

UVOD

U ovom doktorskom radu su izloženi eksperimentalni rezultati proučavanja uticaja rastvaranja i refacetiranja na disperzije brzina rasta malih kristala natrijum hlorata i kalijum dihidrogen fosfata sa posebnim osvrtom na uticaj rastvaranja i refacetiranja na pojavu i ponašanje nerastućih kristala.

U prvoj glavi su definisani osnovni pojmovi vezani za rast kristala iz rastvora i prikazane su osnovne karakteristike rastvora i kristal - fluid interfeze.

Modeli rasta kristala prema klasičnoj dislokacionoj teoriji i teoriji naprezanja rešetke su prikazani u drugoj glavi. Izložene su i osnovne ideje poboljšanja postojećih klasičnih modela rasta kristala iz rastvora.

U trećoj glavi je definisana disperzija brzina rasta kristala. Ovde su detaljno razmotreni dislokacije, mozaičnost, površinsko naelektrisanje, rastvaranje i refacetiranje, uticaj predistorije rastvora, hrapavost pljosni, kao parametri koji mogu da utiču na disperzije brzina rasta.

Kao mogući uzroci za postojanje nerastućih pljosni u rastvoru u četvrtoj glavi su razmatrani mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju, mikrostruktura rastuće pljosni, naprezanje kristalne rešetke, prisustvo primesa, Gibbs – Thompson efekat, Ostwald ripening, udruživanje stepenika i mas - transfer.

U petoj glavi su opisane kristalografije natrijum hlorata i kalijum dihidrogen fosfata, a postupak pripreme rastvora, eksperimentalni uređaj i kristalizaciona ćelija opisani su u šestoj glavi.

Eksperimentalna procedura je data u poglavlju sedam, a metodika obrade rezultata je prikazana u poglavlju osam.

U devetoj glavi su prikazani rezultati eksperimenata koji su za osnovni cilj imali da istraže ponašanje nerastućih kristala i pljosni natrijum hlorata u presićenom vodenom rastvoru. U skladu sa teorijom diskutovani su mogući uzroci istovremenog postojanja nerastućih i rastućih kristala.

U desetoj glavi su prikazani rezultati analize uticaja rastvaranja i refacetiranja na disperzije brzina rasta kristala natrijum hlorata i KDP kristala.

Na kraju rada je dat zaključak.

GLAVA 1

GRANIČNI SLOJ KRISTAL - RASTVOR

1.1. Uvod

Kristalizacija je fazni prelaz prve vrste, tokom kog se odvija prelaz supstancije iz neuređenog u uređeno kondenzovano stanje. Procesom kristalizacije tečne faze (iz rastvora ili rastopa) nastaje najveći broj minerala u prirodi.

Kristal nastaje procesom nukleacije, odnosno slučajnim pojavljivanjem nanoskopski malih klastera. Veličinu klastera određuje broj molekula koji ulaze u njegov sastav. Klasteri koji se nalaze u nestabilnoj ravnoteži sa okolinom nazivaju se kritičnim nukleusima i sadrže kritičan broj molekula (n^*). Klasteri čija je veličina manja od veličine kritičnog nukleusa ($n < n^*$) nazivaju se subnukleusi, dok se klasteri veći od kritičnog nukleusa ($n > n^*$) nazivaju supernukleusi. Centre kristalizacije predstavljaju supernukleusi, jer samo oni mogu da rastu spontano do makroskopskih veličina. Brzina nukleacije je važna karakteristika procesa nukleacije i ona predstavlja broj supernukleusa koji se formiraju u sistemu po jedinici zapremine ili površine.

Centri kristalizacije u rastvoru formiraju se pri uslovima presićenog rastvora, primarnom ili sekundarnom nukleacijom. Primarna nukleacija može biti homogena, kada je nastanak spontan, ili heterogena, kada centri nastaju uz pomoć stranih čestica. Sekundarna nukleacija podrazumeva nastajanje centara nukleacije usled odlamanja od kristala roditelja, ili međusobnog sudaranja kristala ili njihovog sudaranja sa zidovima kristalizatora.

U ovom radu će biti opisan rast primarno nukleisanih kristala iz vodenih rastvora. Proučavane su dve supstance:

Kalijum dihidrogen fosfat (KDP) – hemijska formula $\text{KH}_2(\text{PO}_4)$ i

Natrijum hlorat (NH) – hemijska formula NaClO_3 .

