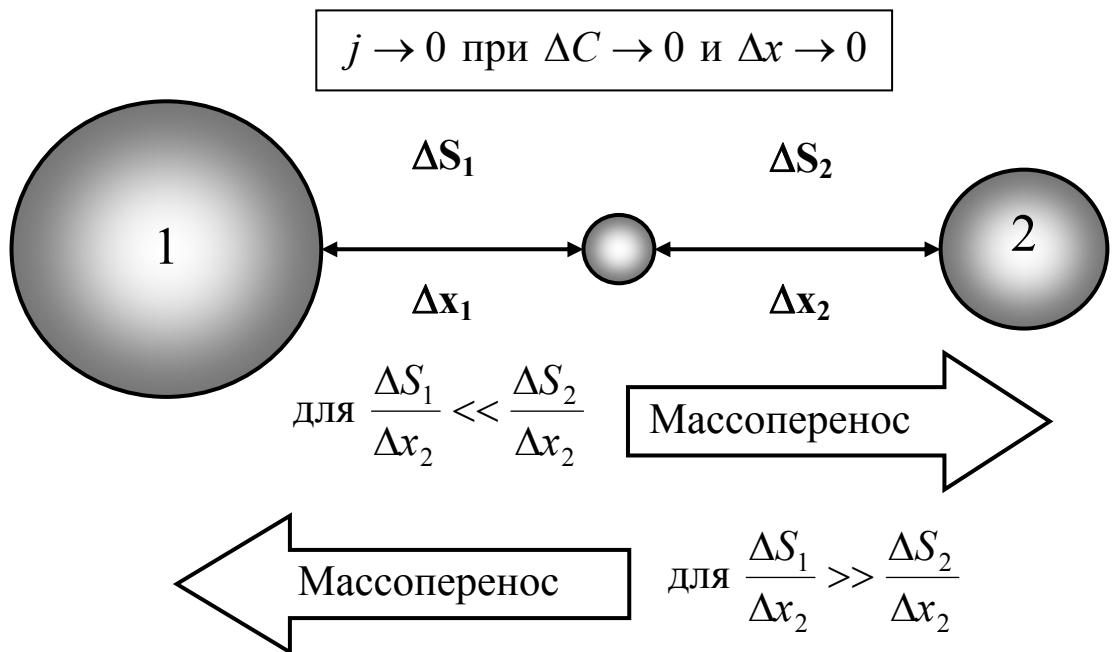


Рис. 3.28. Направление массопереноса в условиях конкуренции центров роста с разной растворимостью (S) и с разным расстоянием до малоразмерной частицы (x)

Кроме того, по нашему мнению, не всегда соседство разноразмерных кристаллов автоматически приводит к возникновению массопереноса между ними. На величину градиента концентрации оказывает влияние как различие в растворимости, так и расстояние между кристаллами. Из полученных нами экспериментальных дан-

ных вытекают представления о том, что для любой взаимодействующей пары кристаллов существует предельная дистанция, на которой массообмен протекает с заметной скоростью. 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. Таким образом, поведение конкретной частицы в любой момент времени (т.е. преобладание процессов растворения или роста) будут определяться ее конкретным окружением, а не усредненными по всей системе в целом параметрами.

