

Как известно, одной из весьма важнейших проблем современной нанотехнологии является синтез наночастиц и нанокристаллов. Достаточно заметное место среди тех систем, в которых могут образовываться наночастицы различных химических веществ, занимают коллоидные системы на основе низкомолекулярного полипептида - желатина [1-3]. Эти системы начиная с середины XIX в. служили основой галогенсеребряных фотографических систем и материалов [4] и даже сейчас, несмотря на бурное развитие т.н. цифровых технологий регистрации информации, еще сохраняют свое значение по целому ряду позиций, в частности в промышленной радиографии. В настоящее время известно четыре типа фотографических светочувствительных систем (т.н. «фотографических эмульсий»), содержащих микрокристаллы галогенидов серебра (МК AgHal), предназначенных для изготовления прямых позитивных фотографических материалов, а именно [5]: · прямые позитивные фотографические эмульсии (ППФЭ) с поверхностным акцептированием т.н. «фотодырок» и глубинным акцептированием фотоэлектронов в микрокристаллах галогенидов серебра; · ППФЭ с «вуалированием» МК AgHal, осуществляемым после процедуры экспонирования; · ППФЭ с поверхностным акцептированием электронов и глубинным акцептированием «фотодырок» в МК AgHal; · ППФЭ с раздельным поверхностным акцептированием носителей заряда в МК AgHal. В настоящей работе предлагается новый оригинальный способ получения МК AgHal на основе бромида серебра(I) с глубинным акцептированием фотоэлектронов и поверхностным акцептированием «фотодырок» (тип 1), основанный на способности содержащихся в них наночастиц элементного серебра акцептировать как фотоэлектроны, так и «фотодырки» [6]. Данный способ не требует специального сложного оборудования для синтеза монодисперсных эмульсий путем параллельного сливания растворов триоксонитрата (V) серебра(I) AgNO_3 и галогенидов щелочных металлов [5] и позволяет в контролируемых условиях (а именно - при соответствующих значениях pH и pBr) «заращивать» «ядра» AgHal с созданными на их поверхности центрами из наночастиц элементного серебра, способными акцептировать электроны. Для реализации такого способа изготовления МК AgHal для ППФЭ первоначально были приготовлены следующие растворы: Раствор 1: Желатин обессоленный, г 30.0 Вода обессоленная, мл 500.0 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10% р-р в глицерине, мл 0.5 «Пеногаситель», мл 6.0 Раствор 2 Триоксонитрат(V) серебра(I), г 128.0 Вода обессоленная, мл до 500.0 Раствор 3 Тетрахлороаурат(III) водорода $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ («золотохлористоводородная кислота) 0.08 Вода обессоленная, мл 100.0 Раствор 4 Бромид калия, г 70.0 Вода обессоленная, мл 750.0 Раствор 5 Бромид калия, г 125.0. Вода обессоленная, мл 250.0 Температура Раствора 1 и Раствора 2 составляла 60°C, Раствора 3 - 20 °C, Раствора 4 - 46 °C и Раствора 5 - 58 °C. В рамках данного способа синтеза МК AgBr Раствор 2 мгновенно вливали при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 1000 об/мин) в

Раствор 1, затем в получившуюся смесь вливали 5 мл Раствора 3, после чего выдерживалась временная пауза 1 мин и далее в нее мгновенно вводили Раствор 4. Получившуюся при этом суспензию перемешивали при 60 °С в течение 10 минут, после чего в нее опять-таки мгновенно вливали Раствор 5. По завершении описанной процедуры ее перемешивали еще 15 мин., охлаждали в течение этого периода до температуры 40 °С и осаждали из нее твердую фазу действием раствора натриевой соли сульфированной нафталинформальдегидной смолы (т.н. «осадителем НФ»). Образовавшийся при этом осадок AgBr промывали декантацией, после чего диспергировали сначала в 200 мл обессоленной воды в течение 5 мин при 40 °С, затем - в 800 мл 10%-ного водно-желатинового раствора при этой же самой температуре. Схематично образование МК AgBr для прямых позитивных эмульсий представлено на рис. 1. На стадии I путем мгновенного смешения водно- желатиновой суспензии дихлорида олова(II) и водного раствора триоксонитрата(V) серебра(I), сопровождаемого интенсивным перемешиванием, были получены Рис. 1 - Механизм формирования МК AgBr с глубинным акцептированием фотоэлектронов и с поверхностным акцептированием «фотодырок»: I - образование коллоидных наночастиц Ag (Ag+Au); II - образование мелкодисперсных частиц AgBr; III - коалесценция частиц AgBr; IV - формирование блочных октаэдрических и других МК AgHal. (ЭАЦ, ДАЦ - электроно-акцепторные и «дырочно»-акцепторные центры кристаллизации) наноразмерные коллоидные частицы элементного серебра. Для увеличения их электроноакцепторной способности они обрабатывались раствором тетрахлороаурата водорода $H[AuCl_4]$. Полученные таким образом «золотосеребряные» коллоидные наночастицы далее равномерно адсорбируются на поверхности образующихся в процессе синтеза МК AgBr в условиях избытка ионов Ag^+ (стадия II). Поскольку МК AgBr находятся в избытке Ag^+ , то их поверхность заряжена положительно; при последующем быстром введении водного раствора бромида калия происходит «перезарядка» поверхности этих МК AgBr в месте введения этого раствора и, как следствие, - коалесценция последних с теми МК AgBr, которые сохранили на своей поверхности прежний положительный заряд (стадия III). При выдерживании в избытке бромида калия образовавшихся агрегатов последние в результате перекристаллизации приобретают октаэдрическую или кубооктаэдрическую огранку (стадия IV). В результате описанных процессов образуются МК AgBr, роль «дырок» и электронов в которых выполняют коллоидные золотосеребряные наночастицы; при этом наночастицы (Ag,Au), находящиеся на поверхности таких МК AgBr, преимущественно захватывают дырки, тогда как частицы, находящиеся в глубине, - электроны [6]. Полученные МК AgBr могут применяться в качестве «действующего начала» прямых позитивных фотографических материалов и полиграфических печатных форм.