1.2. Opšte karakteristike rastvora

Rastvor predstavlja homogenu smešu dve ili više komponenti. Komponente rastvora se mogu podeliti na rastvarač i rastvorke. U slučaju kada su rastvarač i rastvorak u različitom agregatnom stanju, rastvarač je komponenta koja ima isto agregatno stanje kao i dobijeni rastvor, a ostale komponente rastvora nazivaju se rastvorcima. Kada su rastvorak i rastvarač istog agregatnog stanja, tada je rastvarač supstanca koja se nalazi u višku, u odnosu na ostale.

Pod zasićenim rastvorom se podrazumeva rastvor koji sadrži maksimalnu količinu supstance koja se može rastvoriti pri određenim vrednostima temperature i pritiska. Koncentracija ovakvog rastvora je konstantna i zavisi od prirode rastvarača i rastvorka.

Nezasićen rastvor je rastvor čija je koncentracija manja od koncentracije zasićenog rastvora. Presićen rastvor je rastvor koji ima koncentraciju veću nego zasićen rastvor. Ovakav rastvor je nestabilan i prelaz u stabilno stanje odvija se procesom kristalizacije. Pri kristalizaciji se koncentracija rastvora smanjuje sve dok ne opadne na vrednost zasićenog rastvora, pri istim uslovima. Kristalizacija može da se odvija samo iz presićenih rastvora. Na kristalizaciju iz rastvora utiče i stepen rastvorljivosti supstance, koji zavisi od temperature i pritiska.

Jedna od karakteristika rastvora je koncentracija c . Apsolutno presićenje rastvora definiše se kao:

$$\Delta c = c - c_0, \quad (1)$$

a relativno presićenje rastvora kao:

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (2)$$

gde je c_0 - koncentracija zasićenog rastvora na datoj temperaturi.

Brojna vrednost presićenja rastvora zavisi od načina na koji je definisana koncentracija [1]. U ovom radu će koncentracija rastvora soli kalijum dihidrogen fosfata biti izražena u kg supstance/kg H₂O kao rastvarača, a rastvora soli natrijum hlorata u g supstance/100 g rastvora.

Za izražavanje presićenja se može koristiti prehladenost rastvora $\Delta T = T - T_0$, gde su T i T_0 apsolutna temperatura na kojoj je rastvor zasićen i apsolutna temperatura presićenog rastvora, po redu.

"Pokretačka sila" za nukleaciju i rast kristala iz rastvora (ΔG_r) proporcionalna je razlici Gibbsovih slobodnih energija zasićenog i presićenog rastvora. Može se izraziti preko razlike hemijskih potencijala zasićenog (μ_0) i presićenog (μ) rastvora:

$$\Delta G_r = N(\mu_0 - \mu). \quad (3)$$

Broj izgrađivačkih jedinica koje pri konstantnoj temperaturi i pritisku prelaze iz presićenog u zasićeno stanje označen je sa N . Ako je $(\mu_0 - \mu) > 0$ rastvor je presićen i mogući su nukleacija i rast kristala. Rastvor je zasićen ili nezasićen ako je $(\mu_0 - \mu) = 0$ odnosno $(\mu_0 - \mu) < 0$, po redu, i tada navedeni procesi nisu mogući.

Za razblažene rastvore hemijski potencijal je $\mu \approx kT \ln c$, pa je:

$$\Delta G_r = -NkT \ln(1 + \sigma) \approx -NkT \sigma, \quad (4)$$

gde je k - Boltzmanova konstanta. Iz prethodne jednačine se može videti da je "pokretačka sila" proporcionalna relativnom presićenju rastvora.

1.3. Granični sloj rastvora uz kristalne pljosni

Na sl.1 je prikazan kristal dužne L koji raste u pravcu laminarnog toka rastvora. Parametri rastvora u graničnom sloju, koncentracija rastvora c , temperatura T i brzina toka na određenoj udaljenosti od kristala v , zavise od udaljenosti od čeonice kristala x (ivica u koju udara tekući rastvor) i od normalne udaljenosti od pljosni y . Za rast kristala značajni su brzinski, difuzioni i termički granični sloj u rastvoru u blizini kristala [2].

Lifang Zhou i saradnici [3] su razvili matematički model koji opisuje kristalizaciju i uračunava prenos toplote i mase (*heat transfer, mass transfer*) u graničnom sloju između čvrste i tečne faze i izračunava polje temperature i koncentracije u ćeliji u kojoj se dešava rast kristala pri laminarnom protoku rastvora. *Mass transfer* tj. difuzija se uvek dešava od oblasti veće ka oblastima manje koncentracije i postoji zbog gradijenta koncentracije u sloju neposredno uz površinu kristala.

