

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Биљана З. Максимовић

**МЕХАНИЗМИ РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ
ХЛОРАТА И КАЛИЈУМ
ДИХИДРОГЕНФОСФАТА ИЗ ВОДЕНИХ
РАСТВОРА**

Докторска дисертација

Београд, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Biljana Z. Maksimovic

**CRYSTAL GROWTH MECHANISMS OF
SODIUM CHLORATE AND POTASSIUM
DIHYDROGEN PHOSPHATE FROM AQUEOUS
SOLUTIONS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2021

Ментор:

Др Мићо Митровић, редовни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

Чланови комисије:

Др Андријана Жекић, редовни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

Др Маја Стојановић, редовни професор
Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет

Кандидат:

Датум одбране: _____

Извод

У овој докторској дисертацији представљени су резултати одређивања механизма раста кристала натријум хлората и калијум дихидрогенфосфата (КДП-а) из водених раствора помоћу дисперзија брзина раста кристала са акцентом на испитивање утицаја предисторије раствора и рефацитирања на дисперзије брзина раста малих кристала у пресићеним воденим растворима.

Експериментални дио ове дисертације фокусиран је на испитивање утицаја промјене температуре и пресићења раствора на дисперзије брзина раста кристала одабраних супстанци. У складу са тим, експерименти са натријум хлоратом су подијељени у двије групе. У првој групи експеримената раствор је засићен на различитим температурама T_s у опсегу од 29.5 - 31.5 °C, док се раст кристала одвијао на температури од 28 °C. Кристали су након нуклеације најприје расли око 4 h на 28 °C, потом су растварани и рефацитирани, а затим су поново расли на 28 °C. У другој групи експеримената раствор је засићен на температури од 31 °C, а раст кристала се одвијао у двије етапе – прије и после растарања и рефацитирања. Током етапе прије растарања и рефацитирања кристали су расли на температури од 29 °C, док су након растарања и рефацитирања расли на температурама које су вариране у оквиру два опсега са кораком од 0.5 °C: а) од 28-30 °C и б) 30-28 °C. Експерименти са КДП-ом су, такође, подијељени у двије групе. У оба случаја раствор КДП-а је засићен на температури од 31 °C, а раст кристала прије растарања се одвијао на температури од 26 °C око 1.5h. После растарања и рефацитирања кристали су расли на температурама које су вариране у оквиру два опсега са кораком од 1 °C: а) од 24-28 °C и б) 28-24 °C.

Показано је да се при истим експерименталним условима појављује дисперзија брзина раста кристала, а да су у случају натријум хлората положаји максимума дистрибуције помјерени ка већим вриједностима услед повећања пресићења раствора. Положаји максимума дистрибуција брзина у случају експеримената у којима пресићење раствора опада ($R_{\max D}$) се разликују од положаја максимума дистрибуција брзина код експеримената у којима пресићења раствора расте ($R_{\max I}$). Ако се упореде вриједности максимума дистрибуције за оба типа експеримената, примјећује се да су код натријум хлората вриједности веће у случају када се пресићења повећава, што може бити последица различитих механизма раста.

Положаји максимума дистрибуције брзина раста код кристала калијум дихидрогенфосфата се такође разликују, како у експериментима са смањењем пресићења раствора, тако и у експериментима са повећањем пресићења. У првом случају, после рефацитирања кристали су започели раст на пресићењу 14.7 %, (24 °C), док су у другом случају кристали започели раст на пресићењу 6.2 %, (28 °C). Уочава се да је за сва пресићења $R_{\max I} < R_{\max D}$.

У случају раста кристала натријум хлората у опсегу пресићења од 0.66-1.56 % показано је да они расту у складу са VCF теоријом и Chernov-љевим дислокационим моделом раста, а вриједност коефицијента n указује на то да се дифузиона поља степеника дјелимично преклапају у оквиру наведених пресићења.

Резултати експеримената реализованих у овој дисертацији указују на зависност преклапања дифузионих поља од историје раста кристала. У експериментима са смањењем и повећањем пресићења у опсегу 0.44-1.32 %, зависност највјероватнијих брзина раста {100} плосни натријум хлората од пресићења се може најбоље описати степеном функцијом.

Вриједност степена n указује да не постоји јака интеракција између дифузионих поља сусједних степеника у експериментима са смањењем пресићења. Са друге стране, код експеримената са повећањем пресићења резултати указују на то да постоји дјелимично преклапање дифузионих поља сусједних степеника.

Анализом раста појединачних $\{100\}$ плосни кристала натријум хлората и калијум дихидрогенфосфата показано је да значајан број кристала расте различитим механизмима раста, односно да је могућа коегзистенција различитих механизма раста при истим експерименталним условима. Појединачне плосни показују да вриједност степена n може бити већа од 2, што указује на могућност постојања више независних процеса који одређују раст кристала и самим тим и (R, σ) зависност.

У дисертацији је показано да не само брзине раста кристала, већ и механизам раста зависе од историје раста. Постојеће теорије раста кристала предвиђају зависност механизма раста од пресићења и температуре. Показано је да у оквиру истог опсега пресићења могу да постоје различити механизми раста, у зависности од кристала и историје раствора. Важан параметар који одређује механизам раста је критично пресићење (σ_c). Резултати добијени у овој дисертацији указују на то да овај параметар зависи од историје раста кристала.

Кључне ријечи: натријум хлорат, калијум дихидрогенфосфат, механизми раста кристала, дисперзија брзина раста, историја раста

Научна област: Физика кондензоване материје

Ужа научна област: Физика раста кристала

Abstract

Results of crystal growth mechanisms of sodium chlorate and potassium dihydrogen phosphate (KDP) from aqueous solutions by means of crystal growth rates dispersions with the accent on investigating the influence solution history and refaceting on crystal growth rates dispersions of small crystals in supersaturated aqueous solutions are presented in this thesis.

The experimental part of this thesis is focused on the way temperature changes and solution supersaturation changes influence the crystal growth. Accordingly, sodium chlorate experiments were divided into two groups. In the first group of experiments solution was saturated at different temperatures T_s in the range of 29.5 - 31.5 °C, while the growth took place at the temperature of 28 °C. After nucleation crystals first grew for about 4 h at 28 °C, and subsequently, they were dissolved and refaceted after which they grew again at 28 °C. In the second group of experiments the solution was saturated at the temperature of 31 °C and the growth took place into two stages - before and after dissolution and refaceting. Before dissolution and refaceting crystals grew at temperature of 29 °C, whereas after dissolution and refaceting, growth occurred at temperatures that varied within two ranges in steps of 0.5 °C: a) from 28 °C to 30 °C and b) from 30 °C to 28 °C. Experiments with KDP were also organised into two groups. In both cases KDP solution was saturated at 31 °C, and growth before dissolution lasted about 1.5h at the temperature of 26 °C. After dissolution and refaceting crystals grew at temperatures which were changed in two ways in steps of 1 °C: a) from 24 °C to 28 °C and b) from 28 °C to 24 °C.

It was shown that at the same experimental conditions growth rate dispersions occurred and that in the case of sodium chlorate, positions of the distribution maxima are shifted to higher values due to solution supersaturation increase. Positions of distributions maxima for experiments in which supersaturation decreases ($R_{\max D}$) are different from those in which supersaturation increases ($R_{\max I}$). If we compare the values of maxima positions for the sodium chlorate growth rate distributions for both types of experiments, it can be noticed that these values are higher for supersaturation increase, which might be a consequence of different growth mechanisms.

Maxima distribution positions for potassium dihydrogen phosphate growth rate dispersions are also different in experiments with supersaturation decrease, as well as in experiments with supersaturation increase. In the first case, after refaceting, crystals started to grow at supersaturation 14.7 %, (24 °C), whereas in the second case it was at supersaturation 6.2 %, (28 °C). It can be noticed that for all supersaturations $R_{\max I} < R_{\max D}$.

In the case of sodium chlorate growth in the supersaturation range of 0.66-1.56 % it was shown that the growth is in accordance with BCF and Chernov's dislocations growth models and that the value of coefficient n indicates partial overlapping of diffusion fields of the steps in investigated experimental conditions.

Results of experiments obtained in this thesis show that diffusion fields overlapping depends on crystal growth history. In experiments with supersaturation decreasing and increasing in the range 0.44-1.32 %, dependence of the most probable growth rates of {100} sodium chlorate on supersaturation can be best described with power function. Power n value indicates that high interaction between diffusion fields of neighboring steps do not exist in experiments with supersaturation decreasing. On the other hand, in experiments with supersaturation increasing, results suggest that partial overlapping of diffusion fields of neighboring steps exists.

The analysis of each {100} face of sodium chlorate and potassium dihydrogen phosphate showed that significant number of crystals grow with different growth mechanisms i.e. that a

coexistence of different crystal growth mechanisms under the same experimental conditions is possible. Single faces show that the value of power n can be greater than 2, which shows the possibility that the growth rate depends on more than two independent phenomena and the same can be said for (R, σ) dependence.

Results obtained in this thesis show that not only the crystal growth rates, but also the growth mechanism depends on growth history. Existing crystal growth theories predict dependence of growth mechanism on supersaturation and temperature. It was shown that in the same supersaturation range different mechanism can operate, depending on crystal and solution history. Important parameter which determines growth mechanism is critical supersaturation σ_c . Results obtained in this work suggest that this parameter depends on crystal growth history.

Keywords: sodium chlorate, potassium dihydrogen phosphate, crystal growth mechanisms, the dispersion of crystal growth rates, growth history

Scientific field: Condensed Matter Physics

Narrower scientific field: Physics of Crystal Growth

Садржај

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДИО	3
2.1. Нуклеација	3
2.1.1. Класична теорија нуклеације.....	4
2.1.2. Двостепена теорија нуклеације	6
2.2. Особине раствора	8
2.3. Подјела кристалних пласни.....	9
2.4. Карактеристике завојних дислокација	13
2.5. Алфа фактор и структура кристалне површине	15
2.6. Теорије раста кристала	16
2.6.1. Теорије површинске енергије.....	18
2.6.2. Адсорпционе теорије слојева	19
2.6.3. Кинематичке теорије	21
2.6.4. Дифузионо-реакционе теорије	23
2.6.5. Дводимензионалне теорије раста кристала.....	26
2.6.7. VCF теорија	30
2.6.8. Чернов-љев модел раста кристала	32
2.6.9. Степена функција	34
2.6.10. Линеарна (R, σ) зависност.....	35
2.6.11. Спирални раст- дифузиони режим.....	35
2.7. Кратак преглед ранијих истраживања механизма раста.....	36
2.8. Дисперзија брзина раста кристала	37
2.8.1. Улога дислокација у ДБР према VCF теорији	40
2.8.2. Улога напрезања у појави ДБР	40
2.8.3. Литературни примјери узрока појаве ДБР	45
2.9. Кристалографија и карактеристике натријум хлората	49
2.9.1. Структура	49
2.9.2. Хабитус	49
2.9.3. Дислокације у кристалу натријум хлората без примјеса	50
2.9.4. Хиралност.....	51
2.10. Кристалографија и карактеристике КДП-а.....	53
2.10.1. Опште особине.....	53

2.10.2. Примјена	56
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО	59
3.1. Припремање раствора	59
3.2. Пресићење раствора	59
3.3. Експериментални уређај	62
3.4. Експериментална процедура	64
3.4.1. Натријум хлорат.....	65
3.4.2. КДП	67
3.5. Обрада резултата мјерења	68
3.5.1. Одређивање брзине раста кристала	68
3.5.2. Нормална расподела.....	69
3.5.3. Квалитет фитовања.....	69
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	71
4.1. ИСПИТИВАЊЕ МЕХАНИЗАМА РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА АНАЛИЗОМ ДИСПЕРЗИЈА БРЗИНА РАСТА	72
4.2. КОЕГЗИСТЕНЦИЈА РАЗЛИЧИТИХ МЕХАНИЗАМА РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА ПРИ ИСТИМ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИМ УСЛОВИМА.....	85
4.3. КОЕГЗИСТЕНЦИЈА РАЗЛИЧИТИХ МЕХАНИЗАМА РАСТА КРИСТАЛА КДП-А ПРИ ИСТИМ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИМ УСЛОВИМА	90
5. ЗАКЉУЧАК.....	98
ЛИСТА СИМБОЛА	101
ЛИТЕРАТУРА.....	106
Биографија аутора.....	117
Изјава о ауторству.....	118
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	119
Изјава о коришћењу.....	120

1. УВОД

Раст кристала из пресићеног раствора је веома сложен процес који до данашњих дана још увијек није у потпуности разјашњен. Разлог је тај што много узрочнопоследичних фактора утиче на изграђивачку јединицу у воденом раствору прије него што она доспије у кристалну решетку. Само поједини од ових фактора су довољно истражени и донекле могу омогућити предвиђање механизма раста. Штавише, присуство различитих изграђивачких јединица (атоми, молекули, јони, хидратне соли, димери, тримери, полимери, кластери, итд.) у зависности од кристализационог система и растварача, додатно усложњавају процесе кристализације (Mullin, 1993).

Брзине раста кристала зависе од многих фактора као што су: брзина нуклеације, механизам нуклеације, пресићење, растварач, брзина мијешања раствора, концентрација примјеса, температура и др. Посебну пажњу истраживача привлачи проучавање дисперзија брзина раста кристала (ДБР). То је појава да различити кристали (под истим условима) расту различитим брзинама. Ова појава се приписује кристалима који имају различите унутрашње неправилности у решетки (Ristić и сар., 1988; Mitrović и сар., 1990; van der Heijden и van der Eerden, 1992) и површинским ефектима који су индуковани историјом раста кристала (Pantaraks и Flood, 2005; Pantaraks и сар., 2007; Flood, 2010).

За моделовање ДБР користе се различити модели (Randolph и White, 1977; Berglund и Larson, 1982; White и сар., 1998), при чему се Burton-Cabrera-Frank (BCF) теорија (Burton и сар., 1951) и теорија напрезања решетке (van der Heijden и van der Eerden, 1992) сматрају основним за њено описивање. Према BCF теорији разлике у брзинама су последица различитог броја дислокација и начина њиховог груписања. BCF теорија предвиђа да кристали са већом мозаичношћу треба да имају већу концентрацију дислокација и да расту већим брзинама. Теорија напрезања кристалне решетке предвиђа да је појава различитих брзина раста кристала у раствору условљена различитим унутрашњим напрезањем кристала. Оно је, према овој теорији, последица укупне дефектности кристала, при чему већа мозаичност (дефектност) доприноси смањењу брзине раста кристала. Кристали веће мозаичности имају већи хемијски потенцијал, ближи хемијском потенцијалу раствора, па би требали да расту спорије, супротно предвиђањима BCF теорије.

Поједина истраживања су показала да оштећења узрокована зрачењем утичу на промјену у мозаичности (Harding и сар., 1992). Кристали који су претрпели механичка оштећења која су утицала на промјену њиховог облика, расту значајно брже, док је облик кристала измјењен чак и после неког времена након тога (Offermann и Ulrich, 1983; Ulrich и Offermann, 1985). Анализе површине скупине кристала калијум дихидрогенфосфата после неког времена раста (Srisanga и сар., 2015), такође откривају одређени број концентрација површинских примјеса на растућој површини кристала, при чему је очекивано да се повећањем концентрације примјеса смањује брзина раста кристала (Pantaraks и Flood, 2005; Pantaraks и сар., 2007).

У зависности од пресићења и температуре, могу постојати и различити механизми раста кристала, који су међусобно конкурентни и воде ка одређеном режиму раста. Постоје многе потешкоће за утврђивање механизма раста одговорног за раст кристала одређене супстанце при специфичним условима. Једна од анализа која се најчешће користи за утврђивање механизма раста је зависност брзине раста кристала од пресићења (R, σ). Бројни аутори су користили различите теоријске једначине за фитовање поменуте зависности. На примјер, Венпета (1966) је показао да је (R, σ) зависност за кристале натријум хлората у опсегу пресићења од $(0,3-5) \times 10^{-2} \%$ нелинеарна, а у опсегу пресићења од $(5-15) \times 10^{-2} \%$

линеарна што се поприлично добро поклапа са VCF теоријским моделом. Уколико узмемо у обзир ДБР, која се јавља код многих супстанци, анализа (R, σ) зависности се додатно компликује. Познато је да је ДБР дуж једног правца (која је последица раста две наспрамне кристалне пљосни) шира него ДБР једне пљосни. Нееквивалентне пљосни кристала могу да расту различитим механизмима, што додатно компликује анализу резултата. Због свега наведеног проучавање ДБР и механизма раста кристала је и данас веома актуелно.

Циљ истраживања ове докторске дисертације представља одређивање механизма раста кристала натријум хлората и калијум дихидрогенфосфата из водених раствора помоћу дисперзија брзина раста кристала, уз испитивање утицаја предисторије раствора и рефацирања на дисперзије брзина раста малих кристала у пресићеним воденим растворима анализом раста појединачних пљосни. Експериментални дио ове дисертације фокусиран је на испитивања кинетике раста кристала поменутих супстанци, чије проучавање представља значајан дио развоја науке о кристалима.

2. ТЕОРИЈСКИ ДИО

2.1. Нуклеација

Само пресићење или прехлађеност нису довољни узроци да би систем почео да кристалише. Прије него што се кристал почне развијати потребно је да у раствору постоји одређени број ембриона, нуклеуса или клица који се понашају као центри кристализације. Нуклеација се може десити спонтано, а може бити и вјештачки изазвана. Није увијек могуће установити да ли је систем спонтано нуклеисао или је до тога дошло под утицајем неког спољашњег фактора. Како би се разликовали услови нуклеације најчешће се користи подјела на примарну и секундарну нуклеацију. Под примарном нуклеацијом се подразумјева да је до нуклеације дошло у систему који претходно није садржао кристалну материју. Примарна нуклеација може бити хомогена, у случају када је спонтана, и хетерогена, у случају када је индукована страним честицама. Секундарна нуклеација подразумјева да су у пресићеном раствору већ постојали кристали у чијој су близини нуклеисани нови.

Примарни циљ кристализације из раствора представља добијање честица жељене величине, облика, кристалне форме и хемијске чистоте, на поновљив начин, имајући у виду да ове појединачне карактеристике могу утицати на физичке и хемијске особине чврстих супстанци. Да би се постигао овај циљ, мора се успоставити контрола над кристализацијом, што представља комплексан процес који се састоји из неколико етапа. Прву етапу представља формирање пресићених раствора, с обзиром на то да се спонтана појава нове фазе дешава искључиво када је систем у неравнотежним условима. У наредној етапи, растворени молекули почињу да се спајају (флуктуације концентрације), што коначно доводи до формирања језгара која могу имати улогу центара кристализације. Језгро се може дефинисати као минимална количина нове фазе способне за самостално постојање. Настанак ових малих језгара у иницијално метастабилној фази назива се нуклеацијом и представља главни механизам фазног прелаза првог реда. Етапа раста, која одмах прати нуклеацију, регулисана је од стране дифузије честица, које се називају јединицама раста, до површине постојећих језгара и њихове инкорпорације у кристалну решетку.

Ране етапе кристализације из раствора имају одлучујућу улогу у дефинисању особина кристала, највише кристалне структуре и димензија. Стога, виши нивои контроле кристализације не могу бити постигнути без разумјевања основа нуклеације. Суштинска потешкоћа у проучавању нуклеације и развијању тачног описа процеса произлази из чињенице да критичне величине језгра обично падају у опсегу од 100-1000 атома, што је тешко доступно већини садашњих експерименталних метода (Schuth и сар., 2001). Чак и ако се детектују помоћу микроскопских техника, структуре се можда неће разликовати због њихове мале величине (Yau и Vekilov, 2001). Штавише, оне постоје изузетно кратко и слободно се крећу кроз расположиву запремину раствора, смањујући промјену њиховог изгледа у запремини која се испитује. Ипак, експерименталне и теоријске студије пресићених раствора у посљедње двије деценије могле су пружити драгоцене информације о структури ових раствора, што је подстакло поновну процјену класичне теорије нуклеације, која је развијена прије 80 година и која се и даље широко користи за описивање кристализације из раствора због своје аналитичке једноставности (Erdemir и сар., 2009).

Као што је већ поменуто за кристализацију из раствора нуклеација има пресудну улогу у одређивању структуре кристала и његове величине, па је разумјевање основа нуклеације од кључног значаја за контролисање поменутих својстава. Због своје аналитичке једноставности научници у великој мјери примјењују класичну теорију нуклеације за

описивање кристализације из раствора. Међутим, одређен број разлика између теоријских предвиђања и експерименталних резултата указују на то да се нуклеација чврстих супстанци из раствора не одвија класичним, већ много комплекснијим путевима. У наредним редовима дат је краћи преглед класичне теорије нуклеације и њених недостатака, као и преглед студија које су дале допринос развоју модерног двостепеног модела.

2.1.1. Класична теорија нуклеације

Класична теорија нуклеације је најједноставнија и најшире коришћена теорија која описује процес нуклеације. Иако је ова теорија првобитно изведена за посматрање кондензације паре у течност, такође је у употреби „по аналогiji“ за објашњавање таложења кристала из пресићених раствора и растопа. Према овој теорији флуктуације густине у метастабилној фази воде ка формирању пренуклеационих кластера, који се непрекидно групишу или распадају док не достигну одговарајућу критичну величину. Кластери који достигну критичну величину постају стабилни и настављају даљи раст спонтано, што резултује стварањем нуклеуса кристала.

Термодинамички опис овог процеса развијен је крајем 19. века од стране Gibbs-а, који је дефинисао промјену слободне енергије потребну за формирање кластера (ΔG) као збир промјене слободне енергије фазне трансформације (ΔG_v) и промјене слободне енергије формирања површине (ΔG_s)

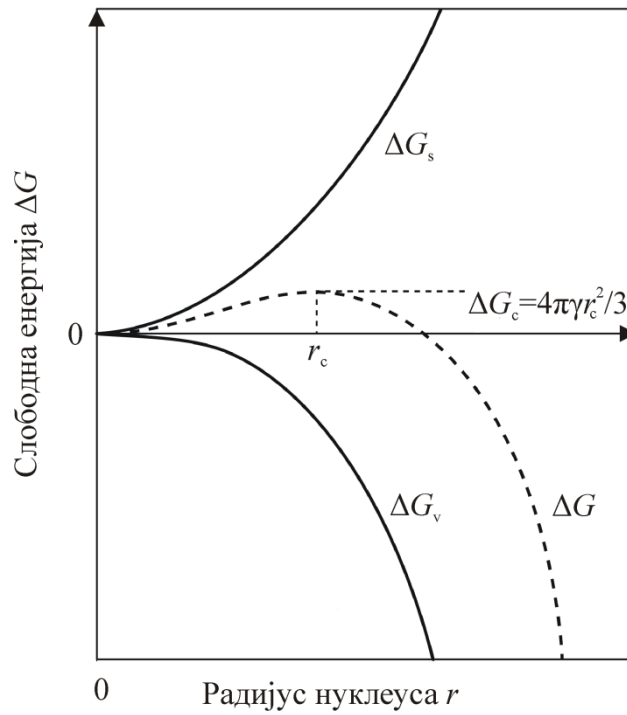
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \beta_k L^2 \sigma_p + \alpha_k L^3 \Delta G_v, \quad (2.1)$$

гдје су: σ_p - површински напон, а β_k и α_k површински и запремински фактори за карактеристичну дужину L , респективно. За сферни нуклеус пречника d , површински фактор је $\beta_k = \pi$, а запремински је $\alpha_k = \pi/6$. За сферне кластере радијуса r , једначина (2.1), има облик

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_p + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v. \quad (2.2)$$

У погледу кристализације из раствора, члан ΔG_v тј. промјена запреминске слободне енергије описује спонтану тежњу пресићеног раствора да се подвргне таложењу. Пошто је чврсто стање стабилније од течного ($\mu_s < \mu_l$), ΔG_v постаје негативно, због чега се смањује Gibbs-ова слободна енергија система.

Са друге стране, увођење чврсто/течно граничне површине повећава слободну енергију за количину пропорционалну површини кластера. Као резултат, раст кластера зависи од надметања између смањења ΔG_v , што фаворизује раст, и повећања ΔG_s , што фаворизује растварање (слика 2.1). Овај концепт се јасније види на слици 2.1 гдје је приказана укупна промјена слободне енергије ΔG у зависности од радијуса кластера r . Позитивна вриједност члана ΔG_s доминира при малим радијусима, што у почетку изазива повећање укупне промјене слободне енергије. Због тога се најмањи кластери у раствору обично растварају. Са повећањем величине кластера укупна слободна енергија достиже максимум при критичној величини (r_c), изнад које се непрекидно смањује и раст постаје енергетски повољан, што резултира формирањем кристалних језгара. Другим ријечима, критична величина радијуса је минимална величина стабилног нуклеуса који ће наставити даљи раст ка формирању кристала (Mullin, 1997).



Слика 2.1. Зависност слободне енергије од радијуса нуклеуса

Величина критичног нуклеуса се може добити из

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r_c \sigma_p + 8\pi r_c^2 \Delta G_v = 0, \quad (2.3)$$

тј.

$$r_c = -\frac{2\sigma_p}{\Delta G_v}. \quad (2.4)$$

Максимална вриједност промјене слободне енергије односно активациона баријера за нуклеацију ΔG_{crit} се добија замјеном једначине (2.4) у (2.3),

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{4\pi r_c^2 \sigma_p}{3}. \quad (2.5)$$

Раст кластера је одређен Gibbs-Thompson-овом једначином

$$\ln \frac{c_k}{c^*} = \ln S = \frac{2\sigma_p v}{kTr}, \quad (2.6)$$

гдје је c_k концентрација кластера радијуса r . Замјеном r_c у једначини (2.5), из претходне једначине се добија

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi \sigma_p^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}. \quad (2.7)$$

Класична теорија нуклеације базирана је на главним претпоставкама које поједностављују опис процеса, али истовремено и ограничавају њену употребу у одређеним случајевима:

- 1) Кластери су моделовани као сферичне капи које посједују униформну унутрашњу густину и оштре граничне површине (модел капи). Густина капи не зависи од величине и једнака је макроскопској густини запреминске кондензоване фазе. За кристализацију из раствора ова претпоставка имплицира да је распоред изграђивачких јединица уређен; према томе, молекуларни распоред у ембриону кристала идентичан је оном у великом кристалу.
- 2) Површински напон капи течности једнак је одговарајућој вриједности ове величине за стабилну коегзистенцију обје фазе при бесконачној равној граничној површини (апроксимација капилярности). Другим ријечима, зависност површинског напона од закривљености (или величине) је занемарљива (Laaksonen и Napari, 2001). Осим тога, претпоставља се и да површинска енергија не зависи од температуре (Fokin и Zanotto, 2000).
- 3) Раст кластера одвија се додавањем једног по једног мономера. Даље, судари између више од двије честице, као и два већ постојећа кластера и разбијање већ постојећих кластера на два или више мањих кластера се занемарују. Умјесто тога, кластери мирују и не подлијежу транслярном, вибрационом и ротационом кретању.
- 4) Стационарна расподела растворених супкритичних кластера успоставља се тренутно након почетка пресићења. Брзина нуклеације не зависи од времена, односно, карактеристике процеса се разматрају у квазистационарном стању.
- 5) Кластери су некомпесибилни и пара која их окружује је идеалан гас константног притиска. Дакле, формирање кластера не мијења стање паре. Вријеме нуклеације не зависи од термалне историје узорка (начина на који је припремљен и складиштен).

Иако значајан број истраживача сматра да класична теорија нуклеације добро предвиђа брзину нуклеације за кондензацију из једнокомпонентних флуида, овај модел ипак даје само квалитативан опис (Wagner и Strey 1984; Laaksonen и Napari, 2001). Узимајући у обзир да су код класичне теорије нуклеације са великом тачношћу познати почетни параметри за експерименте у којима се одвија кондензација, резултати који показују разлику од неколико редова величине између предвиђених и измјерених брзина нуклеације указују на њену неадекватност. Нпр. у случају кондензације из воде, ова теорија предвиђа брзину нуклеације за 1-2 реда величине већу него што то показују резултати експеримената (Sharaf и Dobbins, 1982). Још један од недостатака ове теорије се огледа и у томе што се њома предвиђа да су критични кластери макроскопске сферне капи, док се у стварности они састоје од 9-18 молекула. Поред поменутог, иако класична теорија нуклеације добро описује зависност брзине нуклеације од пресићења, њена предвиђања за зависност од температуре се не слажу са већином експерименталних података (Erdemir и сар., 2009). Такође, њен недостатак је и у опису структуре агрегата и начина који воде ка формирању кристала из водених раствора. На основу многих недостатака класичне теорије нуклеације може се закључити да до нуклеације из раствора ипак долази сложенијим путевима.

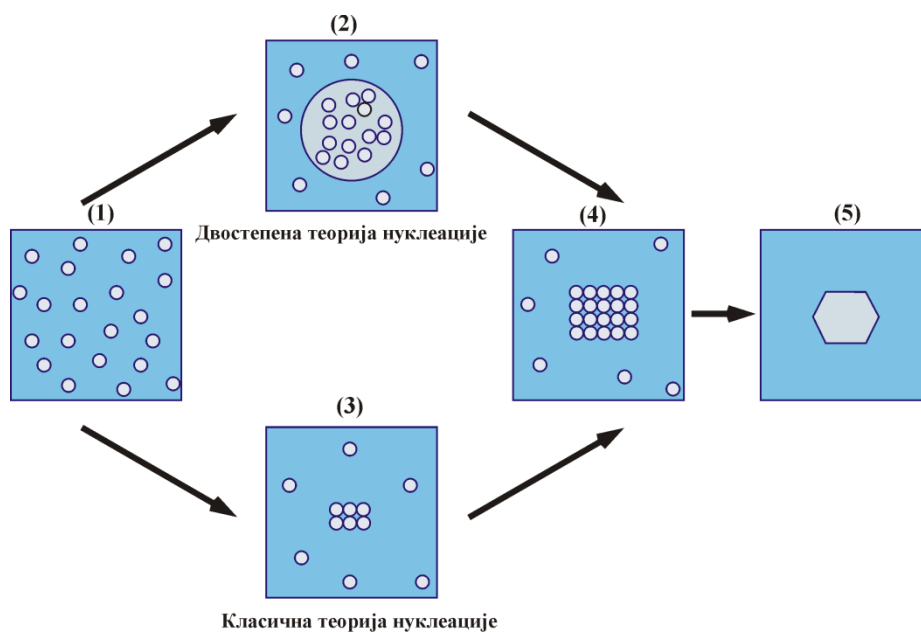
2.1.2. Двостепена теорија нуклеације

Прву потврду двостепене теорије нуклеације су дали Wolde и Frenkel (1997) у својим радовима у којима су Monte Carlo методом проучавали хомогену нуклеацију у Lennard-Jones систему. Уочили су велике флукуације густине у близини критичне тачке, што је изазвало упечатљиву промјену путање нуклеације кристала: формирање јако неуређене капи течности праћено је формирањем кристалног језгра унутар капљице испод одређене критичне величине. Даље, приближавање критичној тачки смањило је баријеру слободне енергије за кристализацију и посљедично повећало брзину нуклеације за више редова величине. Показало се да је присуство међуфазе у форми течности високе концентрације генеричка

карактеристика за супстанце које интерагују кроз довољно кратке интеракције, као што су протеини (Nicolis и Nicolis, 2003).

Brown-ове динамичке симулације фазног раздвајања колоидних честица откриле су метастабилно подручје коегзистенције колоидне пара-течности фазе у коме је колоидна течност метастабилна у односу на равнотежну кристалну фазу (Soga и сар., 1999). Сепарација метастабилне фазе резултовала је појавом области велике колоидне густине, код којих је уочено да се нуклеација кристалне фазе одвија брзо.

Поред рачунских симулација, теоријске студије су такође дале податке о двостепеном механизму нуклеације. Функционална теорија густине примјењена је за проучавање нуклеације кристала из раствора, при чему је утврђено да се природа нуклеације квалитативно мијења у близини метастабилне критичне тачке, уз повећање брзине нуклеације за неколико редова величине (Talanquer и Oxtoby, 1998). На температурама вишим од критичне утврђено је да се нуклеација одвија кроз формирање кристалних кластера, док је на нижим температурама фаворизовано формирање течних кластера са продуженим слојем влажења.



Слика 2.2. Начини који воде ка стварању кристала из раствора: 1) пресићени раствор, 2) течни кластери молекула растворене супстанце, према теорији двостепене нуклеације, 3) уређење субкритичних кластера молекула растворене супстанце, према класичној теорији нуклеације, 4) уређење нуклеуса кристала и 5) кристал

Ови резултати показују да, у близини критичне тачке, први корак ка критичном језгру представља формирање течне капи, након чега слиједи нуклеација кристала у овој капи одређене критичне величине. Овај механизам је посебно предложен за нуклеацију колоида и глобуларних протеина из раствора. Недавни прорачуни функционалне теорије густине су показали валидност двостепене теорије нуклеације за једноставне атомске флуиде моделоване помоћу Lennard-Jones-ове интеракције, сугеришући да кристализација која укључује пролазак кроз метастабилно стање може бити генерички феномен (Lutsko и Nicolis, 2005). Констатовано је да се недостатак експерименталних доказа за двостепену нуклеацију у једноставним флуидима може објаснити кратким вијеком трајања метастабилне фазе у овим системима. Прорачуном параметара који карактеришу флуктуације концентрације у

растворима показано је да пренуклеацијски кластери за различите соли имају аморфну структуру са дифузним препрекама (Treivus, 2001). На основу овог налаза закључено је да нуклеација представља најмање два баријерна процеса, у погледу термодинамичког потенцијала, у којем је прва баријера неопходна за формирање кластера нижа од главне баријере неопходне за трансформацију већ формираног кластера у стабилно кристално језгро. Осим тога, прорачуни профила концентрације и Gibbs-ове слободне енергије граничне површине између кристала протеина и воденог раствора потврдили су двостепени механизам нуклеације (Haas и Drenth, 2000). Очекивало се да ће овакав механизам са малом енергијом активације за сваки корак бити бржи од једноступеног механизма са већом баријером активације. За лисозим је утврђено да је формирање капи течности са високом концентрацијом протеина, односно, први корак, у ствари корак који дефинише брзину процеса нуклеације (Ataka и Asai, 1990; Nichinomae и сар., 1999; Haas и Drenth, 2000).

Механизму двостепене нуклеације додатну подршку пружиле су различите експерименталне студије. Студије динамичког и статичког расипања свјетлости у проучавању нуклеације кристала лисозима показале су да се мономери брзо спајају у дифузионо ограниченом режиму агрегације и формирају фракталне кластере у почетним фазама кристализације, који се постепено реструктурирају у компактне структуре у каснијим фазама агрегације (Georgalis и сар., 1997).

Можда најважније међу студијама које су допринијеле развоју двоступеног механизма биле су оне које је реализовао Vekilov са својим сарадницима (Yau и Vekilov, 2001; Vekilov, 2004; Pan и сар., 2006). Показано је да капи густе течности олакшавају нуклеацију полимера деоксихемоглобина С, служећи као центри нуклеације, што је приписано већој концентрацији хемоглобина у капима (Galkin и сар., 2002). Ови резултати су омогућили да се представи двостепени механизам у коме долази до флукуације структуре унутар области веће густине молекула, који постоји током ограниченог времена због флукуације густине. Закључено је да постоји флукуација густине са оптималном величином и густином, која пружа највећу вјероватноћу појаве флукуације структуре у капи. Другим ријечима, за флукуације структуре нису потребне велике флукуације густине или капи дугог вијека трајања, попут оних које постоје испод линије раздвајања течност-течност, како би постале кристална језгра (Myerson и сар., 2019).

Мјерење времена индукције нуклеације лисозима помоћу електродинамичке левитације појединачних капи раствора показало је да је двостепени модел нуклеације боље описао понашање експерименталних података него анализа заснована на класичном моделу (Knezic и сар., 2004). Утврђено је да се други корак није догодио тренутно, што је имплицирало да су гломазни протеински молекули захтјевали одређени степен оријентације прије формирања стабилног језгра способног за даљи раст.

2.2. Особине раствора

Раствори су хомогене смјеше које се састоје од двије или више супстанција. Компоненте раствора су растварач (супстанција која преовладава и која се налази у вишку) и растворене супстанце или растворци. Величина која показује колико растворене супстанце садржи раствор је концентрација c и на основу концентрације разликујемо засићене, незасићене и презасићене растворе.

Постојање пресићеног раствора је неопходно за раст кристала. Ови раствори се добијају захваљујући чињеници да растворљивост засићеног раствора опада са температуром. При вишим температурама из засићеног раствора се потпуно одстрани чврста

фаза, након чега се раствор постепено хлади при чему се добија раствор у којем има више растворене супстанце него у засићеном раствору. Пресићени раствори су нестабилни све док под одређеним спољашњим условима не пређу у стабилно стање. Прелазак у стабилно стање је праћен кристализацијом, након чега концентрација раствора пада на концентрацију засићеног раствора при датим условима. Уколико са c и c_0 означимо концентрације раствора на одређеним температурама (актуелној и температури засићења), апсолутно пресићење раствора је $\Delta c = c - c_0$ док је релативно пресићење одређено једначином $\sigma = \frac{\Delta c}{c} = \frac{c - c_0}{c}$ (поглавље 3.2). Као показатељ пресићења раствора може се користити тзв. прехлађеност раствора $\Delta T = T - T_0$, при чему су T и T_0 апсолутна температура засићеног и пресићеног раствора, респективно.

Покретачка сила која одређује нуклеацију и раст кристала (ΔG_r) је пропорционална разлици Gibbs-ових слободних енергија засићеног и пресићеног раствора. Може се добити из разлике хемијских потенцијала засићеног (μ) и пресићеног (μ_0) раствора:

$$\Delta G_r = N_m (\mu_0 - \mu), \quad (2.8)$$

гдје је са N_m означен број молекула који при константној температури и притиску прелазе из пресићеног у засићено стање. Уколико је:

- а) $(\mu_0 - \mu) > 0$, раствор је пресићен и нуклеација и раст су могући,
- б) $(\mu_0 - \mu) < 0$ или $(\mu_0 - \mu) = 0$, раствор је незасићен или засићен, респективно и тада нису могући поменути процеси.

За разблажене растворе хемијски потенцијал је $\mu = kT \ln c$, па је:

$$\Delta G_r = -N_m kT \ln(1 + \sigma) \approx -N_m kT \sigma, \quad (2.9)$$

гдје је k - Boltzmann-ова константа. Из претходне једначине се види да је тзв. покретачка сила пропорционална релативном пресићењу раствора.

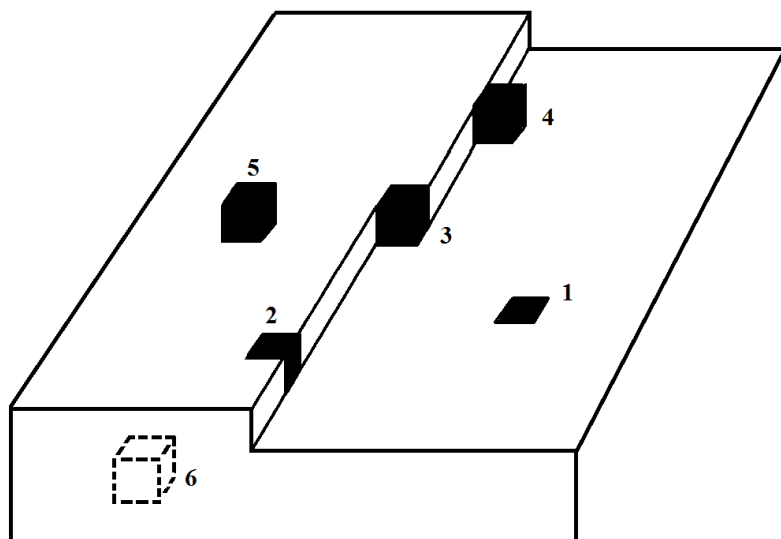
Гранични слој раствора уз кристалне пљосни је одређен карактеристикама следећих параметара: концентрацијом раствора c , температуром T и брзином тока раствора на одређеној удаљености од кристала v . Стога разликујемо брзински, дифузни и термички гранични слој. Брзински гранични слој карактерише утицај вискозних сила, па се раствор који се налази непосредно уз пљосан кристала не креће у односу на њега и брзина раствора се мијења од нулте на самој пљосни до неке коначне брзине на великој удаљености од кристала. Слој у околини пљосни растућег кристала из којег изграђивачке јединице дифундују на пљосни растућих кристала је дифузиони слој. Термички гранични слој је смјештен непосредно уз кристал у којем се значајно мијења температура јер се приликом раста кристала ослобађа топлота кристализације која се од кристала одводи у околину. Расподјела температура око растућег кристала се може добити рјешавањем једначина топлотне проводљивости.

2.3. Подјела кристалних пљосни

Желећи да објасне елементарне процесе припајања и одвајања изграђивачких јединица (атома, јона или молекула) за кристалну пљосан Kossel и Stranski су увели концепт

рада за одвајање изграђивачке јединице из тзв. полукристалне позиције. Овај модел је заснован на чињеници да је енергија изграђивачке јединице на кристалној пљосни одређена њеним везивањем за оближње изграђивачке јединице и да се за све промјене енергије мора узети број створених и раскинутих веза.

Посматрајмо енергијски различите положаје изграђивачких јединица на (100) пљосни кубичног кристала (Слика 2.3). У зависности од положаја свака изграђивачка јединица је различито везана за површину кристала. Ови положаји су обиљежени бројевима 1-6. Примјећујемо да је свака изграђивачка јединица представљена коцкицом па се везивање остварује на свакој страни коцкице, те је координациони број најближих сусједа 6. Сваки од ових положаја који су обиљежени бројевима има различит број засићених и незасићених веза. Једини изузетак је положај 3, у прелому степеника који има исти број компензованих (засићених) и некомпензованих (незасићених) веза. Овај положај се назива и полукристалним, јер је број веза између изграђивачких јединица једнак половини броја веза у унутрашњости кристала. Припајање нове изграђивачке јединице у овај положај не мијења претходну конфигурацију, тј. број некомпензованих веза остаје исти, а самим тим се не мијења ни површинска енергија.



Слика 2.3. Положаји изграђивачких јединица на пљосни кристала

Узастопним припајањем или одвајањем изграђивачких јединица из полукристалног положаја, цијели кристал може бити изграђен или разграђен. Рад који је неопходан да би се изграђивачка јединица одвојила из полукристалног положаја зависи од симетрије кристалне решетке и једнак је раду који је потребан за раскидање веза између сусједних изграђивачких јединица, што се може представити као:

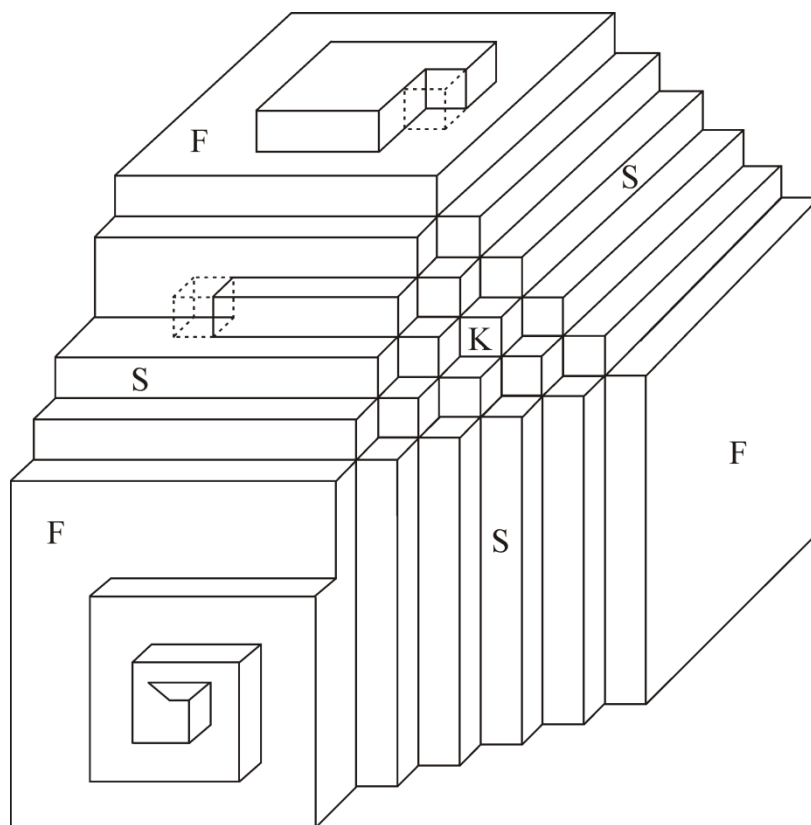
$$\varphi_{1/2} = \frac{1}{2} (Z_1 \psi_1 + Z_2 \psi_2 + Z_3 \psi_3) \quad (2.10)$$

при чему су Z_1 , Z_2 и Z_3 координациони бројеви првих, других и трећих сусједа, а ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 њихове енергије, респективно.

Битно је напоменути да свако припајање изграђивачких јединица на пљосан кристала не представља и његов раст јер изграђивачке јединице на глатким пљоснима имају већи хемијски потенцијал од онога у кристалу. Са друге стране, припајање изграђивачких

јединица у прелому степеника не мијења површинску енергију кристала, те представља раст кристала.

Гранични слој између двије фазе супстанције назива се интерфаза. Равнотежна структура интерфазе односно њена углачаност, одређује облик кристала, као и механизам раста, а самим тим и брзину раста кристала. Уколико се посматра глатка (без прелома) пљосан кристала која је идеална, у смислу да нема дефеката, формирање новог слоја у равни захтјева постојање моноатомских степеника који нуде полукристалне положаје. Извор оваквих степеника може бити појављивање дводимензионалне формације изграђивачких јединица. У почетку овакве формације су нестабилне и задржавају тенденцију растварања, тј. враћања у матичну фазу. Уколико ове формације тј. дводимензионални нуклеуси пређу критичну вриједност, њихов даљи раст ће са термодинамичке тачке гледишта бити пожељан и нови слој ће прекрити пљосан кристала. Да би се процес раста наставио потребно је поновно појављивање дводимензионалних (2д) нуклеуса. Испоставља се да је раст бездефектне, атомски глатке кристалне пљосни периодичан и да укључује узастопно појављивање 2д нуклеације и латерални (бочни) раст.



Слика 2.4. Класификација различитих типова пљосни на примјеру једноставног кубичног кристала према РВС подјели

Формирање 2д нуклеуса повезано је са одређеним енергетским потешкоћама и захтјева савладавање критичног пресићења, па у том случају брзина раста кристала ће бити нелинеарна функција пресићења. Међутим, експериментални подаци показују да кристали могу расти на пресићењима која су ниска и показују неслагање са теоријом нуклеације. Овај проблем је ријешен увођењем спиралног механизма раста кристала. Према овом моделу раст кристала на ниским пресићењима се приписује постојању дефеката, поготову завојних

дислокација (слика 2.5). Burton и сар. (1951) су посматрајући раст кристала у присуству завојних дислокација пронашли да је растојање између два узастопна намотаја спирала директно пропорционално дужини критичног 2д нуклеуса које је одређено вриједношћу пресићења.

Уколико површина пљосни није глатка на њој се може уочити више прелома на степеницима, па за уградњу изграђивачких јединица на пљосан кристала није неопходно постојање спиралних дислокација или 2д нуклеуса. Испоставља се да у том случају не постоји ниједна термодинамичка препрека и да је процес раста брз, а сама брзина раста је пропорционална флуксу атома који долазе из матичне фазе и линеарна је функција пресићења. Burton и Cabrera су на основу њихове могућности раста класификовали кристалне површине на „густо паковане“ и оне које нису густо паковане, односно, степеничасте. Касније је (Hartman, 1973) увео нову подјелу на основу тога да ли су изграђивачке јединице унутар пљосни паралелне са два изграђивачка низа, једним или нису уопште паралелни ни са једним низом. Ова подјела се назива и периодични ланац веза или PBC (од енгл. periodic bond chain). Стога кристалне пљосни можемо подијелити на:

- F пљосни (енгл. *flat*, паралелне су са два низа)
- S пљосни (енгл. *stepped*, паралелне су са једним низом)
- K пљосни (енгл. *kinked*, нису паралелне ни са једним низом).