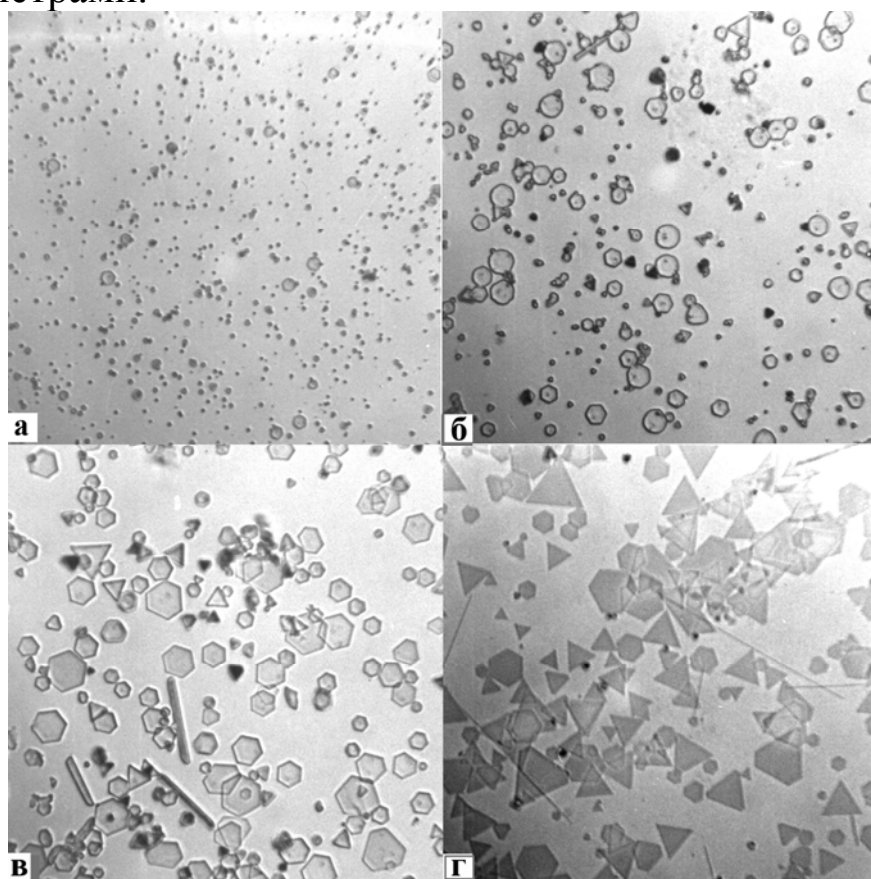


Рис.3.29. Микрофотография (x1000) кристаллов полученных в результате рекристаллизации в геле ($pBr = 1$, концентрация желатины – 4 % вес.) и при физическом созревании (фото г) одной и той же малоразмерной эмульсии (средний диаметр микрокристаллов – 60 нм). Исходная концентрация частиц в геле и продолжительность рекристаллизации: а – $1,11 \times 10^{16} \text{ л}^{-1}$ и 14 суток; б – $4,44 \times 10^{16} \text{ л}^{-1}$ и 14 суток; в – $2,22 \times 10^{17} \text{ л}^{-1}$ и 7 суток.

Примером влияния межчастичного взаимодействия на результат рекристаллизации в целом могут служить экспериментальные данные о взаимосвязи концентрации микрокристаллов МРЭ и морфологии итоговых частиц (см. Рис. 3.29.).

Полученный результат может быть объяснен следующим образом. В случае физического созревания в растворе эффективно работающими центрами роста являются только зародыши таблитчатых кристаллов (см. Рис. 3.19.). Однако к потенциальным центрам роста могут быть отнесены и более крупные кристаллы МРЭ, наличие которых обусловлено существованием распределения по размеру ненулевой ширины для частиц, образующихся в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации. Потенциальное взаимодействие этих двух центров между собой и с обычными малоразмерными кристаллами показано на Рис. 3.30.