Примјери оваквих пљосни су дати на слици 2.4. Три F пљосни са слике 2.4 приказују примјере идеално глатке пљосни, 2д нуклеације и спиралне степенике настале појавом спиралне дислокације у правцу x, y и z-осе. Испоставља се да је раст кристала најбржи на K пљоснима, потом на S, па на F. Разлог је тај што K пљосни имају највише прелома на степеницима.

Уопштено се може сматрати да се кинетика раста кристала јавља у сљедећим фазама:

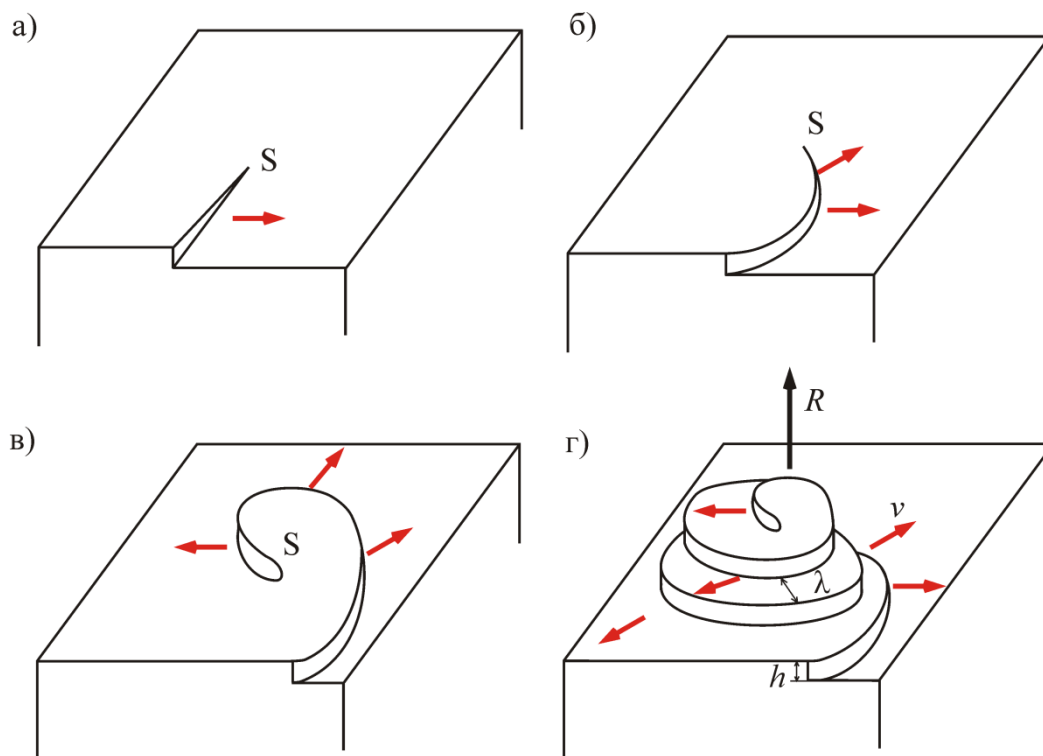
- 1) Транспорт изграђивачких јединица до површине раста путем запреминске дифузије и њихово заробљавање на тераси површине;
- 2) Помјерање изграђивачких јединица адсорбованих на тераси ка степенику путем површинске дифузије и њихово заробљавање на степенику;
- 3) Помјерање изграђивачких јединица адсорбованих на степенику до места прелома и њихова интеграција у прелому;
- 4) Транспорт ослобођене топлоте реакције и молекула растварача из растворених атома/молекула.

Једна или више од горепоменутих фаза могу контролисати брзину раста, али је увијек најспорија ограничавајући фактор. Међутим, мора се напоменути да кинетика раста, описана параметрима v и R , зависи од структуре кристала, структуре граничне површине кристал-средина (тј. храпавости или глаткоће), присуства дислокација које настају на растућој пљосни, пресићења средине раста, температуре раста, мијешања и нечистоћа присутних у средини раста. То су, такође, фактори који коначно дефинишу морфологију површине кристала.

Постоји тенденција да се кинетика раста и морфологија површине кристала проучавају одвојено, иако су блиско повезане. Намјера истраживача да проучавају кинетику раста и морфологију површине одвојено креирала је мишљење како код оних који се први пут сусрећу са облашћу раста кристала, тако и код стручњака у сродним областима, да морфологија површине није повезана са механизмима раста. У случају када преовлађује увјерење да је морфологија површине повезана са механизмима раста, обично постоји оклијевање у његовом прихватању углавном због сложених запажања на кристалним површинама. Стога се чини вриједним ревидирати досадашња запажања кинетике раста и морфологије површине кристала који расту из раствора и објаснити их користећи јединствен приступ који укључује концепте теорије раста кристала.

2.4. Карактеристике завојних дислокација

Смицањем једног дијела кристала у односу на други под дејством тангенцијалног напона настаје завојна дислокација (слика 2.5а). Мјесто појаве завојне дислокације се назива дислокациона тачка или дислокациони извор. На мјесту стварања дислокационе тачке се формира степеник који не нестаје у току раста, јер површина кристала са дислокацијом има облик хеликоиде (Frank, 1949). Завојна дислокација која се формира на површини растућег кристала због тога представља непрекидан извор стпеника, па је самим тим раст одређен помјерањем стпеника насталим од дислокационог извора (слика 2.5).

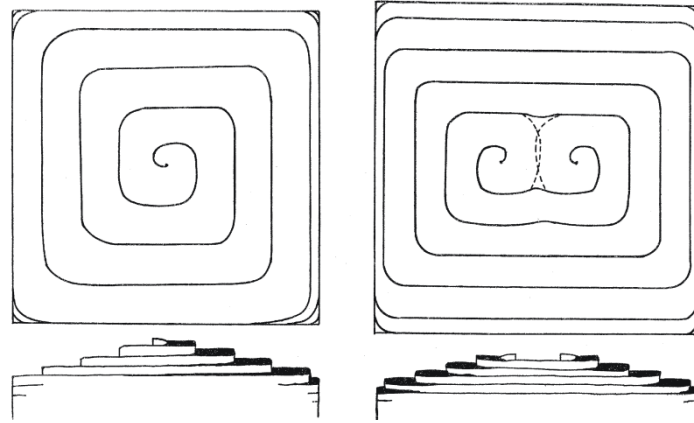


Слика 2.5 Спирални раст и развој завојне дислокације

Може се примјетити (слика 2.5) да степеник који је настао појавом завојне дислокације на површини кристала ротира око дислокационе тачке и формира тзв. растућу пирамиду или брежуљак. Познато је да се при одређеним вриједностима пресићења све тачке стпеника на кристалном пљосни помјерају истом брзином. Због тога дијелови стпеника који су ближе дислокационој тачки имају већу угаону брзину, у односу на оне који су даље. Савијање стпеника у спиралу се одвија све се док радијус кривине његовог центра не изједначи са вриједношћу критичног радијуса, после чега је брзина тог дијела једнака нули. После тога спирала ротира стационарно и не мијења облик. Овакве спирале се могу видјети на примјеру раста кристала КДП-а (слика 2.15).

Појава дислокација зависи од услова раста кристала. У строго контролисаним условима се могу добити кристали који не садрже дислокације, док у условима неконтролисаног раста њихова густина може износити и $(10^3-10^6)/\text{cm}^2$. Постојање више завојних дислокација на пљосни кристала отвара могућности њиховог удруживања. Брзина

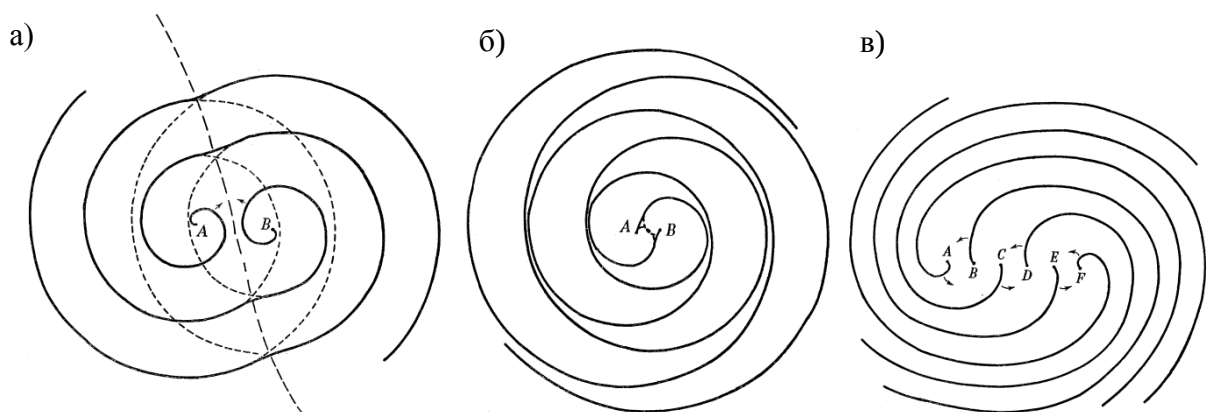
раста кристала зависи од угаоне брзине дислокационе спирале, а у овом случају од активности настале дислокационе групе. Њихова активност ε се дефинише као однос угаоне брзине спирале коју формира дислокациона група и угаоне брзине коју би имала само једна дислокација под истим условима. Примјер удруживања поменутих дислокација је дат на сликама 2.6 и 2.7.



Слика 2.6. Раст кристала остварен постојањем : а) једне спиралне дислокације и б) групе спиралних дислокација (Burton и сар. 1951)

Завојне дислокације могу бити лијеве и десне, односно негативне и позитивне. На слици 2.6б се види на који начин се одвија раст лијевог и десног пара дислокација који формира затворену петљу.

На растућој пљосни се може јавити различита расподјела лијевих и десних спиралних дислокација, које могу бити на различитим удаљеностима, па ће у зависности од тога и њихова активност бити другачија (слика 2.7).



Слика 2.7. Примјери различитих дислокација: а) пар дислокација истог знака на удаљености $l = AB > 2\pi\rho_c$, б) пар дислокација истог знака на удаљености $d < 2\pi\rho_c$ и в) група дислокација истог знака (Burton и сар. 1951)

У случају када су присутне двије дислокације исте оријентације тј. истог знака и ако је њихова удаљеност већа од критичног радијуса ρ_c , формираће растући брежуљак веома сличан оном који би формирала само једна дислокација. Због тога је активност дислокационе групе у овом случају приближно један, а брзина раста кристала иста као у случају да је присутна само једна дислокација. У супротном, ако је њихово растојање мање од ρ_c , њихова активност ће износити приближно 2 и брзина раста ће бити двоструко већа.

Код дислокација приказаних на слици 2.7в које чини група дислокација истог знака, активност групе је одређена једначином (Chernov и сар. 1980):

$$\varepsilon = \frac{m}{1 + \frac{L_0}{9.5\rho_c}}, \quad (2.11)$$

при чему је m број присутних дислокација, $2L_0$ периметар групе. За дислокације које су распоређене у линији, дужина L_0 ће представљати суму $(m-1)$ растојања између дислокација.

Са повећањем броја дислокација повећава се и дислокациона активност групе. Уколико је L_0 мало у односу на критични радијус ρ_c , дислокациона активност ће зависити од броја m . Са повећањем броја дислокација се смањује растојање између њих, што значајно смањује и њихову активност. Rashkovich и сар. (1985) су добили да је максимална вриједност дислокационе групе приближно 5.

Дислокације које су различитог знака, а на удаљености $d < 2\rho_c$ не доводе до помјерања степеника, а самим тим ни до раста. Уколико је њихово растојање $d > 2\rho_c$, тада ће ипак формирати спирални брежуљак сличан оном који формира само једна дислокација. Када је на пљосни присутан већи број дислокација, могуће их је подијелити у групе при чему је група са највећом активношћу доминантна група јер њене спирале прекривају остале дислокације, па самим тим одређују и раст пљосни.

2.5. Алфа фактор и структура кристалне површине

Структура растуће кристалне пљосни на њеној граници са средином у којој се одвија раст, у овом случају пресићеним раствором, има велики значај за њен механизам раста. Ова особина се карактерише степеном храпавости површине или површинским ентропијским фактором познатијим под називом алфа фактор (Jackson, 1958; Tempkin, 1964; Bennema и van der Eerden, 1977) који је одређен једначином

$$\alpha = \xi \Delta H / kT, \quad (2.12)$$

гдје су: ξ - фактор анизотропије енергија везе површинских кристалних слојева, ΔH - енталпија њихове фузије и k - Boltzmann-ова константа. Иако није лако израчунати поудане вриједности α , могуће је уз одређене претпоставке (Davey, 1982), на основу података о растворљивости направити процјену α . За вриједности $\alpha < 2$ се сматра да указују на храпаву (на молекулском нивоу) кристалну површину која омогућује одвијање континуалног раста. Раст ће бити контролисан дифузијом, а брзине раста пљосни R , ће бити линеарна функција пресићења σ , тј.

$$R \propto \sigma. \quad (2.13)$$

За $\alpha > 5$, сматра се да је површина глатка и да висока енергетска баријера онемогућује површинску нуклеацију на ниским пресићењима, раст је у том случају одређен завојним дислокацијама односно VCF механизмом раста према којем је брзина раста пљосни R , одређена једначином

$$R \propto \sigma^2 \tanh(B/\sigma) \quad (2.14)$$

која у случају ниских пресићења има облик

$$R \propto \sigma^2, \quad (2.15)$$

док је за висока пресићења иста као једначина (2.13).

Када су вриједности α између 2 и 5, највјероватнији механизам раста је модел BS модел, о којем је као и о VCF теорији раста више речено у наредном дијелу текста. Из практичних разлога корелација између експерименталних података се најчешће записује у облику једноставне степене зависности

$$R \propto \sigma^n. \quad (2.16)$$

Претходно написана зависност укључује и граничне случајеве VCF једначине ($n=1$ и $n=2$), као и апроксимацију за међурежим ($1 < n < 2$). Такође, овим је обухваћена и одговарајућа апроксимација за BS модел у оквирима ограничених вриједности пресићења (Garside, 1985; Mullin 2001).

2.6. Теорије раста кристала

Кристално чврсто тијело чине молекули, атоми или јони распоређени у правилну периодичну тродимензионалну решетку. Растом, односно, припајањем додатних молекула на упражњена мјеста у решетки може се добити кристал. Овај процес се дешава уколико је слободна енергија молекула у чврстом тијелу мања него у гасу, раствору или растопу. Прве идеје овог концепта су предложене 1878. од стране Gibbs-а (1948), а потом су их развијали Stranski (1928) и Becker и Döring (1935) током двадесетих и тридесетих година XX вијека.

Основни проблем који је препознат у расту кристала јесте да уколико кристал посједује савршено формирану површ одређену молекулско глатким слојем атома, са енергетске тачке гледишта није пожељно припајање појединачних молекула, који у овом случају имају доста мање сусједних (везаних) молекула него они унутар запремине кристала. Једно од рјешења за остваривање раста је у формирању дводимензионалног нуклеуса - тј. острвцета дебљине једног слоја атома на којем ће молекули да заузимају сусједна мјеста у решетки - чија је величина довољна да постане енергетски повољно додавати нове молекуле на крајеве острвцета и на тај начин добити комплетно нови слој на површини кристала. Просјечна слободна енергија молекула на острвцету је већа од молекула који су испод кристалне површине, зато што молекули који су на крајевима острвцета још увијек имају само неколико најближих сусједа, али енергија по молекулу потребна за стварање острвцета постаје све мања и мања тако што се удио ивичних молекула смањује са повећањем величине острвцета.

Креирање почетног нуклеуса захтијева висока пресићења (приближно 50 %) из фазе у којој се дешава процес (Woodruff, 2015). Пресићењем се одређује количина молекула која има енергетску предност у чврстом тијелу у односу на молекуле у раствору. У пракси је,

међутим, ово другачије. Кристали могу да расту значајним брзинама и при малим пресићењима (око 1 % и ниже).

Уколико постоји један слој степеника на површини, поменути проблем се може лако превазићи. Додавање молекула на крајеве степеника тако да се облик степеника задржава не укључује додатни утрошак енергије. Уколико степеник садржи и преломе слика 2.3 и 2.4 (идеја која је уведена од стране Kossel (1927) и Stranski (1928)) тада додавање молекула у преломе само помјера прелом дуж степеника и не утиче на промјену броја сусједних молекула и не укључе додатни утрошак енергије.

Frenkel је 1945. године показао да ће монослој степеника тежити да буде храпав и тиме задржати значајан број прелома у стању термодинамичке равнотеже и при умјеренијим температурама. Burton и Cabrera (1949) и BCF су показали да равнотежна концентрација прелома на степенику је чак већа него што је то предвидио Frenkel (1945). Поменути аутори су разматрали случајеве раста кристала под утицајем површинске и запреминске дифузије уз присуство завојних дислокација. Burton и сар. (1951) су сматрали да је растојање између степеника у случају запреминске дифузије довољно велико да се дифузиона поља развијају у близини прелома и на површини. Chernov (1961) је у свом раду разматрао кинетику раста кристала узимајући у обзир облик и висину степеника, њихову удаљеност, као и утицај примјеса на помјерање степеника. Касније су се бројни аутори надовезивали на њихова истраживања (Bennema 1967a; Gilmer и сар., 1971; Janssen van Rosmalen и сар., 1975).

Развој савремених инструменталних техника омогућава и већи увид у процесе који се одвијају на површини растућег кристала. Скенирајућа и атомска микроскопија су омогућиле посматрање многих појава, али нажалост не свих. Посматрање раста биолошких макромолекула величине (2–200 nm) као што су протеини, нуклеинске киселине и њихови комплекси помоћу AFM микроскопа је омогућило боље разумјевање процеса који се одвијају на површинама на молекулском нивоу (Chernov, 2004). Врх игле од 5 nm може разликовати периодичне структуре које су за ред величине мање, али се не може разликовати адсорбована површина појединачних молекула ове величине. Док се налазе у раствору, могу се видјети елементарни процеси при везивању изграђивачких јединица на кристалима протеина, али не и на кристалима неорганских једињења. У овом другом случају није познато шта се придружује у прелом на степенику, односно да ли је изграђивачка јединица јон, молекул или њихова група. Ово омета развој теорије и не дозвољава предвиђање утицаја различитих фактора у кинетици кристализације. Такође, не постоји начин да се сазна шта се дешава у близини површине кристала тј. на граници растућег слоја и раствора. Јони, молекули и њихови комплекси у раствору су окружени хидратационим слојевима растварача и није јасно како и у ком тренутку се ослобађају од њих (Рашкович, 2001). Поред поменутих, много занимљивих истраживања се заснива и на Монте Карло симулацијама које доприносе развоју механичког модела раста кристала (van Enckevort, 2016; Tilbury и Doherty, 2017).

Познато је да формирањем стабилног нуклеуса, односно честица чија је величина већа од критичне у пресићеном или прехлађеном систему, започиње процес раста кристала. Механизми раста се стога могу разматрати у оквиру одређених општих карактеристика, па и саме теорије можемо оквирно подијелити у одређене групе. Теорије површинске енергије се заснивају на претпоставци да облик кристала који расте има минималну површинску енергију. Овај приступ, иако није у потпуности напуштен, данас се мање употребљава. Теорије дифузије подразумевају да се материја депонује континуално на кристалној пљосни брзином која је пропорционална разлици концентрације између мјеста депоновања и запремине раствора (Mullin, 2001). Математичка анализа ових процеса је слична другим процесима дифузије и преноса масе. Претпоставка Volmer-а (1939) да је раст кристала дисконтинуалан процес, у који је укључена адсорпција слој по слој (енгл. layer by layer), на површини кристала довела је до адсорпционих теорија слојевитог раста, у које су укључене

различите модификације предложене посљедњих година. У наредним редовима биће више ријечи о поменутиим теоријама, као и о теоријама које су посебно разматране приликом анализе механизма раста кристала натријум хлората и КДП-а при условима описаним у овој дисертацији.

2.6.1. Теорије површинске енергије

Појединачна капљица течности је најстабилнија у случају када је њена слободна површинска енергија, а самим тим и површина минимална. Gibbs (1948) је предложио да се раст кристала може посматрати као посебан случај претходно поменутог принципа: укупна слободна енергија кристала који је у равнотежи са околном средином при константној температури и притиску је минимална за дату запремину кристала. Уколико се узме да је запреминска слободна енергија по јединичној запремини константна у оквиру кристала тада је

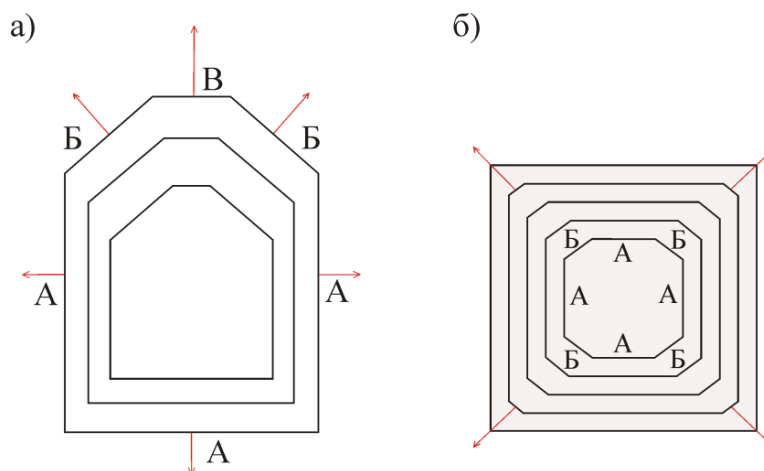
$$\sum_i^n a_i g_i = \min., \quad (2.17)$$

гдје су: a_i - површина i -те кристалне пљосни која је повезана са n бројем пљосни, g_i - слободна површинска енергија по јединичној површини i -те пљосни. Самим тим, уколико кристал расте у пресићеној средини, развијаће свој равнотежни облик, тј. развој појединачних пљосни ће се одвијати на такав начин да би се обезбједило да цијели кристал има минималну укупну слободну површинску енергију за дату запремину. Наравно да се у много чему капљица течности и честица кристала разликују, па је и Gibbs био свјестан недостатака ове аналогije. 1885. Curie ју је сматрао корисном полазном тачком опште теорије раста кристала, а 1901. Wulff је показао да је равнотежни облик кристала повезан са слободном енергијом пљосни, односно, предложио је да пљосни кристала расту брзинама које су пропорционалне њиховим одговарајућим површинским енергијама.

Површинска енергија и брзина раста пљосни су, међутим, обрнуто пропорционалне густини мреже одређене равни решетке, тако да пљосни које имају мале густине расту брже и на крају ишчежавају. Другим ријечима, пљосни виших индекса расту брже у поређењу са пљоснима нижих индекса.

Брзина раста пљосни кристала се одређује степеном помјерања у смијеру нормалном на ту пљосан. Како би се задржала константна вриједност углова између сусједних пљосни кристала, узастопно помјерање пљосни у току раста, као и у току растварања, мора бити међусобно паралелно. Изузетак су кристали код којих брзина раста варира од пљосни до пљосни. На слици 2.8а приказан је идеалан случај кристала који задржава свој геометријски облик у току раста. Овакав кристал се често назива инваријантним. Три еквивалентне А пљосни расту истим брзинама, мање Б пљосни расту брже, док најмање В пљосни расту најбрже од свих. У случају када се кристали овог типа растварају у растварачу, В пљосан се раствара брже него друге пљосни, а оштре ивице кристала ишчежавају чим започне растварање.

У пракси кристал не задржава увијек геометријску сличност за вријеме раста, мање, брзо растуће пљосни често бивају елиминисане, и овај начин раста је познат као преклапање (енгл. overlapping). Слика 2.8б приказује различите фазе раста таквог кристала. Мање Б пљосни које расту много брже него А пљосни постепено ишчежавају.



Слика 2.8. Брзине раста различитих пљосни кристала

Не постоји општа прихваћеност теорија површинске енергије раста кристала јер постоје недовољно квантитативни докази који би је подржали. Ипак, ове теорије још увијек привлаче пажњу, иако је њихов основни недостатак у објашњењу утицаја пресићења и начина протицања раствора на брзину раста кристала (Mullin, 2001).

2.6.2. Адсорпционе теорије слојева

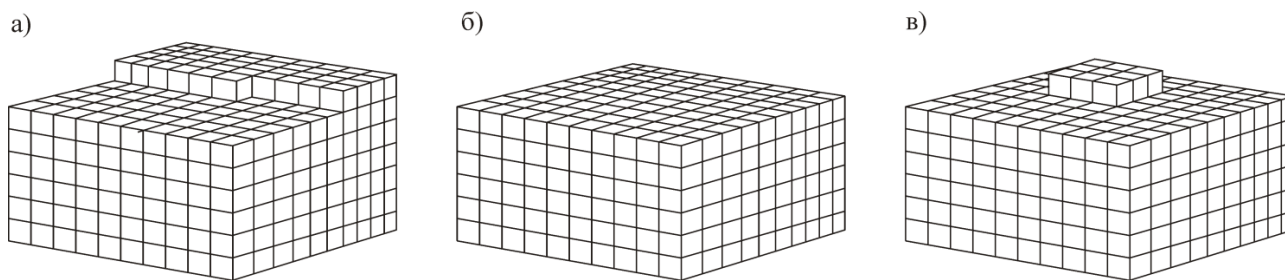
Концепт механизма раста кристала заснован на постојању адсорпционог слоја атома и молекула растворене супстанце на пљосни кристала је први предложио Volmer (1939). Велики број истраживача је допринео модификацији почетних Volmer-ових претпоставки.

Volmer-ова теорија позната и као Gibbs-Volmer-ова теорија се заснива на термодинамичким претпоставкама. Када изграђивачке јединице супстанце која кристалише доспију на пљосан кристала оне не бивају одмах уграђене у кристалну решетку, већ само губе један степен слободе и могу слободно да се премјештају по пљосни кристала (површинска дифузија). Стога, постојаће адсорпциони слој изграђивачких јединица у интерфази које су лабаво везане, а динамичка равнотежа ће бити испостављена између овог слоја и запремине раствора. Адсорпциони слој или „трећа фаза“ као што га понекад називају, игра значајну улогу у расту кристала и секундарној нуклеацији. Процјењује се да дебљина адсорпционог слоја највјероватније није већа од 10 nm и да је најчешће око 1 nm.

Атоми, јони и молекули ће се везати у положаје кристалне решетке у којима су привлачне силе највеће, тј. у „активне центре“ и у оквиру идеалних услова ова постепена изградња ће се наставити док се читава пљосан не попуни (слика 2.9а и б). Прије него што пљосан кристала настави да расте тј. прије него што се формира следећи слој, „центри кристализације“ морају настати на површини, а према Gibbs-Volmer-овој теорији се претпоставља да се формира дводимензионални нуклеус (слика 2.9в).

Kossel-ов модел (Kossel, 1934) растућих кристалних пљосни је описан на слици 2.3. Претпоставља се да равна површина кристала у суштини сачињена од покретних слојева (степеника) моноатомске висине који садрже један или више прелома. Изграђивачке јединице се лако припајају кристалу у положаје прелома на степеницима, који се помјерају

дуж степеника и на овај начин се пљосан попуњава. Нови степеник може бити формиран површинском нуклеацијом, која најчешће започиње на ивицама.



Слика 2.9. Раст кристала без присуства дислокација: а) миграција изграђивачких јединица ка одређеном положају, б) формиран слој и в) површинска нуклеација

Кристал расте брже када су његове пљосни у потпуности прекривене преломима на степеницима, при чему се може процијенити теоријски максимална брзина. Мало је вјероватно да ће број прелома на степеницима остати велики дуже вријеме јер је познато да се површине кристала који су сломљени веома брзо попуњавају и потом настављају да расту много мањим брзинама. Међутим, многе пљосни кристала очигледно расту значајно великим брзинама при релативно ниским пресићењима, доста нижим од потребних пресићења за индуковање површинске нуклеације. Нпр. кристали јода могу да расту из гасне фазе при пресићењу од 1 % брзинама које су 10^{1000} веће од оних које предвиђа класична теорија (Volmer и Schiltz, 1931). Због тога се може закључити да Kossel-ов модел и његова зависност од површинске нуклеације није у могућности да објасни раст при умјереним и нижим пресићењима.

Рјешење поменуте дилеме дао је Frank (1949) када је претпоставио да неколико кристала ипак расте на идеалан слојевит начин (слој по слој), без неких неправилности. Велики број кристала садржи дислокације које утичу на то да се на пљоснима формирају степеници. Завојне дислокације се сматрају пресудним за даљи раст кристала, па самим тим нема потребе за површинском нуклеацијом. Након што се формира завојна дислокација пљосан кристала може да расте непрестано навише формирајући „спирално степениште“. На слици 2.5 су илустроване узастопне фазе развоја спирале почевши од завојне дислокације. Радијус кривине тј. закривљеност спирале не може прећи одређену максималну вриједност која је дефинисана критичним радијусом за дводимензионални нуклеус за услове пресићења средине у којој се одвија раст кристала.

Пошто се у условима спиралног раста никада не појављује у потпуности глатка пљосан, површинска нуклеација није неопходна и кристал расте уколико је површина покривена степеницима са преломима. Раст се одвија без прекида при скоро максималним теоријским вриједностима брзина за дати степен пресићења. Понашање кристалне пљосни са много дислокација је практично исто као да та пљосан кристала садржи само једну дислокацију.

Burton и сар. (1951) су развили кинетичку теорију раста према којој кривина спирале у близини свог настанка зависи од растојања од сусједних кривина и степена пресићења. Примјеном Boltzmann-ове статистике, предвидјели су популацију прелома на степеницима, а под претпоставком да је површинска дифузија од суштинског значаја у процесу раста,

одредили су брзину раста при било којем пресићењу. Burton, Cabrera и Frank (BCF) релација се може записати као

$$R = A_1 \sigma^2 \tanh \frac{B_1}{\sigma}, \quad (2.18)$$

гдје је R брзина раста кристала. Пресићење σ , A_1 и B_1 су сложене температурно зависне константе које укључују параметре који зависе од растојања између степеника.

При ниским пресићењима BCF једначина се може апроксимирати са $R \propto \sigma^2$, а при високим пресићењима са $R \propto \sigma$. Другим ријечима, раст се мијења од параболичне до линеарне законитости како се пресићење повећава. Модел запреминске дифузије који је предложен од стране Chernov-а (1961) даје исти резултат за случајеве ниских и високих пресићења.

Треба нагласити да је BCF теорија изведена за раст кристала из паре (гасовите фазе), али је такође примјењива за раст из раствора и растопа. Понекад је тешко квантификовати све везе због веће сложености природе ових система. Вискозност је на примјер већа, а дифузија мања у растворима него у гасовима. Додатно, зависност дифузивности од концентрације растворене супстанце може бити комплексна. Феномен преноса у јонским растворима може бити компликован, посебно ако различити јони показују сложене хидратационе карактеристике. Стога, мало тога је познато о површинској дифузији у адсорпционим слојевима, а јонска дехидратација у или близу ових слојева представља додатни компликујући фактор (Mullin, 2001). Везе између површинске и запреминске дифузије за различите моделе раста као и њихов значај за раст кристала су објашњени у радовима Vennema (1968,1969,1984) и Chernov (1980,1989,1993).

2.6.3. Кинематичке теорије

Два процеса су укључена у слојевити раст кристала, односно у стварање степеника неког извора на пљосни кристала, које је праћено помјерањем слојева на пљосни. Разматрање помјерања макростепеника неједнаке удаљености (BCF теорија разматра правилну распојелу моноатомских степеника) довела је Frank-а (1958) до развоја кинематичке теорије раста кристала.

Брзина степеника v зависи од близине других степеника јер су сви степеници међусобно конкурентне јединице (слика 2.10). Стога:

$$v = \frac{q_s}{n_s}, \quad (2.19)$$

гдје су: q_s - флуks степеника (број степеника који пролазе кроз дату тачку у јединици времена) и n_s - густина степеника (број степеника по јединици дужине у одређеној области). Растојање између степеника је $y_0 = n_s^{-1}$.

Нагиб површине p у односу на равну површину у близини степеника је одређен једначином,

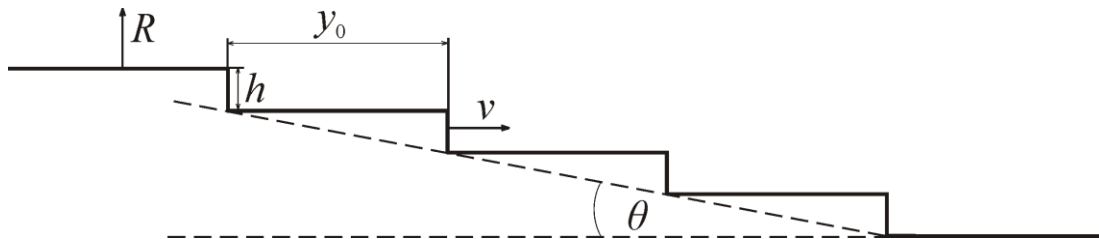
$$p = \frac{h}{y_0} = \tan \theta, \quad (2.20)$$

а брзина раста пљосни R нормална на референтну површину је

$$R = hq_s = hn_s v = \frac{hv}{y_0}, \quad (2.21)$$

гдје је h висина степеника. Вриједност y_0 зависи од критичне величине кружног нуклеуса за активациону баријеру ΔG_p^* и одређена је једначином:

$$y_0 = 19r_c = 19\gamma\Omega / kT\sigma. \quad (2.22)$$



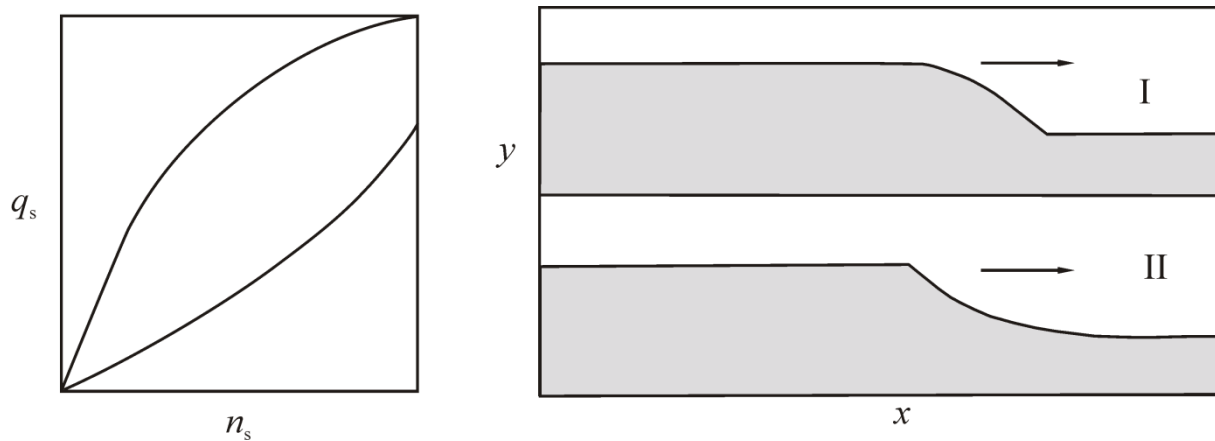
Слика 2.10. Двоструки приказ степеника на кристалној пљосни

У претходној једначини сматра се да је нагиб p константан и да је пресићење на површини једнако пресићењу у самој запремини раствора. Треба напоменути и да се најчешће сусрећу степеници на површинама кристала који имају дебљину mh , која представља цјелобројни умножак висине h елементарног степеника ($m \geq 1$). Претходно написане једначине важе и у случају вишеструких степеника.

Уколико су степеници доста удаљени ($\theta \rightarrow 0$) и дифузиона поља не интерферирају једна са другим, брзина сваког степеника v ће бити максимална. Са смањењем растојања између степеника и са повећањем нагиба, v се смањује до минимума за случај када је $hn=1$, тј. $\theta = 45^\circ$. Из претходног видимо да са смањењем нагиба θ , брзина раста пљосни R се повећава, приближавајући се максимуму и потом се смањује до нуле. Облик криве раста $R(p)$, на који утиче присуство примјеса је важна карактеристика процеса раста.

За двоструки случај описан на слици 2.10, може се дефинисати и брзина $v_t = dx/dt$ која представља кретање „кинематичких таласа“ (област на површини кристала са константним нагибом p и брзином R). Ови таласи не садрже исте мономолекулске степенике све вријеме, јер брзина степеника $v = R/p$ може бити већа или мања од v_t . Када се два кинематичка таласа различитих нагиба сретну, долази до дисконтинуитета у нагибу, што доводи до тзв. ударних таласа дуж површине.

Други проблем који се може третирати помоћу основа кинематичке теорије је срастање степеника (енгл. step bunching). Степеници који се помјерају дуж пљосни су најчешће раздвојени насумично и различите су висине и брзине. Посљедица овога је да се степеници нагомилавају. Раст и растварање се може окарактерисати везом између флукса степеника q_s и густине степеника n_s . Два општа облика ове једначине се могу разматрати у зависности од тога да ли је $d^2q_s/dn_s^2 < 0$ (Тип I) или $d^2q_s/dn_s^2 > 0$ (Тип II). Ови процеси су илустровани на слици 2.11 (Mullin, 2001).



Слика 2.11. Графички приказ за: а) флукс густине степеника за $d^2q_s/dn_s^2 < 0$ (I) и $d^2q_s/dn_s^2 > 0$ (II), б) профиле површина који су настали процесом срастања степеника за тип I и тип II, респективно (Mullin, 2001)

2.6.4. Дифузионо-реакционе теорије

Поријекло дифузионих теорија датира још од рада Noyes и Whitney (1897) који су сматрали да је депоновање чврсте материје на пљосан кристала који расте дифузиони процес од велике важности. Такође, претпостављали су да је кристализација повратна у односу на растварање и да су брзине оба процеса одређене разликом између концентрација на површини кристала и у запремини раствора. Једначина кристализације у овом случају је:

$$\frac{dm_d}{dt} = k_m A(c - c^*), \quad (2.23)$$

гдје су: m_d - маса депоноване чврсте супстанце за вријеме t , A - површина кристала, c - концентрација растворене супстанце у пресићеном раствору, c^* - равнотежна концентрација и k_m - коефицијент преноса масе. Претходну једначину Nernst је модификовао уз претпоставку да постоји танак околни стагнирајући слој течности кроз који молекули растворене супстанце дифундују ка растућој кристалној пљосни

$$\frac{dm_d}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c^*), \quad (2.24)$$

гдје су: D - коефицијент дифузије и δ - дужина дифузионог пута.

Дебљина δ за стагнирајући слој зависи од релативне брзине чврсто/течно. Одређена мјерења су показала да сам концепт дифузионог слоја није довољан да објасни механизам раста кристала. Самим тим се не може сматрати да је по правилу кристализација обрнут процес у односу на растварање. Супстанце се најчешће растварају брже него што кристалишу под истим условима температуре и концентрације (Mullin, 2001). Miers (1904) је на основу индекса преламања одредио концентрацију раствора у близини растућих пљосни натријум хлората у воденим растворима, односно, показао је да је раствор који је у контакту са растућом пљосни није засићен, већ пресићен. На основу овог открића Berthoud (1912) и Valetton (1924) су извршили одређене измјене у дифузионој теорији раста кристала, претпостављајући да постоје два корака у депоновању материје, тј. дифузиони приликом

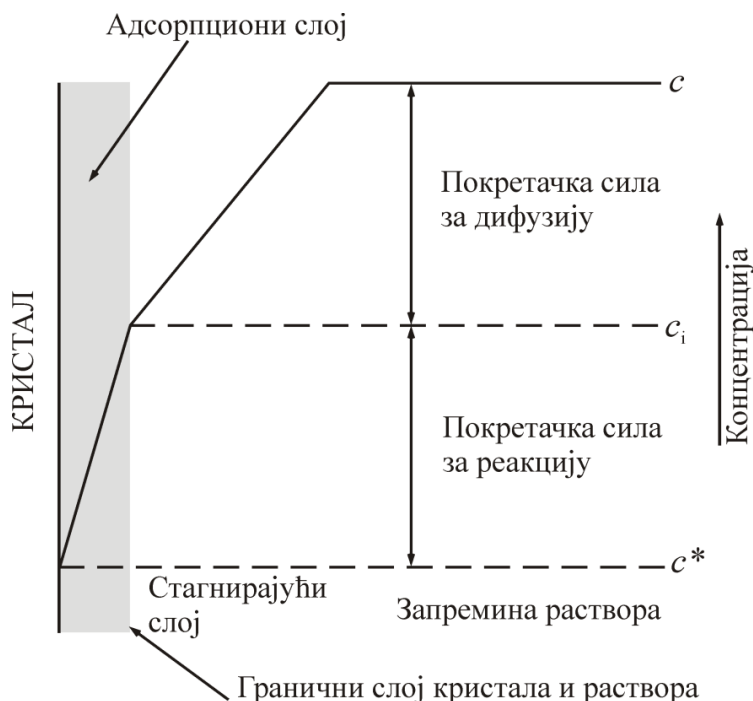
којег се молекули растворене супстанце транспортују из запремине течне фазе ка чврстој површини и реакциони процес када се молекули растворене супстанце распоређују у кристалној решетки. Ова два процеса се одвијају под утицајем различитих покретачких сила које зависе од концентрације и могу се представити једначинама:

$$\frac{dm_d}{dt} = k_d A(c - c_i) \text{ (дифузија)} \quad (2.25)$$

и

$$\frac{dm_d}{dt} = k_r A(c_i - c^*) \text{ (реакција)}, \quad (2.26)$$

гдје су: k_d - коефицијент преноса материје процесом дифузије, k_r - константа која описује брзину за процес површинске интеграције, c_i - концентрација растворене супстанце у раствору на граничној површини кристала и раствора.



Слика 2.12. Покретачке силе и расподјела концентрације код кристализације из раствора према дифузионо-реакционом моделу

Илустрација ових процеса је дата на слици 2.12. Треба напоменути да покретачка сила за ове процесе се најчешће разликује, а пад концентрације за стагнирајући слој најчешће није линеаран као што је приказано на слици 2.12. Због потешкоћа у мјерењу концентрације између слојева за претходне двије једначине најчешће се елиминише члан c_i па се разматра свеукупна концентрација за покретачку силу $c_i - c^*$ коју је лакше измјерити. Општа једначина за кристализацију заснована на свеукупној покретачкој сили се може тада записати као

$$\frac{dm_d}{dt} = K_G A(c - c^*)^g, \quad (2.27)$$

гдје су: K_G - коефицијент свеукупног раста кристала, а експонент g се најчешће дефинише као степен свеукупног процеса раста кристала.

У случају када је $g = 1$ и ако је процес површинске реакције такође првог реда (једначина (2.26)), тада се c_i може елиминисати из једначина (2.25) и (2.26), па се добија

$$\frac{dm_d}{dt} = \frac{A(c - c^*)}{1/k_d + 1/k_r}, \quad (2.28)$$

$$\text{тј. } \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (2.29)$$

У случају када је k_r веома велико, тада је $K_G \approx k_d$ и кристализациони процес је контролисан операцијама дифузије. Уколико је са друге стране k_d веома велико, тј. дифузиони отпор је мали, добија се $K_G \approx k_r$ и процес је контролисан површинском интеграцијом.

Најчешће се сматра да је степен дифузије (2.25) линеарно зависан од покретачке силе одређене концентрацијом, али је валидност претпоставке реакција првог реда упитна. Многе неорганске соли при кристализацији из водених раствора дају вриједност свеукупног степена раста g између 1 и 2. Једначине раста у том случају се могу записати:

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm_d}{dt} = k_d(c - c_i) \text{ (дифузиони процеси)}, \quad (2.30)$$

$$R_G = k_r(c_i - c^*)^r \text{ (реакциони процеси)}, \quad (2.31)$$

$$R_G = K_G(c - c^*)^g \text{ (укупно)}. \quad (2.32)$$

У случају процеса раствања важиће једначина

$$R_D = K_D(c^* - c)^d. \quad (2.33)$$

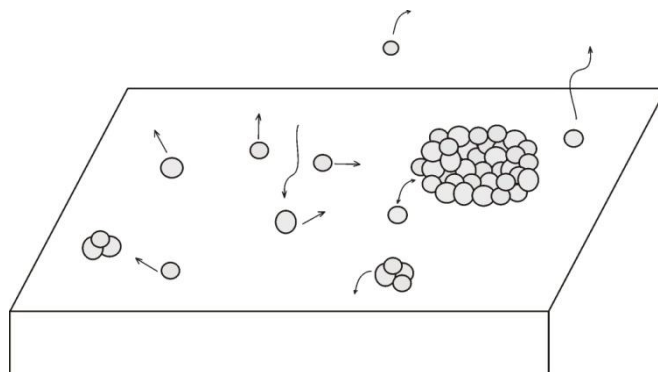
Замјеном $c_i = c - R_G / k_d$ једначина (2.31) која представља процесе површинске интеграције се може записати и у облику

$$R_G = k_r \left(\Delta c - \frac{R_G}{k_d} \right)^r, \quad (2.34)$$

гдје су: $\Delta c = c_i - c^*$ и $r \geq 1$. У случају када је $r = 1$, тада је $R_G = \left(\frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \right) \Delta c$. Када је $r \neq 1$ површинска интеграција зависи од покретачке силе концентрације раствора нелинеарно. Због сложености процеса једначина (2.34) за R_G се најчешће не може ријешити експлицитно, па и односи између коефицијената K_G , k_d и k_r остају нејасни (Mullin, 2001). Интеграциони метод заснован на линеаризацији једначине (2.34), који је предложио Sobczak (1990), добро процјењује вриједности за k_d и k_r .

2.6.5. Дводимензионалне теорије раста кристала

Дводимензионалне теорије раста кристала објашњење настанка степеника на кристалној пљосни заснивају на класичној теорији нуклеације, која подразумева формирање кластера молекула критичних димензија. Након његовог формирања Gibbs-ова слободна енергија фаворизује његов раст, док се кластери који имају величину испод критичне растварају. На овај начин се одвија и нуклеација дводимензионалних нуклеуса на површини кристала. На површинама се непрекидно одвија адсорпција, дифузија и десорпција молекула. Они се поред овога сударају и формирају дводимензионалне скупине, као што је приказано на слици 2.13.



Слика 2.13. Формирање дводимензионалног критичног нуклеуса

Примјеном теорије нуклеације у случају двије димензије добија се израз за критични радијус:

$$r_c = \frac{E_s V_m}{kT \ln \sigma}, \quad (2.35)$$

гдје су: r_c - критични радијус кластера, E_s - површинска енергија, k - Болцманова константа, T - температура, σ - пресићење и V_m - запремина молекула. Једначина (2.35) зависи од површинске енергије, тачније од познавања њене вриједности коју је веома тешко одредити.

Помоћу теорије нуклеације може се добити израз за брзину формирања нуклеуса критичне величине по јединичној површини у јединици времена (Ohara и Reid, 1973). Један од поједностављених израза који се добија за брзину дводимензионалне нуклеације J је:

$$J = K_1 [\ln(\sigma)]^{1/2} \exp[-K_2 / T^2 \ln(\sigma)], \quad (2.36)$$

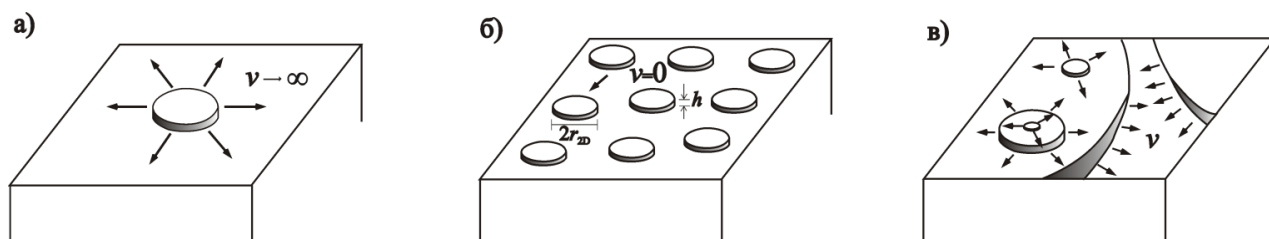
при чему су: константе $K_1 = (2/\pi) n_t^2 \bar{V} (V_m / h)^{1/2}$ и $K_2 = \pi h E_s^2 V_m / k^2$ (најчешће се одређују емпиријски из самог експеримента), n_t - равотежни број молекула или мономера у раствору и $\bar{V}$ - брзина адсорбованих молекула на површини.

Из једначине (2.36) се може примијетити да брзина формирања дводимензионалног нуклеуса највише зависи од пресићења и температуре. Након формирања нуклеуса на површини поставља се питање начина његовог ширења, тј. формирања и попуњавања слоја на површини. Један од најједноставнијих одговора на ово питање је да се након формирања

нуклеус шири по површини бесконачном брзином, а потом се чека на формирање следећег површинског нуклеуса тј.

$$R = hAJ. \quad (2.37)$$

Једначина (2.37) предвиђа да је брзина раста плjosни пропорционална површини те плjosни. Овај модел се назива моноклеусни.



Слика 2.14. Дводимензионални модели раста кристала: а) моноклеусни, б) полинуклеусни и в) модел вишеструке нуклеације

Уколико претпоставимо да се дводимензионални нуклеус неће раширити по површини одмах по формирању, слој ће се формирати настанком довољног броја дводимензионалних нуклеуса критичне величине који ће покрити ту површину. Тада говоримо о полинуклеусном моделу, а брзина је

$$R = J\pi r_c^2 h \text{ тј.} \quad (2.38)$$

$$R = [K_3 / T^2 \ln(\sigma)^{3/2}] \exp[-K_2 / T^2 \ln(\sigma)]. \quad (2.39)$$

Поред ова два модела у којима су брзине ширења нуклеуса бесконачна и нула, постоји модел који се најчешће назива модел вишеструке нуклеације или BS модел (енгл. *birth and spread model*). Он предвиђа коначну константну брзину ширења нуклеуса, која не зависи од његове величине. Такође, овим моделом се предвиђа да се нуклеуси могу формирати на било којем мјесту, укључујући и непопуњене слојеве, као и да не постоји срастање нуклеуса.

Израз за брзину раста код овог модела су извели Ohara и Reid (1973),

$$R = K_4 (\sigma - 1)^{2/3} \ln(\sigma)^{1/6} \exp[-K_5 / T^2 \ln(\sigma)], \quad (2.40)$$

при чему су K_4 и K_5 емпиријске константе.

Постоји значајан број модификација овог модела које су развијали истраживачи (Венпета и сар., 1973; Garside и сар., 1975; Van Rosmalen и Bennema 1975).

Ова три модела описују брзину раста кристала као функцију пресићења, температуре или површине. У случају моноклеусног модела једначина раста указује на то да је брзина раста одређене плjosни директно пропорционална површини те плjosни, односно, да брже расту веће него мање. Овај закључак је у контрадикторности са чињеницом да многи експерименти показују да плjosни са највећим брзинама раста кристала су плjosни које имају мању површину, док најспорије расту плjosни чија је површина највећа. Због овог недостатка моноклеусни модел се најчешће изузима из разматрања као један од корисних модела за опис раста кристала (Myerson и сар., 2019).

Полинуклеусни модел тј. једначина (2.39) предвиђа да брзина раста расте са порастом брзине нуклеације, као и да брзина раста опада са опадањем критичне величине нуклеуса. Критична величина нуклеуса опада са порастом пресићења, па је због тога брзина раста сложена функција пресићења. Једначина, такође, предвиђа да брзина раста достиже максимум R на неком пресићењу. Ово значи да полинуклеусни модел не предвиђа континуалан пораст брзине раста са пресићењем, умјесто тога предвиђа да на неком пресићењу, брзина раста је максимална после чега ће почети да опада уколико се повећа или смањи пресићење. Овакав резултат је мало вјероватан и није добијен у експериментима.

BS модел и његове модификације предвиђају пораст брзине раста кристала са порастом пресићења и температуре. Овај модел нема очигледне недостатке као претходна два и предвиђа сложено зависност брзине раста од пресићења.

Основни недостатак свих ових модела који зависе од дводимензионалне нуклеације је да уколико површинска енергија коришћена у једначини (2.36) није веома мала, сваки од ових модела бива одбачен за случај малих пресићења јер предвиђа много мање брзине раста у односу на експериментално добијене вриједности. Иако се користе редуковане емпиријске једначине претходно поменути три модела, због наведених недостатака, ови модели су мање заступљени код предвиђање раста и више су илустративни за унапређење и разумјевање могућих механизма раста (Myerson и сар., 2019).

2.6.6. Модели дводимензионалног раста

На основу претходно поменутих карактеристика видимо да у зависности од брзине помјерања степеника v , постоје три начина раста дводимензионалном нуклеацијом: а) моноклеусни за $v = \infty$, б) полинуклеусни за $v = 0$ и в) модел вишеструке нуклеације за $0 < v < \infty$. За случај коначне вриједности брзине степеника v постоје само два модела: полинуклеусни и модел вишеструке нуклеације. Уколико је површина плосни кристала A , висина степеника h и брзина дводимензионалне нуклеације J , полинуклеусни модел ће да постоји ако је $A^{1/2} < (v/J)^{1/3}$, тј. тада је $R = hAJ$, у супротном за $A^{1/2} > (v/J)^{1/3}$, имамо $R = hJ^{1/3}v^{2/3}$ односно тада ће важити модел вишеструке нуклеације. У овом раду разматране су једначине које описују раст дводимензионалном нуклеацијом са површинском дифузијом и директним уграђивањем изграђивачких јединица.

Дводимензионална нуклеација са површинском дифузијом

Ohara и Reid (1973) су дали други израз за брзину помјерања степеника v укључујући површинску дифузију, а израз коришћен у наредним једначина је BCF једначина за брзину помјерања степеника v (Burton и сар. 1951; Sangwal 1994)

$$v_1 = 2\sigma \frac{\lambda_s}{b} \beta_l^*, \quad (2.41)$$

при чему је кинетички коефицијент β_l^* дат једначином:

$$\beta_l^* = b_l v \exp(-\Delta G_{\text{deh}} / kT), \quad (2.42)$$

гдје су: λ_s - дифузионо растојање на површини, b_l - величина изграђивачке јединице у правцу у-осе, v - фреквенција вибрација атома на површини, ΔG_{deh} - енергија потребна за

дехидратацију изграђивачке јединице приликом њеног припајања у кристал при пресићењу σ . Брзина нуклеације (Ohara и Reid, 1973; Sangwal 1994) је одређена релацијом:

$$J_1 = C_1 \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^* / kT), \quad (2.43)$$

гдје су параметри из претходне једначине, константа C_1 је дефинисана као $C_1 = \frac{2}{\pi} n_1^2 D_s \left(\frac{\Omega}{h} \right)^{1/2}$

и промјена слободне енергије потребна за формирање стабилног нуклеуса кружног облика на идеалној површини чији је критични радијус r_c

$$\Delta G_p^* = \frac{\pi h \gamma \Omega}{kT \sigma}. \quad (2.44)$$

У претходним једначинама су: Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице (молекула/атома), $D_s \approx h \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2}$ - коефицијент површинске дифузије (m_1 - маса адсорбоване изграђивачке јединице), γ - слободна површинска енергија, а концентрација адсорбованих изграђивачких јединица на површини тј. њихов број по јединици површине је дата једначином:

$$n_1 = h c_0 \exp(-E_{ad} / kT), \quad (2.45)$$

при чему је E_{ad} - енергија адсорпције изграђивачке јединице на површини. Користећи изразе за брзину помјерања степеника (једн. 2.41) и брзину нуклеације (једн. 2.43) за полинуклеусни модел добија се једначина

$$R = h A C_1 \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^* / kT), \quad (2.46)$$

а за модел вишеструке нуклеације

$$R = h B_1 \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^* / 3kT), \quad (2.47)$$

гдје је константа $B_1 = (2\lambda/b)^{2/3} \beta_1^{*2/3} C_1^{1/3}$.

Дводимензионална нуклеација са директним уграђивањем изграђивачких јединица

Једначине за брзину помјерања степеника и брзину нуклеације према Malkin и сар. (1989) у овом случају су

$$v_2 = \Omega c_0 \beta_1 \sigma, \quad (2.48)$$

$$J_2 = C_2 \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^* / kT), \quad (2.49)$$

гдје су: константа $C_2 = \pi h n_1 c_0 \beta_1$ и кинетички коефицијент степеника $\beta_1 = b_1 \nu \exp(-W / kT)$.

W представља енергију активације неопходну за припајање изграђивачких јединица у преломе на степеницима. Битно је напоменути да кинетички коефицијенти β_1 и β_1^* не морају бити једнаки. Користећи изразе за брзину помјерања степеника (једн. 2.48) и брзину нуклеације (једн. 2.49) за полинуклеусни модел добија се једначина:

$$R = hAC_2\sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT), \quad (2.50)$$

док је за модел вишеструке нуклеације зависност брзине раста R од пресићења σ дата једначином:

$$R = hB_2\sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT), \quad (2.51)$$

гдје је константа $B_2 = (\Omega c_0)^{2/3} C_2^{1/3}$.

Основна разлика између једначина за R у случају површинске дифузије и директног уграђивања изграђивачких јединица је у изразима за J и v који су различити за ова два случаја. Облици једначина који описују полинуклеусни и модел вишеструке нуклеације су у принципу исти. Оба модела предвиђају за мала пресићења σ експоненцијалну зависност и за висока пресићења σ зависност облика $R \propto \sigma^{1/2}$ или $R \propto \sigma^{5/6}$. Код полинуклеусног модела брзина раста R расте да површином растућег кристала и очекује се да експонент има већу вриједност од 1/2, због доприноса површине (Sangwal 1998).

2.6.7. BCF теорија

BCF теорија је настала коришћењем везе између статистичке механике и стабилности површина кристала као и утицаја дислокација на раст кристала. Иако је од њеног настанка прошло 70 година и данас представља једну од најцитиранијих теорија раста кристала. BCF теорија је развила нову, кључну идеју (Frank, 1949; Burton и сар. 1949) која се заснивала на томе да реална чврста тијела нису идеални кристали, већ да садрже дислокације и да пресјек спиралне дислокације са површином доводи до присуства појединачног молекуларног слоја степеника (слика 2.5) који омогућавају раст слојева око тачке пресјека дислокације са површином. Овакав раст око тачке пресјека дислокације са површином доводи до присуства растућих спирала на површини као што је приказано на слици 2.5, док комплекснији степеничасти раст резултује комбинацијом површинског/дислокационог пресјека. Frank је учествујући на научном скупу Фарадејева дискусија првобитно сматрао да су ове спирале теоријски концепт (Frank, 1949), али се из публике јавио слушалац који је потврдио њихово присуство у експерименту (Bennema, 1984). Први доказ њиховог постојања објавио је Griffin (1950) користећи оптичку рефлексију на кристалима берила. У наредним редовима приказан је кратак преглед значаја ове теорије.

BCF теорија представља опсежан рад који је могуће подијелити на више цјелина. У првом дијелу ове теорије процјењене су брзина раста степеника и њихова кристалографска оријентација, као и механизам раста на ниским пресићењима кристала који има степенике на површини. Уколико је површина између степеника молекуларно глатка (тј. има ниже Милерове индексе и самим тим густо пакована) раст ће престати када сви степеници дођу до ивице кристала, остављајући савршено глатку површину која не садржи степенике и преломе за будући раст. Frenkel је предложио да се овај проблем може превазићи термалним храпаљењем површине да би се произвела значајна равнотежна концентрација степеника на површини, али BCF је јасно показала да се ово може десити једино када су температуре веома блиске или изнад температуре топљења. Треба примјетити да присуство већих Милерових индекса указује на то да је површина потпуно степеничаста или „храпава“ на молекуларној скали и да тиме нуди непрекидан извор степеника и прелома. Међутим, током раста кристала послје неког времена површине са ниским вриједностима Милерових индекса и нижим слободним енергијама (и самим тим мање степеничасте) постају доминантније. Други дио BCF теорије се бави не само тополошком утицајем вишеструких

дислокација на обрасце раста, већ квантификује њихов утицај на брзине раста и пореди доступне експерименталне податке. Закључак је да се значајне брзине раста на малим пресићењима могу постићи једино у присуству дислокација на кристалу. Трећи и четврти дио разматрају теорију равнотежне структуре кристалне површине и њен утицај на брзине раста кристала. Фокус је на равнотежној структури степеника и величини острва која формирају нуклеуси, а која су неопходна за раст савршене кристалне површине без дислокација. Дио овога представља и дводимензионална верзија Wulff-ове теореме, према којој се сматра да равнотежни облик кристала одређују растојања плjosни од центра кристала, а која су пропорционална њиховој површинској енергији по јединичној површини. Поред поменутог, у VCF теорији се разматра и термална равнотежна концентрација степеника. Према овој теорији сматра се да термална равнотежна концентрација степеника на равној површини треба да буде иста као и на преломима степеника, па се на тај начин може одвијати раст степеника и у случају површина са ниским индексима. Структура и храпавост површина превенствено зависи од кооперативног феномена растућих спирала.

Појава растућих спирала на површинама и улога спиралних дислокација у расту кристала и данас привлачи пажњу. Захваљујући савременим експерименталним методама појављују се нови и прецизнији експериментални резултати на ову тему. Скенирајућа тунел микроскопија (STM) и атомска микроскопија (AFM) дају могућност добијања слика површина са атомском резолуцијом и мјерење висине степеника пикометарском резолуцијом. Поједини резултати имају и одређених неслагања са VCF теоријом (Bennema и сар., 1973). Напредак VCF теорије и теорија раста кристала је остварен чврстом споном са експерименталним подацима из кинетике раста, који су у вријеме објављивања VCF теорије били слабо доступни. На развој је утицало и то што упркос широкораспрострањеном доказу о улози дислокација ово, ипак, није једини механизам раста, као и то што се у рачунарском моделовању користе Монте Карло методе.

Према моделу површинске дифузије брзина степеника је (Burton и сар., 1951; Bennema 1967,1969; Bennema и Gilmer, 1973)

$$v = 2\sigma \left(\frac{\lambda_s}{b} \right) \beta \Lambda \beta_l^* \tanh \left(\frac{y_0}{2\lambda_s} \right), \quad (2.52)$$

док је брзина раста плjosни дата као:

$$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \tanh \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right). \quad (2.53)$$

Параметри у претходној једначини су дефинисани као: $C^* = \frac{\beta \Lambda \Omega N_0}{b} \beta_l^*$, $\sigma_c = \frac{9.5 \gamma \Omega}{k T \lambda_s}$, при чему N_0 представља концентрацију изграђивачких јединица на површини. Једначина (2.52) представља општи израз за v у случају када је средње растојање између прелома $x_0 \ll \lambda_s$. За $\sigma \gg \sigma_c$ ($y_0 \ll \lambda_s$), брзина степеника је $v = \sigma \beta \beta_l^* \Gamma \frac{y_0}{b}$, а брзина раста плjosни је

$$R = C^* \sigma, \quad (2.54)$$

док је за $\sigma \ll \sigma_c$ ($y_0 \gg \lambda_s$), брзина степеника $v = 2\sigma \beta \beta_l^* \Lambda \frac{\lambda_s}{b}$, а брзина раста плjosни

$$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c}. \quad (2.55)$$

У претходним једначинама фактор ретардације прелома β описује утицај прелома на степеницима, док фактор ретардације степеника Λ описује утицај на густину степеника. Њихове вриједности зависе од пресићења σ и представљају веома сложене функције σ . У општем случају брзина степеника v зависи од σ преко величина β , Λ и y_0 при ниским вриједностима σ , док при високим вриједностима σ од β и Λ . Уколико упоредимо једначине за брзину степеника v , при високим и ниским вриједностима пресићења, види се да при ниским σ када је y_0 веома велико и при услову $y_0 \gg \lambda_s$, једначина $v = 2\sigma\beta\beta_1^* \Lambda \frac{\lambda_s}{b}$ постаје једнака једначини (2.41) за дводимензионални раст и $v \propto \sigma$. При високим пресићењима, са друге стране, се испоставља да је брзина v независна од σ .

За случај запреминске дифузије Burton и сар. (1951) су претпоставили да су растојања између прелома на степенику велика тако да се дифузиона поља развијају у близини прелома и на површини. Уз претпоставку да је дебљина дифузионог слоја δ , за вриједност високих пресићења брзина помјерања степеника је:

$$v = 2\pi D\beta' c_0 \sigma(x_0) / x_0, \quad (2.56)$$

а пресићење:

$$\sigma(x_0) = \sigma \left[1 + \frac{2h\pi(\delta - y_0)}{x_0 y_0} + 2 \frac{y_0}{x_0} \ln\left(\frac{y_0}{x_0}\right) \right]^{-1}, \quad (2.57)$$

гдје су: D - константа запреминске дифузије и β' - нови ретардациони фактор уласка изграђивачких јединица у преломе. Тада је брзина раста:

$$R = C_3 \sigma \sigma(x_0), \quad (2.58)$$

гдје је $C_3 = \frac{\pi\beta' D n_0 h k T}{9.5 x_0 y_0}$, док је n_0 једнако концентрацији изграђивачких јединица у запремини. У случају када је пресићење σ ниско и y_0 веома велико, $y_0 \gg 2\pi h \delta / x_0$, може се дефинисати критично пресићење

$$\sigma_c = \frac{19\gamma\Omega x_0}{2\pi h \delta k T}. \quad (2.59)$$

Једначина (2.58) се, такође, своди на једначине (2.54) и (2.55) за случај високих и ниских пресићења, респективно.

2.6.8. Chernov-љев модел раста кристала

Према моделу директне интеграције (Chernov, 1961; Chernov и сар., 1983, 1986), брзина степеника v је одређена једначином (2.48), док је брзина раста плjosни

$$R = C\sigma^2, \quad (2.60)$$

гдје су: $C = \frac{kT}{19\gamma} hc_0 \beta_l$, β_l је одређено једначином $\beta_l = b_l \nu \exp(-W/kT)$. Из претходних једначина се види да је $R \propto h/\gamma$. Примјећује се да је (R, σ) зависност, такође, параболична, као и у случају једначине (2.53) за ниска пресићења.

Претходно је поменуто да се сматра да се запреминска дифузија изграђивачких јединица одвија спорије него њихова дифузија на површини и уградња у преломе степеника. За разлику од Burton и сар. (1951), Chernov (1961) је претпоставио да је растојање између прелома тако мало да се степеник може поистовјетити са линијском увалом. У овом моделу брзина помјерања степеника је:

$$v = \Omega c_0 \beta_l \sigma(y_0), \quad (2.61)$$

гдје је кинетички коефицијент помјерања степеника $\beta_l = b_l \nu \exp(-W/kT)$, а пресићење

$$\sigma(y_0) = \sigma \left\{ 1 + \left(\frac{\beta_l h}{\pi D} \right) \ln \left[\left(\frac{y_0}{h} \right) \sinh \left(\frac{\pi \delta}{y_0} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (2.62)$$

Брзина раста пласни тада је:

$$R = \frac{\beta_l \Omega c_0 h \sigma^2}{\sigma^* \delta \left\{ 1 + \left(\frac{\beta_l h}{\pi D} \right) \ln \left[\left(\frac{\sigma^* \delta}{\sigma h} \right) \sinh \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right) \right] \right\}}, \quad (2.63)$$

при чему је критично пресићење

$$\sigma^* = \frac{19\gamma\Omega}{\pi k T \delta}. \quad (2.64)$$

Једначина (2.63) има два случаја. За $\sigma \ll \sigma^*$,

$$R = B_3 \sigma^2 \quad (2.65)$$

гдје је $B_3 = \frac{\beta_l \Omega c_0 h}{\sigma^* \delta \left\{ 1 + \left(\frac{\beta_l h}{\pi D} \right) \right\}}.$

Примјећује се да је брзина раста пласни R обрнуто пропорционална δ . За $\sigma \gg \sigma^*$

$$R \approx \frac{D \Omega c_0 \sigma}{\delta}. \quad (2.66)$$

Из претходне једначине се види да је брзина раста пласни пропорционална пресићењу σ и обрнуто пропорционална δ . Треба напоменути да према једначинама (2.56) и (2.61) брзина помјерања степеника континуално опада са смањењем растојања између степеника y_0 и да за овај процес није неопходно постојање дефеката.

У случају раста групе кооперативних завојних дислокација на истом међусобном растојању дуж линије дужине L , угао нагиба p растућег брежуљка који се формира око дислокационог извора је једнак укупном Burgers-овом вектору mh на пласни која обухвата

област са периметром $2L$ (Burton и сар., 1951; Bennema 1967, 1969; Bennema и Gilmer, 1973; Chernov и сар., 1986)

$$p = \frac{mh}{19r_c + 2L}, \quad (2.67)$$

при чему је mh умножак висина h елементарних степеника ($m \geq 1$) и члан на десној страни претходне једначине представља ново растојање између степеника. Пошто је $r_c \propto \frac{1}{\sigma}$, из претходне једначине се добија да је угао нагиба p нелинеарна функција σ . Записивањем ове једначине на другачији начин добија се линеарна зависност између $1/p$ и $1/\sigma$, тј.

$$\frac{1}{p} = \frac{2L}{mh} + \frac{19\gamma\Omega}{mh^2kT\sigma}. \quad (2.68)$$

Користећи једначину (2.67), за брзину раста плjosни се добија

$$R = pv = \frac{mhv}{19\frac{\gamma\Omega}{kT\sigma} + 2L}. \quad (2.69)$$

Претходна једначина се може записати и у облику:

$$\frac{\sigma^2}{R} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{mh\Omega N_0\beta_l^*} + \frac{2L\sigma}{mh\Omega N_0\beta_l^*}. \quad (2.70)$$

За јединичну дислокацију висине h , $L=0$. Тада се једначине (2.67) и (2.69) редукују за случајеве површинске дифузије, директне интеграција и запреминске дифузије. Тада v и p линеарно расту са пресићење σ , док се брзина раста плjosни може записати у облику степеног закона

$$R \propto \sigma^n. \quad (2.71)$$

Активност дислокационог извора је:

$$\varepsilon = \frac{p}{h/y_0} = \frac{m}{1 + 2L/19(\gamma h/kT\sigma)}. \quad (2.72)$$

Вриједност ε је у суштини константна и једнака m само за $1 \gg 2L/19(\gamma h/kT\sigma)$ када $L \rightarrow 0$ или $\sigma \rightarrow 0$. Овај услов значи да је за опсег ниских пресићења могућа идеална параболична зависност само за тачкасте изворе са $L=0$. За $L>0$ активност извора опада са смањењем пресићења и зависи од вриједности L . Треба напоменути да вриједност мања од 2 је могућа за експонент n због утицаја површинске или запреминске дифузије као и због $L>0$.

2.6.9. Степена функција

Подаци о расту кристала могу бити изражени у виду једноставне степене функције облика (Sangwal, 1998):

$$R = K\sigma^n, \quad (2.73)$$

За $n=1$ и $n=2$ ова једначина постаје иста као једначине (2.54) и (2.55), које одговарају великим и малим пресићењима, респективно. Вриједности коефицијента n зависе од степена преклапања дифузионих поља сусједних степеника. За ниска пресићења ($\sigma \ll \sigma_c$) дужина

средњег слободног пута дифузије на површини кристала је много мања него ширина терасе ($\lambda_s \ll \lambda$), дифузиона поља су независна и $n=2$. У случају високих пресићења ($\sigma \gg \sigma_c$) дужина средњег слободног пута дифузије је много већа него ширина терасе ($\lambda_s \gg \lambda$), дифузиона поља се преклапају и $n=1$. Више вриједности коефицијента n одговарају мањем преклапању дифузионих поља сусједних степеника (Веннема и сар., 1973). Garside и сар. (1975) су показали да се за одређени опсег пресићења брзине раста кристала могу фитовати на степену функцију и да су вриједности степена у опсегу $5/6 < n \leq 5$. Претпоставили су да ће се, уколико је $n > 2$, задржати модел вишеструке нуклеације. Вриједности степена n између 1 и 2 могу да буду последица присуства групе завојних дислокација које учествују у расту F пласни (Веннема и Gilmer 1973; Burton и сар., 1951; Chernov и сар., 1986). У поглављу 4 приказани су детаљни резултати за вриједност степена n добијени анализом раста кристала натријум хлората и КДП-а.

2.6.10. Линеарна (R, σ) зависност

Поред поменутих једначина добијени експериментални подаци су фитовани за емпиријску линеарну зависност

$$R = a_1 + b_1 \sigma, \quad (2.74)$$

гдје су a_1 и b_1 емпиријски параметри.

2.6.11. Спирални раст- дифузиони режим

Претходно је поменуто да спирални модели раста подразумевају да степеници на растућој површини потичу од присуства спиралних дислокација. Модели запреминске дифузије у поређењу са моделима површинске дифузије претпостављају да је дифузија изграђивачких јединица у самој запремини спорија него дифузија на површини и уграђивање у преломе на степеницима. Један од оваквих модела је описан једначином (Markov, 2003):

$$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \frac{1}{\ln \left[\frac{d}{\pi a} \frac{\sigma_c}{\sigma} \sinh \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right) \right]}, \quad (2.75)$$

Параметри у једначини су: карактеристично пресићење $\sigma_c = \frac{19a^2}{\pi n k T d}$ и константа раста

$C = \frac{D C_0 v_c}{d}$. Услов да је $\sigma \ll \sigma_c$, тј. $\sinh(\sigma / \sigma_c) \cong \sigma / \sigma_c$, резултује параболичном зависношћу

$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \frac{1}{\ln(d / \pi a)}$, док је за $\sigma \gg \sigma_c$ ($\sinh$ трансформише се у $\exp(\sigma / \sigma_c) / 2$ и занемарује се

члан $\ln(d \sigma_c / 2 \pi a \sigma)$) брзина раста одређена једначином $R = C \sigma$, као у случају раста из гасне

фазе. За дифузиони режим описан претходном једначином, $\frac{D_s}{\lambda_s} \ll \beta_l^*$ – брзина напредовања

степеника је одређена процесима површинске дифузије тј. површинска дифузија је процес који контролише сам раст, при чему су β_l^* кинетички коефицијент степеника (брзина кристализације) и D_s коефицијент дифузије.

2.7. Кратак преглед ранијих истраживања механизма раста

Бројни аутори су користили различите теоријске једначине за фитовање (R, σ) зависности. Нпр. Веннема (1966) је показао да раст кристала калијум алуминијум сулфата ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), у опсегу релативног пресићења између $3 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-2} , пропорционалан пресићењу и да за пресићења већа од 10^{-2} поједине тачке леже изнад линеарне криве. Резултати добијени за појединачне кристале калијум алуминијум сулфата, који су расли у кристализатору, су фитовани на BCF, полинуклеусни модел и степену функцију (Garside и сар., 1975).

Подаци (Botsaris и Denk, 1970) добијени за кристале калијум алуминијум сулфата у опсегу пресићења од 2-16 %, и подаци које су добили Alexandru и Antohe (2003), за кристале КДП-а за опсег пресићења од 2-10 %, су показали слагање са BCF моделом. Koutsopolous (2001) је пронашао да је зависност брзине раста хидроксипатита за пресићења од (2.05-4.58 %) линеарна. Користећи једноставну семиемпиријску степену једначину Kim и Myerson (1996) су успјешно фитовали експерименталне податке добијене од стране других аутора.

Поједини аутори су анализирали (R, σ) зависност за кристале натријум хлората који су расли под различитим условима раста. На примјер, Веннема (1966) је показао да се за натријум хлорат добија нелинеарна, скоро параболична зависност у опсегу пресићења од $(0.3-5) \times 10^{-4}$ %. Међутим, у опсегу пресићења од $(5-15) \times 10^{-4}$ % добијена је линеарна зависност која при екстраполацији за мале вриједности пресићења не пролази кроз координатни почетак. Он је показао да теоријска крива која се добија на основу BCF модела за површинску дифузију (Burton и сар., 1951; Chernov и сар., 1986) одговара измјереним (R, σ) вриједностима и да подаци показују да брзина раста не зависи од брзине протока раствора.

Hosoya и Kitamura (1978) су закључили да у опсегу пресићења од 3-5 % поменута зависност се најадекватније може објаснити помоћу дводимензионалног механизма нуклеације. Истраживања Ristić и сар. (1993) за кристале натријум хлората су показала да у опсегу пресићења од 0.1-1.0 % (R, σ) зависност може бити параболична или линеарна. Surender и сар., (2006) су показали да се за пресићења од 3-8 % појављује параболична зависност, што указује на дводимензионални механизам.

Са друге стране, Ristić и сар. (1993) су мјерећи раст кристала натријум хлората у опсегу релативног пресићења од 0.4-3.6 % установили да добијени подаци показују слагање са BCF теоријом. Исти резултат је добио и Wojciechowski (1999) за опсег релативног пресићења од 0.4-2.6 %.

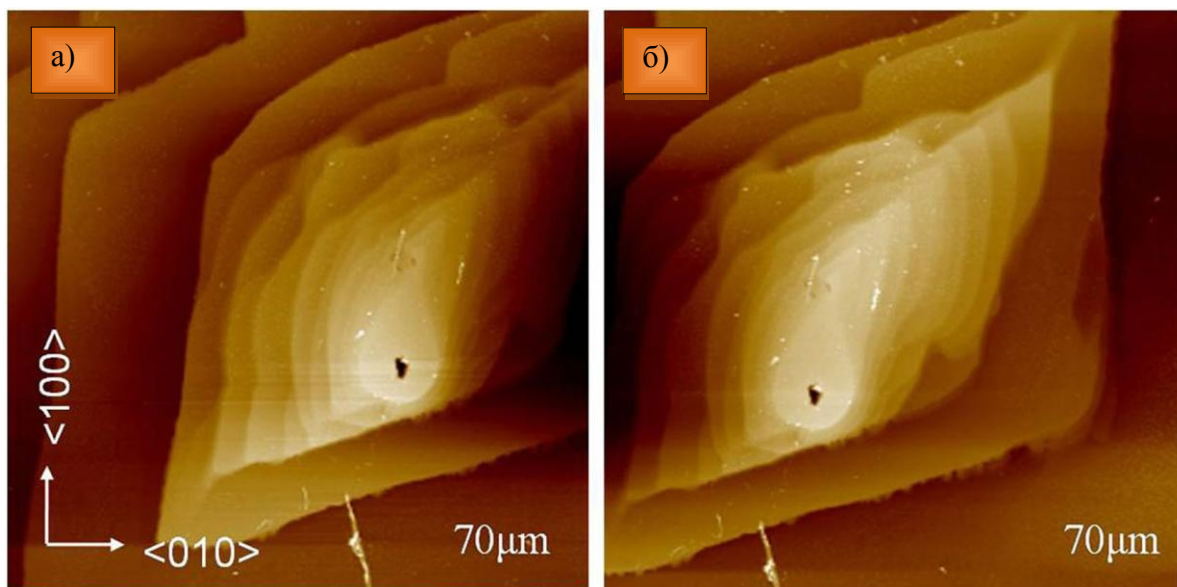
Matsunaka и сар. (1980) су за опсег пресићења од 2.9-6.3 % добили да се појављују прави линијски дефекти, док су закривљени линијски дефекти присутни најчешће при ниским пресићењима. Поменути закривљени дефекти представљају завојне дислокације и одређују њихов раст, док су линијски посљедица мимоилажења растућих слојева који се шире од крајева ка унутрашњости и немају улогу растућих центара.

Раст кристала натријум хлората посматран за вриједности пресићења од 2.8-5.2 % је у складу са BS механизмом дводимензионалне нуклеације (Hosoya и сар., 1978). Фитовањем експерименталних података на механичке и емпиријске моделе (Fytopoulos и сар., 2021) показано је да је раст кристала натријум хлората контролисан површинском интеграцијом, да зависи од величине кристала и да се најбоље може описати дводимензионалним BS моделом. Ови подаци су добијени за пресићење од 0.023-0.062.

У раду (Qin и сар. 2020) проучаван је раст кристала КДП-а у правцу [101] за опсег пресићења од 0.37-8.09 %. Добијене су вриједности висине степеника за различита

пресићења, као и њихова конфигурација и установљено је да висина макростепеника на (100) пљосни расте са порастом пресићења.

Проучавањем раста (100) пљосни кристала КДП-а за опсег пресићења од $0 < \sigma \leq 0.06$, нагиб растућег брежуљка је нелинеарно зависио од пресићења (Liu и сар., 2014). Испод $\sigma = 0.02$, нагиб је зависио од пресићења док је за $\sigma \geq 0.02$, нагиб брежуљка растао постепено и био мање зависан од пресићења. Изглед једног од посматраних брежуљака добијен у овом експерименту је приказан на слици 2.15.



Слика 2.15. AFM слика растућег брежуљка на (100) кристала КДП-а који је растао при пресићењу $\sigma = 0.02$ при чему је: а) лијеви и б) десни дио брежуљка (Liu и сар., 2014)

Посматрањем морфологије (100) пљосни КДП-а помоћу AFM микроскопа пронађено је да се при истој вриједности пресићења појављују виши степеници за ниже рН вриједности и да се формирају прије 2д нуклеуса. Установљено је да се 2д нуклеуси појављују при вриједности $\sigma \leq 0.04$ за $\text{pH} < 2.8$. Појава 2д степеника је проузрокована смањењем слободне енергије између степеника и ивица кристала до које је дошло смањењем рН вриједности у раствору. (100) пљосни КДП-а су расле при различитим рН вриједностима, а 2д нуклеуси су се појавили на терасама растућих степеника за смањење рН вриједности до 2.8 и 3.2 при пресићењу од 0.04, док су при смањењу рН до 2.4, само 2д нуклеација контролисала раст. Самим тим се испоставља да је рН вриједност могла утицати на промјену механизма раста КДП кристала (Liu и сар., 2015).

2.8. Дисперзија брзина раста кристала

Дисперзија брзина раста (ДБР) кристала је први пут описана 1969. године у случају кристала шећера сахарозе (White и Wright, 1969; White и Wright, 1971). Она описује појаву да различити кристали исте супстанце, нуклеисани на исти начин (под истим условима), расту различитим брзинама у оквиру одређеног опсега. Ова појава се највише приписује

различitim унутрашњим неправилностима у решетки (Ristić и сар. 1988; Mitrović и сар. 1990; van der Heijden и van der Eerden, 1992) и површинским ефектима који су индуковани историјом раста кристала (Mitrović, 1995; Pantaraks и Flood, 2005; Pantaraks и сар. 2007; Flood, 2010).

Значајан прегледни рад о ДБР кристала је раније објављен (Ulrich, 1989), али од тада нажалост није направљен велики помак у разумјевању основних механизма овог феномена. За моделовање ДБР су предложена три најважнија модела: дифузиони модел раста (у литератури често присутан под називом модел случајне флукуације) (Randolph и White, 1977), константни (инхерентни) модел раста кристала (Berglund и Larson, 1982; Ramanarayanan и сар. 1985) и модел заједничке историје раста (White, 1998).

Модел дифузије подразумева да сви кристали једне популације расту истим средњим брзинама, али у било ком произвољном тренутку времена брзина раста кристала случајно флукуира око вриједности средње брзине раста. Према овом моделу дифузивност брзина раста D_G и просјечна линеарна брзина раста G су повезане на сљедећи начин:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} + G \frac{\partial n_p}{\partial L} = D_G \frac{\partial^2 n_p}{\partial L^2}, \quad (2.76)$$

гдје су: n_p - густина популације, L - величина кристала и t - вријеме. Tavare и Garside (1982) су користећи рјешења претходне једначине добили:

$$G = \frac{\Delta L}{t_f}, \quad (2.77)$$

$$D_G = \frac{\Delta \sigma_L^2}{2t_f}, \quad (2.78)$$

гдје су: $\Delta L = L_f - L_0$ - разлика почетне и крајње средње величине кристала, $\Delta \sigma_L^2$ - промјена крајње и средње дистрибуције величина кристала и t_f - вријеме једног циклуса кристализације. Поменути модел је примјенљив за шећер и за системе као што је алуминијум (III)оксид (Randolph и White, 1977), као и за споро-растуће системе (Garside, 1985).

Модел константног раста кристала (CCG) претпоставља да сваки кристал у популацији има сопствену инхерентну брзину раста, која је константна под датим условима раста кристала, али је различита од брзине раста других кристала унутар популације. Овај модел је примјенљив за системе као што су монохидрати лимунске киселине и др. (Garside, 1985; Shiau и Berglund, 1990).

Butler и сар. (1997), као и White и сар. (1998) су закључили да због разлика у серијама клица истог материјала добијених у кристализаторима није могуће приписати појаву ДБР као особину одређеном материјалу. Због тога су заговарали концепт заједничке историје. Као што и само име каже, овај модел укључује утицај заједничке историје. Према њима, величина кристала је одређена брзином раста и временом раста, а дистрибуција величина кристала одражава дистрибуцију брзина раста својствену кристалу (Myerson, 2011). Модел заједничке историје се може користити у случају када популација клица кристала прати одређено понашање, тј. ако је нуклеус из ког је одређена популација кристала настала нуклеисан у истом тренутку и претрпио исте услове од тог тренутка (од чега и потиче назив заједничке историје), тада је расподјела величина кристала у било ком тренутку пропорционална расподјели инхерентних брзина раста кристала. Дифузиони модел раста више није у употреби.

Поред овога Zumstein и Rousseau (1987) су увели двојни модел, који је подразумевао комбинацију модела случајне флукуације и константног раста кристала, односно, по њима су оба механизма присутна у шаржним кристализаторима и оба доводе до промјене дистрибуција величина кристала за вријеме њиховог раста. Према Лацману и сар. (1996) раст сваког појединачног кристала може бити посљедица сљедећих фактора: јачине напрезања решетке, макро и микроособина структуре растуће површине кристала, адсорпције страних јона и молекула, напрезања које је индуковано уградњом страних молекула.

Моделовање процеса помоћу ДБР је било предмет многих истраживања. Најчешће су употребљаване различите комбинације модела за одређену врсту кристализатора. Нпр. Zumstein и Rousseau (1987) су користили модел дифузионог раста у комбинацији са CCG моделом како би се моделовао раст у шаржним (енгл. batch) и кристализаторима са мијешаном суспензијом и мијешаним уклањањем производа (MSMPR, eng. Mixed-Suspension, Mixed-Product-Removal). CCG модел је коришћен за MSMPR кристализаторе, али такође и за шаржне кристализаторе. Модел заједничке историје је, такође, коришћен за моделовање баланса популације за шаржне кристализаторе (Srisanga и сар. 2015).

Прије него што су се појавили први радови са ДБР, у многим радовима се помињао раст кристала у зависности од њихове величине (енгл. Size-Dependent Crystal Growth-SDG). Ова два модела су и даље доста присутна у циљу прецизнијег рачуна промјене брзина раста одређене популације кристала. Иако се дуго сматра да је, изузев у случају малих кристала, раст кристала у зависности од њихове величине, артефакт дисперзија брзина раста кристала још увијек се често среће у литератури, при чему се експериментални резултати ДБР моделују помоћу поменутог модела (Srisanga и сар., 2015).

У SDG моделу се подразумева да брзине раста кристала монотонно расту са њиховом величином. Ово значи да са повећањем трајања експеримента, појединачни кристали убрзавају свој раст јер самим тим што се повећава величина, брзина раста мора бити већа. Због тога нагиб криве зависности величине кристала од времена не може бити линеаран.

У раду Srisanga и сар. (2015) је показано да је ДБР реалан и мјерљив феномен који значајно утиче на популацију кристала, иако не представља специфичну особину раствора већ зависи од услова које је популација кристала претрпела у прошлости. SDG је са друге стране реалан механизам код кристала који су довољно мали тако да њихова површинска енергија има значајан ефекат на њихову термодинамичку стабилност, а најчешће је то случај код кристала чије величине су приближно мање од 1 μm . Приказан је већи низ експерименталних доказа да је ДБР претежно механизам који доминира у случају повећања популације кристала који имају различиту величину, а између осталог то су линеарна зависност величине кристала од времена и расподјела величина кристала (на логаритамској скали) која у току времена не мијења свој облик (Srisanga и сар. 2015).

BCF теорија и теорија напрезања решетке (van der Heijden и van der Eerden, 1992) се најчешће користе као основне теорије за објашњење појаве дисперзија брзина раста. Према BCF теорији разлике у брзинама су посљедица различитог броја дислокација, начина њиховог груписања па кристали са већом мозаичношћу треба да имају већу концентрацију дислокација и да расту већим брзинама. Теорија напрезања кристалне решетке предвиђа да је појава различитих брзина раста кристала у раствору условљена различитим унутрашњим напрезањем кристала које је посљедица укупне дефектности кристала и да већа мозаичност (дефектност) доприноси смањењу брзине раста кристала. Кристали који имају већу мозаичност имају и већи хемијски потенцијал, ближи вриједности хемијског потенцијала раствора, па би требало да расту спорије, супротно предвиђањима BCF теорије.

2.8.1. Улога дислокација у ДБР према VCF теорији

VCF модел дозвољава могућност постојања ДБР јер се заснива на осјетљивости структуре, па је самим тим могућа промјена брзина раста од површине до површине различитих кристала (Garside и Davey, 1980). Уколико једна спирала доприноси линеарној брзини раста пљосни R , тада двострука спирала доприноси са $2R$, а три са $3R$. Промјеном броја дислокација и различитим груписањем растућих спирала, укупна брзина раста неће бити цјелобројни умножак брзина раста појединачне спирале. У оквиру VCF формализма, промјене брзина раста су приказане преко параметра ε којим се квантификује у ком обиму група дислокација повећава брзину раста пљосни у поређењу са само једном дислокацијом. У случају нормализоване криве зависности брзине раста од пресићења (Garside и Davey, 1980), испоставља се да за вриједности $\varepsilon < 5$ еквивалентне пљосни показују појаву дисперзије брзина раста.

Valcic (1975) и Davey и сар. (1979) су дали квантитативни доказ да ДБР настаје појавом дислокација. Valcic је измјерио 100 пљосни кристала сахарозе величине 40-100 μm и установио да добијени подаци одговарају вриједностима ε између 1 и 5. Сличне резултате су добили Davey и сар. (1979) за 100 пљосни амонијум дихидрогенфосфата.

У случају кристала хексаметилентетрамина, који су проучавани за опсег величина 2-50 μm Florian и Heyer (1973), праћене су и промјене нагибног угла брдашцади растућих спирала. Они су пронашли да при непромјењеним вриједностима пресићења, ДБР је могућа за вриједности ε -1, 2 и 3. Lubetkin и Dunning (1978) су у случају кристала адамантана пронашли да је ε у опсегу од 1 до 6.

Иако нису све завојне дислокације активни центри раста (Maiwa и сар., 1987, Derks и сар., 1989), пронађено је да се у општем случају, брзине раста нормалне у односу на пљосан кристала повећавају са повећањем броја дислокација (Bhat и сар., 1987). Уколико постоји само неколико дислокација присутних у кристалу, могуће је да се дислокације у одређеном тренутку нађу у углу између двије сусједне пљосни. У том случају раст пљосни на којима се завршавају дислокације у почетку је значајно смањен и раст кристала је у потпуности одређен растом најспорије растуће пљосни. Овај случај је примјећен у случају раста великих кристала АДП-а (Chernov и сар., 1979) и разумно је претпоставити да је исто могуће и у случају малих кристала (Chernov, 1990). Ово је теже експериментално потврдити у случају секундарних нуклеуса јер су топографска испитивања X-зрацима којим се добија дислокациона структура тешко изводљива због мале величине ових кристала.

Прелазак најактивније дислокационе групе са једне на другу пљосан је описан и у раду Žekić и сар. (2011) у случају раста кристала КДП-а. Примјећено је да промјене које потичу од осам (110) сектора раста, а које одређују раст у правцу [001], доводе до значајних флукуација брзина раста. Претпостављено је да ове флукуације потичу од дислокационих извора, чије су настајање проузроковале примјесе. Наиме, према VCF теорији раста, брзине раста кристала КДП-а у правцу [001] се могу мијењати преласком извора доминантне дислокационе групе између различитих {110} пљосни или између {110} и {100} пљосни.

2.8.2. Улога напрезања у појави ДБР

Формирање кристала слабијег квалитета се најчешће дешава у случају секундарне нуклеације када долази до појединих оштећења (одламањем од кристала-родитеља), па ови кристали имају неправилан, изломљен хабитус, односно, поједине пљосни нису у потпуности

формирани. У току раста, ове неправилности на пљоснима ће нестати, односно, формираће се равнотежни хабитус, али због природе настанка ових пљосни кристала постојаће одређени структурни дефекти који ће узроковати напрезање њихове кристалне решетке (Bhat и сар., 1987; Bolt и сар., 1991). Ово значи да ће се подручја највећег напрезања формирати у току процеса рефацирања који се дешава веома брзо (у просјеку за рефацирање честице величине $10 \mu\text{m}$ потребно је $10-100 \text{ ms}$) (van der Heijden и сар., 1989). Због саме брзине процеса, већи је и број дефеката, усљед чега је раст новијих слојева успорен.

Енергија напрезања која карактерише напрезање кристалне решетке се мора узети у обзир када се рачуна унутрашња енергија кристала. Кристал у којем није присутно напрезање има минималну слободну енергију, док присуство напрезања тј. енергије напрезања повећава слободну енергију. Због тога хемијски потенцијал μ_k код кристала код којих постоји напрезање расте, а покретачка сила $\Delta\mu = \mu_t - \mu_k$ се смањује (где је μ_t - хемијски потенцијал течне фазе), па је због тога брзина раста мања. Дефектност кристала се карактерише величином која се назива мозаичност η и представља мјеру укупне неуређености кристалне решетке.

На основу резултата (Ristić и сар., 1988; Mitrović, 1989; Mitrović и сар., 1990) Van der Heijden и van der Eerden (1992) су предложили неколико физичких модела који се односе на ширење мозаичности у секундарним нуклеусима у циљу објашњења феномена ДБР:

- тачкасти дефекти
- расподјела дислокација
- границе зрна
- промјене у кристалима узроковане запреминским напрезањем.

Поређењем теоријских модела са постојећим експерименталним подацима је показало да ДБР у системима као што је натријум хлорат најбоље описује модел граница зрна.

Тачкасти дефекти

Овај модел се заснива на претпоставци да еластично напрезање, као последица присуства тачкастих дефеката (ваканција и интерстиција) распоређених по запремини кристала, значајно утиче на његов хемијски потенцијал. Уколико се узме сферни кристал радијуса R , у ком се деформација шири радијално, може се добити израз за густину енергије напрезања (Van der Heijden и van der Eerden, 1992). У случају кубичног кристала чија је дужина странице L , а тачкасти дефекти на међусобном растојању l , укупан број дефеката је $(L/l)^3$. Поље напрезања сваког од дефеката простире се у радијусу $l/2$ око сваког од њих. Густина енергије напрезања на растојању r од дефекта у овом случају је приближно (Van der Heijden и van der Eerden, 1992):

$$U(r) = 12\mu_s A_2^2 + \frac{B_2 / r_c^6}{1 + (r/r_c)^6}, \quad (2.79)$$

гдје су: μ_s - модуло смицања, r_c - критични радијус, A_2 и B_2 - константе ($A_2 = \frac{\varepsilon_d}{1 + 2(l/2r_p)^3}$ и

$B_2 = 3\mu A_2^2 l^6 / 8$), ε_d - релативна деформација кристала настала усљед напрезања на растојању r_p од тачкастог дефекта.