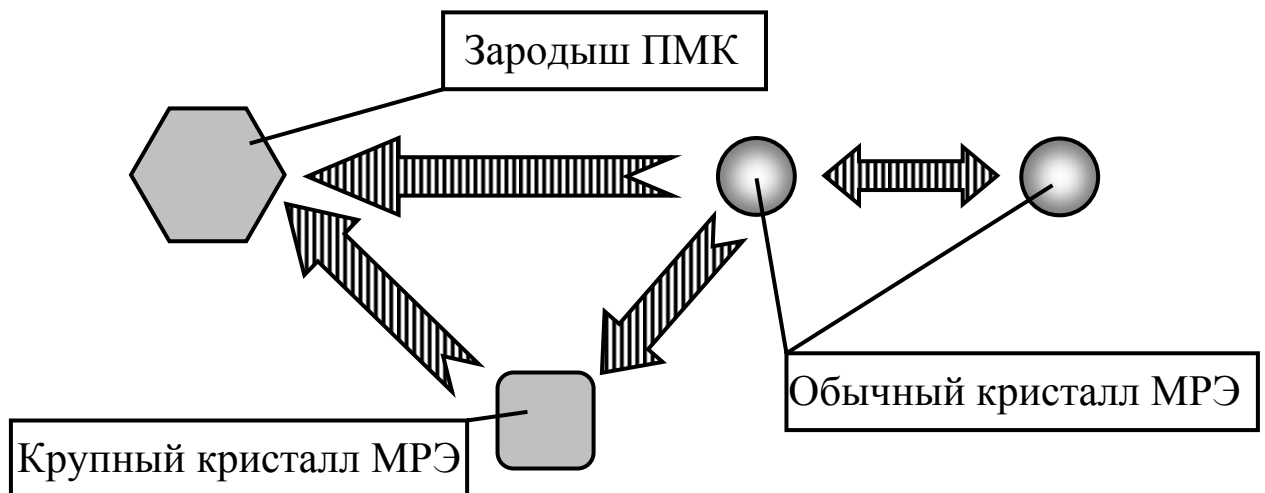


Рис. 3.30. Направление массопереноса при взаимодействии центров роста и малоразмерных частиц в ходе рекристаллизации в геле

Однако даже соседство разноразмерных кристаллов не всегда автоматически приводит к возникновению массопереноса между ними. Очевидно, что массоперенос между двумя частицами будет невозможен в двух случаях: когда они удалены на слишком большое расстояние ($\Delta x \rightarrow \infty$) или когда их различие в растворимости пренебрежимо мало ($\Delta S \approx 0$). Таким образом, можно утверждать, что при заданных размерах крупных и малоразмерных МК для протекания массопереноса необходимо, чтобы величина градиента концентрации в пространстве между взаимодействующими частицами была выше критического (ненулевого) значения:

$$\frac{\Delta S}{\Delta x} \geq K_{grad}. \quad (3.18)$$

Из этого следует, что в бимодальной системе растворение малых частиц в ходе их взаимодействия с крупными может происходить с заметной скоростью только в том случае, если эти малоразмерные частицы находятся внутри области эффективного массопереноса, т.е. сферы, центром которой является крупная частица, а радиус определяется соотношением:

$$r_{eff} = \frac{S_F - S_L}{K_{grad}}, \quad (3.19)$$

где S_F и S_L - растворимость (поверхностная концентрация растворенного вещества) для малых и крупных кристаллов соответственно. Именно поэтому массоперенос между удаленными друг от друга частицами становится невозможным. Как следствие, для каждого центра роста существует предельный размер области, в которой он может создать значение градиента концентрации растворенного вещества выше критического. Эта зона и будет зоной эффективного массопереноса для данного типа центра роста (см. Рис. 3.31). В ходе роста кристалла, по мере увеличения геометрического размера происходит дальнейшее снижение его растворимости в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона, следствием чего является дальнейшее расширение области эффективного массопереноса. Однако это расширение в любом случае оказывается ограниченным, что обусловлено логарифмическим характером зависимости растворимости от размера.

Если при рекристаллизации в гелевой среде в область эффективного массопереноса попадает достаточное количество малоразмерных кристаллов, то процесс роста может продолжаться вплоть до полного исчерпания строительного материала в системе (т.е. когда в ней не останется малых МК). В противном случае укрупнение центра роста может быть обеспечено только за счет малоразмерных частиц, находящихся в непосредственной близости от крупного. После растворения этих ближайших кристаллов процесс роста прекращается (см. Рис. 3.31б).

Таким образом, решающее влияние на результаты рекристаллизации в гелевой среде оказывает именно межчастичное расстояние. При высокой концентрации микрокристаллов (низком межчастичном расстоянии) возможен неограниченный рост наиболее бы-

строрастущих частиц. Напротив, при низкой концентрации микрокристаллов имеет место успешная конкуренция за материал между медленно растущими и быстро растущими частицами (т.е. зародышами таблитчатых кристаллов и обычными малоразмерными кристаллами с размером выше среднего). Поэтому морфология кристаллов, получаемых в результате рекристаллизации в геле при высокой и при низкой концентрации частиц, может существенно различаться (см. Рис. 3.29).

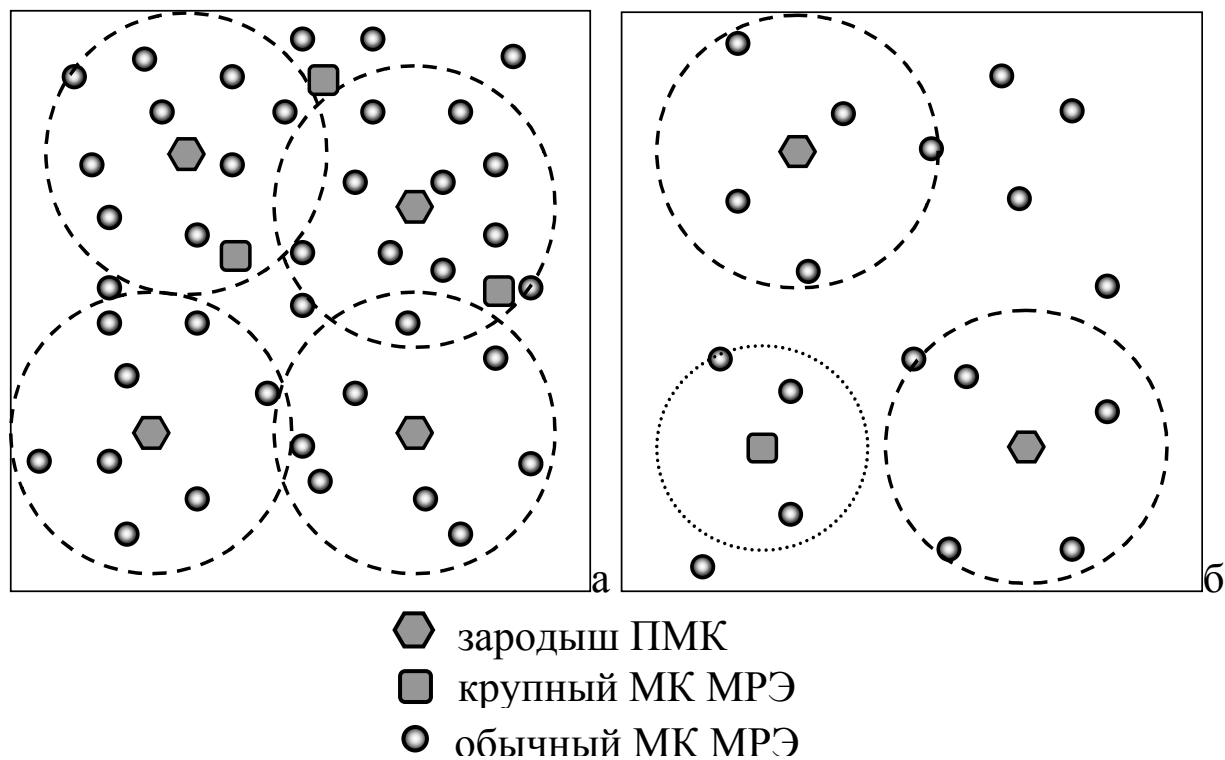


Рис. 3.31. Протекание рекристаллизации МРЭ в среде геля в случае высокой (а) и низкой (б) концентрации частиц в системе (пунктиром обозначены границы зоны эффективного массопереноса)

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 общая модель процесса массовой кристаллизации должна строиться с обязательным учетом возможности протекания процессов рекристаллизации непосредственно между малоразмерными частицами (эмбрионами).

Опираясь на вышеизложенное можно попытаться уточнить закономерности протекания массопереноса в ходе синтеза AgBr фотоэмульсии методом контролируемой двухструйной кристаллизации (см. схему на Рис.3.32). Отметим еще раз, что в соответствии с базовой моделью Берри массоперенос в этом случае являются 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, полученная 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 достигается динамическое равновесие между числом новообразующихся и растворяющихся эмбрионов. В этих условиях концентрация малоразмерных частиц в системе устанавливается на неизменном уровне.

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. Эти процессы совершенно аналогичны процессам, протекающим на начальной стадии введения реагентов в ходе зародышеобразования. 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 размер зоны ин-

тенсивного массопереноса не может превышать среднего межчастичного расстояния для эмбрионов. В свою очередь изменять это расстояние можно путем варьирования скорости введения реагентов (концентрации эмбрионов).