Параметар r_c описује вриједност растојања за које линеарна теорија еластичности не важи. Множењем енергије са укупним бројем тачкастих дефеката $(L/l)^3$ и узимањем у обзир енергије честице (множењем са Ω/L^3), где је Ω молекуларна запремина, добија се енергија напрезања по једној честици:

$$W_0 = 2\pi\mu_1\Omega A_2^2 \left[1 + 2(l/2r_c)^3 \arctan(l/2r_c)^3 \right]. \quad (2.80)$$

Веза између мозаичности кристала са деформацијама присутним у њему се може наћи на сљедећи начин. Уколико X-зрак пролази кроз кристал, он ће се расијати на L/l дефеката. Сваки дефекат има своје поље напрезања које доприноси мозаичности. Ако се узме да је вриједност поља напрезања једнака $1/3$ трага тензора напрезања, односно $\varepsilon_{ii}/3 = A_2$, тада је мозаичност:

$$\eta \approx \frac{\varepsilon_{ii}}{3} \sqrt{\frac{L}{l}} \text{ тј. } \eta \approx A_2 \sqrt{\frac{L}{l}}. \quad (2.81)$$

Енергија напрезања по честици тада има облик (Van der Heijden и van der Eerden, 1992):

$$W_0(\eta, L) = 2\pi\mu\Omega l \frac{\eta^2}{L} \left[1 + 2f(l^3/8r_c^3) \right], \quad (2.82)$$

гдје је $f(x) = x \arctan x$. Константа A_2 показује просјечно напрезање по појединачном дефекту.

Линијски дефекти - Франкова мрежа

Франкова мрежа представља модел тродимензионалног кубичног скелета у коме свака ивица l појединачних коцки представља дислокациону линију. У општем случају свака дислокација је ивично/завојног типа. Густина енергије у поларним координатама (r, φ) сваке дислокације износи (Hirth и Lothe, 1982):

$$U(r) = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1-\nu_p} \frac{1-2\nu_p \sin^2 \varphi}{1-\nu_p} \right), \quad (2.83)$$

при чему је β угао између дислокационе линије и Burgers-овог вектора b , а ν_p је Poisson-ов однос. Усредњавањем по свим могућим угловима β , могуће је замјенити $\cos^2 \beta$ и $\sin^2 \beta$ са $1/2$. Интеграцијом једначине (2.83) по $r dr d\varphi$ добија се енергија по јединици дужине дислокационе линије, односно, добија се зависност од $\ln r$. У случају $r=0$, $\ln r$ је бесконачно, што указује на то да теорија еластичности није добра за описивање средишта дислокације. У циљу рачунања енергије средишта дислокације потребно је узети претпоставку Van der Hoeк и сар. (1982) да је за $r \rightarrow 0$, $U(r)$ константно. Уколико се у обзир узме критични радијус r_c , тада је $U(r)$ (Van der Heijden и van der Eerden, 1992):

$$U(r) = \frac{U(0)}{1+(r/r_c)^2} \left(1 + \frac{1-2\nu_p \sin^2 \varphi}{(1-\nu_p)^2} \right), \quad (2.84)$$

где је $U(0) = \mu b^2 / 16\pi^2 r_c^2$.

Уколико се једначина (2.84) интеграл, без узимања у обзир сингуларитета, добија се енергија по јединици дужине дислокационе линије E :

$$E = \frac{\mu b^2 (2 - \nu_p)}{16\pi(1 - \nu_p)} \ln \left[1 + (R_d / r_c)^2 \right]. \quad (2.85)$$

У случају Франкове мреже, R_d представља половину средњег растојања између дислокација, тј. $R_d \approx l / 2$. Множењем једначине (2.85) са укупном дужином свих дислокационих линија присутних у кристалу добија се укупна енергија. У случају кубичног скелета ова дужина је:

$$3L \left(\frac{L}{l} - 1 \right)^2 \approx \frac{3L^3}{l^2} \quad (L \gg l). \quad (2.86)$$

За израчунавање мозаичности условљене дислокационом мрежом потребно је размотрити чињеницу да при проласку Х-зрака кроз кристал свака дислокација због напрезања доприноси скретању зрака $\sim b / l$. Ово указује на то да је мозаичност узрокована линеарним дијелом напрезања. Зрак се расијава на L / l дислокација, па узимајући у обзир статистичку природу мозаичности, мозаичност у овом случају је приближно:

$$\eta \approx \frac{b}{l} \sqrt{\frac{L}{l}} \quad \text{тј.} \quad \frac{b}{l} \approx \eta \sqrt{\frac{l}{L}}. \quad (2.87)$$

На основу претходних једначина добија се енергија напрезања по честици $W_1(\eta, L)$, пропорционална η^2 / l . Уз претпоставку да l није константно, већ да се мијења од кристала до кристала, док b остаје константно, и коришћењем једначине (2.87) ради елиминисања l , добија се енергија напрезања по честици у облику (Van der Heijden и van der Eerden, 1992):

$$W_1(\eta, L) = \frac{3\mu b^{2/3} \Omega (2 - \nu_p)}{16\pi(1 - \nu_p)} \times \frac{\eta^{4/3}}{L^{2/3}} \ln \left(1 + \frac{b^{4/3}}{4r_c^2} \frac{L^{2/3}}{\eta^{4/3}} \right). \quad (2.88)$$

Границе зрна

На основу резултата (Ristić и сар., 1988; Mitrović, 1989; Mitrović и сар., 1990;) секундарни нуклеуси се могу посматрати као кристали који су изграђени од малих блокова који су један у односу на други благо дезоријентисани, тј. имају тзв. мозаичну структуру. Код оваквих структура тачке Лауеовог дифрактограма постају издужене за разлику од дифрактограма савршеног кристала код којег су тачке кружне. Ова издужења (Jeffery, 1971) се повезују са мозаичношћу η , а манифестују се ефективним одступањем у оријентацији Х-зрака при проласку кроз кристал. Стога, мозаичност представља индиректну мјеру средње дезоријентације између мозаичких блокова у кристалу. Ако се претпостави да се при проласку кроз сваку границу блока оријентација Х-зрака мијења за θ (при чему је θ константна величина, а случајно узима позитивне или негативне вриједности), укупно угаоно ширење зрака, тј. мозаичност η озрачене области пречника L дато је изразом (Cottrell, 1953)

$$\eta \approx \theta \sqrt{L / l}, \quad (2.89)$$

гдје l представља средњу дужину мозаичких блокова и најчешће је реда величине микрометра.

Мозаична структура кристала представља тродимензионалну мрежу граница зрна малих вриједности угла. Свака граница зрна представља низ дислокација. Уколико желимо да упоредимо енергију мозаичног кристала услед присуства граница зрна са разликом хемијског потенцијала између кристала и пресићеног раствора којим је окружен, потребно је добити енергију напрезања по једној честици. Ако се претпостави да је величина мозаичних блокова l константна за све кристале, да је θ константно унутар једног кристала, али различито за преостале кристале, енергија напрезања кристала по једној честици износи (van der Heijden и van der Eerden, 1992):

$$W_2(\eta, L) = \frac{3\mu b\Omega}{8\pi(1-\nu_p)\sqrt{l}} \frac{\eta}{\sqrt{L}} \ln\left(\frac{\alpha_n b}{4\pi r_c \sqrt{l}} \frac{\sqrt{L}}{\eta}\right), \quad (2.90)$$

гдје су: b - Burgers-ов вектор, Ω - молекуларна запремина, α_n - параметар изражен преко $\ln \alpha_n = 3/4(1-\nu_p)$, ν_p - Poisson-ов однос, r_c - критични радијус. У случају да узмемо да је l различито, а θ константно за све кристале, добија се да је енергија напрезања W_2 пропорционална η^2 / L .

Запреминско напрезање

Према овом моделу кристал је изграђен од малих, напрегнутих коцкица на којима не постоје дислокације или границе зрна. Еластично напрезање у запремини кристала се мијења са неком карактеристичном таласном дужином l . Средње напрезање сваког блока је $\varepsilon \sim \Delta l / l$, а мозаичност η је (van der Heijden и van der Eerden, 1992):

$$\eta \approx \frac{\Delta l}{l} \sqrt{\frac{\Delta L}{l}}. \quad (2.91)$$

За сваку малу коцкицу, густина енергије је $\mu \varepsilon^2 / 2$, а укупна густина енергије се добија множењем са укупним бројем напрегнутих коцкица $(L/l)^3$. Уколико се претпостави да је l константно, ε промјенљиво, енергија напрезања кристала по једној честици је:

$$W_3(\eta, L) = \frac{1}{2} \mu_1 \Omega (\eta L / l)^2. \quad (2.92)$$

Ако се претпостави да је Δl константно, а да се l мијења од кристала до кристала, тада енергија напрезања кристала по једној честици има облик:

$$W_3'(\eta, L) = \frac{1}{2} \mu \Omega \frac{\eta^{10/3} L^{4/3}}{\Delta l^{4/3}}. \quad (2.93)$$

Утицај на брзину раста

У претходном дијелу су добијени изрази за енергије због којих се хемијски потенцијал чврсте фазе повећава услед нулто-, једно-, дво- или тро-димензионалног напрезања решетке. Пошто је релативно пресићење одређено изразом $\sigma = \Delta \mu / kT$, оно ће се смањивати за W_i / kT , при чему је $i = 0, \dots, 3$, k - Boltzmann-ова константа и T - температура. Брзина раста кристала ће се под утицајем претходно споменутих ефеката смањивати, а у општем случају се може представити изразом:

$$R_i(\eta, L) = \beta \left(\sigma - \frac{W_i(\eta, L)}{kT} \right)^n, \quad (2.94)$$

гдје су: n - одређени степен који узима вриједност у опсегу од 1 до 2, за случај не сувише великих пресићења σ , а β - кинетички коефицијент.

Van der Heijden и van der Eerden (1992) су провјерили утицај тачкастих дефеката, линијских дефеката, граница зрна и запреминског напрезања на експерименталним подацима Ristić-а и сар. (1988) у којима су дате вриједности брзина раста, мозаичности и дужине кристала добијених после 30 min раста. Модели линијских дефеката (Франкова дислокациона мрежа) и граница зрна показују добро слагање са експерименталним подацима, док модели тачкастих дефеката и запреминског напрезања нису одговарајући за описивање поменутог скупа података.

2.8.3. Литературни примјери узрока појаве ДБР

Појава дисперзије брзина раста је потврђена на многим супстанцама као што су: монохидрати лимунске киселине (Berglund и Larson, 1984), амонијум дихидроген-фосфат (АДП) (Garside и Ristic, 1983), калијум нитрат (Berglund и сар., 1983), сахароза (Shanks и Berglund, 1985), калијум алуминијум сулфата (Mathis-Lilley и Berglund, 1985), натријум-хлорат (Mitrović и Zekić, 2005), КДП (Mitrović, 1996; Mitrović и сар., 1999, 2014), Рошелске соли (Mitrović 1987, 1995), манган хлорид тетрахидрата (Mitrović и Ristić, 1991) и др. Упоредо са повећањем броја супстанци за које је уочена ДБР, растао је и број коришћених експерименталних техника у којима су примјењени различити услови раста кристала. У наредном дијелу текста су наведена нека од поменутих истраживања.

Утицај зрачења на промјену брзина је испитиван у случају сахарозе, натријум-хлората и АДП-а (Harding и сар., 1992). Испоставило се да је од поменутих супстанци натријум хлорат најосјетљивији на утицај зрачења и да зрачење код њега доводи до значајног смањења брзине раста. У поменутом истраживању је установљено да не постоји веза између мозаичности и утицаја синхротронског зрачења. Промјене у мозаичности кристала КДП-а који су расли при релативном пресићењу од 3.0 % на 25 °C и били изложени зрачењу испитиване су у раду Srisanga и сар. (2015). Ове промјене савршености кристалне решетке су довеле до разлика у термодинамичкој стабилности популације кристала и до одређеног степена ДБР. Појединачни кристали су мјерени више пута у току експеримента и нису примјењене промјене у мозаичности узроковане примјеном зрачења.

Када су у питању механичка оштећења, испоставља се да кристали који су на овај начин претрпили промјену свог хабитуса, расту значајно брже, при чему им хабитус остаје промјењен неко време (Offermann и Ulrich, 1983; Ulrich и Offermann, 1985).

Показано је да се на нижим температурама од критичне, тј. вишим пресићењима од критичног, дисперзије брзина раста кристала Рошелске соли могу представити нормалном расподјелом, док се на температурама вишим од критичне, односно, пресићењима мањим од критичног, дисперзије брзина могу представити гама расподјелом. Претпостављено је да промјена облика расподјеле брзина раста може бити узрокована промјеном механизма раста, тачније преласком из раста кристала контролисаног дводимензионалном нуклеацијом у раст помоћу завојних дислокација или храпављењем кристалне пљосни (Mitrović, 1987).

Сличан резултат промјене облика расподјеле је добијен у случају манган хлорид тетрахидрата ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Тачније, на нижим температурама од критичне дисперзије

брзина раста поменутих кристала се могу представити нормалном расподјелом, док се на температурама вишим од критичне могу представити гама или log-нормалном расподјелом. Овај резултат, као и у случају Рошелске соли, потврђује претпоставку да на тип дистрибуције брзина раста могу утицати промјене температуре и пресићења раствора (Mitrović и Ristić, 1991).

Утицај магнетног поља индукције 0.22 Т на раст кристала Рошелске соли проучаван је у раду Mitrović и сар. (1988). Примјеђено је да магнетно поље смањује брзину раста највећег броја кристала, као и да мијења облик расподјеле брзина раста. Ефекат магнетног поља на раст кристала не зависи од оријентације кристала у магнетном пољу и текућем раствору, као ни од почетне величине кристала. Установљено је да линијска брзина раста кристала Рошелске соли зависи од мозаичности њихове грађе. Претпостављено је да магнетно поље индукције 0.3 Т у току раста мијења мозаичност Рошелске соли, па самим тим утиче на промјену линијске брзине (Mitrović, 1989).

Мјерењем линеарних брзина раста малих (0.1—0.5 mm) кристала $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у воденим растворима у правцу нормалном на (100) раван, без и у присуству магнетног поља на различитим температурама и пресићењима, показано је да примјењено магнетно поље мијења брзине раста већине кристала. Промјене су уочене код расподјела брзина раста при свим температурама и пресићењима у случају присуства магнетног поља. Магнетно поље је утицало на смањење брзина раста већине кристала. Претпостављено је да се ове промјене могу приписати напрезањима кристалне решетке (Mitrović, 1991).

Различите неправилности на површини кристала узроковане промјенама у историји раста кристала (Pantaraks и Flood, 2005; Pantaraks и сар., 2007; Flood, 2010) су такође предложене као узрок појаве ДБР. Анализе површине популације кристала КДП-а послје раста, узроковане разликом у историји раста, откривају одређени број концентрација површинских примјеса на растућој површини кристала. Као што је очекивано, већа концентрација ових примјеса доприноси смањењу брзина раста кристала (Pantaraks и Flood, 2005; Pantaraks и сар., 2007).

Резултати испитивања раста кристала натријум хлората, КДП-а и Рошелске соли током периода од 15 h су показали да су промјене брзина раста независне од макроскопских спољашњих услова. Велике промјене брзина раста су се дешавале у почетним фазама раста, а потом су се настављале наредна 4 сата. Показано је да узрок оваквог феномена могу бити присуство примјеса и дефеката, као и напрезање кристалне решетке (Žekić и сар., 2011).

Додатни узрок појаве ДБР према истраживањима која су спровели Sahin и Balutcu (2002) може бити и површинско наелектрисање. Утицај површинског наелектрисања на брзину раста кристала заснован је на Knapp-овом приступу растворљивости. Knapp (1922) је извршио корекцију Ostwald-Freundlich-ове једначине којом се разматра утицај величине кристала на растворљивост уз ефекат површинског наелектрисања. Његова претпоставка је да се укупна површинска енергија веома малих кристала може представити збиром нормалне површинске енергије и енергије површинских наелектрисања:

$$E = 4\pi r^2 \gamma_{\text{st}} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^2}{2r}. \quad (2.96)$$

На основу тога је добио нову једначину која показује везу између растворљивости и величине кристала

$$c(r) = c_0 \exp(K_1 r^{-1} - K_2 r^4), \quad (2.97)$$

гдје су: $c(r)$ - концентрација раствора изражена у kg супстанције/kg раствора, C_0 - концентрација на температури засићења у kg супстанције/kg раствора, γ_{st} - коефицијент површинског напона, q - наелектрисање кристала чији је пречник r , K_1 и K_2 -константе.

У раду аутора Singh и Ramkrishna (2014) као узрок ДБР предлаже се Брауново кретање молекула растворене супстанце, које утиче на локалну концентрацију и температуру, а самим тим и на пресићење.

Промјене брзине раста пљосни $\{100\}$ калијум алуминијум сулфата указују на то да напрезање на граници (дислокације) доводи до смањења брзине раста, а да су инклузије које је формирала вода на пљосни $\{100\}$ могући разлог за повећање брзина раста (Cai и Хуе, 2008).

Pantaraks и сар. (2007) су примијетили да су површине кристала, које су посматране помоћу АФМ и СЕМ микроскопа, значајно различите у зависности од историје тј. пресићења на којим су расле. Кристали који су расли на мањим пресићењима имају више глатку површину у односу на кристале који су расли на већим пресићењима (Galbraith и сар., 2016). Додатно је утврђено да историја раста кристала утиче на њихов будући раст. Када се подвргну истим условима раста, кристали који су у току своје историје раста расли већим брзинама имајући храпавије површине, више ће смањити брзине раста у односу на кристале који су спорије расли у току историје свог раста. Сматра се да ово смањење брзина потиче од повећаног броја неправилности на површини које су претходно условиле веће брзине раста. Pantaraks и сар. (2007) су, такође, примијетили да кристали који су расли већим брзинама бивају подвргнути „периоду опоравка“ када се нађу у раствору нижег пресићења. Ови кристали ће расти мањим брзинама док не нестану неправилности са њихове површине, након чега ће расти истим брзинама као и кристали који су расли на мањим пресићењима. Ефекат историје раста је тестиран у случају различитих раствора и уочено је да је овај механизам најизраженији када су у питању супстанце код којих је значајна појава ДБР (Pantaraks и сар., 2007). Такође, уочено је да је у случају кристала код којих постоје напрснућа (већа храпавост површине), њихов раст већи него у случају кристала „савршених површина“, због већег броја дислокација које се могу удружити (Zhang и сар., 1990).

Брзине раста малих кристала КДП-а у $[001]$ правцу мјерене су на температурама између 27°C и 30°C , које одговарају релативним пресићењима од 10.3 % и 4.1 %, респективно. За поменуте услове најбоље фитовање је постигнуто при коришћењу нормалне расподеле са три максимума. Другим ријечима, при посматраним условима раста, постоје три групе кристала чије се брзине раста групишу у оквиру три вриједности ($\bar{R}_1$, $\bar{R}_2$ и $\bar{R}_3$), што зависи од температуре и пресићења раствора. Уколико је структура дислокација разлог ДБР, постојање три максимума указује на то да у расту кристала КДП-а учествују доминантне дислокационе групе, чије активности имају двије вриједности ε_1 и ε_2 ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$). Наиме, раст кристала у правцу $[001]$ укључује раст осам $\{110\}$ пљосни, тј. 4 са сваке супротне стране кристала. Пошто ниједна од ових пљосни не нестаје у току раста, ово значи да брзине раста 4 пљосни на истој страни кристала су сличне, односно да имају исте или сличне активности доминантних дислокационих група (ε_1 или ε_2). Претпостављено је да на овакву ДБР утичу тачкасти дефекти, случајна расподела дислокација, присуство граница зрна и промјене запреминског напрезања кристала (Mitrović и сар., 1999).

На основу вриједности коефицијената линеарне корелације између брзина раста и почетне величине кристала КДП-а, Рошелске соли и натријум хлората, који су расли под истим условима, примјећено је да постоји извјесна повезаност ових величина, као што је показано раније (Mitrović, 1995). Са друге стране, вриједности коефицијената корелације су веома ниске за кристале који припадају одвојеним максимумима. Због тога је закључено да

су брзине раста унутар ових група независне од почетних величина кристала. Укупна ДБР је првенствено одређена положајем максимума. Зависност брзина раста од почетне величине за све кристале показује и да параметри који одређују положај максимума зависе од величине кристала (Mitrović и сар., 2002).

Испитивањем раста $\{100\}$ плjosни кристала натријум хлората при различитим условима показано је да постоје растуће и нерастуће плjosни, при чему су неке од нерастућих веома стабилне (чак и при релативно високим прехлађеностима од 13 °C). Растварање и рефацетирање није имало утицаја на вјероватноћу појаве нерастућих плjosни, али је значајно утицало на смањење опсега брзина њиховог раста. Брзине раста различите од нуле су припадале једном максимуму, што је вјероватно последица минималне активности доминантне дислокационе групе (Misailović и сар., 2014).

У случају раста кристала натријум хлората и КДП-а у правцу $\langle 100 \rangle$ прије и после растварања, показано је да растварање и рефацетирање смањује ДБР. Кристали КДП-а и натријум хлората су показали широке ДБР, које се могу описати нормалном расподелом са више максимума. Брзине раста кристала које су припадале вишим максимумима су се смањиле, док су се оне које су припадале нижим максимумима повећале, па је већина кристала расла уједначенијим брзинама, тј. после растварања и рефацетирања ДБР су биле значајно уже, односно, већина брзина раста кристала је припадала једном максимуму. Претпостављено је да положаји максимума одговарају активностима доминантних дислокационих група које се појављују на плjosнима кристала. Присуство максимума ДБР се може објаснити помоћу VCF теорије, док је коегзистенција растућих и нерастућих плjosни кристала у пресићеном раствору у супротности са овом теоријом. Такође, претпостављено је да појава већине нерастућих $\{100\}$ плjosни кристала натријум хлората и КДП-а које се појављују прије и након растварања највјероватније потиче од ефекта напрезања кристалне решетке (Mitrović и сар., 2014).

Истраживања Flood-а и сар. (2016) су показала да до дисперзија брзина раста долази у већем обиму у случају пораста брзина раста кристала КДП-а. Анализа површина кристала КДП-а помоћу АФМ микроскопа је показала да је пораст брзина раста у поменутим експериментима довео до пораста броја површинских дефеката. Међутим, није уочено да постоји значајна корелација између присуства дефеката унутар кристала и брзина раста. Самим тим закључено је да површинско храпављење представља доминантан механизам који више утиче на ДБР у случају кристала већих димензија, него у случају микрокристала. Уочено је да кристали КДП-а при релативно високим пресићењима од 7.0 %, имају мање ДБР него у случају нижих пресићења, како у двокомпонентним, тако и у трокомпонентним системима. Ово је неочекиван резултат којег је било тешко објаснити на основу постојећих механизма који су одговорни за појаву ДБР (Flood и сар., 2016).

Супротно је показано у раду Mitrovića-а и сар. (1999). Наиме, у поменутом раду су мјерене ДБР кристала КДП-а у правцу $[001]$ за опсег пресићења од 4.1-10.3 % и примјећено је да су ДБР раста веће у случају виших него у случају нижих пресићења. Поред тога, присуство више од једног слабије израженог максимума може бити разлог асиметрије расподеле, па се због тога ДБР боље описују gamma и log-normal расподелама, него нормалном.

2.9. Кристалографија и карактеристике натријум хлората

2.9.1. Структура

Прије разматрања раста одређене групе кристала битно је осврнути се на кристалну структуру која је један од кључних фактора који одређују хабитус кристала. Кристали исте фазе могу да имају различите хабитусе, на шта утиче велики број унутрашњих и спољашњих фактора који на различите начине дјелују. Поједини од ових фактора су: унутрашњи дефекти, дислокације, различити опсези пресићења, температура раста, карактеристике растварача, додаци примјеса, динамика раствора, магнетно и електрично поље, ултразвук итд.

Натријум хлорат (NaClO_3) спада у оптички активне пиезоелектрике (Chandrasekaran и Mohanlal, 1976) и фероелектрике (Mason, 1946). Има јонску кристалну решетку изграђену од натријумових и хлоратних јона. Може да кристалише у неколико различитих фаза (Meyer, 1972), при чему је већина њих нестабилна. Најчешћа и најстабилнија фаза кристала натријум хлората (фаза I) је кубичне форме, припада просторној групи $P2_13$, која се може наћи у оквиру температурског опсега 0–100 °C и стандардног атмосферског притиска чија структура је експериментално потврђена у радовима аутора Burke-Laing и Trueblood (1977) и Abrahams и Bernstein (1977). Параметри ћелије натријум хлората у поменутој фази су $a=b=c=6.5758 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $Z=4$ (Abrahams и Bernstein, 1977).

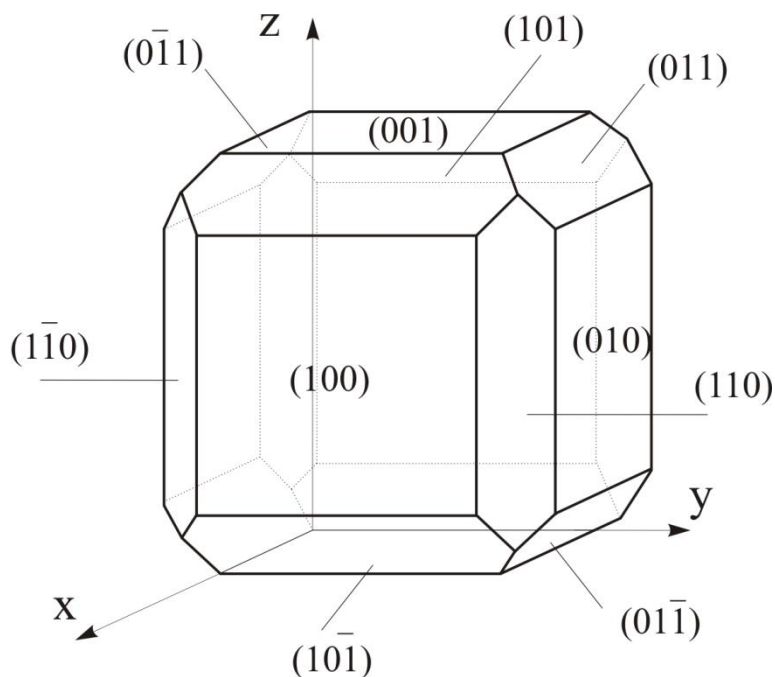
Нестабилна фаза (фаза III) је пронађена хлађењем истопљеног натријум хлората на око 255 °C (Meyer и Gasperin, 1973) и има моноклиничну форму при чему су ћелијски параметри $a=8.78 \text{ \AA}$, $b=5.17 \text{ \AA}$, $c=6.88 \text{ \AA}$, $\beta=110^\circ$, $Z=4$. Кристали натријум хлората из фазе III хлађењем прелазе у стабилну фазу I, на температури од 230 °C. Група истраживача (Niinomi и сар., 2013) је испитивањем нуклеације на собној температури при испаравању из капљице раствора натријум хлората открила да прије нуклеације и појаве хиралних кристала натријум хлората претходи нестабилна, непозната кристална фаза за коју су претпоставили да је фаза III. Ова нестабилна кристална фаза је ахирална и може лако да пређе у хиралну, спонтано или у контакту са неким од постојећих хиралних кристала. Структура непознате фазе је имала сљедеће ћелијске параметре: $a=8.42 \text{ \AA}$, $b=5.26 \text{ \AA}$, $c=6.70 \text{ \AA}$, $\beta=109.71^\circ$, моноклинична $P2_1/a$. Поред овога, веома нестабилна моноклинична фаза (фаза II) је добијена кристализацијом из раствора (Meyer, 1972), при чему су ћелијски параметри: $a=13.3 \text{ \AA}$, $b=10.8 \text{ \AA}$, $c=12.5 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ$, $Z=24$, моноклинична $C2/Cm$ или $C2/m$.

Дифракцијом на праху кристала натријум хлората и оптичким посматрањем кристала натријум хлората у посебно израђеној ћелији (Sowa, 1995) при различитим вриједностима притиска (у опсегу од 0.0001 GPa - 3.81 GPa), уочен је фазни прелаз натријум хлората из фазе означене као $\text{NaClO}_3 \text{ i}$ и $\text{NaClO}_3 \text{ ii}$ испод 2 GPa и из $\text{NaClO}_3 \text{ ii}$ у $\text{NaClO}_3 \text{ iii}$ испод 4 GPa. Структура $\text{NaClO}_3 \text{ i}$ је припадала просторној групи $P2_13$, али су ћелијски параметри ($a=b=c$) смањивани од $6.5718 \text{ \AA}$ на ниском притиску, до $6.290 \text{ \AA}$ на високом притиску. Параметри којима се описују структуре $\text{NaClO}_3 \text{ ii}$ и $\text{NaClO}_3 \text{ iii}$ нису добијени.

2.9.2. Хабитус

Кристали NaClO_3 који расту из водених раствора при релативно високим пресићењима имају кубичну форму одређену са шест $\{100\}$ пљосни. Смањењем пресићења, мијења форму и појављују се пљосни виших индекса тј. $\{110\}$ и $\{111\}$ (слика 2.16).

На веома ниским пресићењима појављују се и $\{120\}$ пљосни (Bunn, 1961; Simon, 1983; Ristic и сар., 1993). Додавањем одређених примјеса у раствор натријум хлората могу се формирати и правилни тетраедри (Ristic, 1993; 1994). У радовима Ristic и сар. (1993, 1994) се наводи да код кристала натријум хлората који имају тетраедарске пљосни тј. $\{111\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, оне нису симетрично еквивалентне, понашају се различито када су у питању раст кристала и физичке особине. Према појединим истраживањима кристали натријум хлората кубичне форме се могу добити на ниским пресићењима (Kern, 1965; Aoki 1979), док се тетраедарске пљосни појављују при релативно високим пресићењима (Ristic и сар., 1993).



Слика 2.16. Нормалан хабитус натријум хлората

Промјене хабитуса кристала узроковане промјенама пресићења дискутоване у раду Ristic и сар. (1993), засноване су на мјерењу брзине раста $\{001\}$ и $\{110\}$ пљосни, у условима различитог пресићења. Њихови резултати указују на то да порастом пресићења, релативна брзина раста $\{110\}$ и $\{001\}$ пљосни, тј. однос брзина ($R_{110}:R_{001}$) се повећава. Максимална вриједност релативних брзина раста ових пљосни је $R_{110} : R_{001} \approx 1.414$, након које $\{110\}$ пљосни нестају из хабитуса. Ова вриједност се може добити и при нижим пресићењима од 0.2 %. Иако није мјерен раст $\{111\}$ пљосни, претпостављено је да ће расти брже него $\{110\}$. Стога, при великим прехлађеностима, пљосни које брже расту ишчезавају из хабитуса.

2.9.3. Дислокације у кристалу натријум хлората без примјеса

Топографска испитивања кристала NaClO_3 коришћењем X-зрачења су изведена са циљем утврђивања дислокација у овим кристалима, као и њихове повезаности са механизмом раста (Mussard и Goldsztaub, 1972; Kito и Kato, 1974; Matsunaka и сар., 1980; Hooper et al., 1983). Истраживачи Mussard и Goldsztaub (1972) су дошли до закључка да су скоро све дислокације у натријум хлорату нормалне на површину растућег кристала и да су

изазване релативно високим пресићењима на појединим локалним мјестима на растућој површини. На мјестима гдје су уочене, дислокације су повезане са већом брзином раста сектора раста.

Касније су Kito и Kato (1974) означили два типа дислокација у кристалима натријум хлората, који су добијени спонтаном нуклеацијом. Први, тип А потиче од нуклеуса, а други тип Б од нечистоћа или инклузија формираних у току раста, при чему су оба типа дислокација нормална на површину пљосни {001}.

Matsunaka и сар. (1980) су истраживали дислокације код дјелића монокристала који су узгајани из клица при различитим пресићењима и установили да су се дислокације увијек формирале на површини клица у току процеса регенерације и да су се помјерале нормално на растућу површину. У зависности од путање њихове пропагације, ове линијске дислокације су подијељене на два типа: праволинијско и криволинијско пропацирање. Установљено је да су праволинијске дислокационе линије присутне у свим кристалима, док се криволинијске могу наћи код кристала који су расли на ниским пресићењима. Такође, према њиховим истраживањима густине дефеката на површини кристала, закључено је да кристали који расту на високим пресићењима имају мању густину дефеката у поређењу са оним који су расли на ниским пресићењима. Поред овога, сматрају да дислокације нису неопходне као центри раста кристала да би се уопште одвијао раст кристала натријум хлората на вишим пресићењима од 3.8 % до 6.5 %.

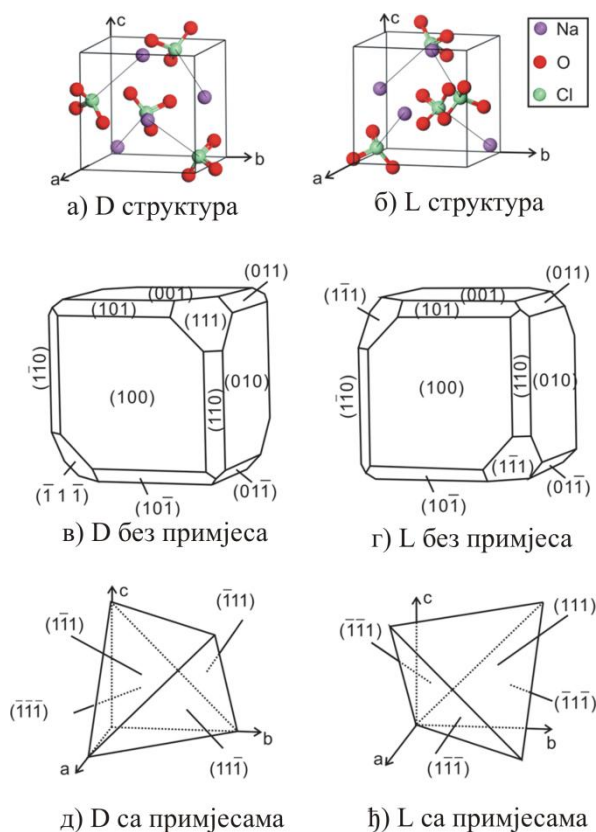
Конфигурација дислокација је детаљно истраживана и у раду Ноорег и сар. (1983), укључујући кристале натријум хлората у чијем хабитусу су биле присутне не само {100} пљосни, већ и комплексније форме које су садржале {100}, {110}, {120} и {111} пљосни. Коришћењем одређених прорачуна у односу на различите секторе раста класификоване су дислокације на основу њиховог поријекла и путање пропагације. Доминантне дислокационе линије на секторима раста {100} су означене као чисто завојне и чисто ивичне са Burgers-овим вектором $\vec{b} = a <100>$. Појава сложенијих хабитуса кристала са пљоснима виших индекса је према овом истраживању изазвана пропагацијом великог броја дислокација које потичу од веома дефектног нуклеуса. Klapper (1980) је установио појаву дислокационих линија код натријум хлората које су распоређене у лучним редовима. Сматрао је да су изазване унутрашњим дефектима које потичу од напрезања или механичких оштећења спољашње површине.

2.9.4. Хиралност

Познато је да се молекули могу кристалисати у једној од 230 могућих просторних група. Од ових 230 група само 65 су хиралне. Особина постојања огледалски симетричних Л-лијево и Д-десно оријентисаних форми се назива хиралност. Кристали који постоје у једној од 65 хиралних просторних група су природно хирални тј. њихова хиралност не зависи од тога да ли су молекули у кристалу хирални или не. Хирални кристали постоје у енантиомерним формама, као што је случај и за хиралне молекуле. На слици 2.17 су приказане енантиоморфне форме кристала натријум хлората. Може се уочити да су одређене пљосни присутне на различитим странама кристала.

Натријум хлорат представља занимљив случај јер представља ахирално јонско једињење које формира хиралне кристале. Оптичка активност кристала се може установити ротацијом горњег поларизатора из укрштеног положаја, посматрајући боју трансмитоване свјетлости слика кристала. У случају ротације поларизатора у смјеру казаљке на сату смјењују се редом плава, љубичаста и жута боја, што указује на то да је кристал десне

оријентације (Д) док се у случају Л кристала овај редослијед боја појављује за ротацију поларизатора супротно од смјера казаљке (Bunn, 1961).



Слика 2.17. Енантиоморфне форме кристала натријум хлората (Lan и сар., 2014)

Симетрија атомског уређења типична за енантиоморфну класу 23 коју карактеришу одређене специфичности, среће се код кристала који имају тетраедалне пљосни. Од могућих осам, ови кристали посједују четири тетраедарске пљосни, јер су брзине њиховог раста много мање од брзина преостале четири. Ова појава се објашњава различитим атомским уређењем приказаним на слици 2.17. Хлоратни јон има пирамидалну форму, при чему је атом хлора смјештен у врху пирамиде, а атоми кисеоника су у бази једнакостраничног троугла пирамиде. Пирамидални хлоратни јон има различиту оријентацију, тачније у четири тетраедалне пљосни база јона је окренута у поље, док су у преостале четири пљосни врхови јона окренути у поље (слика 2.17). Посљедице овакве оријентације су разлика у површинским силама поменутих пљосни, различита брзина раста, а самим тим и појава само четири тетраедалне пљосни у хабитусу једног кристала.

Хирална симетрија се нарушава када физички или хемијски процеси који немају приоритет у производњи једног од енантиомера спонтано доведу до прекомјерног стварања неког од два енантиомера, лијевог или десног. Посматрано са енергетске тачке гледишта, лијеви и десни енантиомери могу да постоје са подједнаком вјероватноћом, а процеси који учествују у њиховој производњи доводе до стварања рацемске смјеше ова два енантиомера (однос 1:1). Међутим, живи свијет на Земљи користи само један тип аминокиселина (Л) и само један тип природних шећера (Д). Чињеница да биолошки важни молекули постоје само

у једном од два могућа облика енантиомера је фасцинантан примјер комплетног нарушавања хиралне симетрије.

Kondepudi и сар. (1990) су показали да се кристализацијом из воденог раствора NaClO_3 који се не мијеша добија статистички подједнак број Л и Д кристала NaClO_3 , док у случају кристализације NaClO_3 из раствора који се мијеша, скоро сви кристали NaClO_3 (99.7 %) имају исту хиралност (лијеву или десну). Viedma (2005) је показао да додавањем стаклених куглица и повећањем брзине мијешања раствора који садржи подједнак број Л и Д кристала NaClO_3 , долази до ишчезавања једног од енантиомера преласком из раствора у чврсту фазу. Нарушавање хиралне симетрије је проучавано и за одређене циклусе загријавања и хлађења раствора (Suwannasang и сар., 2013), као и на другим супстанцама (Blackmond, 2004; Hein и сар., 2012).

Ови резултати представљају експерименталну потврду нарушавања хиралне симетрије на макроскопском нивоу добијене аутокатализом и тежњом за доминацијом једне групе енантиомера. Процес нарушавања хиралне симетрије се најчешће објашњава секундарном нуклеацијом. Ова теорија подразумева нуклеацију хиралног „мајчинског“ монокристала који производи генерације секундарно нуклеисаних кристала који насљеђују његову хиралност (McBride и сар., 1991; Kondepudi и сар. 1993; Kondepudi и Sabanayagam, 1994; Martin и сар., 1996; Qian и Botsaris, 1997, 1998, 2004; Buhse и сар., 2000; Uwaha, 2004; Cartwright и сар. 2004, 2007). У раду Viedma (2004) је показано да до нарушавања хиралне симетрије долази већ у првом кораку примарне нуклеације, при чему секундарна нуклеација само појачава њено нарушавање. Стога се процес нарушавања хиралне симетрије не може објаснити нуклеацијом хиралног „мајчинског“ монокристала, односно поријекло механизма који доводи до тога да једна група енантиомера постаје доминанта, остаје отворено питање.

Нарушавање хиралне симетрије кристала натријум хлората се може постићи и под утицајем предисторије раствора. Показано је да је популација Д кристала доминантнија у случају када су промјене температуре раствора у којем су кристали расли биле мање, односно у случају дискретнијих промјена температуре у току времена (Radiša и сар., 2016b).

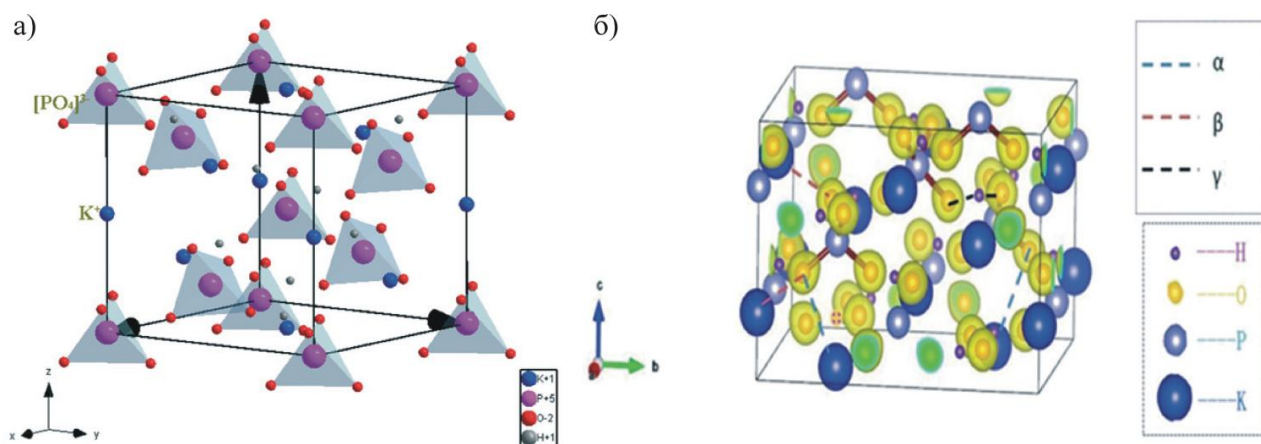
Како би се објаснио овај механизам развијају се различити модели који су засновани на проучавању првих фаза процеса кристализације. Niinomi и сар. (2013) су показали да се у процесу кристализације добијене испаравањем из капљице воденог раствора NaClO_3 добија ахирални кристал NaClO_3 фазе III који након кратког временског интервала прелази у хирални NaClO_3 фазе I. Проучавање разлика у растворљивости ахиралне и хиралне фазе, такође, може доприњети објашњењу овог проблема (Niinomi и сар., 2014).

2.10. Кристалографија и карактеристике КДП-а

2.10.1. Опште особине

Кристали КДП-а (KH_2PO_4) на собној температури имају тетрагоналну структуру која припада тачкастој групи $42m$ и просторној групи $d_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ (Zhong и сар., 1998), ћелијских параметара $a = 7.452 \text{ \AA}$, $c = 6.974 \text{ \AA}$ (Tun и сар., 1988). Нормални хабитус КДП-а формира пирамидалне и призматичне пљосни. Однос пирамидалног и призматичног дијела кристала КДП-а је око 1.35 (Guzman и сар., 1998). Садржи комплексне хемијске везе, које су претежно јонске, док $[\text{PO}_4]^{3-}$ чине ковалентне везе између P^{5+} и O^{2-} јона. Кристал КДП-а чине основне структурне јединице, тетраедарски $[\text{PO}_4]^{3-}$ јони, међусобно повезани водоничним везама, при чему су H^+ јони помјерени ка O^{2-} јонима, умјесто да се налазе у центру два тетраедра. Два H^+

јона се приближавају, а друга два удаљавају од тетраедра у циљу формирања структурне јединице $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$. Водоничне везе су усмјерене нормално или паралелно у односу на пљосни тетрагоналне призме. Осам атома кисеоника из 8 $[\text{PO}_4]^{3-}$ тетраедара повезано је са K^+ јоном. Усмјереност веза између K^+ и O^{2-} јона се може поделити у двије групе. Једна група веза је паралелна са $[110]$, која представља ивицу пљосни $\{101\}$ тетрагоналне призме, док је друга група скоро вертикална ($88^\circ 4'$) у односу на скуп пљосни $\{101\}$ тетрагоналне пирамиде. Уколико се узме да је јон $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ структурна јединица која се повезује са K^+ јоном, кристал КДП-а се може сматрати типичним јонским кристалом (Zhong и сар., 1998).



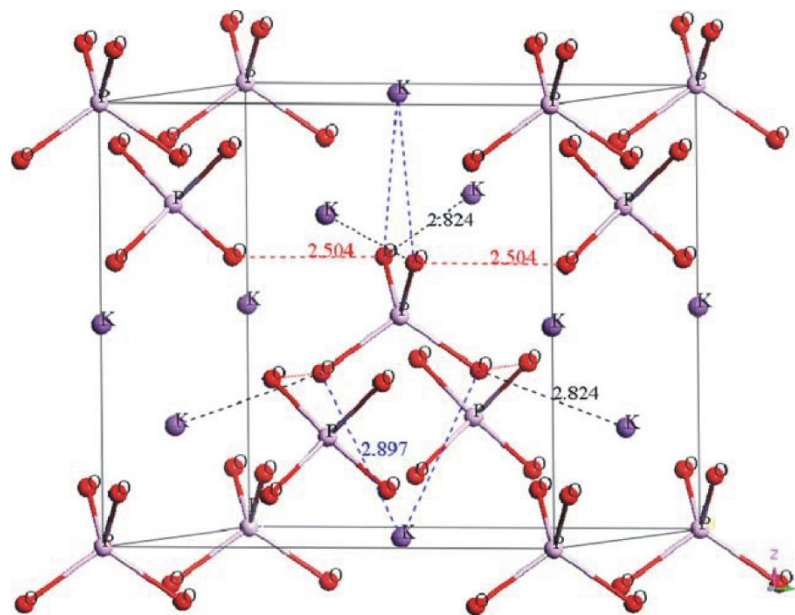
Слика 2.18. Кристал КДП-а: а) структура и б) расподјела густине наелектрисања и хемијских веза (Lian и сар., 2016)

Постоје три врсте хемијских веза које се формирају у свим кристализационим процесима КДП-а (Tenzer и сар., 1958; Xue и Ratajczak, 2005; Xu и Xue, 2006; Sun и Xue, 2014). То су α , β и γ везе. Први тип хемијске везе у кристалу КДП-а је $\text{K}-\text{O}$ јонска веза (дужина везе је око $2.897 \text{ \AA}$), која се успоставља између кисеоника у PO_4 тетраедру и K^+ јона смјештеног у центру ab пљосни (Tenzer и сар., 1958; Xue и Ratajczak, 2005; Sun и Xue, 2014). Они граде ланац α везе, при чему је правац везе практично паралелан с $-z$ -оси (слика 2.18). Други тип хемијске везе, β веза, одговара $\text{K}-\text{O}$ јонској вези при чему је њена дужина $2.824 \text{ \AA}$ (слика 2.19), с тим што је разлика у томе што се $\text{K}-\text{O}$ веза формира између атома O у PO_4 тетраедру и K^+ јона у ac или bc пљосни. Трећи тип везе, γ веза се формира између $\text{H}_{(\text{O})} \cdots \text{O}$ и PO_4 тетраедара (Lian и сар., 2016). Иако постоје три типа хемијских веза у кристалима КДП-а, само слабије хемијске везе формиране у процесу кристализације имају доминантан утицај на раст кристала (Xu и Xue, 2006).

Кристалографска структура кристала КДП-а је поприлично истражена у експериментима са X -зрацима и неутронском дифракцијом на различитим температурама и притисцима (Frazer и Pepinsky, 1953; Tenzer и сар., 1958; Fukami и сар., 1987; Fukami и сар., 1987; Tian и сар., 1988; Endo и сар., 1989). Промјене параметара ћелије су веома мале, до температуре фазног прелаза.

Калијум дихидроген фосфат (KH_2PO_4 , KDP) се истиче разноврсношћу својих драгоцјених физичких особина. Припада фероелектрицима (Jona и Shirane, 1993) и као такав представља основни материјал за контролу ласерског зрачења (Eimerl, 1987). На собној температури је у параелектричној фази (тетрагонална, $I42d$) (West, 1930), а на ниским температурама у фероелектричној (орторомбична, $Fdd2$) (Frazer и Pepinsky, 1953), при чему се ове фазе чешће означавају као II и III, респективно. На температури од 123 K долази до

фазног прелаза из параелектричне у фероелектричну фазу (Lines и Glass, 1977; Bush и сар., 1987). Због поменутих особина КДП представља изазов за истраживаче у карактеризацији нових фаза.



Слика 2.19. Дужине хемијских веза унутар кристала КДП-а (Хуа и сар., 2005)

Посебно су занимљиве промјене тетрагоналне форме КДП-а које настају загријевањем јер је много тога нејасно шта се у ствари дешава у току њих. Испитивањем тока трансформација до којих долази на високим температурама уочен је раст нових фаза у виду појединачних острва кристала са поликристалним фрагментима који остају метастабилни на собној температури (Lovell и Kahr, 1998). Нова фаза је откривена у експерименту са загријевањем кристала од собне температуре до 195 °C (Lovell и Kahr, 1998). Већина кристала је до поменуте температуре претрпела трансформацију, док су на појединим кристалима трансформације почињале при температури од 180 °C, а друге је требало загријати и до 210 °C. Ова, триклинична фаза, означена као II' је изразито осјетљива на влагу и механичке вибрације (Grunberg и сар., 1972).