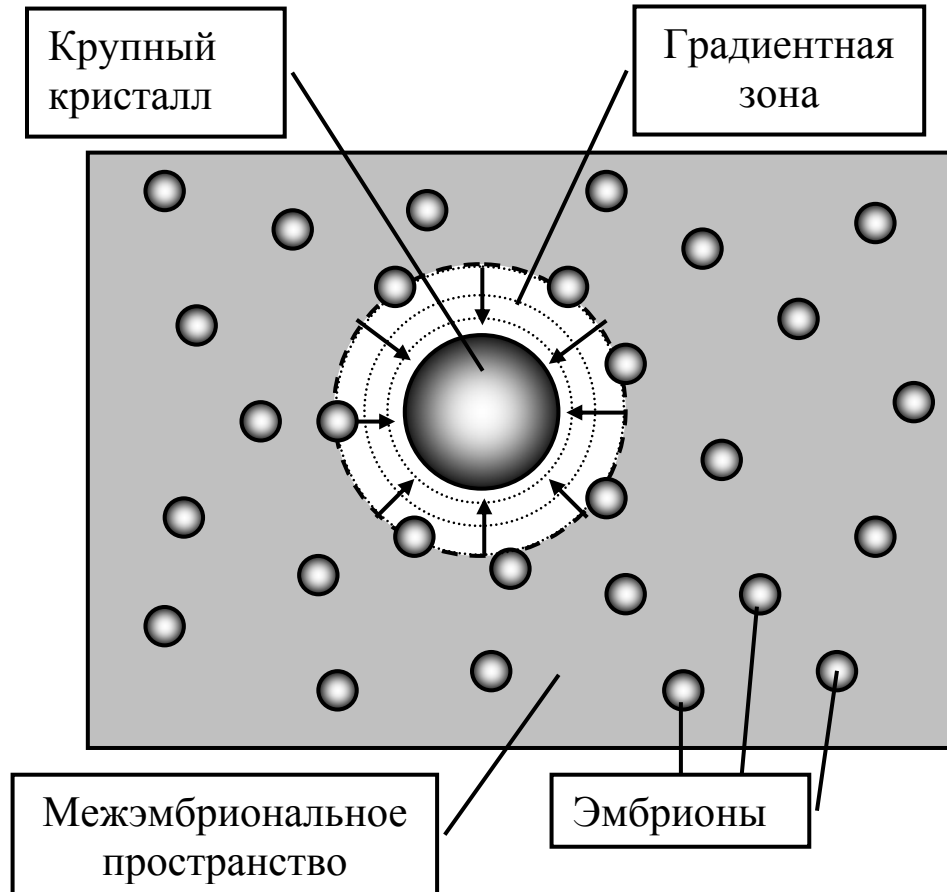


Рис. 3.32. Взаимодействие растущих кристаллов и эмбрионов в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации

В рамках этой 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 кри-

сталлов) 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 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 предположить, что новообразование AgBr частиц происходит, когда концентрация эмбрионов превышает пороговое значение, равное 1×10^{13} - 1×10^{14} шт/мл, т.е. при среднем межчастичном расстоянии порядка 100 нм.

Что касается механизма роста крупных кристаллов, то в соответствие с нашими расчетами существенный рост градиента концентрации растворенного вещества, обеспечивающего наиболее быстрый массоперенос происходит в условиях максимального сближения большой и малой частиц. Напротив, при увеличении расстояния между взаимодействующими частицами происходит очень быстрое снижение величины градиента. Поэтому наиболее энергично массообмен протекает между частицами, находящимися в непосредственном контакте (контактная рекристаллизация). По сути это может означать, что рост микрокристаллов протекает преимущественно по агрегационно-коалесцентному механизму. Примеры формирования монодисперсных частиц за счет агрегации эмбрионов известны из литературных данных. В то же время в конкретном случае бромида серебра протекание интенсивных рекри-

сталлизионных процессов в области контакта кристаллов приводит к полной потере идентичности малоразмерной частицы и достаточно равномерному распределению ее материала по поверхности растущего кристалла. Примеры подобных процессов в ходе роста таблитчатых микрокристаллов бромида серебра представлены на Рис. 3.33.