Многи истраживачи су проучавали механизам прелаза и изотопски ефекат коришћењем различитих експерименталних и теоријских метода (Bush и сар., 1987; Lines и Glass, 1977). Замјеном водоника деутеријумом у кристалима КДП-а, настаје изотоп ДКДП код кога се уочава значајан помак температуре прелаза. Пронађено је да кристализацијом из раствора кристали КДП-а могу да буду моноклиничне структуре. Установљено је да на собној температури моноклинична форма КДП-а припада просторној групи $P2_1$, којој уједно припада и моноклинична форма ДКДП-а, такође, присутна на собној температури. У радовима (Itoh и сар., 1975; С. Falah и сар., 1998; Ortiz и сар., 1999) је показано да до високо-температурског прелаза кристала КДП-а из тетрагоналне $I42d$ фазе у моноклиничну $P2_1/c$ долази на температури од око 453 К. У литератури постоје извјесна неслагања која се тичу природе овог прелаза, тако да се сматра да природа механизма прелаза није конзистентна (Fukami и Chen, 2006).

Испитивањем утицаја примјеса катјона метала на брзине раста кристала КДП-а добијају се различите геометријске форме. Селективна адсорпција појединих катјона метала на специфичним растућим површинама као што су призматичне (100) или пирамидалне (101) пљосни кристала КДП-а може да утиче на прекид раста ових пљосни. Јони Pb^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} , присутни у кристалима КДП-а са различитим концентрацијама се уграђују у призматичне и пирамидалне пљосни (Guzman и сар., 1998).

Уколико кристали КДП-а расту у воденим растворима у којима су растворена органска једињења као што су амарант и сансет-жуто FCF, њихове примјесе могу да обоје кристале (Kahr и сар., 1994). Поменута једињења боје кристале КДП-а тако да унутрашњост кристала личи на пјешчани сат. У поређењу са примјесама металних јона, утицај примјеса органских боја на кристале КДП-а је различит. Кристали КДП-а не мијењају значајно хабитус у присуству примјеса амаранта. При концентрацији 300 ppm у раствору, амарант се уграђује више у пирамидалне, него у призматичне пљосни КДП-а. Када су концентрације сансет-жуто FCF веће од 2000 ppm, хабитус кристала КДП-а почиње да се мијења, тако што му се „скраћује“ пирамидални дио. Сансет-жуто FCF не зауставља раст призматичног дијела, већ само при концентрацији већој од поменуте значајно смањује брзину раста пирамидалних пљосни (Hirota и сар., 2002).

Да би се предвидјела морфологија кристала КДП-а потребно је разматрати јачину и правце хемијских веза које потичу од свих изграђивачких елемената, јер су физичко-хемијске особине (хабитус кристала) материјала микроскопски одређене хемијским везама (Хуе и Zhang, 1996; Хуе и Zhang, 1999). Овдје треба примијетити да природна морфологија потиче од физичко-хемијских особина кристала, док је тренутни раст хабитуса кристала посљедица свих чинилаца историје раста. Иако постоје различити типови хемијских веза у кристалима КДП-а, само слабије хемијске везе формиране у процесу кристализације имају доминантан утицај на раст кристала.

Приликом раста кристала из водених раствора конституентни атоми улазе у кристал у форми основних изграђивачких јединица, које су настале јаким хемијским везама између њих, а јачина веза и број веза унутар изграђивачке јединице су инваријабилне у цијелом кристализационом процесу. Као саставни дио изграђивачких јединица јачина везе унутар изграђивачких јединица је често већа и има мали утицај на раст кристала. Супротно томе, слабије хемијске везе, које се формирају између изграђивачких јединица у току кристализационог процеса, су кључни фактори који контролишу раст кристала и морфологију (van de Leemput и сар., 1989).

Са изграђивачким јединицама које пролазе кроз гранични слој и приближавају се површини кристала оне су привучене од одређених атома на површини кристала и улазе у дијелове решетке дуж правца веза. Стога, слабије хемијске везе, као и конфигурација изграђивачких јединица су фактори који одређују морфологију кристала. Конфигурација изграђивачких јединица и процес њиховог везивања је под утицајем услова раста, стога, морфологија кристала може бити измјењена посљедично условима раста (Ху и Хуе, 2006).

2.10.2. Примјена

Генерација секундарних хармоника (SHG) је први пут откривена 1961. године код рубинског ласера, чије зрачење од 694 nm је конвертовано у двоструко фреквенционо зрачење таласне дужине 347 nm. Добијени ефекат је допринео широкој примјени у фреквенцијским мултипликаторима, конверторима фреквенција за високоенергетске ласере који се користе за фузиона истраживања (Balamurugan и Ramasamy, 2006), површинској морфологији оптичких материјала, нелинеарној оптичкој микроскопији у биомедицинском

инжењерству (Boyd, 2007) и др. КДП се сматра типичним нелинеарним оптичким материјалом који нуди значајне предности првенствено због могућности раста до великих величина из раствора, а заузима и значајно мјесто међу представницима генерације секундарних хармоника. Вриједност нелинеарног коефицијента за КДП је $d_{36}(\text{KDP}, 1064 \text{ nm}) = 0.39 \text{ pm/V}$, што је веома значајно за ефикасност код генерисања секундарних хармоника (Dmitriev и сар., 1999). Многе студије су показале да се допирањем КДП-а помоћу органских супстанци повећава нелинеарни оптички коефицијент. Неке од њих су аргинин (Parikh и сар., 2007), глицин (Mohd и сар., 2013), и одређене боје (Pritula и сар., 2008; Pritula и сар., 2009). У раду Phan и сар. (2018) је показано да је помоћу призме кристала КДП-а могуће прецизније измјерити излазно зрачење, као и боље подесити снагу свјетлосног снопа на 532 nm промјеном упадне тачке улазног снопа од 1064 nm, чиме се повећава удвостручавање фреквенције код оптичког уређаја.

У случају високоенергетских Nd-стакло ласера постоји велика потреба за израдом нелинеарних кристала великих димензија који се користе за електро-оптичке прекидаче и конверторе фреквенција. За отвор ласера димензија $40 \times 40 \text{ cm}^2$ просјечно је потребан монокристал линеарних димензија у опсегу од 50-100 cm. КДП (KN_2PO_4), ДКДП ($\text{K}(\text{DxHI-x})_2\text{PO}$) и АДП ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) су једини нелинеарни кристали који се тренутно користе у ове сврхе првенствено због њихових одличних физичких својстава која подразумевају транспарентност у широком дијелу оптичког спектра, отпорност на оштећења која може проузроковати ласерско зрачење, релативно високу нелинеарну ефикасност у комбинацији са поновним растом до великих величина и лаку завршну обраду. Основно ограничење за раст овако великих кристала лежи у традиционалним техникама које подразумевају раст брзином 0.5 - 1 mm/по дану, који је типичан за нискотемпературски раст из раствора (Zaitseva и Carman, 2001). Потешкоће за обезбјеђивање поуздане опреме, висок ризик од неуспјеха, као и формирање дефеката током тако дугих периода раста резултују ниским приносом и великим трошковима за добијање финалног производа. Због тога су развијане нове технике за убрзање раста великих кристала не жртвујући њихов оптички квалитет. Први радови који су се тицали раста великих КДП кристала су започети током осамдесетих година прошлог вијека како би задовољили потребе тада највећег ласера на свијету (Nova) у Lawrence Livermore National Laboratory. У то вријеме, нове технике брзог раста су захтјевале драстичне промјене стандардних уређаја за кристализацију. Тада се сматрало да једноставан дизајн Холденовог типа кристализатора, који се широко користио у индустрији и у научним истраживањима, не омогућава успјешну реализацију у случају раста великих кристала из неколико разлога, од којих су најважнији ограничење по питању масе кристала који расте у одређеној затвореној запремини методом смањења температуре, хидродинамички услови и контрола пресићења да би се избјегли формирање дефеката и спонтана нуклеација (Loiacoно и сар., 1983; Bordui, 1987). Предложен је компликован дизајн експеримента који није могао да ријеша поменуте проблеме, те се прибјегло традиционалним техникама раста кристала за добијање плоча кристала КДП-а димензија $27 \times 27 \text{ cm}^2$ за конверзију фреквенција Nova ласера.

Проучавања брзих техника раста кристала на Универзитету „Ломоносов“ су касније показала да је могућ раст кристала у Холденовом типу кристализатора заснован на традиционалним техникама раста из раствора, без спонтане нуклеације и видљивих дефеката, брзинама које су један до два реда величине веће него код конвенционалних метода раста (Zaitseva и сар., 1991). Потребе за великим кристалима су се временом повећавале, посебно за случајеве великих ласерских система који су наслиједили ласер Nova (нпр. NIF и LMJ), а за чију конструкцију је било потребно преко 600 кристалних плоча са квадратним отвором димензија приближно $41 \times 41 \text{ cm}^2$. Ови кристали су коришћени за Рокелс-ову ћелију и конверзију фреквенција за други и трећи хармоник. У зависности од типа конверзије фреквенција, кристали коришћени за нове системе у односу на ласер Nova су четири пута већи, односно за око 50 cm већи у све три димензије.

Нове технике раста се успјешно примјењују за кристале КДП-а, ДКДП-а и АДП-а, а могу се такође широко користити и за случајеве раста кристала у ниско- и високотемпературским растворима кристала за друга истраживања и примјене. Развој је захтијевао и нове научне резултате и нова техничка рјешења. Поред тога, истраживања у области високих пресићења и великих брзина раста су указала на многе појаве које је било тешко уочити код споро растућих кристала. Раст кристала у екстремним условима, који укључује и опсег температура од 80 до 5 °С, пресићења до 40 %, брзине раста веће од 50 mm/дану и кристале величине 90 cm и више, показао се као важан начин проширења знања о феноменима раста и формирању дефеката. Кристали типа КДП-а типично расту дислокационим механизмом раста, а директна контрола брзине раста промјеном дислокацијске структуре је отежана због компликоване зависности структуре извора дислокације од температуре и пресићења, које се континуално мијења у току раста са смањењем температуре. Стога, нагиб p и брзина R се могу повећати повећањем пресићења или промјеном броја дислокација самог извора дислокација. За пресићења већа од 5 % је показано да је активност растућег брежуљка одређена напрезањем дислокационог језгра и да је скоро независна од пресићења (Zaitseva и Carman, 2001).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

3.1. Припремање раствора

За припремање засићених раствора коришћених у експериментима употребљени су прах КДП-а чистоће р.а. произвођача „Merck“ и натријум хлорат, такође чистоће р.а. произвођача „Centrohem“. Хемикалије су растваране у дејонизованој води на температури између 50 °C и 60 °C уз непрекидно мијешање раствора на магнетној мјешалици. У дестиловану воду је додата већа од потребне количине растваране супстанце за добијање засићеног раствора на одабраној температури засићења.

Припремљени раствор, у свим експериментима, је потом чуван у термостату на равнотежној температури са грешком уређаја од 0.1 °C. Због успостављања равнотеже између раствора и кристалног талога раствор је на овој температури одржаван три дана. Да не би дошло да испаравања тј. до промјене концентрације, боца у којој се налазио раствор до почетка мјерења је све вријеме била херметички затворена.

Раствори КДП-а су филтрирани, са циљем одвајања кристалног талога од засићеног раствора. На овај начин је искључена могућност повлачења већ нуклеисаних кристала са дна боце у кристализациону ћелију. Прије сипања раствора кроз филтер стаклена боца у коју је сипан је загријана како не би дошло до кристализације у току филтрирања. Потом је боца још неко вријеме загријевана, а затим је херметички затворена и стављена у термостат на температуру за 0.5 °C вишу од температуре засићења да не би дошло до кристализације.

3.2. Пресићење раствора

Концентрација раствора може бити дефинисана на различите начине. У области истраживања раста кристала концентрација се првенствено дефинише као:

$$c = \frac{\text{маса супстанце}}{\text{маса раствора}} \quad \text{или} \quad (3.1)$$

$$c' = \frac{\text{маса супстанце}}{\text{маса растварача}}. \quad (3.2)$$

Вриједност релативног пресићења зависи од одабира релације на основу које је дефинисана концентрација. Разлике у релативном пресићењу дефинисаном на ова два начина могу бити значајне, што се може примјетити из табеле 3.1. Са друге стране, коришћење различитих јединица за масу (g или kg) или запремину (100 ml или l) нема утицај на прорачун пресићења (Radiša и сар., 2016a). Због разлике у дефиницијама релативног пресићења и неистацања истих у многим радовима, често није могуће поредити експерименталне резултате различитих аутора, нити их поредити са теоријским прорачунима (Radiša и сар., 2016a).

Табела 3.1. Релативна пресићења натријум хлората и КДП-а добијена коришћењем различитих израза за концентрацију ($c_1 - c_4$)

Натријум хлорат		КДП	
σ_1 [%]	σ_2 [%]	σ_3 [%]	σ_4 [%]
0.66	1.41	14.7	15.5
0.89	1.89	12.6	13.2
1.11	2.37	10.4	10.9
1.34	2.85	8.3	8.6
1.56	3.33	6.2	6.4

У овој дисертацији су приказани резултати истраживања за натријум хлорат у којим су коришћене обје дефиниције концентрације. Разлог је тај што често у литератури није наведено која од дефиниција концентрације је коришћена, а ни у теоријским анализама се не разматра ова чињеница. Због тога, резултати многих аутора нису упоредиви као што је случај у раду Aquiliano и сар. (1987). Понекад се не наглашава да ли је релативно пресићење израчунато у процентима или не, што представља додатни проблем. На свим графицима за натријум хлорат је приказано релативно пресићење σ_1 , које је израчунато на основу формуле за концентрацију c_1 . У циљу поређења добијених резултата и резултата других аутора, анализирани су резултати за обје дефиниције пресићења у случају натријум хлората, док је за КДП информативно дато у табели 3.1 колико износи релативно пресићење рачунато према формули (3.7).

Релативно пресићење раствора (σ) је рачунато на основу формуле:

$$\sigma = (c - c_0)/c_0, \quad (3.3)$$

гдје су c и c_0 актуелна и концентрација засићеног раствора, респективно.

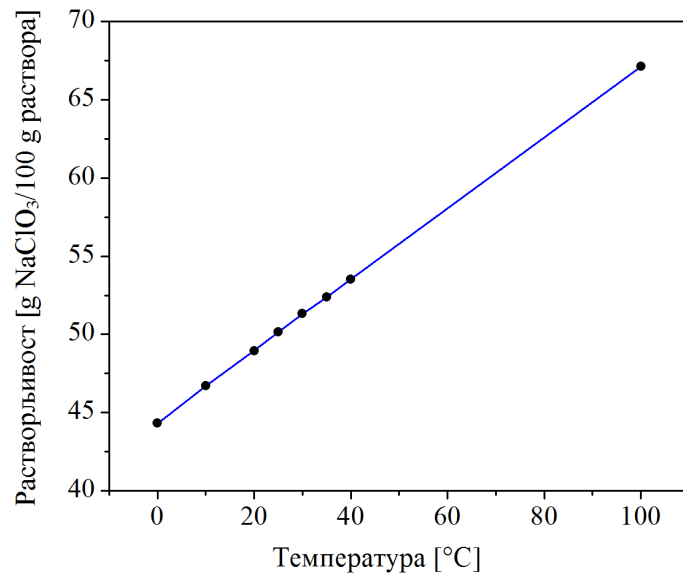
График зависности растворљивости натријум хлората од температуре приказан је на слици 3.1. Концентрације су израчунате на основу сљедећих емпиријских формула:

$$c_1 = 0.226t(^{\circ}\text{C}) + 44.38 \text{ (g NaClO}_3\text{/100 g раствора)} \text{ (Ristić и сар., 1994),} \quad (3.4)$$

$$c_2 = 0.5088 \cdot 10^{-4} t^2 (^{\circ}\text{C}^2) + 0.6816 \cdot 10^{-2} t (^{\circ}\text{C}) + 0.8033 \text{ (kg NaClO}_3\text{/kg H}_2\text{O)} \text{ (Mayer и Lasmann, 1997)}$$

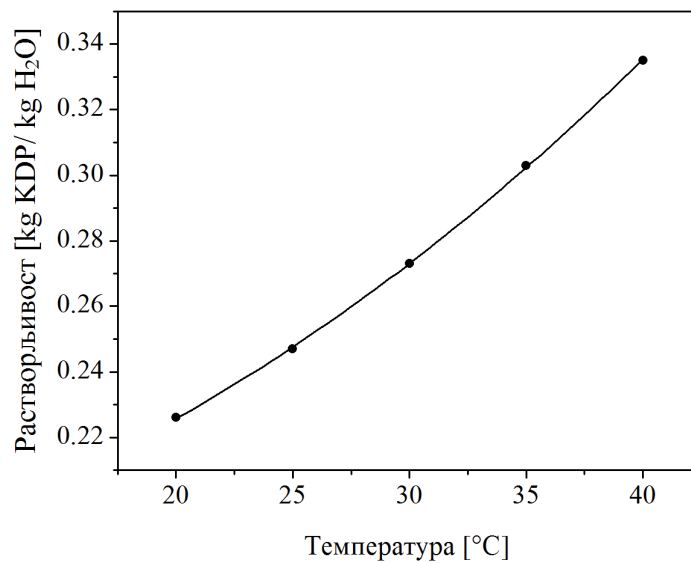
$$(3.5)$$

гдје је t одговарајућа температура засићења.



Слика 3.1. Растворљивост натријум хлората у зависности од температуре

Температурска зависност растворљивости КДП-а приказана је на слици 3.2.



Слика 3.2. Растворљивост КДП-а у зависности од температуре

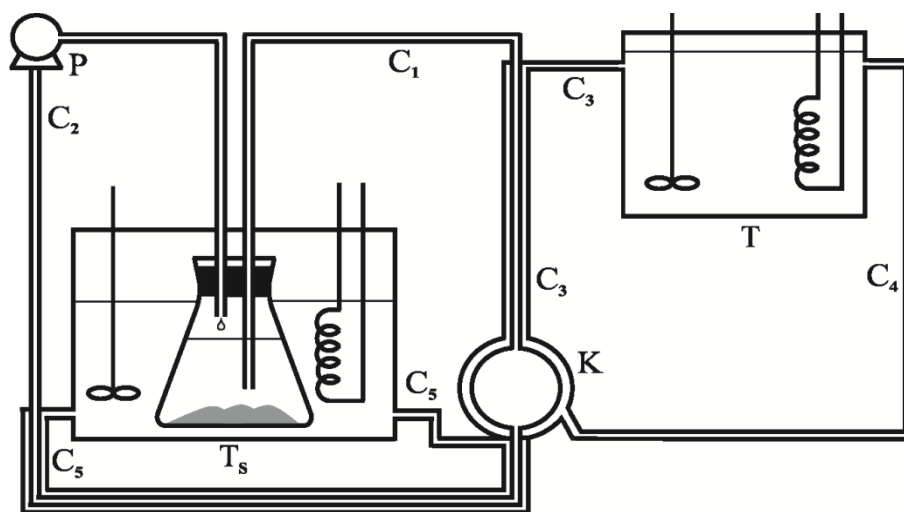
Концентрација раствора КДП-а као функција температуре t је дата у следећем облику:

$$c_3 = 0.0000743t^2 (^\circ\text{C}^2) + 0.00102t (^\circ\text{C}) + 0.17554 \text{ (g KDP/100g раствора)} \quad (\text{Mullin и Amatavivadhana, 1967}), \quad (3.6)$$

$$c_4 = 6.02 \times 10^{-3} t^2 + 0.208 \times t + 15.9 \text{ (g KDP/100 g H}_2\text{O)} \quad (\text{Burton и сар., 1951}). \quad (3.7)$$

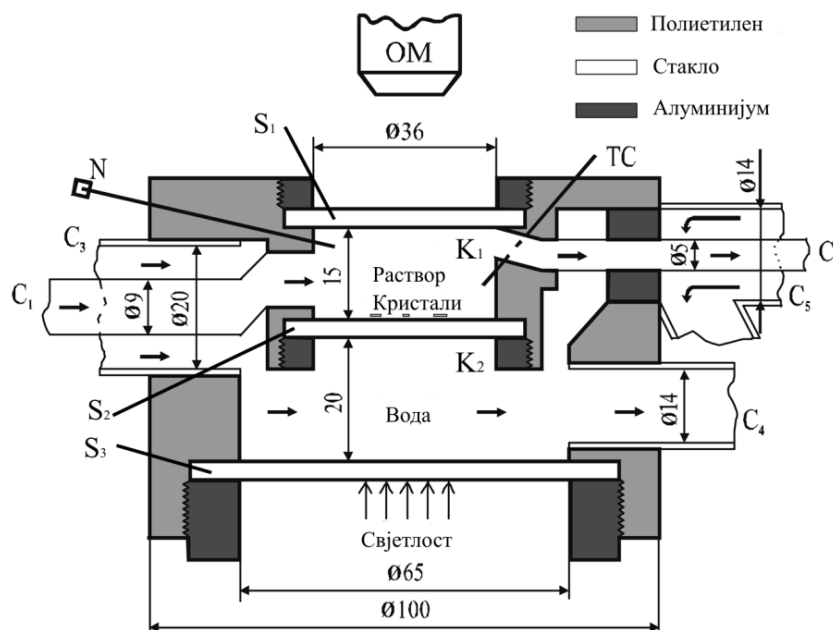
3.3. Експериментални уређај

Експерименти су реализовани коришћењем уређаја шематски приказаног на слици 3.3.



Слика 3.3. Уређај за праћење раста кристала из воденог раствора: P - пумпа, T, T_s - термостати, K - кристализациона ћелија, C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ - цријева која омогућују проток и хлађење раствора (Žekić и сар., 2011)

Централни дио уређаја представља кристализациона ћелија (K), у којој се одвијају нуклеација и раст кристала. Употребом термостата T_s одржавана је константном температура засићења раствора, док је помоћу термостата T омогућено да температура воде за прехлађивање раствора, неопходна за нуклеацију кристала, буде такође константна за вријеме трајања експеримента. Засићени раствор допреман је до ћелије за кристализацију помоћу перисталтичке пумпе P, проласком кроз цријево C₁, при чему део тог цријева пролази кроз унутрашњост цријева C₃, кроз које струји термостатирана вода из термостата T. Одвођење раствора из кристализационе ћелије вршено је кроз цријево C₂, које се налази у унутрашњости цријева C₅, кроз које струји вода из термостата T_s, чиме је спречавана нежељена кристализација, док је раствор враћан на температуру засићења. Употребом цријева C₄ постигнута је циркулација воде за прехлађивање раствора кроз термостат T и кристализациону ћелију. Температура воденог раствора унутар кристализационе ћелије је одржавана константном са константном грешком од $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ за све експерименте. Изнад ћелије за нуклеацију и раст кристала постављен је оптички микроскоп Nikon SMZ800. Кристали су посматрани у трансмитованој свјетлости, при чему је максимално увећање микроскопа око 60 пута. На микроскоп је монтирана камера Luminera, Infinity 1 која је повезана са рачунаром, чиме је обезбијеђено непрестано праћење раста кристала, а самим тим и обрада добијених резултата.



Слика 3.4. Попречни пресјек кристалizacione ћелије: С₁ – улазно цријево, С₂ – излазно цријево, С₃, С₄, С₅ – цријева са водом из термостата, S₁, S₂, S₃ – преграде, ОМ – оптички микроскоп, N – игла, ТC – термоелемент, K₁, K₂ – унутрашња и спољашња комора. Све приказане димензије су дате у милиметрима (Žekić и сар., 2011).

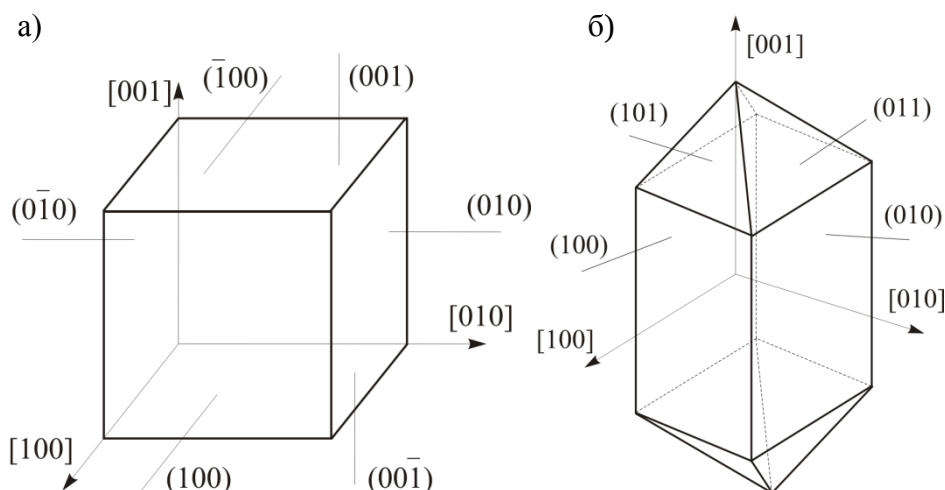
Запремина кристалizacione ћелије износи око 15 ml. Ћелија се састоји од двије раздвојене коморе, унутрашње K₁ и спољашње коморе K₂. Највећим дијелом је направљена од плексигласа, док су преграде S₁, S₂ и S₃ израђене од стакла. На слици 3.4 је дат шематски приказ попречног пресјека кристалizacione ћелије (Žekić и сар., 2011). У комори K₁ се одвија раст кристала јер се помоћу цријева С₁ са којим је спојена у њу допрема раствор из стаклене боце. Као што се може примјетити на слици 3.4, комора K₁ је дјелимично смештена унутар коморе K₂ јер имају заједнички зид и дно коморе K₁ је унутар K₂. Помоћу цријева С₃ вода из термостата Т се доводи у комору K₂ и на тај начин обезбјеђује потребно пресићење за раст кристала у комори K₁. Са бочне стране кристалizacione ћелије налази се игла N, кроз коју је могуће убацити ваздух у комору K₁. Убацивање ваздуха у комору врши се само у случају одсуства спонтане нуклеације. Кристали натријум хлората и КДП-а, анализирани у овој дисертацији су претежно добијени спонтаном нуклеацијом, при чему у раствору није било раније добијених кристала нити примјеса. Само у појединим експериментима нуклеација је потпомогнута убацивањем ваздуха. Уколико би се десило да је нуклеисан превелики број кристала, који су веома близу један другог, експеримент би најчешће био прекидан, јер би у супротном дошло до срастања кристала и немогућности даљег праћења раста. Због тога су мјерене брзине претежно оних кристала који у својој непосредној околини нису имали друге кристале.

Како би се оптимизовали услови раста кристала и смањила спонтана кристалizaciona у улазном С₁ и излазном С₂ цријевима у којима тече раствор, пречници и дужине цријева кроз која протиче вода из термостата, С₃ и С₅ су посебно израђени. Дужина цријева С₁ је 120 cm, док дужина цријева С₂ износи 80 cm. Проток раствора је износио око 0.5 ml/s, што одговара брзинама раствора од 8 mm/s кроз улазно С₁ и 25 mm/s кроз излазно цријево С₂. Проток термостатиране воде је износио око 10 l/min, што одговара брзинама воде од 0.7 m/s кроз

улаз цријева C_3 и 1.2 m/s кроз излаз C_5 . Брзине раствора на дну (тј. у околини кристала) и на врху ћелије износиле су приближно 0.05 и 0.5 mm/s, респективно.

3.4. Експериментална процедура

У циљу проучавања кинетике и механизма раста кристала натријум хлората и КДП-а урађено је више експеримената под различитим условима раста, о којима ће бити ријеч у наредним редовима. Експериментални резултати добијени истраживањем механизма раста у случају натријум хлората су наметнули могућност испитивања механизма раста и других супстанци, као што је у овом случају КДП. Ипак због одређених разлика за ове двије групе кристала, опис експерименталне процедуре је дат одвојено за обје супстанце. Мјерене су брзине раста $\{100\}$ пљосни натријум хлората и $\{100\}$ пљосни КДП-а, после растварања. На Слици 3.5 су приказани уобичајени хабитуси кристала натријум хлората и КДП-а, чије су брзине мјерене у описаним експериментима.

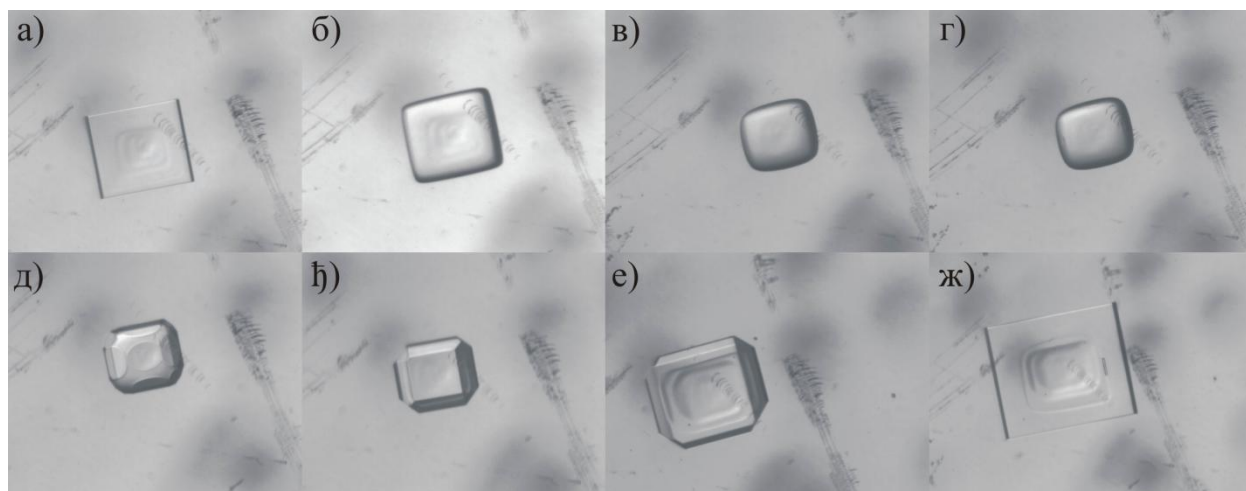


Слика 3.5. Хабитуси кристала: а) натријум хлората и б) КДП-а

Кристали су нуклеисани, расли и посматрани у кристализационој ћелији, чији је опис дат у поглављу 3.3. У случају одсуства спонтане нуклеације кристали су нуклеисани убацивањем ваздуха у ћелију кроз иглу. Кристали су посматрани у трансмитованој свјетлости помоћу дигиталног оптичког микроскопа произвођача Nikon SMZ800 на који је повезана камера марке Luminera, Infinity 1. У просјеку 15 до 33 клице кристала по експерименту, које су се налазиле на довољној удаљености једне од других су одабране за мјерење раста у одређеним временским интервалима у току неколико сати.

Експерименти су се састојали из три дијела. У првом дијелу експеримената кристали су нуклеисани и расли 2-4 h на температурама 26 °C (КДП), 28 °C и 29 °C (натријум хлорат), у зависности од групе експеримената којој су припадали. У другом дијелу су растварани и рефацирани. Температура раствора је постепено повећавана (при приближној брзини загријевања 0.5 °C/min) до (34.0 ± 0.1) °C, и задржана на овој вриједности око 25 минута. Кристали су дјелимично растварани, при чему се на крају процеса растварања величина

посматраних кристала смањивала у просеку за око 20 %. Дешавало се да се поједини кристали у потпуности растворе, док су други кристали коришћени као клице у даљем процесу раста, у трећем дијелу експеримената. Након овога температура раствора је смањивана на одабрану вриједност температуре раста, на различите начине у зависности од групе експеримената. На овај начин кристали су рефациетирани, односно код кристала су се формирале јасне границе између раствараног дијела кристала и дијела добијеног након растварања. Ове границе су биле неопходне за мјерење брзине раста пљосни кристала.



Слика 3.6. Кристал натријум-хлората у различитим фазама експеримента

Ради илустрације поменутих процеса, на слици 3.6 је дат низ фотографија кристала натријум хлората који приказује: а) раст прије растварања, б) почетак растварања, в) растварање, г) почетак рефациетирања, д) рефациетирање, ђ) појаву пљосни виших индекса, е) раст и попуњавање пљосни виших индекса, ж) хабитус кристала исти као и прије растварања, са видљивим границама растварања.

Поједини кристали обје супстанце су промијенили брзине раста за вријеме посматрања (приближно 1 %), иако је пресићење раствора било константно, као што је раније описано [6]. Ови кристали су искључени из анализе. Тачност одређивања дужине кристала и помјерања пљосни у свим експериментима је износила око $\pm 2 \mu\text{m}$. Такође, на свакој температури раста, кристали обје супстанце су расли у оквиру временског интервала који је довољан да би се обезбједило да грешке мјерења брзине раста буду мање од 3 %.

3.4.1. Натријум хлорат

Циљ ових истраживања је био одређивање корелације између брзине раста и пресићења раствора малих кристала натријум хлората. Раствор је припреман према процедури описаној у поглављу 3.1. Као што је већ поменуто, концентрације су израчунате на основу емпиријских формула (3.4) и (3.5). Урађене су двије групе експеримената чији услови су приказани у табели 3.2. Поред ових експеримената урађена су два уводна експеримента у којима су кристали расли на температурама 28 °C и 30 °C, у првом и у другом експерименту, респективно. За оба експеримента раствори су засићени на 29.5 °C и 31.5 °C, респективно, тако да је прехлађеност у оба експеримента износила 1.5 °C. Уводни експерименти су изведени са циљем тестирања зависности дисперзије брзина раста у зависности од температуре раста, а о њиховим резултатима ће бити ријеч у поглављу 4.1.

Прва група експеримената

У првој групи експеримената раствор је засићен на различитим температурама T_s у опсегу од 29.5 - 31.5 °C, док се раст кристала одвијао на температури од 28 °C. Кристали су након нуклеације најпре расли око 4 h на 28 °C, потом су растварани и рефациетиран, а затим су наставили да расту 4 h на 28 °C, односно при истим условима као и прије растварања. Величине кристала су мјерене у временским периодима од око 45 минута.

Брзине раста прије растварања, односно стабилизоване брзине (Žekić и сар., 2011), су рачунате коришћењем двије експерименталне тачке, послје 3 h раста. У циљу одређивања одговарајуће просјечне линеарне брзине раста пљосни послје рефациетирања, зависност помјерања пљосни од времена раста је обрађивана методом најмањих квадрата.

Табела 3.2. Експериментални услови за натријум хлорат

I група				II група			
T_s [°C]	T [°C]	σ_1 [%]	σ_2 [%]	T_s [°C]	T [°C]	σ_1 [%]	σ_2 [%]
29.5	28.0	0.66	1.41	31.0	28.0	1.32	2.85
30.0	28.0	0.89	1.89	31.0	28.5	1.10	2.37
30.5	28.0	1.11	2.37	31.0	29.0	0.88	1.89
31.0	28.0	1.34	2.85	31.0	29.5	0.66	1.42
31.5	28.0	1.56	3.33	31.0	30.0	0.44	0.94

Друга група експеримената

У другој групи експеримената раствор је засићен на температури од 31 °C, а раст кристала се одвијао у двије етапе – прије и послје растварања и рефациетирања. Током етапе прије растварања и рефациетирања кристали су расли на температури од 29 °C (око 2 сата), док су након растварања и рефациетирања расли на температурама које су вариране у оквиру два опсега са кораком од 0.5 °C: а) од 28-30 °C и б) 30-28 °C.

Све промјене температуре су вршене у временском интервалу који је износио око 5 минута. На првој температури раста, послје подешавања температуре на 28 °C или 30.0 °C, кристали су рефациетиран око пола сата. Због стабилизације услова раста, на свакој температури раста кристали су држани око 15 минута, прије мјерења. У зависности од температуре раста ови временски интервали су износили од 1-3 сата.

3.4.2. КДП

Зависност брзине раста кристала КДП-а од пресићења је такође испитивана смањивањем пресићења (повећавањем температуре раста) и повећавањем пресићења (смањивањем температуре раста). Експерименти са КДП-ом су реализовани на сличан начин као код друге групе експеримената са натријум хлоратом и такође су подијељени у двије групе. У оба случаја раствор КДП-а је засићен на температури од 31 °С, а раст кристала прије растварања се одвијао на температури од 26 °С око 1.5 h. Послије растварања и рефацитирања кристали су расли на температурама које су вариране у оквиру два опсега са кораком од 1 °С: а) од 24-28 °С и б) 28-24 °С. Ове промјене температуре раста одговарају промјенама релативног пресићења у опсегу 6.2 - 14.7 % (табела 3.3).

Табела 3.3. Експериментални услови за КДП

T_s [°C]	T [°C]	σ [%]
31.0	24.0	14.7
31.0	25.0	12.6
31.0	26.0	10.4
31.0	27.0	8.3
31.0	28.0	6.2

Као и у случају експеримената са натријум хлоратом све промјене температуре су се одвијале у временском интервалу који је износио око 5 минута. Рефацитирање на првој температури раста послјерастварања је трајало око 30 минута. Да би се стабилизовали услови раста кристали су прије мјерења држани на свакој температури око 15 минута, при чему је раст кристала на појединачним температурама раста трајао 1-3 сата.

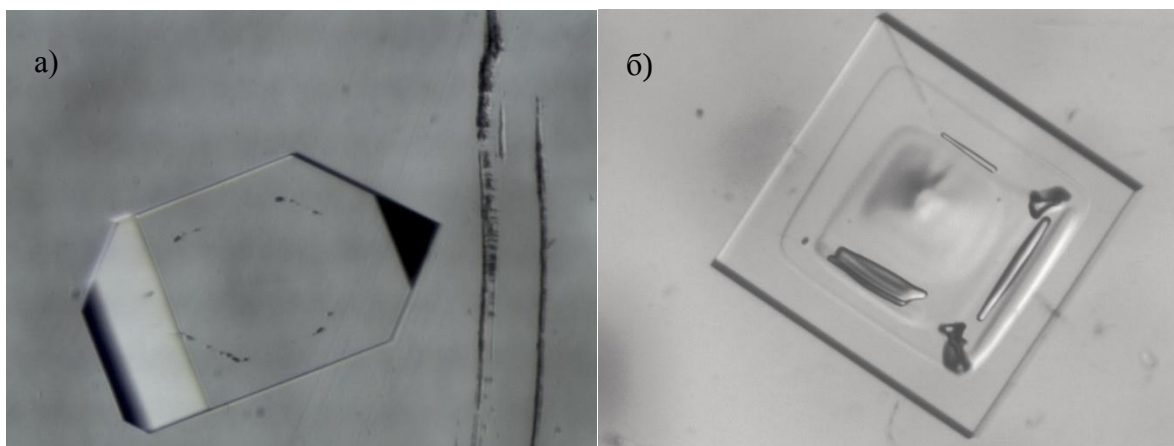
У овим експериментима није било могуће промијенити пресићење без промјене температуре раста, тј. било је немогуће да кристали расту на константној температури раста и различитим пресићењима у току једног експеримента. Због тога је тестирана зависност дисперзија брзина раста кристала КДП-а од температуре раста у оквиру уводних експеримената у којима су сви кристали расли на температури од 28 °С, при чему је за сваки експеримент раствор био засићен на различитим температурама, тако да релативна пресићења одговарају релативним пресићењима из табеле 3.3. О овим, уводним експериментима ће бити више ријечи у поглављу 4.3.

Подаци који одговарају константним пресићењима су анализирани методом најмањих квадрата како би се утврдила одговарајућа просјечна брзина раста пласни послјереститирања.

3.5. Обрада резултата мјерења

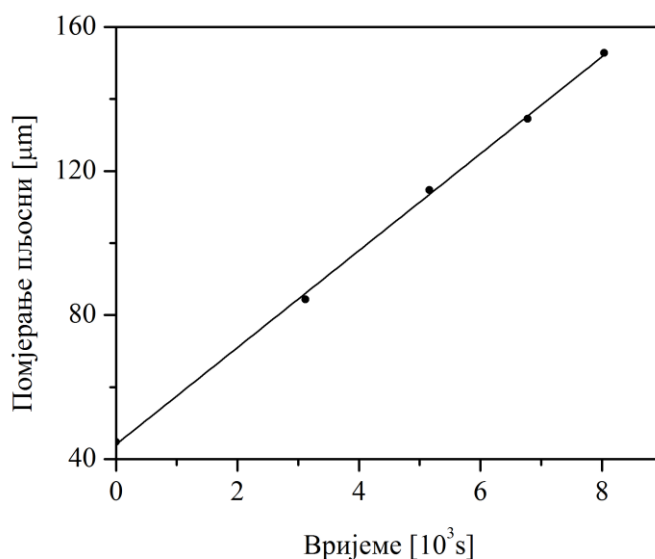
3.5.1. Одређивање брзине раста кристала

Оптички микроскоп „Nikon SMZ800“ који се налази изнад кристализационе ћелије омогућује праћење раста кристала. Захваљујући чињеници да је на микроскоп монтирана камера Luminera, Infinity 1 која је повезана са рачунаром омогућено је посматрање процеса раста кристала, односно, тренутног стања у кристализационој ћелији (слика 3.7). Помоћу програма Infinity Capture су фотографисани одабрани кристала. Кристали су фотографисани у одговарајућим временским размацима у оквиру којих је потребно пратити њихов раст ради што тачнијег одређивања брзине раста. Добијени подаци се обрађују у програму Infinity Analyze. Тачније, одабиром лењира у овом програму могу се измјерити димензије кристала, као и помјерање одређене пљосни кристала. За одређивање брзине раста у одређеном правцу, мјерене се дужине кристала од једне до друге ивице, дуж тог правца. Уколико је било потребно измјерити брзину раста у одређеном смјеру, одабирани су неки од дефеката настали након процеса растварања и рефациетирања (слика 3.7), па су у односу на њих мјерена помјерања пљосни дуж одабраног кристалографског правца. Умјесто дефекта на кристалу некада је одабрана нека оштра спољашња мрља или огреботина на дну кристалне ћелије, под условом да у току експеримента није дошло до помјерања кристала.



Слика 3.7. Кристали: а) КДП-а и б) натријум хлората, након растварања и рефациетирања

На основу измјерених дужине и времена у програму Origin Pro 8.5 су методом најмањих квадрата израчунате средње брзине раста појединачних кристала у одређеним правцима, као и њихове грешке. Поред средњих брзина, могуће је добити и брзину раста кристала у временском интервалу између два узастопна мјерења, односно двије узастопне експерименталне тачке. Са слике 3.7а се може видјети да је брзина раста кристала КДП-а дуж правца $\langle 100 \rangle$, одређена растом двије наспрамне еквивалентне $\{100\}$ пљосни. Мјерењем помјерања $\{100\}$ пљосни у односу на неку референтну тачку за кристал КДП-а добијамо вриједности брзина за оба смјера. Уколико исто мјерење примјенимо на кристалу натријум хлората за њега ћемо добити вриједности за четири брзине раста, јер у овом случају имамо по двије еквивалентне пљосни дуж два правца (слика 3.7б). На слици 3.8 је приказан примјер графика за одређивање средње брзине раста кристала натријум хлората у одређеном смјеру после растварања, добијене фитовањем на линеарну функцију.



Слика 3.8. График зависности помјерања плъосни од времена

3.5.2. Нормална распоdjела

Експериментални подаци могу бити описани различитим функцијама. Због тога је веома битно пажљиво одабрати најбоље функције које апроксимирају одређени скуп експерименталних података, односно добро фитовати податке на одређену функцију. Досадашња пракса је показала да добијене распоdjеле брзина раста најбоље описује нормална (Гаусова) распоdjела, па су стога хистограми дисперзија брзина раста кристала натријум хлората и КДП-а, фитовани нормалном распоdjелом (Everitt и Hand, 1981). Нормална распоdjела дефинисана је густином вjероватноће:

$$f(R) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\bar{R}-R)^2}{2s^2}}, \quad (3.8)$$

гдје су: R - брзина раста кристала, $\bar{R}$ - средња брзина раста кристала и s - стандардна девијација.

Из процедуре фитовања су искључене нулте брзине раста, као и мали број брзина раста на крајевима дисперзије за које је могуће да припадају вишим активностима дислокационих група.

3.5.3. Квалитет фитовања

У циљу процјене квалитета фитовања зависности највjероватније брзине раста кристала ($R_{\max}$) од пресићености раствора (σ), предложеним скупом једначина (табела 4.1) коришћен је χ^2 тест (Spiegel, 1970). χ^2 тест је најчешће коришћен статистички тест који процјењује значајност разлике између опажених (емпиријских) и очекиваних (теоријских)

вриједности датих неком једначином. Базиран је на χ^2 расподјели. У случају када је $\chi^2 = 0$, експериментално добијене и теоријске вриједности се у потпуности слажу, а ако је $\chi^2 > 0$ не слажу се у потпуности. Што је већа вриједност χ^2 , веће је и неслагање добијених и очекиваних вриједности. Поређење вриједности χ^2 је могуће само за исте податке који су фитовани различитим функцијама.

Постојеће одступање између емпиријске и теоријске вриједности величине је одређено статистиком χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(R_i - R_{i,\text{est}})^2}{R_{i,\text{est}}}, \quad (3.9)$$

при чему су: R_i - измјерена брзина раста, која одговара кристалу величине l_i , $R_{i,\text{est}}$ - очекивана вриједност брзине раста R која одговара величини кристала l_i , n - број фитованих класа података (број измјерених брзина раста).

Функција која има мању вриједност χ^2 боље описује постојећу зависност него функција којој одговарају веће вриједности χ^2 .

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Увод

Ради лакшег увида у експерименталне резултате добијене проучавањем механизма раста кристала натријум хлората и КДП-а преглед једначина које су коришћене у поменутој анализи је дат у табели 4.1. Механизми раста које описују ове једначине су поменути у поглављу 2, а резултати су објављени у радовима Radiša и сар. (2016a) и Mitrović и сар. (2021). У табели 4.1. свакој једначини је придружен римски број и одређена боја која је коришћена приликом фитовања брзина раста на поменуту функцију.

Табела 4.1. Коришћене једначине које описују различите механизме раста

Број једначине	Једначина
I	а) $R = hAC\sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^* / kT)$ б) $R = hAC'\sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^* / kT)$
II	а) $R = hB\sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^* / 3kT)$ б) $R = hB^*\sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^* / 3kT)$
III	$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)$
IV	$R = C^* \sigma$
V	$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c}$
VI	$R = K\sigma^n$
VII	$\frac{\sigma^2}{R} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{mh\Omega N_0\beta_l^*} + \frac{2L\sigma}{mh\Omega N_0\beta_l^*}$
VIII	$R = a_1 + b_1\sigma$
IX	$R = \frac{C_1\sigma^2}{\ln\left[\frac{C_2}{\sigma} \sinh\left(\frac{\sigma}{C_3}\right)\right]}$

4.1. ИСПИТИВАЊЕ МЕХАНИЗАМА РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА АНАЛИЗОМ ДИСПЕРЗИЈА БРЗИНА РАСТА

У циљу тестирања зависности дисперзије брзина раста од температуре раста, као што је већ поменуто у поглављу 3.4.1. урађена су и два уводна експеримента са кристалима натријум хлората за експерименте прве групе – први у којем су кристали засићени на температури од 29.5 °C, а расли на 28 °C и у други у којем су засићени на температури од 31.5 °C, а раст се одвијао на 30 °C.

Прехлађеност у оба експеримента је била иста и износила је 1.5 °C, а резултати показују да значајна разлика између расподјела брзина раста у овим експериментима не постоји. Средње брзине раста и највјероватније брзине раста су износиле: (8.2±0.2) nm/s и (8.1±0.2) nm/s, респективно, у првом експерименту, и (8.1±0.2) nm/s и (8.0±0.2) nm/s, респективно, у другом експерименту. Обје брзине раста (средња и највјероватнија) су одређиване искључивањем нултих брзина раста. На првом хистограму на слици 4.1 је приказана расподјела брзина раста у првом експерименту, док хистограм за други експеримент није приказан због сличности.