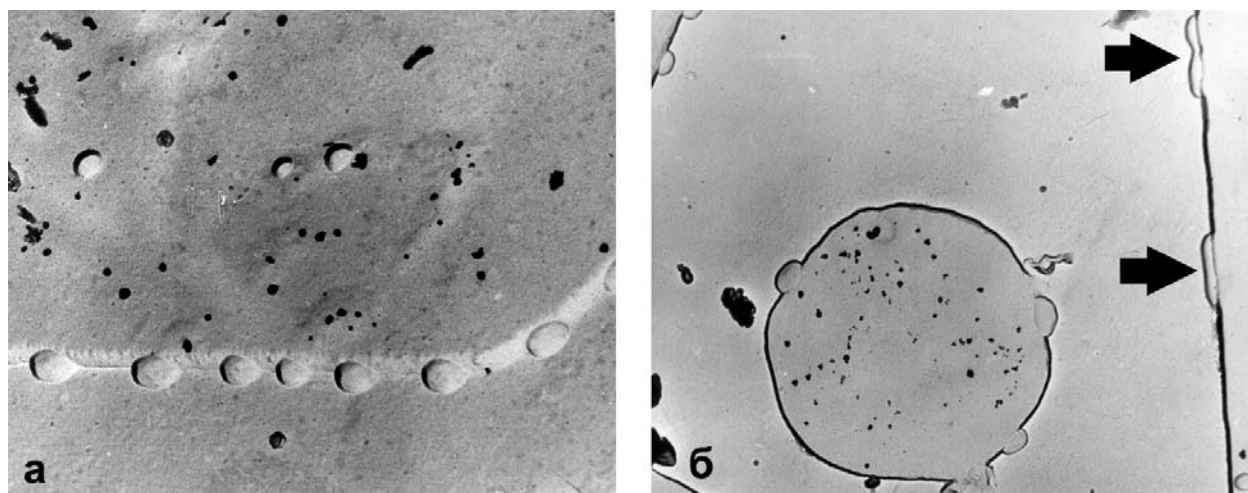


Рис. 3.33. Протекание процессов агрегации (а) и коалесценции (б) в ходе формирования таблитчатых микрокристаллов AgBr при физическом созревании МРЭ

В рамках предлагаемой модели находит разумное объяснение также и факт снижения однородности крупных кристаллов в случае снижения скорости введения реагентов. Вэй и Стронг трактуют это явление, как результат изменение критического размера частиц при снижении уровня среднего пересыщения в системе. Однако если следовать логике авторов, то по мере снижения скорости введения реагентов величина критического радиуса все больше приближается к размеру самых больших кристаллов в системе. Поэтому после прекращения подачи реагентов (близкое к нулю пересыщение) можно ожидать интенсификации процессов Оствальдовского созревания между имеющимися крупными кристаллами. На практике, однако, процессы массообмена между крупными кристаллами в закрытой системе протекают с очень медленной скоростью.

По нашему мнению замедление скорости роста меньших кристаллов обусловлено тем, что при низкой скорости введения реагентов пониженное количество эмбрионов в межэмбриональном пространстве уже не может эффективно изолировать друг от друга разные по размеру центры роста. В результате меньшие по размеру

кристаллы начинают проигрывать в конкуренции за материал для роста за счет взаимодействия с крупными частицами по механизму Оствальдовского созревания.

Что касается массовой кристаллизации в "переполненной" системе, 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.

Совершенно аналогичным образом можно описать рекристаллизацию при выращивании кристаллов методом физического созревания в бимодальной системе. Скорость укрупнения крупных кристаллов - центров роста и в этом случае тем больше, чем больше их различие в растворимости с малыми кристаллами и чем меньше межчастичное расстояние в системе. Благодаря тому, что в растворе МК могут свободно двигаться друг относительно друга, количество малоразмерных кристаллов в области эффективного действия градиента концентрации вокруг центров роста поддерживается на высоком уровне. Однако в случае, если в системе в течение достаточно длительного времени концентрация малоразмерных кристаллов остается слишком высокой (например, если концентрация крупных кристаллов низка и, как следствие, их рост продолжается очень длительно), то за счет протекания Оствальдовского созревания в среде самих малоразмерных кристаллов могут возникнуть достаточно крупные частицы с растворимостью, сопоставимой с растворимостью крупных кристаллов. Подобные частицы уже не исчезают и продолжают укрупняться наряду с исходными центрами роста.

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 позволяет с единых позиций адекватно описать самый широкий круг явлений, связанных массовой кристаллизацией галогенидов серебра в самых разных условиях.