Прва група експеримената – натријум хлорат

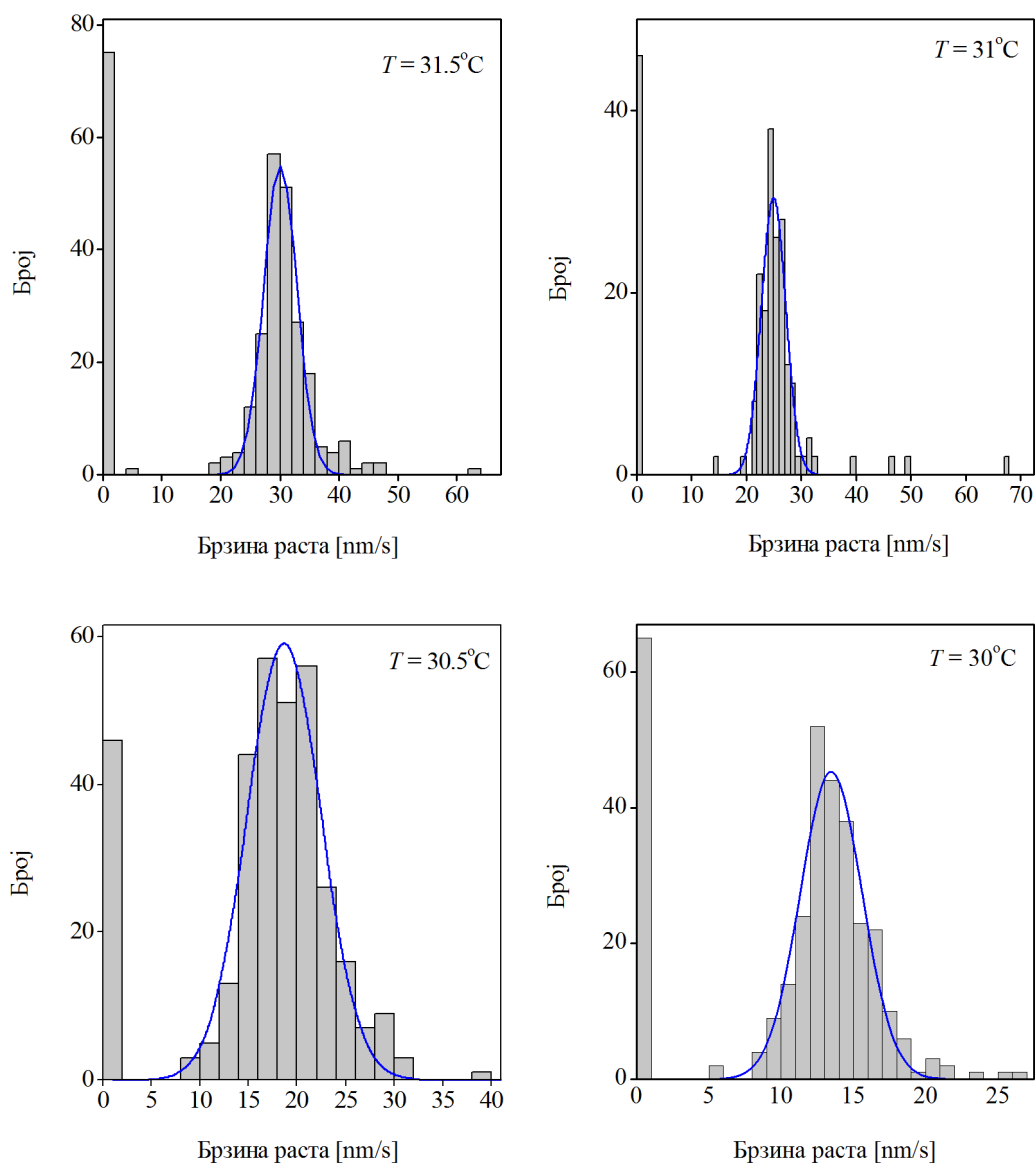
У овим експериментима прије растварања измјерене су брзине раста малих кристала натријум хлората у правцу <100>. Након четири сата посматрања раста установљено је да су кристали достигли стабиллизоване брзине раста (Mitrović и Žekić, 2005; Mitrović и сар., 2014; Ochsenbein и сар., 2015). Уочена је широка дисперзија брзина раста, слична резултатима приказаним у радовима Mitrović и Žekić (2005) и Mitrović и сар. (2014).

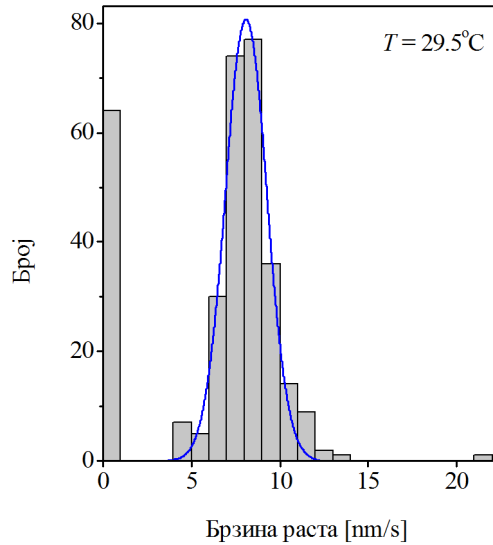
Највјероватније брзине раста $R_{\max}$ {100} пљосни N кристала натријум хлората после раствања и рефацирања измјерене на константној температури раста T , у растворима засићеним на температури T_s , при одговарајућим релативним пресићењима (σ_1 , σ_2) су приказане у табели 4.2. Стандардна девијација s одређивања највјероватнијих брзина раста је такође приказана у табели 4.2.

Табела 4.2. Експериментални резултати за експерименте прве групе

T_s [°C]	T [°C]	σ_1 [%]	σ_2 [%]	N	$R_{\max}$ [nm/s]	s [nm/s]
29.5	28.0	0.66	1.41	320	8.1±0.2	1.2
30.0	28.0	0.89	1.89	324	13.5±0.5	2.1
30.5	28.0	1.11	2.37	337	18.7±0.6	3.8
31.0	28.0	1.34	2.85	230	24.9±0.3	2.1
31.5	28.0	1.56	3.33	296	30.1±0.7	2.8

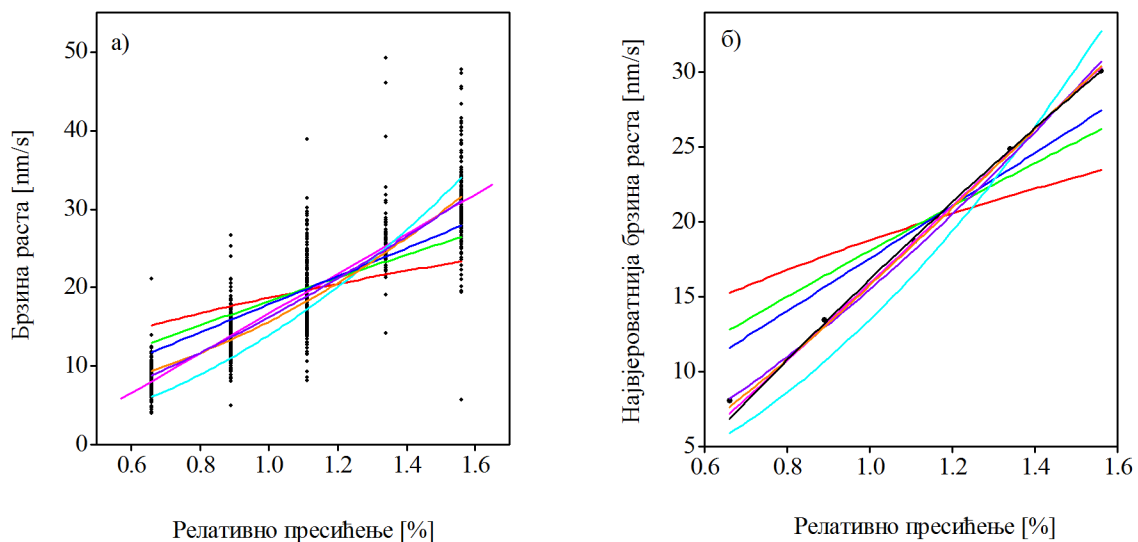
Примјећује се постојање дисперзија брзина раста при истим експерименталним условима, а хистограми на слици 4.1 приказују уочене дисперзије. Ове дисперзије су описане нормалном расподелом, а из процеса фитовања су искључене нулте брзине раста, чије присуство је непознато (Misailović и сар., 2014). Неколико већих вриједности брзина раста на крајевима дисперзије, које вјероватно припадају вишој активности доминантних дислокационих група, такође је искључено из фитовања (Mitrović и сар., 2014).





Слика 4.1. Хистограми дисперзија брзина раста кристала натријум хлората у смијеру $\{100\}$ за прву групу експеримената

Дијаграм дисперзија брзина раста кристала у зависности од пресићења је приказан на слици 4.2а. Подаци су фитовани на једначине (I-VIII) из табеле 4.1 које описују различите механизме раста кристала. Нулте брзине су искључене из процедуре фитовања. Слика 4.2б приказује зависност највјероватнијих брзина раста ($R_{\max}$) које су одређене при константном пресићењу, од пресићења раствора.



Слика 4.2. Брзине раста $\{100\}$ плjosни кристала у зависности од пресићења за: а) све посматране кристале и б) за $R_{\max}$ у зависности од σ .

У табели 4.3 су приказане вриједности χ^2 за сваку од коришћених једначина (слика 4.2), односно за случај: (а) свих посматраних кристала и (б) $R_{\max}$ у зависности од σ . У загради после вриједности χ^2 су написане вриједности параметра n које одговарају степеној функцији једначине број (VI). Боје на сликама које приказују фитовања на одређене једначине одговарају бојама тих истих једначина приказаних у табели 4.1.

Табела 4.3. Вриједности χ^2 за: а) дијаграм дисперзија, и б) за $R_{\max}$ у зависности од σ .

	χ_1^2 једн. Ia	χ_2^2 једн. IIa	χ_3^2 једн. III	χ_4^2 једн. IV	χ_5^2 једн. V	χ_6^2 једн. VI	χ_7^2 једн. VII	χ_8^2 једн. VIII
а	43	27	13.2	22	22	13.4 ($n=1.46$)	13.2	3.48
б	36.09	15.95	0.33	9.27	5.34	1.06 ($n=1.54$)	0.22	0.49

Друга група експеримената – натријум хлорат

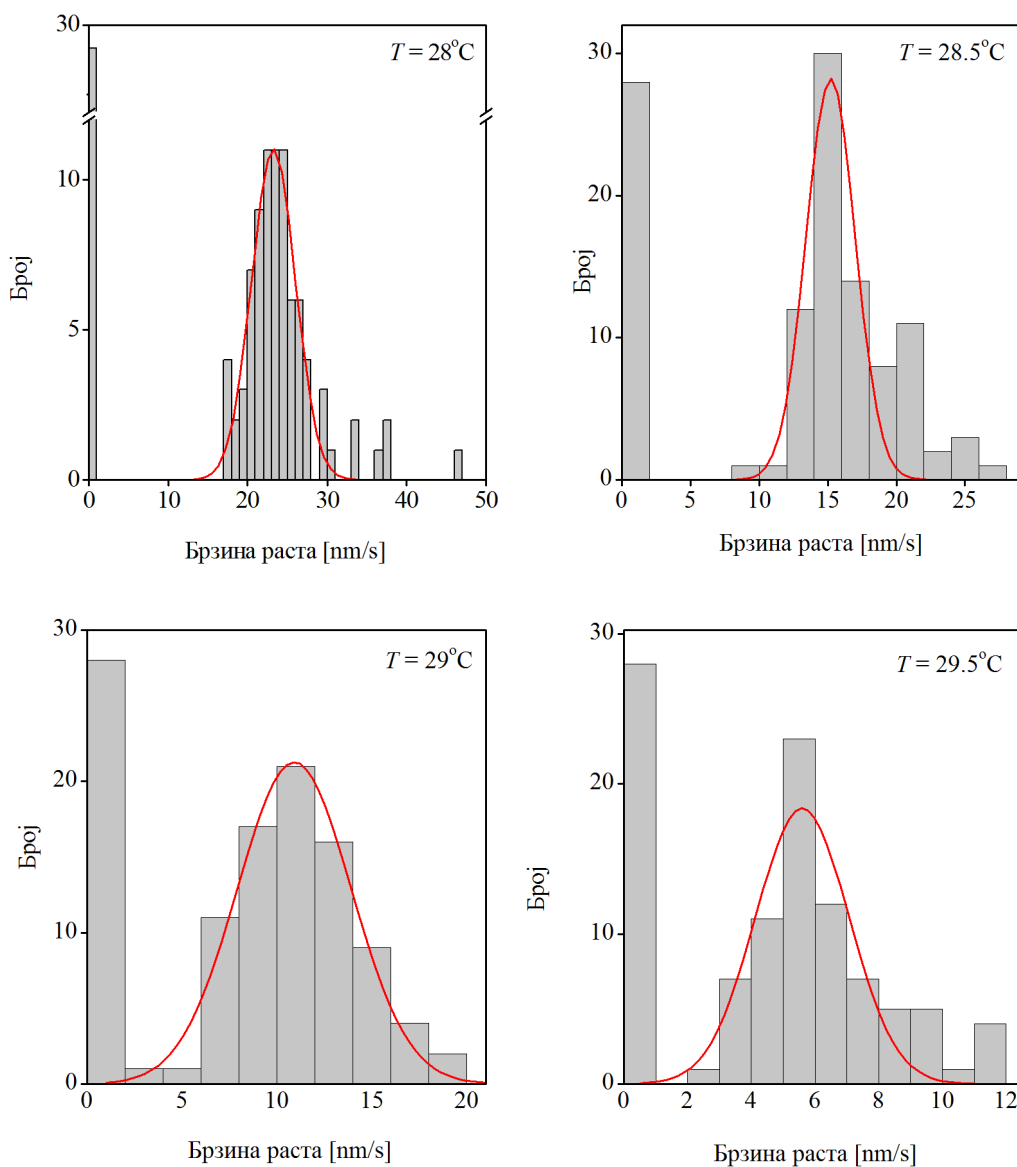
У циљу добијања великих кристала, тачније довољно великих, који се неће растворити у потпуности у току процеса растварања, први дио експеримента је трајао око два сата. Брзине раста у току овог периода нису мјерене.

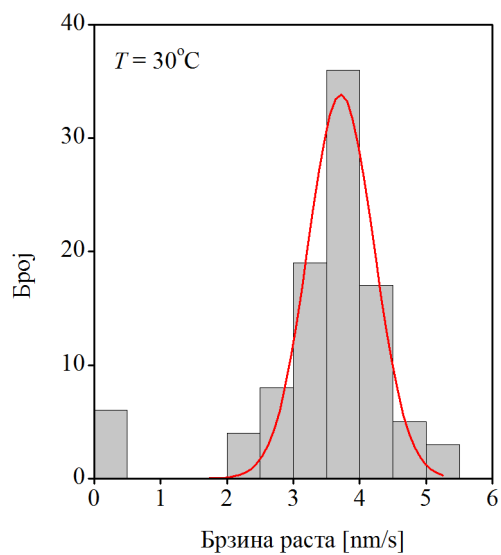
Након растварања и рефацетирања измјерене су брзине раста $\{100\}$ плосни кристала натријум хлората и примјећене су промјене у брзинама раста код појединачних кристала узроковане повећањем и смањењем пресићења. Експериментални услови су приказани у табели 4.4. Код експеримената код којих је смањивано пресићење поједини кристали су срасли. Раст ових кристала након срастања није даље посматран.

Табела 4.4. Експериментални услови и резултати за другу групу експеримената

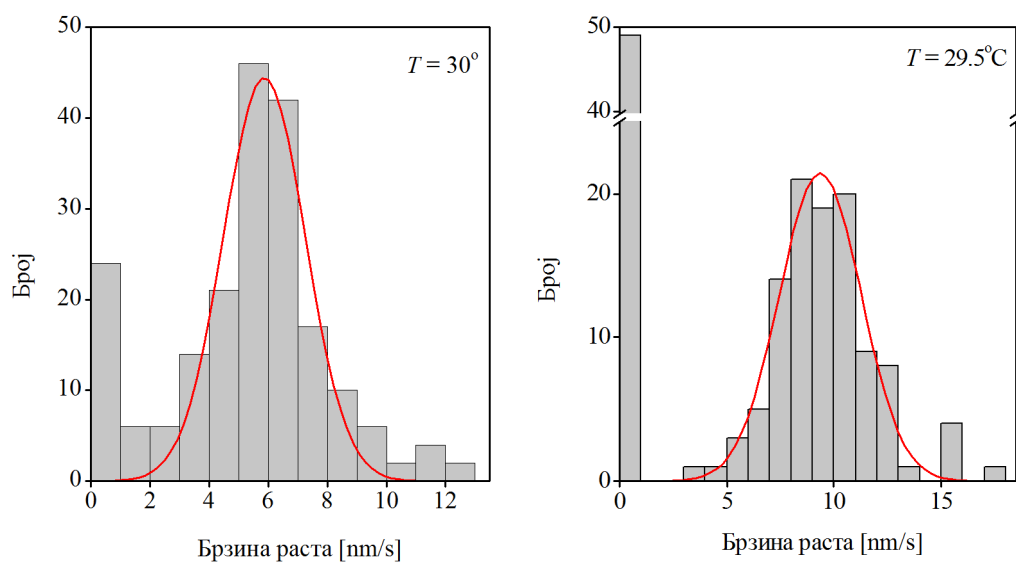
T_s [°C]	T [°C]	σ_1 [%]	σ_2 [%]	N_D	$R_{\max D}$ [nm/s]	s_D [nm/s]	N_I	$R_{\max I}$ [nm/s]	s_I [nm/s]
31.0	28.0	1.32	2.85	113	23.2 ± 0.7	2.8	156	24 ± 2	3.5
31.0	28.5	1.10	2.37	113	15.2 ± 0.7	1.9	156	18.5 ± 0.9	2.2
31.0	29.0	0.88	1.89	113	10.9 ± 0.2	3.0	156	13.6 ± 0.7	1.8
31.0	29.5	0.66	1.42	102	5.6 ± 0.7	1.5	156	9.4 ± 0.9	1.9
31.0	30.0	0.44	0.94	98	3.7 ± 0.1	0.5	156	5.9 ± 0.3	1.4

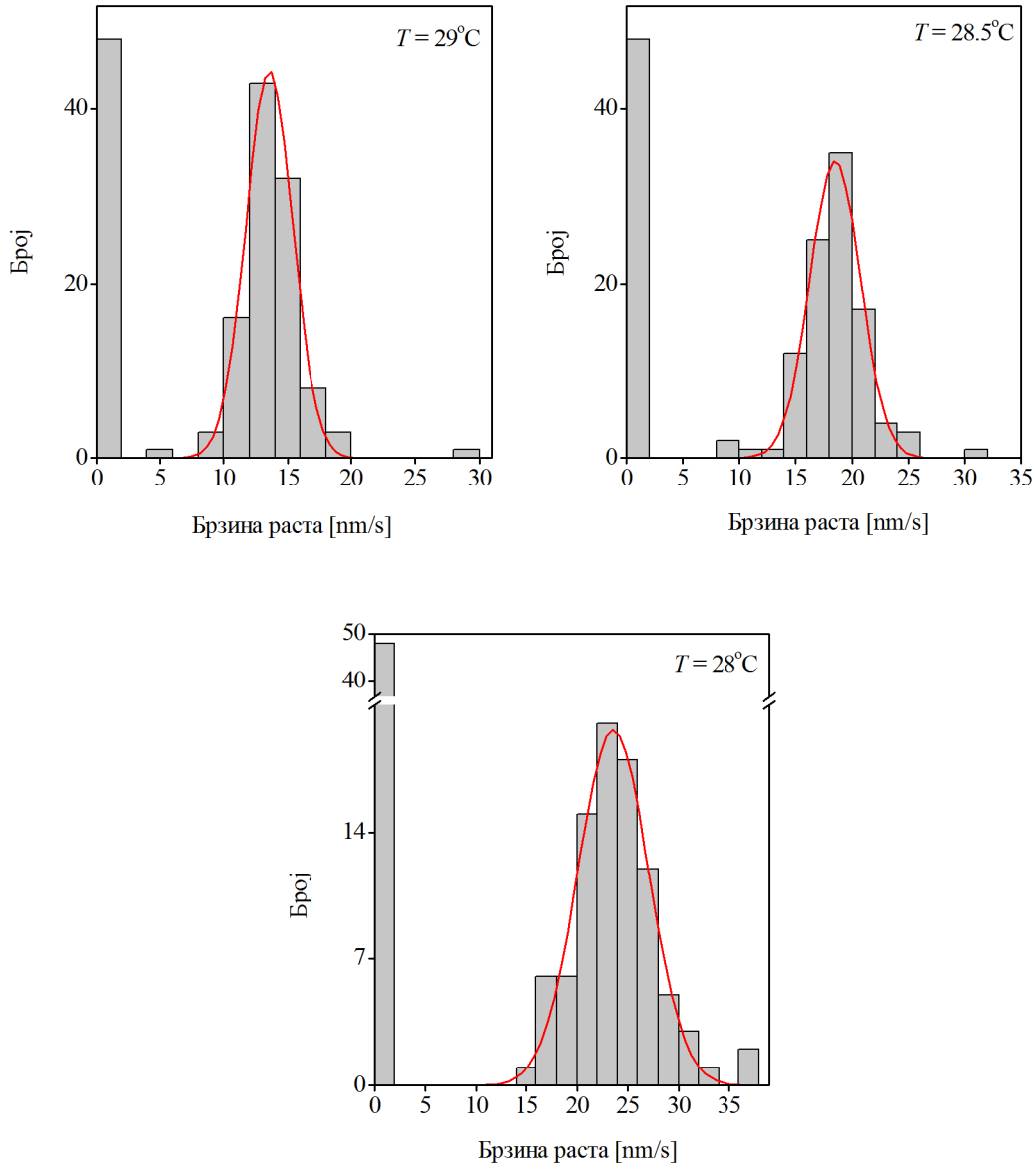
При свим вриједностима пресићења примјењеним у поменутиим експериментима примјеђена је широка дисперзија брзина раста кристала. Хистограми који приказују дисперзије брзина раста добијене у експериментима са смањивањем пресићења (повећањем температуре раста) су приказани на слици 4.3, док хистограми на слици 4.4 приказују дисперзије брзина раста добијене у експериментима са повећањем пресићења (смањење температуре раста).





Слика 4.3. Хистограми дисперзија брзина раста {100} плjosни кристала натријум хлората добијени у експериментима са смањењем пресићења

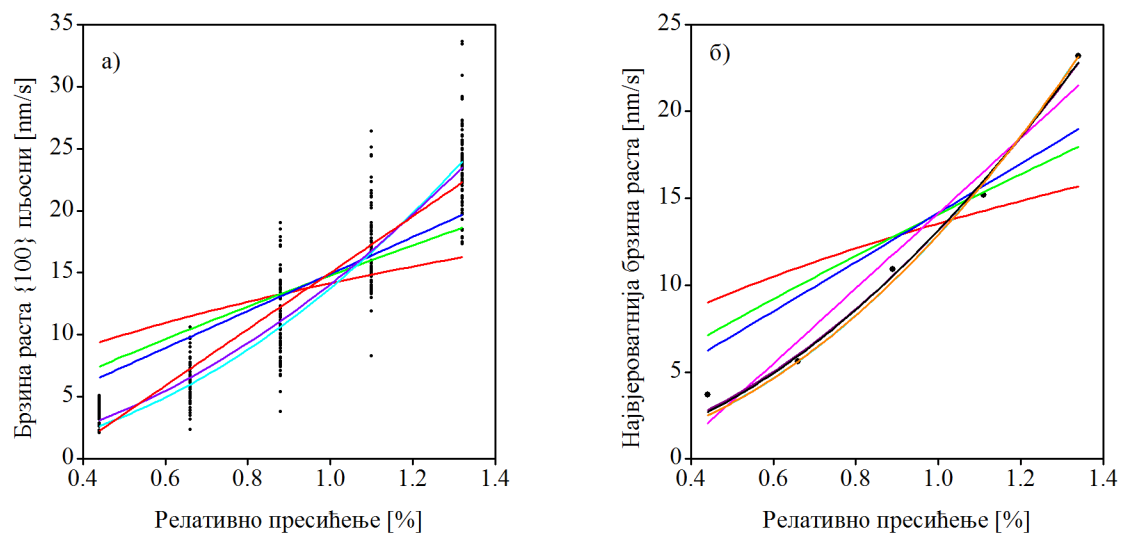




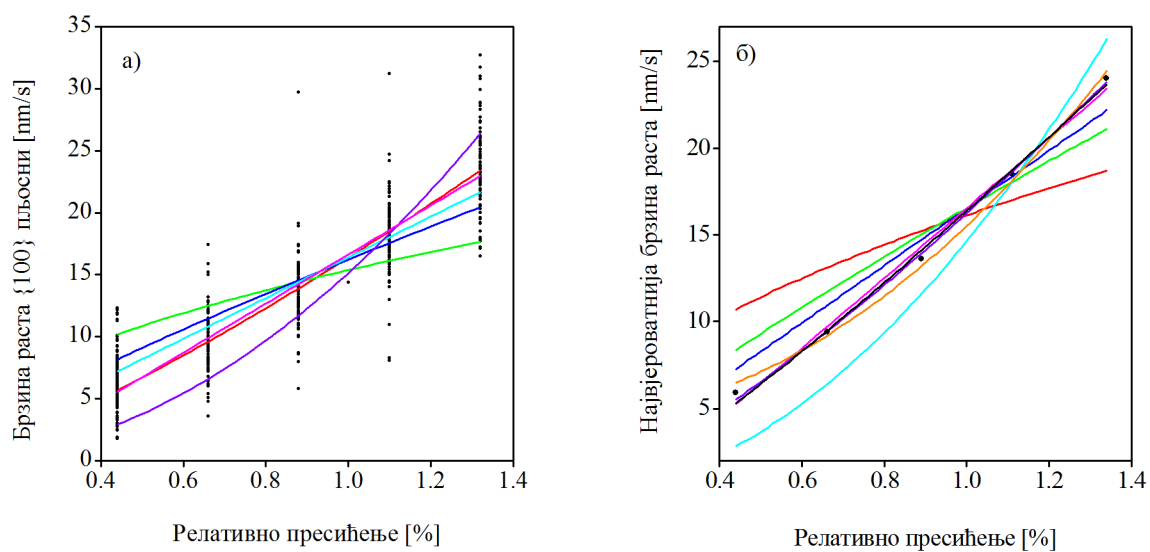
Слика 4.4. Хистограми дисперзија брзина раста {100} плъосни кристала натријум хлората добијени у експериментима са повећањем пресићења

Укупан број посматраних кристала N_D и N_I , највјероватније брзине раста $R_{\max D}$ и $R_{\max I}$, стандардне девијације одређивања највјероватнијих брзина раста S_D и S_I приказани су у табели 4.4. Индексима (D) и (I) су означени резултати добијени у експериментима у којима је пресићење смањивано и повећавано, респективно.

Зависност брзина раста од пресићења за оба типа експеримената, односно за експерименте у којима је пресићење опадало и расло је приказана на сликама 4.5. и 4.6., респективно. Сlike означене словима (а) и (б) одговарају свим измјереним брзинама раста и највјероватнијим брзинама раста, респективно. Подаци су фитовани на једначине приказане у табели 4.1, а вриједности χ^2 добијене фитовањем су приказане у табели 4.5, док су вриједности за степен n , из једначине (VI) дате у загради.



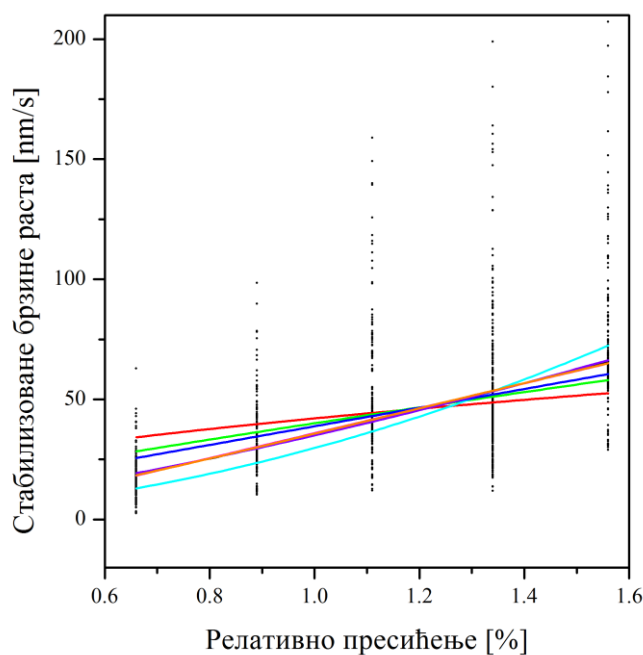
Слика 4.5. Брзине раста {100} пљосни кристала у зависности од пресићења у случају смањења пресићења за: а) све посматране кристале и б) најјероватније брзине раста



Слика 4.6. Брзине раста {100} пљосни кристала у зависности од пресићења у случају повећања пресићења за: а) све посматране кристале и б) најјероватније брзине раста

Табела 4.5. Вриједности χ^2

	χ_1^2 једн. Ia	χ_2^2 једн. IIa	χ_3^2 једн. III	χ_4^2 једн. IV	χ_5^2 једн. V	χ_6^2 једн. VI	χ_7^2 једн. VII	χ_8^2 једн. VIII
Сл. 5а	31.68	19.41	7.17	15.09	7.16	6.98 (n=1.84)	8.17	7.0
Сл. 5б	29.5	15.4	0.80	10.4	0.60	0.47 (n=1.89)	1.35	0.45
Сл. 6а	20.5	11.1	7.3	8.6	13.2	7.1 (n=1.28)	7.2	7.3
Сл. 6б	17.5	5.54	0.55	2.2	7.0	0.10 (n=1.37)	0.49	0.26



Слика 4.7. Зависност брзина раста кристала натријум хлората у правцу <100> од пресићења

У случају друге групе експеримената, било је немогуће промијенити пресићење без промјене температуре, тј. било је немогуће пратити раст једног одређеног кристала при константној температури раста и различитом пресићењу током једног периода раста. Пресићење зависи од прехлађености и температуре раста, али као што је очигледно из табела 4.2 и 4.4, пресићење кристала натријум хлората у оквиру испитаних услова практично зависи

само од прехлађености. Односно, пресићења која су одређена за различите температуре, при истој прехлађености се разликују на другој децимали. Такође, добијени резултати су показали да не постоји значајна разлика између брзина раста кристала који су расли на истом пресићењу и различитим температурама раста. Другим ријечима, могуће је занемарити зависност пресићења од температуре раста у опсегу од 28.0 °C до 31.0 °C. Стога су резултати друге групе експеримената дискутовани на исти начин као резултати прве групе експеримената, иако температуре на којима су кристали расли нису биле једнаке.

Многе супстанце показују широке дисперзије брзина раста у одређеном правцу и смјеру као и дисперзије брзина масеног прираштаја при различитим условима раста (van der Heijden и van der Eerden, 1992; Zacher и Mersmann, 1995; Jones и Larson, 1999; Pantarakis и Flood, 2005; Virone и сар., 2005; Martins и Rocha, 2007; Wierzbowska и сар., 2008; Flood, 2010; Dincer и сар., 2014; Ochsenbein и сар., 2015; Srisanga и сар., 2015; Galbraith и сар., 2016; Threlfall и Coles, 2016; Jaho и сар., 2016). Показано је да растварање и рефацетирање утиче на ове дисперзије тако што их сужава (Žekić и Mitrović, 2002; Misailović и сар., 2014). Може се примијетити на сликама 4.1, 4.3 и 4.4 да за све испитане макроскопске спољашње услове, постоји широк опсег брзина раста пласни након рефацетирања. Ове расподеле брзина раста се могу описати нормалном (Гаусовом) расподелом, као што је показано раније (Mitrović и сар. 2014). Претпоставља се да у случају раста {100} пласни брзине раста кристала натријум хлората одговарају једној (минималној) активности доминантног дислокационог извора. На поменутим сликама и из табела 4.2 и 4.4 се може примијетити да су положаји максимума дистрибуције расподеле помјерени ка већим вриједностима зато што пресићење раствора расте, што је очекиван резултат.

Хистограми и табела 4.4 показују да су положаји максимума различити за експерименте у којима пресићење раствора опада, $R_{\max D}$ (слика 4.3) у односу на експерименте у којима пресићење расте, $R_{\max I}$ (слика 4.4). У првом случају, након рефацетирања, кристали су започели раст при већем пресићењу (1.32 %, 28 °C), док су у другом случају започели раст при мањем пресићењу (0.44 %, 30 °C).

Ако упоредимо вриједности положаја максимума за расподеле брзина раста у случају раста пресићења, $R_{\max I}$, и опадања, $R_{\max D}$, примјећује се да су ове вриједности више за случај раста пресићења. Ове разлике су ван опсега грешке мјерења, па могу бити последица различитих механизма раста.

У циљу успостављања одговарајуће корелације између брзине раста и пресићења и одређивања механизма раста кристала у опсегу испитаних експерименталних услова, експериментални подаци су фитовани са једначинама (I-VIII). Вриједности χ^2 су приказане у табелама 4.3 и 4.5. Мање вриједности χ^2 , за исту групу података, одговарају једначинама које боље описују поменути зависност.

Велике вриједности χ^2 , добијене за једначине (I) и (II), указују на то да дводимензионални раст практично не постоји у нашим експериментима. Релативно ниске вриједности χ^2 за једначине (III) и (VII), одговарају BCF и Chernov-љевој теорији спиралног раста, респективно, и показују да {100} пласни натријум хлората у опсегу пресићења σ_1 (0.44-1.56 %) и σ_2 (0.94-3.33 %), респективно, расту у складу са овим механизмом. Hosoya и Kitamura (1978) и Surender и сар. (2006) су предложили дводимензионални механизам раста за веће вриједности пресићења тј. за 3-5 % и 3-8 %, респективно, међутим, нису дали податак на који начин би одређивали концентрацију раствора тако да се добијени резултати не могу упоредити са њиховим.

Уочава се да је релативно ниска вриједност χ^2 добијена за линеарну једначину са одсјечком (VIII), тј. да ова једначина добро описује зависност брзине раста од пресићења, иако ниједна теорија не предвиђа овај облик зависности (R, σ) за спирални механизам раста, који вјероватно постоји у добијеним експериментима, као што је показано у наставку текста.

Из табела 4.3 и 4.5 се види да су вриједности χ^2 за зависност брзине раста {100} пласни од пресићења ниже за највјероватније брзине раста него за брзине раста свих посматраних кристала, што је и очекиван резултат. Такође, ниже вриједности χ^2 одговарају истим једначинама за обје поменуте зависности. У циљу одређивање механизма раста кристала поређене су вриједности χ^2 за зависност највјероватнијих брзина раста од пресићења (слике 4.5б и 4.6б).

Прва група експеримената

На основу вриједности χ^2 приказаних у табели 4.3., примјећује се да зависност брзина раста {100} пласни од пресићења најбоље може да се опише једначинама (III) и (VII). Другим ријечима, раст кристала натријум хлората у опсегу пресићења σ_1 од 0.66-1.56 % је у складу са BCF теоријом и Chernov-љевим дислокационим моделом раста, што је показао и Bennema (1966) за опсег пресићења $(0.3-15) \times 10^{-2}$ %. Вриједност коефицијента n добијеног фитовањем помоћу једначине (VI) је $n \approx 1.5$, што указује на то да се дифузиона поља степеника дјелимично преклапају у оквиру испитаних вриједности пресићења због тога што је дужина средњег слободног пута дифузије на површини кристала упоредива са ширином терасе. Односно, закључује се да ове вриједности пресићења нису ни екстремно високе нити ниске у односу на вриједност σ_c ($\sigma \approx \sigma_c$).

Друга група експеримената

Мале вриједности χ^2 (табела 4.4) одговарају различитим једначинама из табеле 4.1 у случају раста кристала у оквиру експеримената у којима је пресићење смањивано и повећавано. Ови резултати указују на чињеницу да механизам раста зависи од историје раста, чији утицај је показан у ранијим радовима (Mitrović, 1995; Jones и Larson, 1999; Pantaraks и Flood, 2005; Pantaraks и сар., 2007).

Код експеримената са смањивањем пресићења, мале вриједности χ^2 (0.47, 0.60, 0.80 и 1.35) одговарају једначинама (VI), (V), (III) и (VII), респективно. Са друге стране, код експеримената са повећањем пресићења мале вриједности χ^2 (0.1, 0.49, 0.55 и 2.2) одговарају једначинама (VI), (VII), (III) и (IV), респективно. Ови резултати указују на то да је дислокациони механизам раста доминантан као и у првој групи експеримената.

Вриједности χ^2 указују на то да се у експериментима са σ_1 смањењем пресићења у опсегу 0.44-1.32 % зависност највјероватније брзине раста од пресићења може најбоље описати једначинама (V) и (VI). Вриједност степена n добијеног фитовањем помоћу једначине (VI) $n \approx 1.9$, указује на то да не постоји јака интеракција између дифузионих поља сусједних степеника. Сличну, скоро параболичну (R, σ) зависност су добили Bennema (1966) за опсег пресићења σ_2 који је износио $(0.3-5) \times 10^{-2}$ % и Ristić и сар. (1993) за мање вриједности пресићења σ_1 у опсегу од 0.1-1.0 %.

Са друге стране, код експеримената са повећањем пресићења најбољи резултат фитовања даје једначина (VI), за вриједност $n \approx 1.3$, што указује на то да постоји дјелимично преклапање дифузионих поља сусједних степеника. Сличну, скоро линеарну зависност (R, σ) добили су Bennema (1966) за опсег пресићења σ_2 који је износио $(5-15) \cdot 10^{-2} \%$ и Ristić и сар. (1993) за више вриједности пресићења σ_1 у опсегу од 0.1-1.0 %.

Познато је да интеракција дифузионих поља зависи од пресићења. Уколико је пресићење $\sigma \gg \sigma_c$, при чему је σ_c параметар дефинисан у једначини (III), тј. уколико је средњи слободни пут дифузије много већи него ширина терасе, дифузиона поља сусједних степеника ће се преклапати. У супротном, ова дифузиона поља су независна.

Изведени експерименти указују на зависност преклапања дифузионих поља од историје раста, због тога што су експерименти и са смањивањем и са повећањем пресићења реализовани у истом опсегу σ_1 пресићења од 0.44-1.32 %. Зависност брзина раста кристала од историје раста је показана у радовима Mitrović, (1995), Žekić и Mitrović, (2002), Pantaraks и Flood, (2005) и Misailović и сар., (2014).

Добијени резултати показују да не само брзине раста, већ и механизам раста зависи од историје раста. Постојеће теорије раста кристала предвиђају зависност механизма раста од пресићења и температуре. У овим експериментима је показано да у оквиру истог опсега пресићења могу да постоје различити механизми раста, у зависности од кристала и историје раствора. Важан параметар који одређује механизам раста је σ_c . Добијени резултати указују на то да овај параметар зависи од историје раста.

Као што се може примијетити из табеле 4.4, максимуми расподјела брзина раста који одговарају истим пресићењима су виши у случају када пресићење расте ($R_{\max I}$), него у случају када пресићење опада ($R_{\max D}$). Ови резултати су у складу са теоријом напрезања (Mitrović и сар., 1990; van der Heijden и van der Eerden, 1992; Zacher и Mersmann, 1995; Galbraith и сар., 2016), према којој је раст кристала обрнуто пропорционалан укупном напрезању кристалне решетке. Наиме, очекује се да кристали који су у почетку расли на нижим пресићењима имају мање дефектну структуру, као и мањи хемијски потенцијал, него кристали који су у почетку расли на вишим пресићењима. Посљедица тога је да се покретачка сила за раст кристала повећава у случају мање дефектних кристала, што као резултат има и повећање брзине раста (Flood, 2010).

Одређивање механизма раста помоћу зависности брзина раста од пресићења је тешко, због дисперзија брзина раста. На дијаграмима приказаним на сликама 4.5а и 4.6а постоји велико расипање експерименталних података. Уочава се да се за ове експерименталне тачке може нацртати било која крива која представља разматране функције. Ово значи да мали број мјерења брзина раста на истом пресићењу може одвести ка погрешном закључку о функцији која најбоље описује зависност брзине раста од пресићења, тј. о самом механизму раста који је присутан. Могуће је да је ово разлог зашто понекад различити аутори немају исти закључак по питању механизма раста за исте супстанце при истим експерименталним условима. Са друге стране, пљосни кристала које нису еквивалентне могу да расту различитим механизмима, посебно у случају присуства примјеса (Ristić и сар., 1993; Kim и сар., 2015).

Још теже је одредити функцију која описује зависност брзине раста од пресићења за раст кристала у правцу $\langle 100 \rangle$, него у случају раста $\{100\}$ пљосни. Ово се може видјети на слици 4.7 на којој су представљене брзине раста у правцу $\langle 100 \rangle$ у зависности од пресићења прије растварања. Експерименталне тачке су још више расуте због тога што је раст кристала

у правцу $\langle 100 \rangle$ одређен растом двије наспрамне пљосни, чије брзине могу бити различите. Одређивање механизма раста на основу промјене масе кристала у току времена је још теже јер зависи од раста свих пљосни кристала Венпета (1966).

Уколико све пљосни кристала нису еквивалентне закључак најчешће може бити погрешан. Иако су и ове експерименталне тачке, добијене за раст пљосни расуте, јаснији закључак о механизму раста се може извести. Претходно је показано (Žekić и Mitrović, 2002) да после раствања и рефацирања кристала, корелација између брзина раста и величина кристала је боље дефинисана него прије ових процеса. Претпостављено је да није само ова корелација боље дефинисана за раст кристала након раствања и рефацирања, а приказани резултати то потврђују.

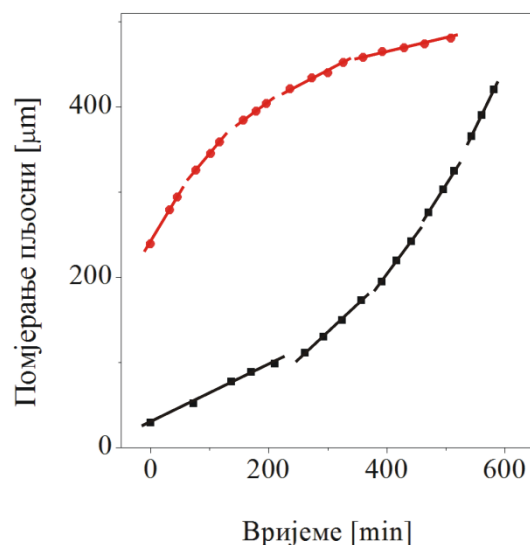
4.2. КОЕГЗИСТЕНЦИЈА РАЗЛИЧИТИХ МЕХАНИЗАМА РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА ПРИ ИСТИМ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИМ УСЛОВИМА

Примарно нуклеисани кристали натријум хлората су расли до одређене величине, а потом су дјелимично растварани, као што је описано у поглављу 3.4 (Radiša и сар., 2016a). Након растварања и рефацетирања уочена је широка дисперзија брзина раста $\{100\}$ плосни кристала натријум хлората, као што је раније примјеђено у радовима Mitrović и сар. (2014) и Misailović и сар. (2014). Поред овога, уочено је да раст и растварање кристала натријум хлората није зависио од њиховог положаја на дну кристализационе ћелије, као ни од оријентације у односу на проток раствора нити од растојања између најближих сусједних кристала, односно није зависио од хидродинамичких услова. Хистограми који приказују промјене дисперзија брзина раста $\{100\}$ плосни натријум хлората у случају експеримената са порастом температуре од 28.0 °C до 30.0 °C и са смањењем температуре од 30.0 °C до 28.0 °C су приказани на сликама 4.3 и 4.4 (Radiša и сар., 2016a). За одређивање механизма раста кристала под одређеним условима потребно је установити одговарајућу везу између брзина раста и пресићења. Због тога су експериментални подаци добијени за појединачне плосни фитовани једначинама које одговарају различитим механизмима раста.

Линеарна (IV) и параболична (V) зависност су предвиђене са сва три механизма који су описани једначинама (III, VII и IX). Због тога су ове зависности анализиране одвојено. Треба напоменути да је дислокациони механизам раста описан различитим једначинама које аутори користе како би боље описали овај механизам раста (Lee и сар., 2019). Већина њих су генерализације једначина (III) и (VII). BCF једначина у оригиналној верзији је изведена за раст из паре, али је показано добро описује раст из раствора и растопа (Mullin, 2001).

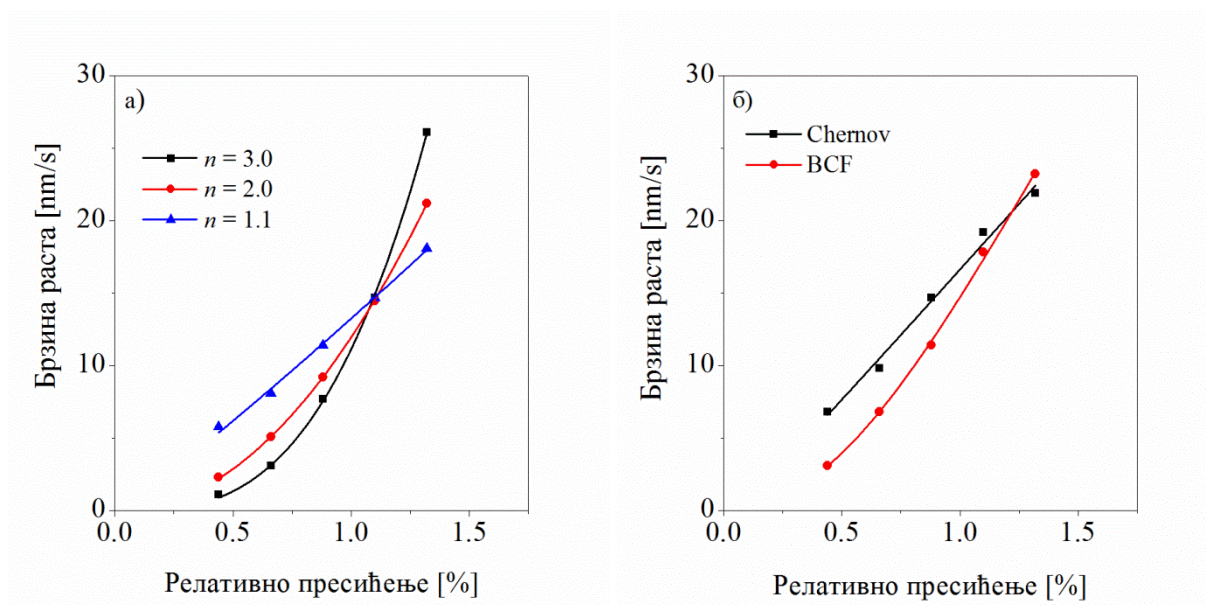
Општи модел који користи BCF механизам раста комбинује површинску и запреминску дифузију и сматра да то утиче на брзину раста кристала. Ови модели су математички комплексни и детаљно су описани у радовима Bennema (1969) и Bennema и сар., (1973). Поменути модели предвиђају да са порастом релативне брзине између кристала и раствора брзина раста достиже максималну вриједност, а потом остаје непромјењена. Максимална вриједност је вриједност која се добија само у случају када површинска дифузија ограничава раст. У литератури је ово познато као раст ограничен кинетиком међуфазног припајања. Када се брзина раста може промјенити мијењањем хидродинамичких услова, у том случају се говори о расту који је ограничен преносом масе (Lee и сар., 2019).

Примјер помјерања $\{100\}$ плосни кристала натријум хлората у зависности од времена у случају смањења и повећања пресићења је приказан на слици 4.8. У циљу одређивања одговарајуће просјечне линеарне брзине раста плосни након рефацетирања подаци који одговарају константом пресићењу су анализирани методом најмањих квадрата. Поједини кристали су промјенили њихову брзину раста (просјечно око 1 %) иако је пресићење било константно, као што је описано у раду Radiša и сар. (2016a). Ови кристали су искључени из анализе.



Слика 4.8. Помјерање $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората у зависности од времена у случају смањења пресићења (тачке) и повећања пресићења (квадратићи)

На слици 4.9. су приказани примјери (R, σ) функција које најбоље фитују одређени скуп експерименталних података за поједине кристале.



Слика 4.9. Експериментални подаци за кристале натријум хлората који су фитовани: а) степеном функцијом $R = K\sigma^n$, са вриједностима $n=1.1, 2.0$, и 3.0 и б) Chernov-љевом и BCF функцијом

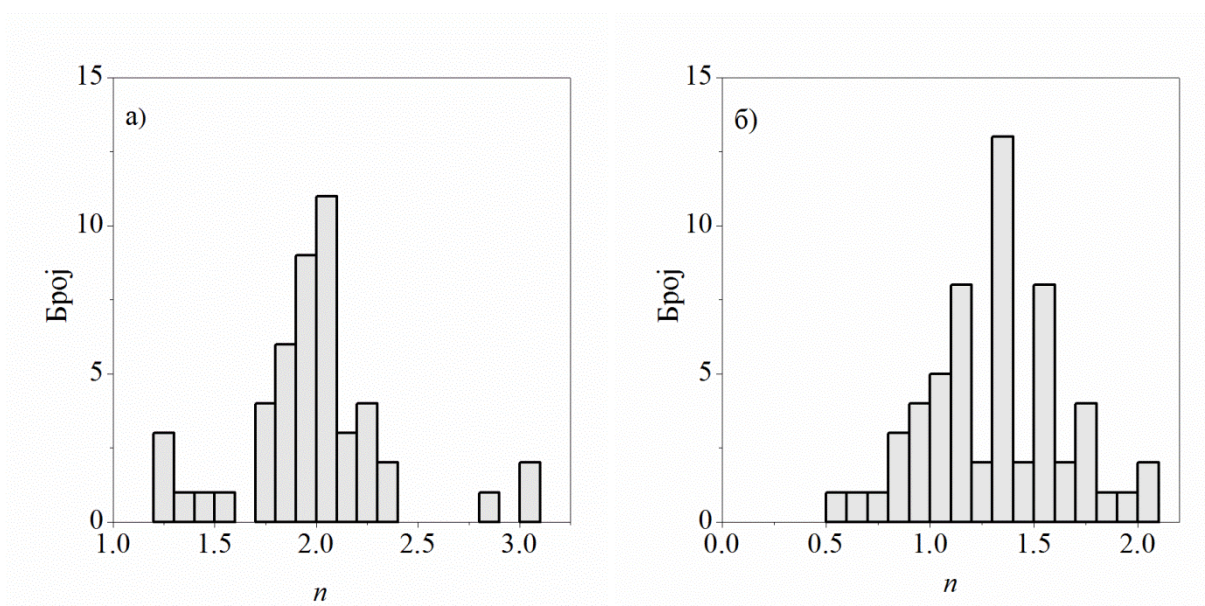
У табели 4.6 је приказан број $\{100\}$ пљосни натријум хлората чији раст најбоље описују предложене једначине за оба типа експеримената – за случај смањења (σ_D) и повећања (σ_I) пресићења, при чему је N укупан број посматраних кристалних пљосни.

Анализа је примјењена само за оне кристале чији раст је посматран на свих пет вриједности пресићења, односно за оне кристале који нису срасли са сусједима.

Табела 4.6. Експериментални подаци

Једначина	N	Ia, Ib	IIa, IIb	III	IV	V	VI	VII	IX	n (6,7,8)	$n \leq 2$	$n > 2$
σ_D	75	0	0	12	1	30	17	15	0	48	25	23
σ_I	85	0	0	15	16	6	36	7	5	58	56	2

Из табеле 4.6 се може примијетити да већина брзина раста $\{100\}$ плосни натријум хлората у зависности од пресићења се може најбоље описати неком од степених функција $R \sim \sigma^n$ (IV, V, VI). Хистограми који приказују расподелу вриједности степена (n) су приказани на слици 4.10.



Слика 4.10. Расподела степена n за $\{100\}$ плосни натријум хлората у случају: а) смањења пресићења и б) повећања пресићења

Подаци за натријум хлорат који су приказани у табели 4.6 и на слици 4.10 су добијени анализом експерименталних резултата (Radiša и сар., 2016а). Слика 4.10. приказује хистограме експериментално добијених вриједности n фитовањем на степену функцију.

Показано је да при истим експерименталним условима појединачне $\{100\}$ плосни кристала натријум хлората расту различитим брзинама (Radiša и сар., 2016а). Значајан број кристалних плосни није уопште растао, што потврђује примјећену стабилност нерастућих кристалних плосни при релативно великој прехлађености раствора (чак и до 13 °С)

(Misailović и сар., 2014). Постојање нултих брзина раста вјероватно зависи од начина приближавања пресићења раствора критичном пресићењу које одређује ширину мртве зоне (Misailović и сар., 2014).

Показано је (Radiša и сар., 2016a) да пресићење раствора натријум хлората у оквиру испитаних услова практично зависи само од прехлађености. Пошто значајна разлика између {100} брзина раста кристала натријум хлората који су расли на истом пресићењу и различитим температурама не постоји у оквиру посматраних опсега температура, анализирана је (R, σ) зависност за појединачне плосни кристала.

Као што се може примијетити из табеле 4.6, поједине зависности брзина раста {100} плосни од пресићења се могу најбоље описати једначинама BCF (III) и Chernov-а (VII). Већина ових зависности (приближно 2/3) се најбоље може описати једном од степених функција $R \sim \sigma^n$ (IV, V, VI).

Температура раствора (пресићење) је мијењана на исти начин за све кристале који су припадали истој групи експеримената. Основни закључак који се може извести на основу табеле 4.6 и слике 4.9 је могућност да појединачне плосни кристала расту различитим механизмима у оквиру истих експерименталних услова (Mitrović и сар., 2021). Такође, додатни закључци који се могу извести на основу приказаних резултата су:

- 1) Раст великог броја {100} кристалних плосни се најбоље може описати механизмом спиралног раста. Ово се односи на плосни које припадају колонама III и VII, као и појединим плоснима које припадају колонама IV, V и VI чији степен (n) има вриједности $1 \leq n \leq 2$.
- 2) Линеарна ($n=1$) или параболична ($n=2$) зависност брзина раста од пресићења постоји за различите плосни, иако су расле у оквиру истог опсега пресићења.
- 3) За велики број кристала натријум хлората, у случају експеримената са смањењем пресићења, степен (n) је већи од 2.
- 4) Шест до десет кристала, у оквиру постојећих експерименталних грешака, у случају експеримената са повећањем пресићења, су расли са вриједностима степена (n) који је припадао опсегу $0.5 < n < 5/6$.
- 5) Само 5 од 160 кристалних плосни је вјероватно расло у дифузионом режиму.

Степена зависност (једначина број (VI)) се често користи због потешкоћа у примјени преосталих једначина из табеле 4.1 које се најчешће јављају приликом фитовања експерименталних података за (R, σ) зависност. Раст свих кристалних плосни, које припадају колонама IV, V и VI, чији степен је $n > 2$ се не може објаснити постојећим теоријама раста кристала. Garside и сар. (1975) су предложили да се вишеструка нуклеација треба задржати, упркос растућим спиралама које се јављају у овом случају.

Приказани резултати се не могу објаснити ни степеном преклапања сусједних дифузионих поља. Понашање свих кристалних плосни које припадају колонама IV, V и VI, чији степен је $n > 2$ се не може објаснити овим феноменом. Наиме, $n = 2$ за ниска пресићења ($\sigma \ll \sigma_c$), средњи слободни пут за дифузију је много мањи него ширина терасе ($\lambda_s \ll \lambda$), и дифузиона поља су независна. Супротно претходном, $n = 1$ за висока пресићења ($\sigma \gg \sigma_c$), средњи слободни пут за дифузију је много већи него ширина терасе ($\lambda_s \gg \lambda$), и дифузиона поља се преклапају. Веће вриједности (n) одговарају мањим преклапањима дифузионих поља сусједних степеника (Venema и сар., 1973).

Коегзистенцију линеарне и параболичне зависности такође није могуће објаснити преклапањем дифузионих поља. Наиме, сви кристали су расли под истим условима у оквиру исте групе експеримената – у истом интервалу пресићења. За све њих може постојати један

или ниједан од поменутих услова, тј. пресићење не може уједно бити и високо и ниско у исто вријеме.

Могуће је да на брзину раста утиче више од два независна феномена који воде ка линеарној (R, σ) зависности. Познато је да је вјероватноћа независних догађаја производ њихових вјероватноћа. Такође, познато је да два независна догађаја, брзина степеника и њихова густина ($1/\lambda$) воде ка линеарној (R, σ) зависности. Захваљујући овим феноменима (R, σ) зависност се може манифестовати са вриједношћу степена $1 \leq n \leq 2$. Могуће је да више од два феномена који одређују раст кристала утичу на то да (R, σ) степена зависност буде са $n > 0$. Уколико је ова претпоставка тачна тада ће (R, σ) зависност бити степена функција са вриједношћу степена већом од 2. Поред брзине и густине степеника, ови феномени могу укључити и тачкасте дефекте, (насумичну) расподелу дислокација (Франкову мрежу), присуство граница зрна и промјене запреминског напрезања унутар кристала (van der Heijden и van der Eerden, 1992), наелектрисање кристалне пљосни (Sahin и Bulutcu, 2002), примјесе, итд. Такође, формирање инклузија за вријеме рефацетирања као и даље стварање дислокација може бити одговорно за различите брзине раста кристала који су се регенерисали на различитим пресићењима (Wojciechowski, 1999).

Ефекат повратног напона (Cabrera и Coleman, 1963) и посебна конфигурација спирала раста додатно усложњавају (R, σ) зависност, међутим, не предвиђају постојање степене функције са $n > 2$ (Bennema, 1969; Bennema и Gilmer, 1973).

Чињеница да је степена функција, $R = K\sigma^n$, са вриједношћу $n > 2$ примјењива за натријум хлорат само у случају када пресићење опада потврђује претпоставку да раст кристала натријум хлората зависи од историје раста (Pantaraks и Flood, 2005; Radiša и сар., 2016а). Постојање хистерезиса раста кристала у радовима (Dugua и Simon, 1978; Land и сар., 1999; Guzman и сар., 2001; Friddle и сар., 2010; Miura, 2020) указује на то да раст кристала зависи од историје раста, односно брзина раста кристала као покретачка сила у случају повећања (пресићења или прехлађености) је различита у односу на њихово смањење. Могуће је да овај феномен узрокује разлике у механизмима раста у случају обје групе експеримената са натријум хлорат са смањењем и повећањем пресићења.

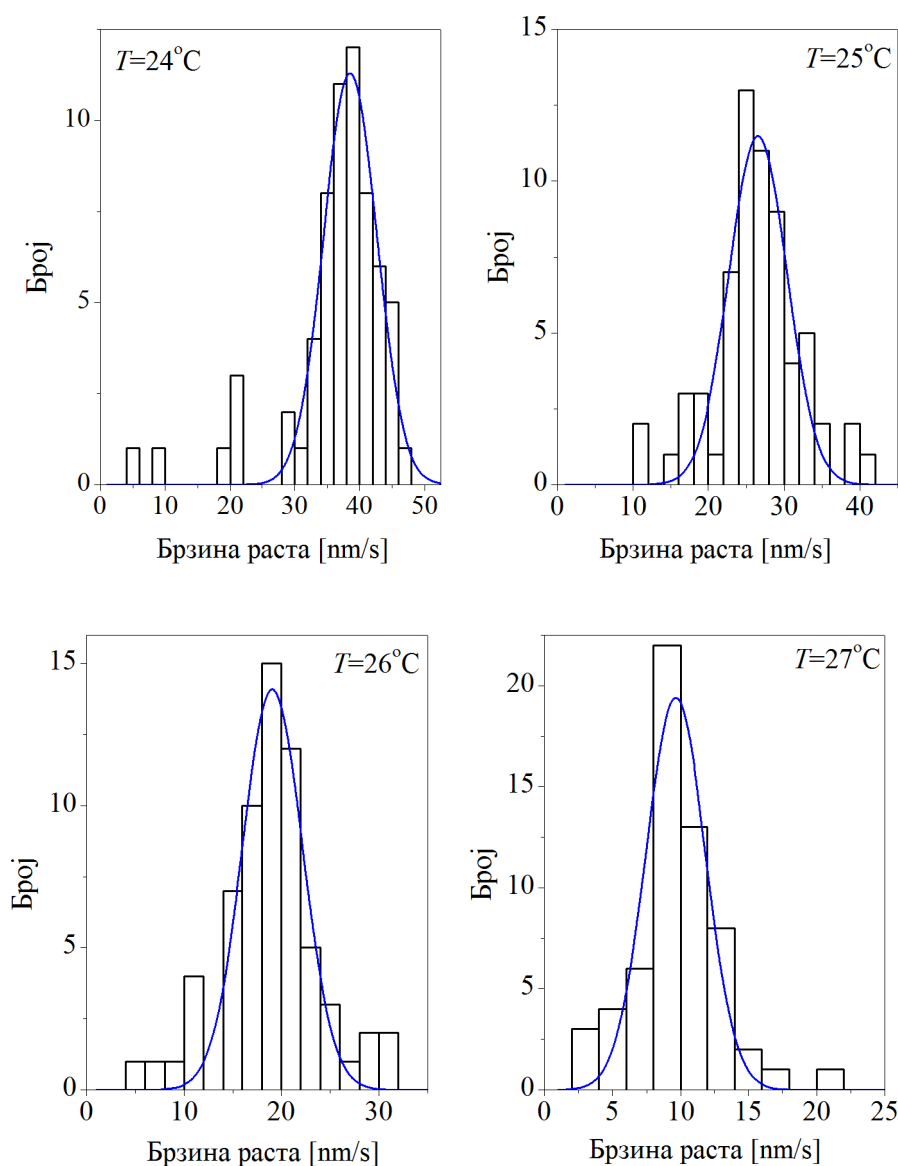
Постојање кристалних пљосни са $0.5 < n < 5/6$, у експериментима са повећањем пресићења указује на то да су ове пљосни расле дводимензионалним механизмом, иако фитовање одговарајућих података степеном функцијом (VI) даје боље резултате него фитовање дводимензионалним функцијама (I) и (II). Ово указује на то да су код дводимензионалне нуклеације полинуклеусни и модел вишеструке нуклеације конкурентни у процесу раста. Носоуа и Kitamura (1978) су показали да кристали натријум хлората расту дводимензионалним механизмом у оквиру опсега пресићења од 3–5 %. Добијени резултати такође показују да поједине пљосни ипак могу расти помоћу овог механизма раста на ниским пресићењима (0.44–1.32 %).

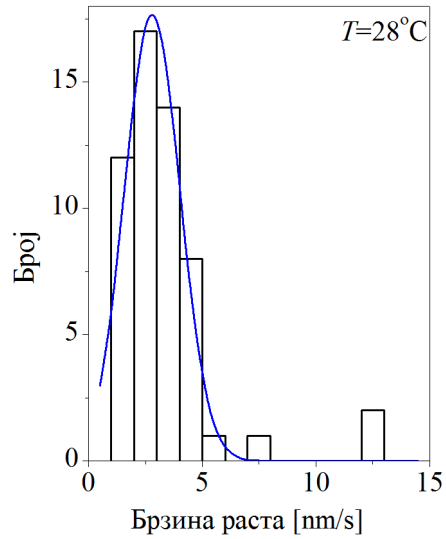
Дисперзија брзина раста је објашњавана разликама које постоје код параметара раста као што их предвиђају и одређене теорије раста кристала. Добијени резултати показују да дисперзија брзина раста може бити посљедица различитих механизма раста који постоје на еквивалентним кристалним пљоснима, тј. да је могућа коегзистенција различитих механизма раста кристала у оквиру истих експерименталних услова.

Чињеница да је степена зависност $R = K\sigma^n$, са степеном $n > 2$ примјењива само за натријум хлорат у случајевима када пресићење опада, потврђује претпоставку да раст кристала натријум хлората зависи од историје раста (Pantaraks и Flood, 2005; Radiša и сар., 2016а).

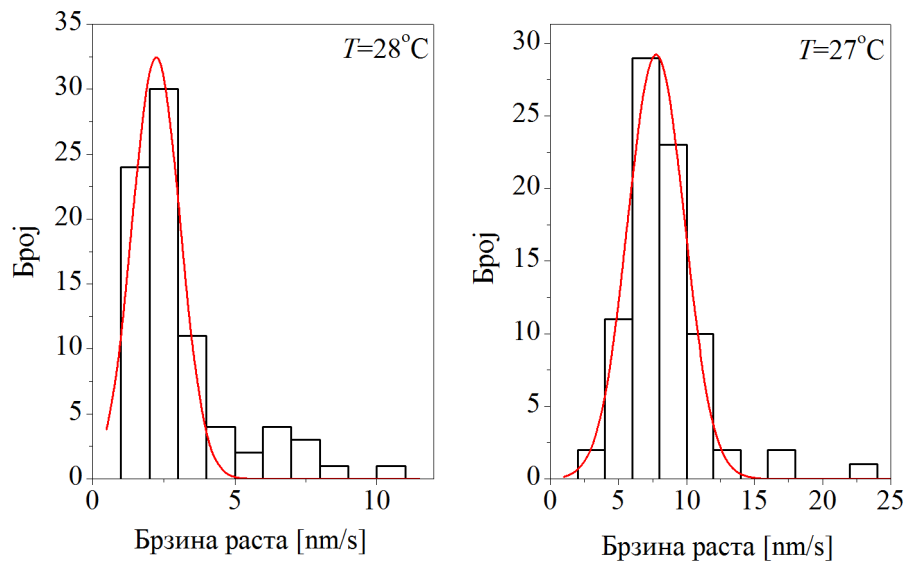
4.3. КОЕГЗИСТЕНЦИЈА РАЗЛИЧИТИХ МЕХАНИЗАМА РАСТА КРИСТАЛА КДП-А ПРИ ИСТИМ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИМ УСЛОВИМА

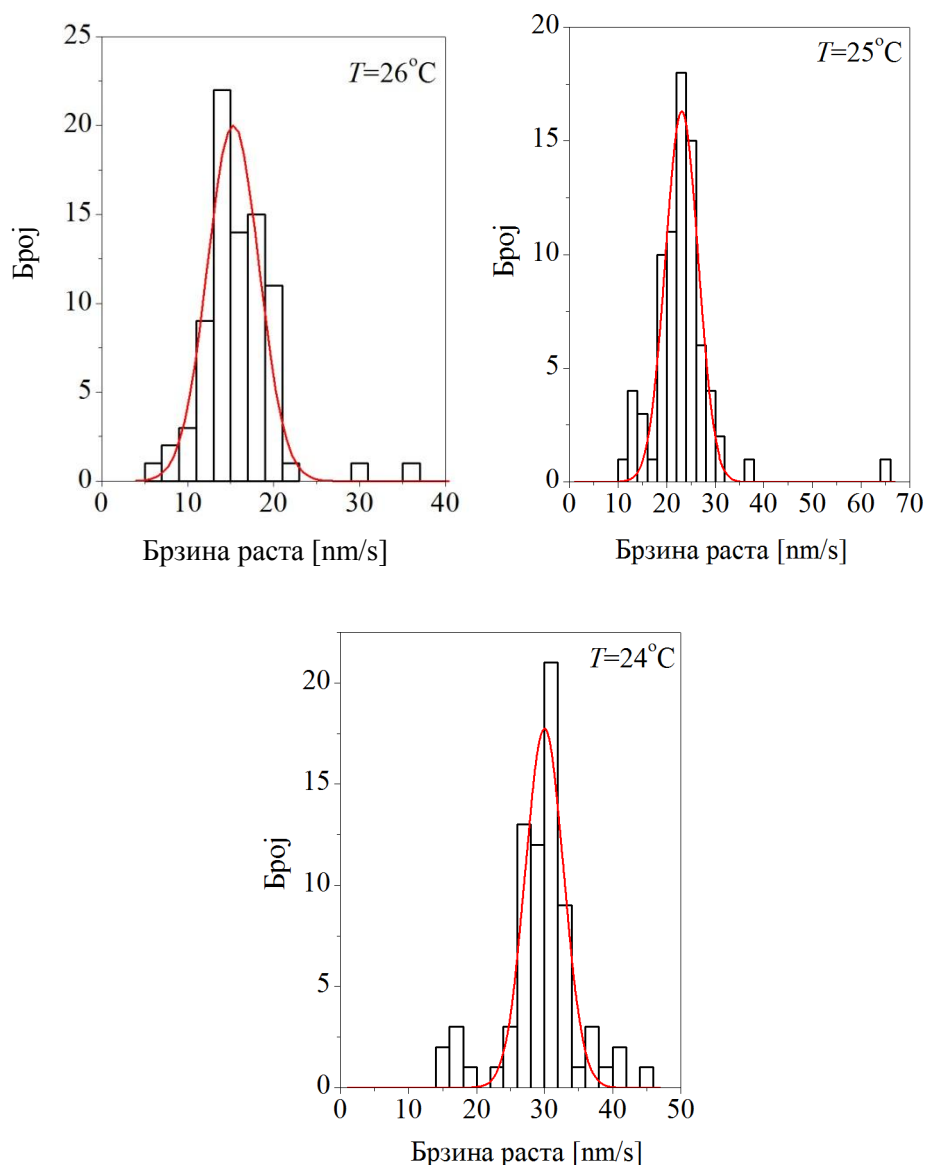
Послије раствања и рефацитирања уочена је широка дисперзија брзина раста $\{100\}$ плосни, као што је претходно потврђено у радовима Mitrović и Žekić, (2005) и Mitrović и сар. (2014). Хистограми који приказују промјене ДБР $\{100\}$ плосни кристала КДП-а у експериментима са повећањем температуре 24.0 °C до 28.0 °C (смањење пресићења), и са снижавањем температуре од 28.0 °C до 24.0 °C (повећање пресићења) су приказани на сликама 4.11 и 4.12, респективно. За описивање расподеле брзина раста, као што је већ раније поменуто, добијени подаци су фитовани на нормалну расподелу. Раствање и рефацитирање сужавају дисперзију брзина раста (Misailović и сар., 2014). Брзине раста на сликама 4.11 и 4.12 које припадају почетку и крају расподеле су искључене из фитовања.





Слика 4.11. Хистограми дисперзија брзина раста {100} пљосни кристала КДП-а у експериментима са промјенама температуре од 24°C до 28°C (смањење пресићења)





Слика 4.12. Хистограми дисперзија брзина раста {100} пљосни кристала КДП-а у експериментима са промјенама температуре од 28°C до 24°C (повећање пресићења)

Експериментални услови, температура засићења T_s , температура раста T и релативно пресићење раствора σ , N_D и N_I - укупан број посматраних кристала, који одговарају смањењу (D) и повећању (I) пресићења, $R_{\max D}$ и $R_{\max I}$ - највјероватније брзине раста, које одговарају смањењу пресићења (D) и повећању (I) пресићења респективно, су приказани у табели 4.7.

Табела 4.7. Експериментални услови и резултати за раст кристала КДП-а

T_s [°C]	T [°C]	σ [%]	N_D	$R_{\max D}$ [nm/s]	N_I	$R_{\max I}$ [nm/s]
31.0	24.0	14.7	64	39±1	73	30.0±0.7
31.0	25.0	12.6	64	26.6±0.8	77	23.1±0.8
31.0	26.0	10.4	64	19.1±0.7	80	15.5±0.5
31.0	27.0	8.3	60	9.6±0.5	80	7.8±0.4
31.0	28.0	6.2	55	2.8±0.3	80	2.2±0.3

Резултати уводних експеримената су приказани у табели 4.8, при чему је: T_s – температура засићења, T – температура раста, σ – релативно пресићење раствора, N – укупан број посматраних кристала и $R_{\max}$ – највјероватнија брзина раста.

Табела 4.8. Експериментални услови и резултати за раст кристала КДП-а у уводним експериментима

T_s [°C]	T [°C]	σ [%]	N	$R_{\max}$ [nm/s]
34.8	28.0	14.7	139	38.8±1.3
33.9	28.0	12.6	58	24.7±1.2
32.9	28.0	10.4	66	18.3±0.9
32.0	28.0	8.3	54	9.2±0.9

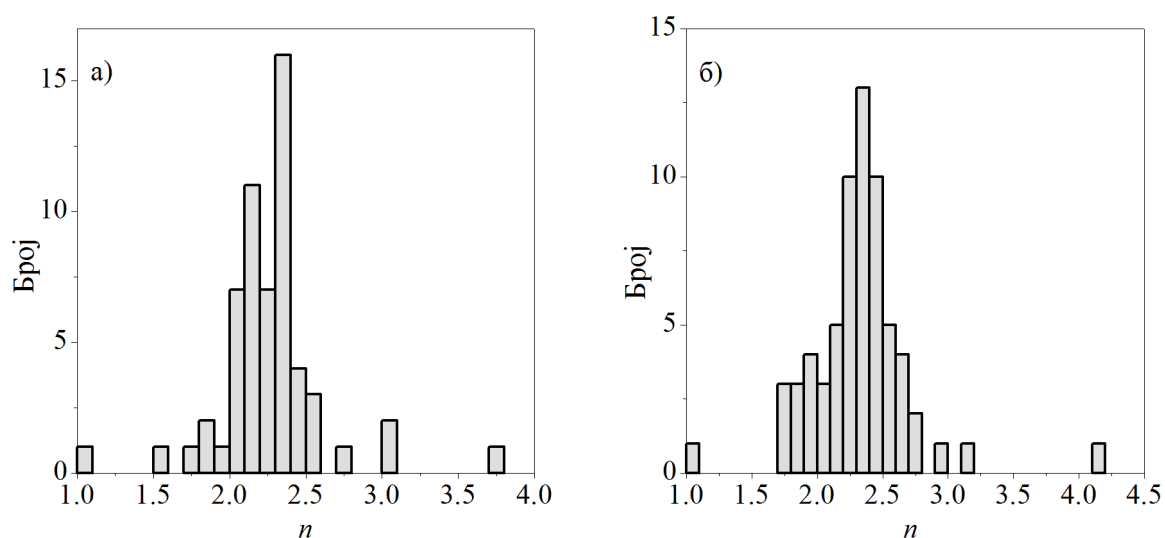
У циљу добијања најбоље корелације између брзина раста кристала и пресићења, и одређивања механизма раста кристала у оквиру испитаних услова раста експериментални подаци за сваки појединачни посматрани кристал су фитовани са једначинама (I-VI, IX) које одговарају различитим механизмима раста (табела 4.1.).

У табели 4.9 приказани су бројеви анализираних {100} кристалних пљосни, чији раст је најбоље описан неком од предложених једначина, за оба типа експеримената тј. за експерименте са смањењем пресићења (σ_D) и повећањем (σ_I).

Табела 4.9. Експериментални резултати

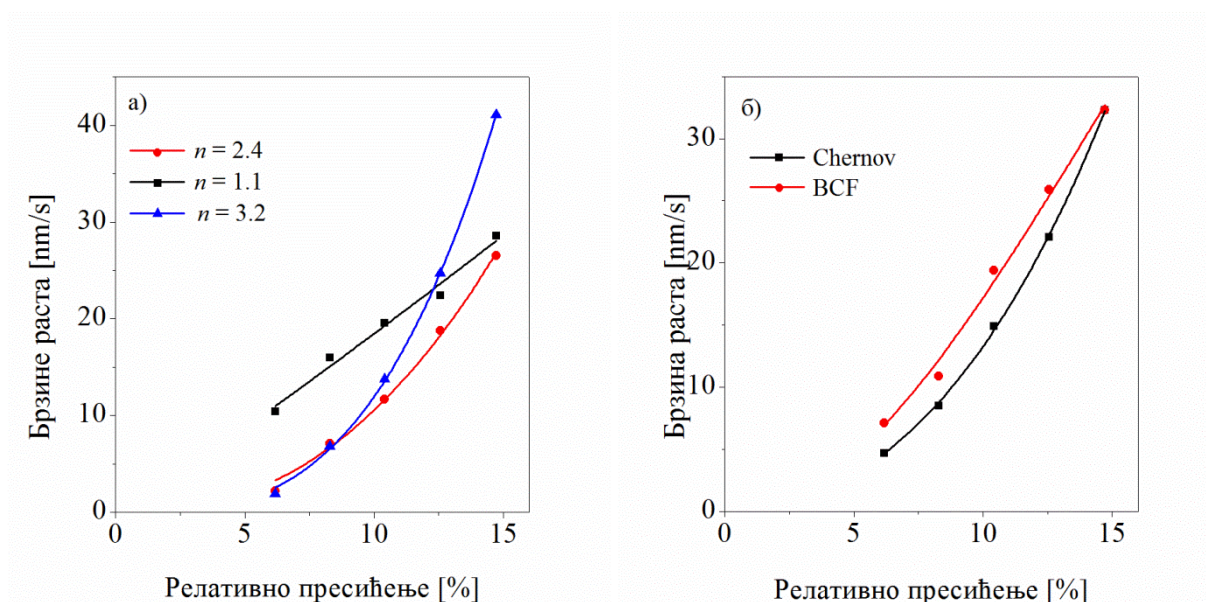
Једначина	N	Ia, Ib	IIa, IIb	III	IV	V	VI	VII	IX	n (6,7,8)	$n \leq 2$	$n > 2$
σ_D	64	0	0	3	1	29	28	3	0	58	6	52
σ_I	80	0	0	11	1	27	38	3	0	66	11	55

Када се погледа табела 4.9 очигледно је да се највећи број зависности брзине раста од пресићења може најбоље описати степеним функцијама облика $R = K\sigma^n$ (V, VI). На слици 4.13 приказани су хистограми расподеле степена (n).



Слика 4.13. Хистограми расподеле степена (n) за кристале КДП-а у случају: а) смањења пресићења, б) повећања пресићења

Примјери зависности (R, σ), фитовани функцијама које најбоље описују добијене експерименталне податке приказани су на слици 4.14.



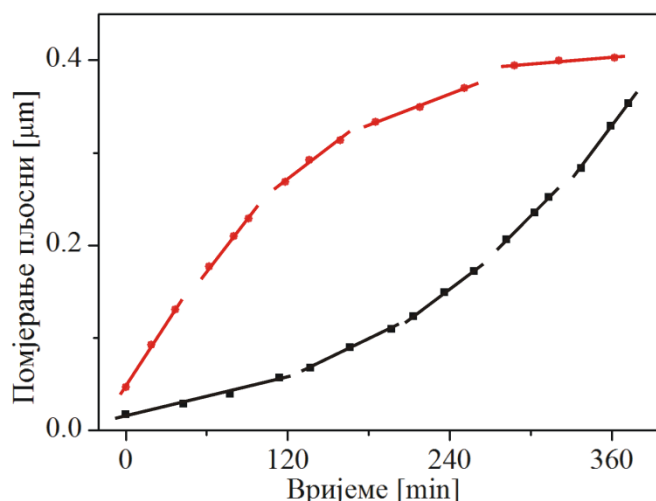
Слика 4.14. Експериментални подаци за кристале КДП-а фитовани: а) степеном функцијом $R = K\sigma^n$, за $n=1.1$, 2.4 и 3.2, и б) Chernov-ом и BCF функцијом

Као што се види са слика 4.11 и 4.12, само неколико кристала КДП-а су расли малим брзинама. Због грешака мјерења није могуће установити са сигурношћу да ли су брзине раста биле мале или нулте. Пошто су се брзине раста континуално повећавале може се сматрати да су брзине раста већине кристала највјероватније биле само мале, а не нулте.

Присуство нултих брзина раста највјероватније зависи од приближавања пресићења раствора ка критичном пресићењу, што је одређено ширином мртве зоне. Разлика у ширини мртве зоне за ове двије супстанце је највјероватније разлог за појаву разлика у нултим брзинама раста за кристале КДП-а и натријум хлората приказаним у поглављу 4.1.

У поглављу 4.1. показано је да пресићење кристала натријум хлората, у оквиру испитаних услова, практично зависи само од пресићења (независно од температуре). Резултати уводних експеримената, који су приказани у табели 4.8, показују да исти закључак важи и за раст кристала КДП-а, у оквиру испитаних услова. Наиме, очигледно је из табела 4.7 и 4.8, да не постоји значајна разлика између брзине раста кристала КДП-а, добијених у уводним експериментима ($R_{\max}$) и брзина раста добијених у експериментима са смањивањем пресићења ($R_{\max D}$), изведеним при истим пресићењима, али на различитим температурама. Брзине раста добијене у уводним експериментима су поређене са $R_{\max D}$.

У експериментима са смањењем пресићења кристали су првобитно расли вишим брзинама (тачке на слици 4.15), док су у експериментима са повећањем пресићења почетне брзине раста кристала ниже (квадратићи на слици 4.15).



Слика 4.15. Помјерање $\{100\}$ пљосни кристала КДП-а у зависности од времена за смањење (тачке) и повећање (квадрати) пресићења

На сликама 4.11 и 4.12 и из табеле 4.7 се види да се за кристале КДП-а положаји максимума разликују како у експериментима са смањењем пресићења раствора, $R_{\max D}$ (слика 4.11) тако и у експериментима са повећањем пресићења, $R_{\max I}$ (слика 4.12). У првом случају, после рефацирања кристали су започели раст на пресићењу 14.7 %, (24 °C), док су у другом случају кристали започели раст на пресићењу 6.2 %, (28 °C). Уочава се да је за сва пресићења $R_{\max I} < R_{\max D}$. У случају раста кристала натријум хлората (поглавље 4.2) важи обрнуто (Radiša и сар., 2016a). Ово може бити последица зависности брзина раста кристала од историје раствора (Mitrović, 1995; Pantaraks и Flood, 2005; Misailović и сар., 2014;), која има различит утицај на раст кристала КДП-а и натријум хлората.

Пошто не постоји значајна разлика између брзина раста кристала КДП-а, који су расли при истом пресићењу и на различитим температурама, у оквиру посматраних температурских интервала, анализирана је зависност (R, σ) за појединачне кристале.

Као што је очигледно из табеле 4.9, поједине зависности брзина раста $\{100\}$ пљосни кристала КДП-а од пресићења се могу описати помоћу Chernov-љеве (VII) и BCF (III) функције. Већина њих (више од 80 %) може се најбоље описати једном од степених функција $R = K\sigma^n$ (V, VI). Двостепеност раст није уочен.

Температура раствора (пресићење) је мијењана на исти начин за све кристале у оквиру истог типа експеримента. Из табеле 4.9 и са слике 4.14 се уочава да су пљосни појединачних кристала расли различитим механизмима. На основу приказаних резултата, могу се извести следећи закључци:

- 1) Нису уочени кристали који расту двостепеностним механизмима.
- 2) Раст значајног броја кристалних пљосни се може описати спиралним механизмом раста. Ово се првенствено односи на кристале који припадају III и VII колони и на поједине пљосни, које припадају колонама V и VI чији је степен $1 \leq n \leq 2$.
- 3) За велики број кристала степен (n) је већи од 2. За кристале КДП-а ово се уочава код оба типа експеримената, док је код кристала натријум хлората (поглавље 4.2) ово случај само у експериментима са смањењем пресићења.

Раст кристала који припадају колонама V и VI чији је степен $n > 2$, не може бити објашњен преклапањем дифузионих поља сусједних степеника. У случају ниских пресићења ($\sigma \ll \sigma_c$), $n = 2$ и средњи слободни пут за дифузију на површини је много мањи од ширине терасе ($\lambda_s \ll \lambda$), па су дифузиона поља независна. У супротном, за висока пресићења ($\sigma \gg \sigma_c$) добија се $n = 1$ тј. средњи слободни пут за дифузију на површини је много већи од ширине терасе ($\lambda_s \gg \lambda$) и дифузиона поља се преклапају. Уколико је мање преклапање дифузионих поља сусједних степеника вриједности n су веће (Bennema, 1973).

Кристали су расли под истим условима у оквиру истог типа експеримената – у оквиру истог интервала пресићења. За све њих, само један или ниједан од поменутих услова би се могао наћи. Због тога, само понашање пљосни чији је степен у интервалу значајно мањем од интервала [1,2] може бити објашњено преклапањем дифузионих поља.

Разлози због којег је степен $n > 2$ за зависност (R, σ) се не могу се поуздано утврдити. Брзина раста може зависити од више од два независна феномена, као што је познато, вјероватноћа независних догађаја представља производ њихових појединачних вјероватноћа и два независна догађаја, брзина степеника и њихова густина ($1/\lambda$), заједно воде ка линеарној (R, σ) зависности. Уколико су исти узроци ове појаве као у случају натријум хлората (Mitrović и сар., 2021), тј. ако се може претпоставити да је више од два феномена везана за раст кристала условило степену зависност (R, σ) са степеном $n > 0$, онда ће зависност (R, σ) бити степена функција са степеном већим од 2. Поред брзине и густине степеника, за ову појаву ће бити одговорни: тачкасти дефекти, случајна расподела дислокација (Франкова мрежа), присуство граница зрна и варијације запреминског напрезања у кристалу (van der Heijden и van der Eerden, 1992), наелектрисање пљосни кристала (Sahin и Bulutcu, 2002), примјесе, итд. Са друге стране, треба напоменути да ефекат повратног напона (Cabreга и Coleman, 1963), као и специјална конфигурација спирала раста додатно компликују зависност (R, σ) , али не предвиђају степену зависност са степеном $n > 2$ (Bennema, 1969; Bennema и Gilmer, 1973).

Дисперзија брзина раста се најчешће објашњава разликама у параметрима раста, које предвиђају одређене теорије раста кристала. Истраживања у овој дисертацији су показала да дисперзија брзина раста може бити последица различитих механизма раста који постоје на еквивалентним пљоснима кристала, тј. да је могућа коегзистенција различитих механизма раста кристала при истим експерименталним условима.

5. ЗАКЉУЧАК

Резултати добијени испитивањем раста $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората за опсег пресићења од 0.66 – 1.56 %, као и за опсег пресићења од 0.44 – 1.32 % у случају експеримената у којима је пресићење смањивано и повећавано, раста $\{100\}$ пљосни кристала КДП-а у опсегу пресићења од 6.2 – 14.7 % у случају експеримената у којима је пресићење смањивано и повећавано, реализовани у овој дисертацији указују на сложеност процеса раста кристала и велики број узрочнопоследичних фактора које је потребно анализирати и истражити ради могућег предвиђања механизма њиховог раста и објашњења постојања дисперзија брзина раста. У свим случајевима примјеђена је широка дисперзија брзина раста, што представља највјероватније последицу различитих механизма раста. Добијени резултати показују да историја раста утиче и на брзине раста, али и на механизме раста. Уколико се анализирају вриједности експонента n , примјећује се да велики број кристала има вриједност овог експонента већу од 2, што се не може објаснити постојећим теоријама, као ни преклапањем дифузионих поља сусједних степеника. На основу добијених резултата изведени закључци су приказани у наставку.

5.1. Испитивање механизма раста кристала натријум хлората из водених раствора анализом дисперзија брзина раста

- Резултати анализе механизма раста кристала добијене на основу зависности највјероватнијих брзина раста од пресићења показују да пљосни $\{100\}$ кристала натријум хлората доминантно расту према VCF теорији у σ_1 опсегу пресићења од 0.66-1.56 %.
- Вриједност коефицијента n добијеног фитовањем помоћу степене једначине (VI) је $n \approx 1.5$, указује на то да се дифузиона поља степеника дјелимично преклапају у оквиру испитаних вриједности пресићења.
- Поређењем вриједности положаја максимума за расподјеле брзина раста кристала натријум хлората у случају раста пресићења, $R_{\max I}$, и опадања, $R_{\max D}$, примјећује се да су ове вриједности више за случај раста пресићења. Разлике које се јављају су највјероватније последица различитих механизма раста.
- Преклапање дифузионих поља сусједних степеника је различито у експериментима у којима пресићење опада и експериментима у којима оно расте, за исти σ_1 опсег пресићења (0.44-1.32 %). При смањеном пресићењу зависност (R, σ) је била блиска параболичкој, односно дифузиона поља сусједних степеника су била независна, док је при повећању пресићења ова зависност била скоро линеарна, односно дифузиона поља сусједних степеника су се преклапала.
- Вриједност експонента n у степеној функцији $R = K\sigma^n$ зависи од начина на који се мијења пресићење. Његове вриједности су се мијењале од 1.3 до 1.9. Код експеримената са повећањем пресићења у опсегу 0.44-1.32 %, најбољи резултат фитовања највјероватнијих брзина раста у зависности од пресићења даје степена једначина (VI), за вриједност $n \approx 1.3$. У случају експеримената са смањењем пресићења у опсегу 0.44-1.32 % зависност највјероватније брзине раста од пресићења се може најбоље описати једначинама (V) и (VI). Вриједност степена n добијеног

фитовањем помоћу једначине (VI) је $n \approx 1.9$. Овај резултат указује на зависност преклапања дифузионих поља сусједних степеника од историје раста.

5.2. Коегзистенција различитих механизма раста кристала натријум хлората под истим експерименталним условима

- Анализа раста појединачних $\{100\}$ пљосни натријум хлората у опсегу пресићења од 0.44–1.32 % указује да дисперзија брзина раста нема само посљедице на разлике у параметрима раста које предвиђају одређене теорије раста, већ и да индивидуалне кристалне пљосни могу расти различитим механизмима под одређеним експерименталним условима.
- Зависност (R, σ) показује да велики број појединачних пљосни ових кристала расте спиралним механизмом раста.
- Већина посматраних $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората расте у складу са степеним законом $R \sim \sigma^n$ са вриједношћу степена $n \leq 2$ (при чему је 52 % у случају експеримената са смањењем пресићења, и око 97 % у случају експеримената са повећањем пресићења).
- Степена зависност $R = K\sigma^n$ са вриједношћу $n > 2$ је показана за 48 % $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората, у случају експеримената са смањењем пресићења.
- Постојеће теорије раста, као и преклапање дифузионих поља сусједних степеника, не објашњавају понашање кристалних пљосни чији степен је $n > 2$.
- Резултати анализе раста појединачних пљосни за исти опсег пресићења показују да више независних феномена, не само брзина и густина степеника, утичу на раст кристалних пљосни. Постојање хистерезиса код појединих група кристала показује да раст кристала зависи од историје раста (брзина раста кристала као покретачка сила у случају повећања је различита у односу на његово смањење), стога је могуће да овај феномен узрокује разлике у механизмима раста у случају обје групе експеримената са смањењем и повећањем пресићења.
- Дисперзија брзина раста може бити посљедица различитих механизма раста који постоје на еквивалентим кристалним пљоснима, односно могућа је коегзистенција различитих механизма раста кристала при истим експерименталним условима.

5.3. Коегзистенција различитих механизма раста кристала КДП-а под истим експерименталним условима

- Анализа раста појединачних $\{100\}$ пљосни кристала КДП-а у опсегу пресићења од 6.2–14.7 % указује на да појединачне пљосни могу да расту различитим механизмима под истим условима раста и да већина кристала расте у складу са степеним законом $R = K\sigma^n$.

- Просјечно четвртина кристала расте у складу са VCF и Chernov-ом теоријом. Велики број кристала добро описује степена функција са вриједношћу степена $n > 2$.
- Уочава се да је за сва пресићења $R_{\max I} < R_{\max D}$ што је вјероватно посљедица зависности брзина раста кристала од историје раствора која има различит утицај на раст кристала КДП-а и натријум хлората.
- Дводимензионални раст у случају ових кристала није уочен.
- Различити механизми раста на еквивалентим кристалним пљоснима КДП-а, односно коегзистенција различитих механизма је највјероватније условила појаву ДБР.

ЛИСТА СИМБОЛА

a_i - површина i -те кристалне пљосни која је повезана са n бројем пљосни

A - површина кристала

A_1 - температурно зависна константа у VCF једначини

A_2 - константа

a_1, b_1 - емпиријски параметри за линеарну једначину са одсјечком

b - Burgers-ов вектор

b_p - број пљосни

b_i - величина изграђивачке јединице у правцу u -осе

B, B^* - константа за модел вишеструке нуклеације

B_1 - температурно зависна константа у VCF једначини

B_2 - константа

C_k - концентрација кластера

c, c_0 - концентрације раствора на одређеним температурама (актуелној и температури засићења)

c^* - равнотежна концентрација

c_i - концентрација растворене супстанце у раствору на граничној површини кристала и раствора

C, C', C^*, C_1 - константе

$c(r)$ - концентрација раствора изражена у kg супстанције/kg раствора

c_0 - концентрација на температури засићења у kg супстанције/kg раствора

D_s - коефицијент површинске дифузије

D - коефицијент дифузије

D_G - дифузивност брзина раста

E_{ad} - енергија адсорпције изграђивачке јединице на површини

E_s - површинска енергија

E_i - енергија по јединици дужине дислокационе линије

E - укупна површинска енергија веома малих кристала

$f(R)$ - густина вјероватноће

g - експонент (степен свеукупног процеса раста кристала)

G - просјечна линеарна брзина раста

ΔG_p^* - промјена слободне енергије потребна за формирање стабилног нуклеуса кружног облика на идеалној површини

ΔG_{deh} - енергија потребна за дехидратацију изграђивачке јединице приликом њеног припајања у кристал при пресићењу σ

g_i - слободна површинска енергија по јединичној површини i -те плосни

ΔG - слободна енергија потребна за формирање кластера

ΔG_v - промјене слободне енергије фазне трансформације (запреминска слободна енергија)

ΔG_s - промјена слободне енергије формирања површине (површинска слободна енергија)

ΔG_{crit} - максимална вриједност промјене слободне енергије

ΔG_r - промјена Gibbs-ових слободних енергија засићеног и пресићеног раствора

h - висина степеника

ΔH - енталпија њихове фузије и Boltzmann-ова константа

J - брзина дводимензионалне нуклеације

J_2 - брзина нуклеације

k - Boltzmann-ова константа

k_m - коефицијент преноса масе

k_d - коефицијент преноса материје процесом дифузије

k_r - константа која описује брзину за процес површинске интеграције

K_G - коефицијент свеукупног раста кристала

K, K_1, K_2, K_3, K_4 и K_5 - емпиријске константе код дводимензионалног модела

l_s - средња дужина мозаичких блокова

L_d - дужина странице кубичног кристала

l_d - међусобно растојање тачкастих дефеката

l - величина мозаичних блокова константна за све кристале

L - величина кристала

$\Delta L = L_f - L_0$ - разлика почетне и крајње средње величине кристала

L_k - карактеристична дужина кластера

m - број степеника висине h

m_d - маса депоноване чврсте супстанце за вријеме t

m_1 - маса адсорбоване изграђивачке јединице

n_1 - концентрација адсорбованих изграђивачких јединица на површини

n_p - густина популације,
 n_s - густина степеника
 n - број фитованих класа података
 n_r - равотежни број молекула или мономера у раствору
 N - број кристала
 N_m - број молекула који при константној температури и притиску прелазе из пресићеног у засићено стање
 p - нагиб површине у односу на равну површину у близини степеника
 q - наелектрисање кристала чији је пречник r
 q_s - флукс степеника
 r_c - критични радијус
 r - радијус кластера
 r_c - критична величина радијуса нуклеуса
 R - брзина раста плосни кристала
 $\bar{R}$ - средња брзина раста кристала
 R_D - брзина растварања
 r_p - растојање од тачкастог дефекта
 r_c - критични радијус
 R_d - половину средњег растојања између дислокација
 R_l - измјерена брзина раста која одговара кристалу величине l_i
 $R_{i,est}$ - очекивана вриједност брзине раста R која одговара величини кристала l_i
 s - стандардна девијација
 t - вријеме
 t_f - вријеме једног циклуса кристализације
 T - температура
 T_0 - температура пресићеног раствора
 T_S - температура засићења раствора
 ΔT - промјена температуре
 U - густина енергије напрезања на растојању r од дефекта
 v - брзина степеника
 v_2 - брзина помјерања степеника
 V_m - запремина молекула

v_p - Poisson-ов однос

W - енергија активације за припајање изграђивачких јединица у преломе на степеницима

W_0 , W_1 , W_2 - енергија напрезања кристала по једној честици

y_0 - растојање између степеника

Z_1 , Z_2 и Z_3 - координациони бројеви првих, других и трећих сусједа

Грчка слова

α - алфа фактор

α_k - површински фактор за карактеристичну дужину кластера L

α - параметар изражен преко $\ln \alpha = 3/4(1-v_p)$,

β_b - угао између дислокационе линије и Burgers-овог вектора b

β_k - површински фактор за карактеристичну дужину кластера L

β_l^* , β_l - кинетички коефицијент степеника

β - ретардациони фактор прелома на степенику

γ - слободна површинска енергија

γ_{st} - коефицијент површинског напона

δ - дужина дифузионог пута

ε - активност групе дислокација

ε_d - релативна деформација кристала настала усљед напрезања

η - мозаичност

θ - угао нагиба степеника

λ_s - дифузионо растојање на површини

λ_s - дужина средњег слободног пута дифузије

λ - ширина терасе

Λ - ретардациони фактор степеника

μ_k - хемијски потенцијал

$\Delta\mu$ - разлика хемијских потенцијала

μ_f - хемијски потенцијал течне фазе

μ_s - модуо смицања

μ - хемијски потенцијал засићеног раствора

μ_0 - хемијски потенцијал пресићеног раствора

$\bar{v}$ - брзина адсорбованих молекула на површини

ν - фреквенција вибрација атома на површини

ξ - фактор анизотропије енергија везе површинских кристалних слојева

ρ_c - критични радијус

σ , σ_1 , σ_2 - релативно пресићење

σ_c - критично пресићење

σ_p - површински напон

$\Delta\sigma_L^2$ - промјена крајње и средње дистрибуције величина кристала

$\phi_{1/2}$ - рад потребан за раскидање веза између сусједних изграђивачких јединица

χ^2 - хи квадрат

ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 - енергије првих, других и трећих сусједа

Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице

ЛИТЕРАТУРА

- Abrahams S.C.; Bernstein J.L. Remeasurement of optically active NaClO₃ and NaBrO₃. *Acta Cryst. B.* **1977**, 33 (11), 3601–3604.
- Alexandru H. V.; Antohe S. Prismatic faces of KDP crystal, kinetic and mechanism of growth from solutions. *J. Cryst. Growth.* **2003**, 258 (1–2), 149–157.
- Aquilano, D.; Franchini-Angela, M.; Rubbo, M.; Mantovani, G.; Vaccari, G. Growth morphology of polar crystals: A comparison between theory and experiment in sucrose. *J. Cryst. Growth.* **1983**, 61, 369.
- Aquilano, D.; Rubbo, M.; Mantovani, G.; Sgualdino, G.; Vaccari, G. Equilibrium and growth forms of sucrose crystals in the $\{h0l\}$ zone II. Growth kinetics of the $\{101\}$ -d form. *J. Cryst. Growth.* **1987**, 83, 77.
- Ataka M.; Asai M. Analysis of the nucleation and crystal growth kinetics of lysozyme by a theory of self-assembly. *Biophys. J.* **1990**, 58 (3), 807–811.
- Balamurugan N.; Ramasamy P. Investigation of the growth rate formula and bulk laser damage threshold KDP crystal growth from aqueous solution by the Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) method. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1642–1644.
- Becker R, Döring W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Ann. Phys.* **1935**, 416, 719–752.
- Bennema P. Crystal growth measurements on potassium aluminium alum and sodium chlorate from slightly supersaturated solutions. *Phys. Status Solidi.* **1966**, 17(2), 563–570.
- Bennema P. Analysis of crystal growth models for slightly supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth.* **1967**, 1 (5), 278–286.
- Bennema P. The importance of surface diffusion for crystal growth from solution. *J. Cryst. Growth.* **1969**, 5 (1), 29–43.
- Bennema P. The influence of surface diffusion for crystal growth from solution. *J. Cryst. Growth.* **1969**, 5, 29–43.
- Bennema P. Surface diffusion and the growth of sucrose crystals. *J. Cryst. Growth.* **1968**, (3-4), 331–334.
- Bennema P.; Boon J.; Van Leeuwen C.; Gilmer G. H. Confrontation of the BCF theory and computer simulation experiments with measured (R, σ) curves. *Krist. und Tech.* **1973**, 8 (6), 659–678.
- Bennema P.; Gilmer G.H. In Hartman P. (Ed.) *Crystal Growth: An Introduction*; North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1973.
- Bennema P.; Van der Eerden J.P. Crystal growth from solution, development in computer simulation. *J. Cryst. Growth.* **1977**, 42, 201–213.
- Bennema P. Spiral growth and surface roughening: development since Burton, Cabrera and Frank. *J. Cryst. Growth.* **1984**, 69, 182–197. Bhat H.L.; Sherwood J.N.; Shripathi T. The influence of stress, strain and fracture of crystals on the crystal growth process. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42 (4), 609–618.
- Berglund K.A.; Larson M.A. Growth of contact nuclei of citric acid monohydrate. *AIChE Symp. Ser.* **1982**, 78 (215), 9–13.
- Berglund K.A.; Kaufman E. L.; Larson M.A. Growth of contact nuclei of potassium nitrate. *AIChE J.* **1983**, 29 (5), 867–869.
- Berglund K.A.; Larson M.A. Modeling of growth rate dispersions of citric and monohydrate in continuous crystallizers. *AIChE J.* **1984**, 30 (2), 280–287.
- Berthoud A. Theorie de la formation des faces d'un crystal. *J. Chim. Phys.* **1912**, 10, 624–635.
- Blackmond D.G. Asymmetric autocatalysis and its implications for the origin of homochirality. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, 101, 5732–5736.

- Bolt R.J.; de Haas H.; Sebastian M.T.; Klapper H. Characterization of flux-grown KTiOPO_4 (KTP) crystals by x-ray topography. *J. Cryst. Growth*. **1991**, *110* (3), 587-594.
- Bordui P. Growth of large single crystals from aqueous solution: A review. *J. Cryst. Growth*. **1987**, *85* (1-2), 199-205.
- Boyd R. Nonlinear Optics; Academic Press: New York, USA, 2007.
- Brand J. C. D.; Speakman J. C. Molecular structure: the physical approach; Edward Arnold: London, UK, 1960; pp 31-36.
- Buhse T.; Durand D.; Kondepudi D.; Laudadio J.; Spilker S. Chiral symmetry breaking in crystallization: the role of convection. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4405-4408.
- Bunn C. Chemical Crystallography; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1961.
- Burke-laing M.E.; Trueblood K.N. Sodium chlorate: precise dimensions for the ClO_3 -ion. *Acta Cryst. B*. **1977**, *33*, 2698-2699.
- Burton W.K.; Cabrera N. Crystal growth and surface structure. Part I. *Disc. Faraday Soc.* **1949**, *5*, 33-39.
- Burton W.K.; Cabrera N.; Frank F.C. Role of dislocations in crystal growth. *Nature*. **1949**, *163*, 398-399.
- Burton W.K.; Cabrera N.; Frank F.C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. A*. **1951**, *243* (866), 299-358.
- Butler B.K.; Zhang H.; Johns M.R.; Mackintosh D.L.; White E.T. **1997**. The influence of growth rate dispersion in batch crystallization. *The Topical Conference on Separation Science and Technologies : the American Institute of Chemical Engineers (AIChE) annual meeting. 17-19th November, Los Angeles, USA*. Preprints, paper 38b.
- Bush G.; Blinc R.; Matsubara T.; Schmidt V.H.; Shuvalov L.A. (Editors). Special issue on KH_2PO_4 -type ferro- and antiferroelectrics. *Ferroelectrics*. **1987**, *72*, 1-304.
- Cabrera N.; Coleman R.V. Theory of crystal growth from the vapor *In* Gilman J.J. (Ed.) *The Art and Science of Growing Crystals*; Wiley: New York, USA, 1963; pp. 3-27.
- Cartwright J.H.E.; García-Ruiz J. M.; Piro O.; Díaz C.I.S.; Tuval I. Chiral symmetry breaking during crystallization: an advection-mediated nonlinear autocatalytic process. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 035502.
- Cartwright J.H.E.; Piro O.; Tuval I. Ostwald ripening, chiral crystallization, and the common-ancestor effect. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 165501.
- Chandrasekaran K.S.; Mohanlal S.K. The x-ray anomalous dispersion and optical rotation in the crystalline solid solution NaClO_3 : NaBrO_3 . *Pramana*. **1976**, *7*, 152.
- Chernov, A.A. The spiral growth of crystals. *Sov. Phys. Uspekhi*. **1961**, *4*, 116.
- Chernov A.A.; Smolskii I.L.; Parvov V.F.; Kuznetsov Y.G.; Rozhanskii V.N. Investigation of the growth kinetics of ADP crystals from solution by in-situ x-ray topography. *Sov. Phys. Dokl.* **1979**, *24* (9), 760-761.
- Chernov A.A. *Modern Crystallography III: Crystal Growth*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1980.
- Chernov A.A.; Givargizov E.I.; Bogdasarov K.S.; Kuznetsov V.A.; Demianets L.N.; Lobachev A.N. *Modern Crystallography III: Crystal Growth*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1984.
- Chernov A.A.; Givargizov E.I.; Bagdasarov H.S.; Kuznetsov V.A.; Demjancev L.N.; Lobachev A.N. *Crystal Growth (Modern Crystallography III)*; Springer Series in Solid State Sciences, Springer, Berlin, Germany, 1984.
- Chernov A.A.; Rashkovich L.N.; Mkrtchan A.A. Solution growth kinetics and mechanism: prismatic face of ADP. *J. Cryst. Growth* **1986**, *74*, 101.
- Chernov A.A.; Rashkovich L.N.; Smolskii I.L.; Kuznetsov Y.G.; Mkrtchan A.A.; Malkin A. A. *In* Givargizov E.I. (Ed.) *Rost Kristallov*. Nauka, Moscow, SSSR, 1986.
- Chernov A.A. Formation of crystals in solution. *Contemp. Phys.* **1989**, *30*, 251-276.
- Chernov A.A. 1990. *The 11th Symposium on Industrial Crystallization. 18-20th September, Garmisch-Partenkirchen, Germany*. Proceedings, pp. 343-348.

- Chernov A.A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1993**, 26, 121-151.
- Chernov A.A. Notes on interface growth kinetics 50 years after Burton, Cabrera and Frank. *J. Cryst. Growth.* **2004**, 264, 499–518.
- Cottrell A.H. Dislocations and Plastic Flow in Crystals; Clarendon, Oxford, U.K., 1953; pp. 101.
- Davey R.J.; Ristic R.L.; Zizic B. The role of dislocations in the growth of ammonium dihydrogen phosphate crystals from aqueous solutions. *J. Cryst. Growth.* **1979**, 47 (1), 1-4.
- Davey R.J. The role of additives in precipitation processes In Jančić S.J. and de Jong E.J. (Eds.) Industrial Crystallization 81 (Symposium, Budapest); North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1982; pp. 123-135.
- Denk E. G.; Botsaris G. D. Mechanism of potassium alum crystal growth from solution. *J. Cryst. Growth.* **1970**, 6 (3), 241–244.
- Derks M.P.W.; van den Heijden A.E.D.M.; Elwenspoek M. Formation of new growth spirals due to impact with a rod on the (010) face of KAP. *J. Cryst. Growth.* **1989**, 94 (2), 527-536.
- Dincer T. D.; Ogden M. I.; Parkinson G. M. Investigation of growth rate dispersion in lactose crystallisation by AFM. *J. Cryst. Growth.* **2014**, 402, 215–221.
- Dmitriev V.G.; Gurzadyan G.G.; Nikogosyan D.N. Handbook of Optical Nonlinear Crystal; Springer: Berlin, Germany, 1999.
- Dugua J.; Simon B. Crystallization of sodium perborate from aqueous solutions. *J. Cryst. Growth* **1978**, 44 (3), 280–286.
- Eimerl D. Electro-optic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs. *Ferroelectrics.* **1987**, 72, 95-139.
- Endo S.; Chino T.; Tsuboi S.; Koto K. Pressure-induced transition of the hydrogen bond in the ferroelectric compounds KH_2PO_4 and KD_2PO_4 . *Nature.* **1989**, 340, 452-455.
- Erdemir D.; Lee A.Y.; Myerson A.S. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (5), 621-629.
- Falah C.; Smiri-Dogguy L.; Driss A.; Jouini T. Préparation et Détermination structurale de la forme haute température de KH_2PO_4 . *J. Solid State Chem.* **1998**, 141 (2), 486-491.
- Florian W.; Heyer H. Interferenzmikroskopische untersuchung des wachstums von einkristallen am beispiel des hexamethylentetramins. *Ber. Bunsenges.* **1973**, 77 (12), 1083-1090.
- Flood A.E. Feedback between crystal growth rates and surface roughness. *CrystEngComm.* **2010**, 12 (2), 313–323.
- Fokin V.M.; Zanolto E.D. Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy. *J. Non-Cryst. Solids.* **2000**, 265, 105–112.
- Frank, F.C. The influence of dislocations on crystal growth. *Discuss. Faraday Soc.* **1949**, 5, 48-54.
- Frank F.C. Kinematic theory of crystal growth and dissolution processes In Doremus R.H.; Roberts B.W.; Turnbull D. (Eds.) Growth and Perfection of Crystals: Proceedings of an International Conference on Crystal Growth, Cooperstown, New York, August 1958; pp. 411-420.
- Frazer B.C.; Pepinsky R. X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 . *Acta Cryst.* **1953**, 6, 273-285.
- Frenkel J. On the surface motion of particles in crystals and the natural roughness of crystalline faces. *J. Phys. USSR.* **1945**, 9, 392–398.
- Friddle R. W.; Weaver M. L.; Qiu S. R.; Wierzbicki A.; Casey W. H.; De Yoreo, J. J. Subnanometer atomic force microscopy of peptide – mineral interactions links clustering and competition to acceleration and catastrophe. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, 107 (1), 11–15.
- Fukami T.; Akahoshi S.; Hukuda K.; Yagi T. X-ray study of thermal parameters of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ in the paraelectric phase. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, 56, 4388-4392.
- Fukami T.; Akahoshi S.; Hukuda K.; Yagi T. Refinement of the crystal structure of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ above and below antiferroelectric phase transition temperature. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, 56, 2223-2224.

- Fukami T.; Chen R. Crystal structure and transitions for monoclinic KH_2PO_4 crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75 (7), 074602.
- Fytopoulos A.A.; Kavousanakis M.E.; Van Gerven T.; Boudouvis A.G.; Stefanidis G.D.; Xiouras C. Crystal Growth, Dissolution and Agglomeration kinetics of Sodium Chlorate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60 (19), 7367–7384.
- Galbraith S.C.; Flood A.E.; Rugmai S.; Chirawatkul P. Relationship between surface roughness, internal crystal perfection, and crystal growth rate. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, 39 (2), 199–207.
- Garside J.; Davey R.J. Invited review secondary contact nucleation: kinetics growth and scale-up. *Chem. Eng. Commun.* **1980**, 4 (4-5), 393-424.
- Garside J.; Janssen-van Rosmalen R.; Bennema P. Verification of crystal growth rate equations. *J. Cryst. Growth.* **1975**, 29 (3), 353–366.
- Garside J.; Ristic R.I. Growth rate dispersion among ADP crystals formed by primary nucleation. *J. Cryst. Growth.* **1983**, 61 (2), 215-220.
- Garside J. Industrial crystallization from solution. *Chem. Eng. Sci.* **1985**, 40 (1), 3-26.
- Gibbs, J.W. Collected Works, Vol. I, Thermodynamics; Yale University Press: New Haven, USA, 1948.
- Griffin L.J. Observation of unimolecular growth steps on crystal surfaces. *Phil. Mag.* **1950**, 41, 196–199.
- Grunberg J.; Levin S.; Pelah I.; Gerlich D. High temperature phase transitions and metastability in KDP type crystals. *Phys. Status Solidi B.* **1972**, 49 (2), 857-869.
- Guzman L.A.; Maeda K.; Hirota S. Effect of traces of lead(II) ion on the crystal habit of potassium dihydrogen phosphate. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1998**, 31, 295-297.
- Guzman L.A.; Maeda K.; Hirota S. Effects of aluminium, ferric and chromium ion on KDP, ADP crystallization. *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* **1998**, 24, 143.
- Guzman L. A.; Kubota N.; Yokota M.; Sato A.; Ando K. Growth hysteresis of a potassium sulfate crystal in the presence of chromium(III) impurity. *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1 (3), 225–229.
- Haas C.; Drenth J. The interface between a protein crystal and an aqueous solution and its effects on nucleation and crystal growth. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 368–377.
- Harding M.M.; Rule R.J.; Oldman R.J.; Davey R.J. Growth rate dispersion in small crystals and its relation to mosaic spread. *J. Cryst. Growth.* **1992**, 123 (3-4), 373–384.
- Hein J.E.; Cao B.H.; Viedma C.; Kellogg R.M.; Blackmond D.G. Pasteur's tweezers revisited: On the mechanism of attrition-enhanced deracemization and resolution of chiral conglomerate solids. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12629–12636.
- Hirota S.; Mikib H.; Fukuia K.; Maeda K. Coloring and habit modification of dyed KDP crystals as functions of supersaturation and dye concentration. *J. Cryst. Growth.* **2002**, 235, 541–546.
- Hirth J.P.; Lothe J. Theory of Dislocations; Wiley, New York, USA, 1982.
- Hooper R.M.; Roberts K.J.; Sherwood J.N. X-ray topographic investigations of dislocations in sodium chlorate. *J. Mater. Sci.* **1983**, 18 (1), 81–88.
- Hosoya S.; Kitamura M. In-situ observation of recovery process from rounded to faceted morphology in NaClO_3 . *Mineral. J. (Japan)* **1978**, 9 (3) 137–147.
- Hosoya S.; Kitamura M.; Miyata T. Growth mechanisms of NaClO_3 and KBr from aqueous solutions under relatively high supersaturation ranges. *Mineral. J.* **1978**, 9, 147–168.
- Itoh K.; Matsubayashi T.; Nakamura E.; Motegi H. X-ray study of high-temperature phase transitions in KH_2PO_4 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **1975**, 39, 843-844.
- Jackson K.A. Liquid metals and solidification; American Society of Metals, Cleveland, USA, 1958.
- Jaho S.; Athanasakou G.D.; Sygouni V.; Lioliou M.G.; Koutsoukos P.G.; Paraskeva C.A. Experimental investigation of calcium carbonate precipitation and crystal growth in one- and two-dimensional porous media. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16 (1), 359–370.

- Janssen-van Rosmalem R.; Bennema P.; Garside J. The influence of volume diffusion on crystal growth. *J. Cryst. Growth*. **1975**, 29 (3), 342–352.
- Jeffery J.W. *Methods in X-Ray Crystallography*; Academic Press, London, U.K., 1971; pp. 469.
- Jona F.; Shirane G. *Ferroelectric Crystals*; Dover Pubns: New York, USA, 1993; pp 63-107.
- Jones C.M.; Larson M. A. Characterizing growth-rate dispersion of NaNO₃ secondary nuclei. *AIChE J.* **1999**, 45 (10), 2128–2135.
- Kahr B.; Chow J.K.; Peterson M.L. Organic hourglass inclusions: a review of past and recent work and a student experiment. *J. Chem. Edu.* **1994**, 71 (7), 584.
- Kim S.; Myerson A.S. Metastable solution thermodynamics and crystal growth kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (4), 1078–1084.
- Kim E.L.; Tsyganova A.A.; Vorontsov D.A.; Ovsetsina T.I.; Katkova M.R.; Lykov V.A.; Portnov V.N. Growth of sodium chlorate crystals in the presence of potassium sulphate. *J. Cryst. Growth*. **2015**, 426, 198.
- Kito I.; Kato N. 1974. X-ray topographic studies of sodium chlorate crystals grown from aqueous solutions. *J. Cryst. Growth*. **1974**, (24-25), 544–548.
- Klapper H. Post-growth defects In: Tanner B.K. and Bowen D.K. (Eds.) *Characterization of Crystal Growth Defects by X-Ray Methods*. Plenum Press: New York, USA, 1980; pp. 156.
- Knapp L.F. The solubility of small particles and the stability of colloids. *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 457.
- Kondepudi D.K.; Kaufman R.J.; Singh N. Chiral symmetry breaking in sodium chlorate crystallization. *Science*. **1990**, 250, 975–976.
- Kondepudi D.K.; Bullock K.L.; Digits J.A.; Hall J.K.; Miller, J.M. Kinetics of chiral symmetry breaking in crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (22), 10211–10216.
- Kondepudi, D.K.; Sabanayagam, C. Secondary nucleation that leads to chiral symmetry breaking in stirred crystallization. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 364–368.
- Kossel W. Zur theorie des kristallwachstums. *Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1927**, 1927, 135–143.
- Koutsopoulos S. Kinetic study on the crystal growth of hydroxyapatite. *Langmuir* **2001**, 17 (26), 8092–8097.
- Laaksonen A.; Napari I. Breakdown of the capillarity approximation in binary nucleation: density functional study. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 11678–11682.
- Lacmann R.; Herden A.; Tanneberger U.; Klapper H.; Schmiemann D.; Mersmann A.; Zacher U. 1996. *The 13th Symposium on Industrial Crystallization. 16-19th September, Toulouse, France*. Proceedings, pp. 515-518.
- Lan Z.P.; Lai X.; Roberts K., Klapper H. X-ray topographic and polarized optical microscopy studies of inversion twinning in sodium chlorate single crystals grown in the presence of sodium dithionate impurities. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 6084-6092.
- Land T.A.; Martin T.L.; Potapenko S.; Tayhas Polmore G.; De Yoreo J.J. Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth. *Nature* **1999**, 399 (6735), 442–445.
- Lee A.; Erdemir D.; Myerson A. S. Crystals and crystal growth In: Myerson A. S.; Erdemir D.; Lee A. (Eds.) *The Handbook of Industrial Crystallization*. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2019; pp 32–75.
- Lian Y.; Zhu L.; Sui T.; Yu G.; Zhang L.; Zhou H.; Xu M.; Sun X. The rapid growth of ADP single crystal. *Cryst. Eng. Comm.* **2016**, 18, 7530–7536.
- Liu F.F.; Yu G.W.; Zhang L.S.; Li L.; Wang B.; Gan X.Y.; Ren H.K.; Zhou H.L.; Zhu L.L.; Ji S.H.; Xu M.X.; Liu B.A.; Xu X.G.; Gu Q.T.; Sun X. Effect of supersaturation on hillock of directional growth of KDP crystals. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6886.
- Liu F.F.; Zhang L.S.; Yu G.W.; Sun X. Effect of pH value on the growth morphology of KH₂PO₄ crystal grown in defined crystallographic direction. *Cryst. Res. Technol.* **2015**, 50 (2), 164–170.

- Lines M.E.; Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1977.
- Loiacono G.M.; Zola J.J.; Kostesky G. Growth of KH_2PO_4 crystals at constant temperature and supersaturation. *J. Cryst. Growth*. **1983**, 62(3), 545-556.
- Lubetkin S.D.; Dunning W.J. The variability of the rate of growth of adamantane crystals from the vapour under constant conditions. *J. Cryst. Growth*. **1978**, 43 (1), 77-80.
- Lutsko J.F.; Nicolis G. Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96 (4), 046102.
- Ma C.Y.; Wang X.Z. Crystal growth rate dispersion modeling using morphological population balance. *AIChE J.* **2008**, 54 (9), 2321-2334.
- Maiwa K.; Tsukamoto K.; Sunagawa I. Growth induced lattice defects in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ crystals. *J. Crystal Growth*. **1987**, 82 (4), 611-620.
- Malivuk D.A.; Žekić A.A.; Mitrović M.M.; Misailović B.M. Dissolution of sodium chlorate crystals in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth*. **2013**, 377, 164–169.
- Malkin A.I.; Chernov A.A.; Alexeev I.V. Growth of dipyramidal face of dislocation-free ADP crystals; free energy of steps. *J. Cryst. Growth*. **1989**, 97 (3-4), 765-769.
- Mantovani G.; Vaccari G.; Accorsi C.A.; Aquilano D.; Rubbo M. Twin growth of sucrose crystals. *J. Cryst. Growth*. **1983**, 62, 595.
- Markov I.V. Crystal Growth for Beginners – Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2003.
- Martin B.; Tharrington A.; Wu X.I. Chiral symmetry breaking in crystal growth: is hydrodynamic convection relevant? *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2826–2829.
- Martins P.M.; Rocha F. New developments on size-dependent growth applied to the crystallization of sucrose. *Surf. Sci.* **2007**, 601 (23), 5466–5472.
- Mason W.P. Elastic, piezoelectric and dielectric properties of sodium chlorate and sodium bromate. *Phys. Rev.* **1946**, 70, 529.
- Mathis-Lilley J.J.; Berglund K.A. Contact nucleation from aqueous potash alum solutions. *AIChE J.* **1985**, 1 (5), 865-867.
- Matsunaka M.; Kitamura M.; Sunagawa I. Dislocations in NaClO_3 crystals in relation to growth mechanism from aqueous solution. *J. Cryst. Growth*. **1980**, 48, 425–434.
- Mayer C.; Lacmann R. Secondary nucleation of sodium chlorate studied with the aid of asymmetric crystallization. *Chem. Eng. Technol.* **1997**, 20, 633.
- McBride J.M.; Carter R.L. Spontaneous resolution by stirred crystallization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (3), 293–295.
- Meyer P. 1972. Polymorphism of sodium chlorate. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*. **274**, 9, 843–845.
- Meyer P.; Gasperin M. Structural study of an unstable, high-temperature, sodium chlorate phase. *Bull. Soc. fr. Minéral. Crist.* **1973**, 96 (1), 18–20.
- Michinoma M.; Mochizuki M.; Ataka M. Electron microscopic studies on the initial process of lysozyme crystal growth. *J. Cryst. Growth*. **1999**, 197 (1-2), 257-262.
- Miers H.A. The concentration of the solution in contact with a growing crystal. *Philos. Trans. R. Soc. A*. **1904**, 202, 492-515.
- Misailović B.M.; Malivuk D.A.; Žekić A.A.; Mitrović M.M. Nongrowing faces of sodium chlorate crystals in supersaturated solution. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14 (3), 972–978.
- Mitrović M.M. Growth rate dispersion of small Rochelle salt crystals. *J. Cryst. Growth*. **1987**, 85, 411-416.
- Mitrović M.M.; Žižić B.B.; Napijalo M.Lj. Influence of magnetic field on growth rate dispersion of small Rochelle salt crystals, *J. Cryst. Growth*. **1988**, 87, 439-445.
- Mitrović M.M. Disperzija brzina rasta malih kristala Rošelske soli u pravcu [0 1 0] u prisustvu i odsustvu magnetnog polja, doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Beogradu, 1989.

- Mitrović M.M.; Ristić R.I.; Ćirić I. The influence of a magnetic field on the mosaic spread and growth rate of small Rochelle salt crystals. *Appl. Phys. A*. **1990**, 51 (5), 374–378.
- Mitrović M.M.; Ristić R.I. Growth rate dispersion of small $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals I. Growth without a magnetic field. *J. Cryst. Growth*. **1991a**, 112, 160–170.
- Mitrović M.M. Growth rate dispersion of small $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals II. Growth in a magnetic field. *J. Cryst. Growth*. **1991b**, 112, 171–182.
- Mitrović M.M. Connection between growth rate dispersion of large Rochelle salt crystals and growth rate dispersion of their seeds. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5438.
- Mitrović M.M.; Žekić A.A.; Petruševski Lj.S. Growth rate dispersion of small KDP crystals. *J. Cryst. Growth*. **1999**, 198–199, 687–691.
- Mitrović M.M.; Žekić A.A.; Ilić Z. Z. Connection between the growth rate distribution and the size dependent crystal growth. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 312–316.
- Mitrović M.M.; Žekić A.A. Size distribution of non-growing crystals in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth*. **2005**, 275 (1–2), 337–341.
- Mitrović M.M.; Žekić A.A.; Misailović B.M.; Radiša B.Z. Effect of dissolution and refaceting on growth rate dispersion of sodium chlorate and potassium dihydrogen phosphate crystals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (50), 19643–19648.
- Mitrović M. M; Maksimović B.Z; Vučetić B. M; Milojević M. M; Žekić A. A. Coexistence of Different Growth Mechanisms of Sodium Chlorate under the Same Experimental Conditions. *ACS Omega*, **2021**, 6 (34), 21909–21914.
- Miura H. Crystal growth hysteresis in spiral growth. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20 (1), 245–254.
- Mullin J.W.; Amatavivadhana A. Growth kinetics of ammonium and potassium dihydrogen phosphate crystals. *J. Appl. Chem.* **1967**, 17, 151.
- Mullin. J.W. Crystallisation; Butterworth-Heinemann: Oxford, U.K., 2001.
- Mussard F.; Goldsztaub S. Sur la croissance du chlorate de sodium en solution. *J. Cryst. Growth*. **1972**, (13), 445–448.
- Myerson A.S. Handbook of Industrial Crystallization; Butterworth-Heinemann, 2011.
- Myerson A.S.; Erdemir D.; Lee A.Y. Handbook of Industrial Crystalization; Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2019.
- Nicolis G.; Nicolis C. Enhancement of the nucleation of protein crystals by the presence of an intermediate phase: a kinetic model. *Physica A*. **2003**, 323, 139–154.
- Niinomi H.; Miura H.; Kimura Y.; Kuribayashi T.; Uwaha M.; Harada S.; Ujihara T.; Tsukamoto K. 2013. Two pathways determining chirality in NaClO_3 crystals grown from solution via achiral precursors. *17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. 11–16th August, Warsaw, Poland*. Proceedings, pp. 36–37.
- Niinomi H.; Yamazaki T.; Harada S.; Ujihara T.; Miura H.; Kimura Y.; Kuribayashi T.; Uwaha M.; Tsukamoto K. Achiral metastable crystals of sodium chlorate forming prior to chiral crystals in solution growth. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13 (12), 5188–5192.
- Niinomi H.; Horio A.; Harada S.; Ujihara T.; Miura H.; Kimura Y.; Tsukamoto K. Solubility measurement of a metastable achiral crystal of sodium chlorate in solution growth. *J. Cryst. Growth*. **2014**, 394, 106–111.
- Noyes A.A.; Whitney W.R. Rate of solution of solid substances in their own solution. *J. Chem. Soc.* **1897**, 19, 930–934.
- Ochsenbein D. R.; Schorsch S.; Salvatori F.; Vetter T.; Morari M.; Mazzotti M. Modeling the facet growth rate dispersion of β -l-glutamic acid-combining single crystal experiments with nD particle size distribution data. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 133, 30–43.
- Offermann H.; Ulrich J. On the growth of microscopic hurt and unhurt crystals. *J. Cryst. Growth*. **1983**, 63 (1), 165–170.
- Ohara M.; Reid R.C. Modeling Crystal Growth Rates from Solution; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 1973.

Ortiz E.; Vargas R.A.; Mellander B.E. On the high-temperature phase transitions of some KDP-family compounds: a structural phase transition? A transition to a bulk-high proton conducting phase? *Solid State Ion.* **1999**, 25 (1-4), 177-185.

Pan W.; Kolomeisky A.B.; Vekilov P.G. Nucleation of ordered solid phases of proteins via a disordered high-density state: Phenomenological approach. *J. Chem. Phys.* **2006**, 122, 174905.

Pantaraks P.; Flood A.E. Effect of growth rate history on current crystal growth: a second look at surface effects on crystal growth rates. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5 (1), 365-371.

Pantaraks P.; Matsuoka M.; Flood A.E. Effect of growth rate history on current crystal growth. 2. Crystal growth of sucrose, $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , and K_2SO_4 . *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7 (12), 2635-2642.

Parikh K.D.; Dave D.J.; Paresh B.B.; Joshi M.J. Thermal, FT-IR and SHG efficiency studies of L-arginine doped KDP crystals. *Bull. Mater. Sci.* **2007**, 30, 105-112.

Phan V.T.; Do T.T.P.; Ho T.M.; Nguyen D.T.; Le B.V.; Le A.T.Q.; Duong P.A.; Huynh D.T. Fabrication of KDP crystals prisms for second harmonic generation. *Optik.* **2018**, 171, 230-236.

Pritula I.; Gayvoronsky V.; Gromov Yu.; Kopylovsky M.; Kolybaeva M.; Puzikov V.; Kosinova A. The effect of thermal annealing on linear and nonlinear optical response of dyed KDP crystals. *Funct. Mater.* **2008**, 15 (4), 561-568.

Pritula I.; Gayvoronsky V.; Gromov Yu.; Kopylovsky M.; Kolybaeva M.; Puzikov V.; Kosinova A.; Savvin Yu.; Velikhov Yu.; Levchenko A. Linear and nonlinear optical properties of dye-doped KDP crystal: effect of thermal treatment. *Opt. Commun.* **2009**, 282, 1141-1147.

Qian R.Y.; Botsaris G.D. A new mechanism for nuclei formation in suspension crystallizers: the role of interparticle forces. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52 (20), 3429-3440.

Qian R.Y.; Botsaris G.D. Nuclei breeding from a chiral crystal seed of NaClO_3 . *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53 (9), 1745-1756.

Qian R.Y.; Botsaris G.D. The effect of seed preparation on the chirality of the secondary nuclei. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59 (14), 2841-2852.

Qin M.; Xu X.; Yu G.; Wang B.; Cheng W. Rapid growth of KDP crystals in the [101] direction. *Crystals.* 2020, 10 (2), 108.

Radiša B.Z.; Mitrović M.M.; Misailović B.M.; Žekić A.A. Investigation of growth mechanism of sodium chlorate crystals from aqueous solutions. *Ind. Chem. Res.* **2016a**, 55 (39), 10436-10444.

Radiša B.; Mitrović M.; Misailović B. The effect of solution pre-history on chirality of sodium chlorate crystals from aqueous solutions, *Phys. Mac.* **2016b**, 62, 1-6.

Ramanarayanan K.A.; Berglund K.A.; Larson, M.A. Growth kinetics in the presence of growth rate dispersion from batch crystallizers. *Chem. Eng. Sci.* **1985**, 40 (8), 1604-1608.

Randolph A.D.; White E.T. Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution. *Chem. Eng. Sci.* **1977**, 32 (9), 1067-1076.

Рашкович Л.Н. Атомно-силовая микроскопия процессов кристаллизации в растворе. *СОЖ.* **2001**, 7(10), 102-108.

Ristić R.I.; Sherwood J.N.; Wojciechowski K. Assessment of the strain in small sodium chlorate crystals and its relation to growth rate dispersion. *J. Cryst. Growth.* **1988**, 91 (1-2), 163-168.

Ristić R.; Sherwood J. N.; Wojciechowski K. Morphology and growth kinetics of large sodium chlorate crystals grown in the presence and absence of sodium dithionate impurity. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (41), 10774-10782.

Ristic R.; Shekunov B.Y.; Sherwood J.N. Growth of the tetrahedral faces of sodium chlorate crystals in the presence of dithionate impurity. *J. Cryst. Growth.* **1994**, 139, 336-343.

Sahin O.; Bulutcu N. Effect of surface charge distribution on the crystal growth of sodium perborate tetrahydrate. *J. Cryst. Growth.* **2002**, 241 (4), 471-480.

Sakamoto M. Absolute asymmetric synthesis from achiral molecules in the chiral crystalline environment. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3(5), 684-689.

- Sangwal K. Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: recent observations and their interpretations. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **1998**, 36 (3), 163–248.
- Schuth F.; Bussian P.; Agren P.; Schunk S.; Linden M. Techniques for analyzing the early stages of crystallization reactions. *Solid State Sci.* **2001**, 3, 801–808.
- Shanks B.H.; Berglund K.A. Contact nucleation from aqueous sucrose solutions. *AIChE J.* **1985**, 31 (1), 152–154.
- Shiau L.D.; Berglund K.A. Growth rate dispersion in batch crystallization. *AIChE J.* **1990**, 36 (11), 1669–1679.
- Shkir M.; Ganesh V.; Vijayan N.; Riscob B.; Kumar A.; Rana D.K.; Khan M.S.; Hasmuddin M.; Wahab M.A.; Babu R.R.; Bhagavannarayana G. Analysis on structural, SHG efficiency, optical and mechanical properties of KDP single crystals influenced by Glycine doping. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, 103, 199–204.
- Simon, B.; Grassi, A.; Boistelle, R. Cinetique de croissance de la face (110) de la paraffine $C_{36}H_{74}$ en solution. *J. Cryst. Growth.* **1974**, 26, 77.
- Simon B. Influence of the direction of the solution flow on the morphology of $NaClO_3$ crystals. *J. Cryst. Growth.* **1983**, 61, 167–169.
- Singh M.R.; Ramkrishna D. Dispersions in crystal nucleation and growth rates: implications of fluctuation in supersaturation. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, 107, 102–113.
- Sobczak E. A simple method of determination of mass transfer coefficients and surface reaction constants for crystal growth. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 561–564.
- Soga K.; Geoffrey M.; John R.; Ball R.C. Metastable states and the kinetics of colloid phase separation. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2280–2288.
- Sowa H. The high-pressure behavior of $NaClO_3$. *J. Solid State Chem.* **1995**, 118 (2), 378–382.
- Spiegel M.R. Theory and Problems of Statistics, Principles and Method; Wiley, New York, USA, 1970.
- Srisanga S.; Flood A.E.; Galbraith S.C.; Rugmai S.; Soontaranon S.; Ulrich J. Crystal growth rate dispersion versus size-dependent crystal growth: appropriate modeling for crystallization processes. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15 (5), 2330–2336
- Stranski I.N. Zur theorie der kristallwachstums. *Z. Phys. Chem.* **1928**, 136, 259–278.
- Subramony J.A.; Lovell S.; Kahr B. Polymorphism of potassium dihydrogen phosphate. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2053–2057.
- Sun C.; Xue D. Hydrogen bonding nature during ADP crystallization. *J. Mol. Struct.* **2014**, 1059, 338–342.
- Surender V.; Arundhathi N.; Kishan Rao K. Growth mechanism of $NaClO_3$ and $NaBrO_3$ crystals from aqueous solutions. *Bull. Mater. Sci.* **2006**, 29 (5), 427–432.
- Suwannasang K.; Flood A.E.; Rougeot C.; Coquerel G. Using programmed heating–cooling cycles with racemization in solution for complete symmetry breaking of a conglomerate forming system. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 3498–3504.
- Talanquer V.; Oxtoby D.W. Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 223–227.
- Tavare N.S.; Garside J. In: Jancic S.J., and de Jong E.J. (Eds.) Industrial Crystallization, vol. 81. North Holland, Amsterdam, Netherlands, 1982; pp. 21.
- Tempkin D.E. Crystallization Processes; Consultants Bureau, New York, USA, 1964; pp. 15.
- Ten Wolde P.R.; Frenkel D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science.* **1997**, 277, 1975–1978.
- Tenzer L.; Frazer B.C.; Pepinsky R. A neutron structure analysis of tetragonal $NH_4(H_2PO_4)$. *Acta Cryst.* **1958**, 11, 505.

- Threlfall T.L.; Coles S.J. A perspective on the growth-only zone, the secondary nucleation threshold and crystal size distribution in solution crystallization. *CrystEngComm*. **2016**, *18* (3), 369–378.
- Tilbury C.J.; Doherty M.F. Modeling layered crystal growth at increasing supersaturation by connecting growth regimes. *AIChE J.* **2017**, *63*, 1338–1352.
- Treivus E.B. Precrystallization state in salt aqueous solutions. *Kristallografiya*. **2001**, *46*, 1125–1131.
- Tun Z.; Nelmes R.J.; Kuhs W.F.; Stansfield R.F.D. A high-resolution neutron-diffraction study of the effects of deuteration on the crystal structure of KH_2PO_4 . *J. Phys. C Solid State Phys.* **1988**, *21*, 245.
- Ulrich J.; Offermann H. On the difference in the growth rates of fragmented (hurt) and non-fragmented (unhurt) crystals during industrial crystallization. *J. Cryst. Growth*. **1985**, *73* (2), 397–399.
- Ulrich J. Growth rate dispersion – a review. *Cryst. Res. Technol.* **1989**, *24* (3), 249–257.
- Uwaha M.J. A model for complete chiral crystallization. *Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 2601–2603.
- Valcic A.V. The influence of dislocations on the growth rate of saccharose crystals. *J. Cryst. Growth*. **1975**, *30* (1), 129–136.
- Valeton J.J.P. Wachstum und auflösung der kristalle. *Zeit. Krist.* **1924**, *59*, 483.
- Van Rosmalen R.; Bennema P. The influence of volume diffusion on crystal growth. *J. Cryst. Growth*. **1975**, *29* (3), 342–352.
- Van de Leemput L.E.C.; Van Bentum P.J.M.; Driessen F.A.J.M.; Gerritsen J.W.; Van Kempen H.; Schreurs L.W.M.; Bennema P. Morphology and surface topology of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystals; theory and STM observations. *J. Cryst. Growth*. **1989**, *98* (3), 551–560.
- Van Enckevort W.J.P. Growth of crystal faces enhanced by 3D nuclei deposition: A Monte Carlo simulation. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (8), 4402–4410.
- Van der Heijden A.E.D.M.; Elwenspoek M.; van der Erden J.P. Size distribution of embryos produced by crystal-rod contacts. *J. Cryst. Growth*. **1989**, *98* (3), 398–410.
- Van der Heijden A.E.D.M.; Van der Eerden J.P. Growth rate dispersion: the role of lattice strain. *J. Cryst. Growth*. **1992**, *118* (1–2), 14–26.
- Van der Hoek B.; Van der Eerden J.P.; Bennema P. Thermodynamical stability conditions for the occurrence of hollow cores caused by stress of line and planar defects. *J. Cryst. Growth*. **1982**, *56* (3), 621–632.
- Vekilov P.G. Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 671–685.
- Viedma C. Experimental evidence of chiral symmetry breaking in crystallization from primary nucleation. *J. Cryst. Growth*. **2004**, *261*, 118–121.
- Viedma C. Chiral symmetry breaking during crystallization: complete chiral purity induced by nonlinear autocatalysis and recycling. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 065504.
- Virone C.; ter Horst J. H.; Kramer H. J. M.; Jansens P. J. Growth rate dispersion of ammonium sulphate attrition fragments. *J. Cryst. Growth*. **2005**, *275* (1), e1397–e1401.
- Volmer M. Kinetik der Phasenbildung; Steinkopff, Leipzig, Germany, 1939.
- Volmer M.; Shultz W. Kondensation an kristallen. *Z. Phys. Chem.* **1931**, *156*, 1–22.
- West J. A quantitative X-ray analysis of the structure of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4). *Zeit. Krist.* **1930**, *74*, 306–332.
- White E.T.; Wright P.G. Size distribution studies in sugar crystallization. *Proc. Qd Soc. Sugar Cane Technol.* **1969**, *3*, 299–309.
- White E.T.; Wright P.G. Magnitude of size dispersion effects in crystallization. *Chem. Eng. Prog. Sym. Ser.* **1971**, *110* (67), 81–87.
- White E.T.; Mackintosh D.L.; Butler B.K.; Zhang H.; Johns M.R. Modeling growth rate dispersion in sugar crystallization. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* **1998**, *20*, 524–531.

- Wierzbowska B.; Piotrowski K.; Koralewska J.; Matynia A.; Hutnik N.; Wawrzyniec K. Crystallization of vitamin C in a continuous DT MSMR crystallizer – size independent growth kinetic model approach. *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43 (4), 381–389.
- Wojciechowski K. Growth rates of sodium chlorate crystals grown from aqueous solution in relation to internal strain. *Cryst. Res. Technol.* **1999**, 34 (5–6), 661–666.
- Woodruff D.P. How does your crystal grow? A commentary on Burton, Cabrera and Frank (1951) ‘‘The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces’’. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2015**, 373, 20140230.
- Xue D.; Zhang S. Nonlinearity of the complex crystals with O-H bond. *J. Phys. Chem. Solids.* **1996**, 57 (10), 1321–1328.
- Xue D.; Zhang S. Effect of hydrogen bonds on optical nonlinearities of inorganic crystals. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 301 (5-6), 449–452.
- Xu D., Xue D., Ratajczak H. Morphology and structure studies of KDP and ADP crystallites in the water and ethanol solutions. *J. Mol. Struct.* **2005**, 740, 37–45.
- Xue D.; Ratajczak H. Effect of hydrogen bonds on physical properties of ammonium dihydrogen phosphate crystals. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2005**, 716, 207–210.
- Xu D.; Xue D. Chemical bond analysis of the crystal growth of KDP and ADP. *J. Cryst. Growth.* **2006**, 286 (1), 108–113.
- Yau S.T.; Vekilov P.G. Direct observation of nucleus structure and nucleation pathways in apoferritin crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1080–1089.
- Zaitseva N.P.; Smolsky I.L.; Rashkovich L.N. Study of rapid growth of KDP crystals by temperature lowering. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1991**, 36 (1), 113–115.
- Zaitseva N.; Carman L. Rapid growth of KDP-type crystals. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2001**, 43, 1–118.
- Zacher U.; Mersmann A. The influence of internal crystal perfection on growth rate dispersion in a continuous suspension crystallizer. *J. Cryst. Growth.* **1995**, 147 (1–2), 172–180.
- Žekić A.A.; Mitrović M.M. Improvement of initial conditions of the crystal growth by dissolution and refaceting. *Cryst. Research Tech.* **2002**, 37, 57.
- Žekić A.A.; Mitrović M.M.; Elezović-Hadžić S.M.; Malivuk D.A. Long-time growth rate changes of sodium chlorate, potassium dihydrogen phosphate, and Rochelle salt crystals independent of growth conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (14), 8726.
- Zhang S.B.; Stepanski M.; Yuan J.J.; Ulrich J. 1990. Investigations of crystal growth rates in the presence of different additives. *The 11th Symposium on Industrial Crystallization. 18-20th September, Garmisch-Partenkirchen, Germany.* Proceedings, pp. 695–700.
- Zhong W.; Yu X.; Luo H.; Cheng Z.; Hua S. Growth units and forming mechanism of KDP crystals. *Sci. China Ser. E.* **1998**, 41, 586–591.
- Zumstein R.C.; Rousseau R.W. Growth rate dispersion by initial growth rate distributions and growth rate fluctuations. *AIChE J.* **1987**, 33 (1), 121–129.

Биографија аутора

Биљана Максимовић (рођ. Радиша) рођена је 20.04.1989. године у Травнику, БиХ. Основну школу и гимназију је завршила у Зворнику. Студије на Физичком факултету у Београду, смијер Општа физика је уписала 2008. године. Основне студије је завршила 2012. године, са просјечном оцјеном 9.60. Мастер студије је завршила 2013. године на смијеру Теоријска и експериментална физика, са просјечном оцјеном 9.67. Мастер рад под називом „Утицај растварања и рефацетирања на дисперзије брзина раста малих КДП кристала“ је одбранила под руководством ментора проф. др Миће Митровића. Исте године је уписала докторске студије физике на смијеру Физика кондензоване материје и статистичка физика Физичког факултета у Београду. Од марта 2014. ангажована је на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом „Фазни прелази и карактеризација неорганских и органских система“ (ев.бр. 171015) под руководством проф. др Сунчице Елезовић Хацић. Запослена је као истраживач сарадник на Физичком факултету у Београду уз породилска одсуства током школске 2018/2019. и 2020/2021. године. Од 2014. године ангажована је у реализацији вјежби на Физичком факултету и учествује у раду Комисије за такмичење из физике за ученике основних школа као аутор задатака за 8. разред.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Биљана Максимовић

број индекса 8002/2013

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

МЕХАНИЗМИ РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА И КАЛИЈУМ
ДИХИДРОГЕНФОСФАТА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Биљана Максимовић

Број индекса 8002/2013

Студијски програм хемијско инжењерство

Наслов рада Механизми раста кристала натријум хлората и калијум дихидрогенфосфата из водених раствора

Ментор проф. др Мићо Митровић

Потписани Биљана Максимовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

МЕХАНИЗМИ РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА И КАЛИЈУМ ДИХИДРОГЕНФОСФАТА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.