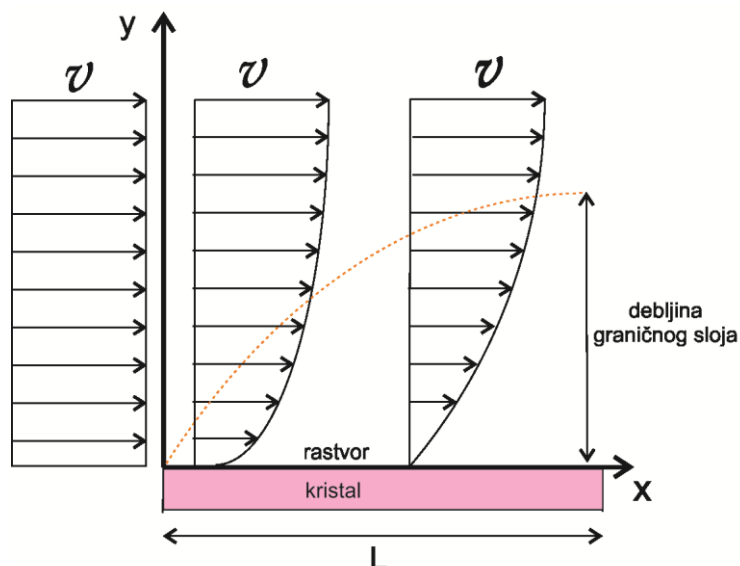
1.3.1. Brzinski granični sloj

Brzinski granični sloj predstavlja deo rastvora u kome se brzina rastvora menja od nulte (na pljosni) do brzine v na velikoj udaljenosti od kristala (slika 1). Debljina

ovog sloja δ_v srazmerna je kvadratnom korenu udaljenosti od čone ivice kristala x [4]:

$$\delta_v(x) \approx x R_e^{-1/2}, \quad (5)$$

gde su: $R_e = \rho v x / \eta$ - Reynoldsov broj, η - koeficijent viskoznosti i ρ - gustina rastvora.



Slika 1. Zavisnost brzine rastvora od udaljenosti od pljosni kristala.

Debljina brzinskog graničnog sloja nije ista na različitim pljosnima. Postoji veza između debljine brzinskog graničnog sloja i presićenja rastvora. Eksperimentalno je pokazano [5] da se sa povećanjem presićenja debljina brzinskog graničnog sloja povećava linearno u opsegu do $\sigma = 0.5\%$ i da nakon neke kritične vrednosti presićenja debljina brzinskog graničnog sloja postaje konstantna. Debljina brzinskog graničnog sloja za $\{100\}$ pljosan KDP kristala veća je nego za piramidalnu pljosan $\{101\}$ [5].

1.3.2. Difuzni granični sloj

Difuzni granični sloj predstavlja sloj u okolini pljosni rastućeg kristala iz koga izgrađivačke jedinice difunduju na pljosni rastućih kristala. Srednja debljina difuznog graničnog sloja proporcionalna je udaljenosti od čone ivice kristala x [4, 6, 7].

Zavisnost koncentracije rastvora na pljosni od udaljenosti od čone ivice kristala dužine L prikazana je na slici 2. Na slici 3 prikazana je zavisnost

koncentracije rastvora od normalne udaljenosti od pljosni kristala, na fiksnoj udaljenosti od čeone ivice x . Carlson [8] je pokazao da je zavisnost koncentracije rastvora na pljosni od udaljenosti od čeone ivice u slučaju konstantnog fluksa data izrazom:

$$C_s(x) = C_0 = C_\infty - b_1 x^{1/2}, \quad (6)$$

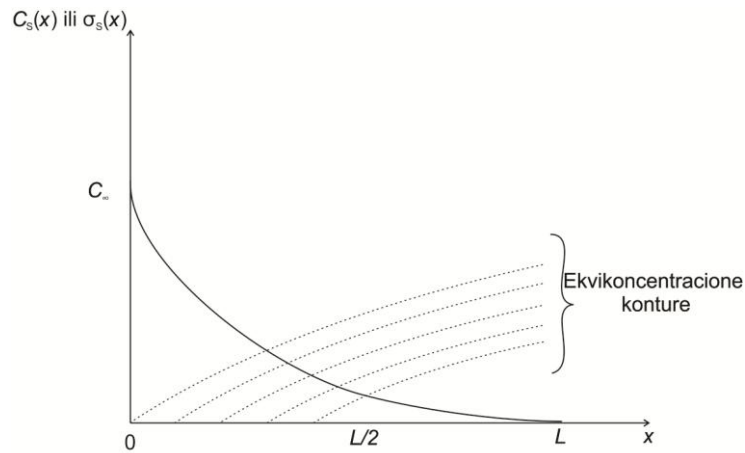
pri čemu je parametar b_1 sa gustinom difuzionog fluksa q_d povezan jednačinom:

$$q_d = 0.463 D S_c^{1/3} (\nu \rho / \eta)^{1/2} b_1, \quad (7)$$

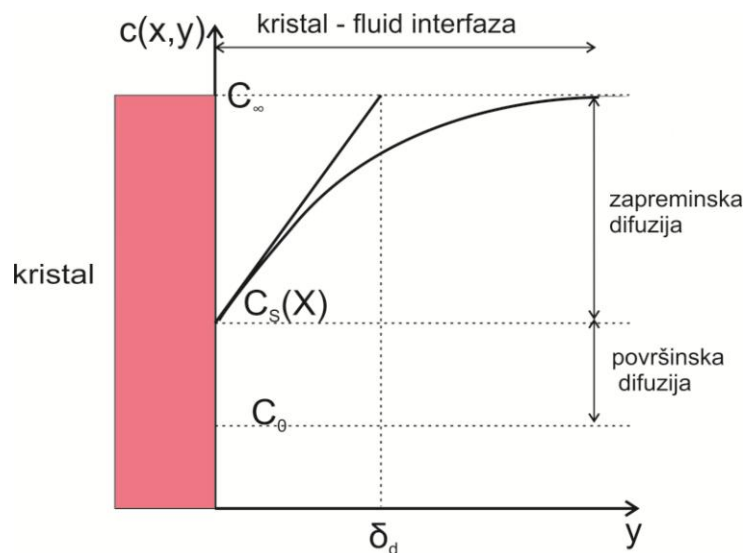
gde su: C_∞ - koncentracija rastvora daleko od pljosni kristala, C_0 - ravnotežna koncentracija na određenoj temperaturi, D - koeficijent difuzije izgrađivačkih jedinica u rastvoru i $S_c = \eta / \rho D$ - Schmidov broj.

Ako se debljina difuznog graničnog sloja definiše uz pomoć jednačine $q_d = D(C_\infty - C(x)) / \delta_d(x)$, može se dobiti njegova veličina:

$$\delta_d(x) = x R_e^{-1/2} / (0.463 S_c^{1/3}). \quad (8)$$



Slika 2. Zavisnost koncentracije rastvora od udaljenosti od čeone ivice kristala dužine L



Slika 3. Zavisnost koncentracije rastvora od normalne udaljenosti od pljosni kristala y , na fiksnoj udaljenosti od čeonice ivice x

Berg efekat [9] je pojava da je presićenje rastvora uz centar rastuće pljosni rastućeg kristala mnogo manje nego na ivicama i u uglovima pljosni, što je pokazano u nekoliko teorijskih [10-13] i eksperimentalnih radova [14-21]. Da bi fluks izgrđivačkih jedinica na pljosni kristala bio konstantan, odnosno da bi pljosni ostale makroskopski ravne, neophodno je postojanje neravnomernog presićenja po pljosni rastućeg kristala [8].

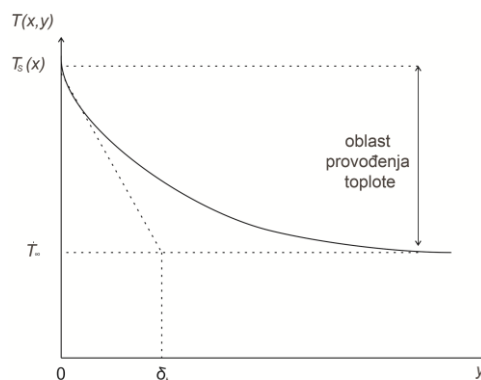
1.3.3. Termički granični sloj

Termički granični sloj predstavlja sloj u okolini kristala u kome se značajno menja temperatura sredine. Pri rastu kristala se oslobađa toplota kristalizacije, koja se od kristala odvodi kroz ovaj sloj. Rešavanjem jednačina toplotne provodljivosti, može se odrediti raspodela temperature oko rastućeg kristala. Debljina sloja iznosi [22]:

$$\delta_t(x) = x R_e^{-1/2} / (0.463 P_r^{-1/3}), \quad (9)$$

gde su: $P_r = \eta / \rho a_t$ - Prandtlov broj rastvora, $a_t = \chi_t / \rho c_p$ - toplotna difuzivnost, χ_t - toplotna provodljivost i c_p - specifična toplota pri stalnom pritisku. Zavisnost temperature $T(x,y)$ od normalne udaljenosti od pljosni rastućeg kristala y za određenu udaljenost od čeonice ivice x prikazana je na slici 4. Sa $T_s(x)$ je označena zavisnost temperature na pljosni kristala za $y=0$, a sa $T_\infty(x)$ apsolutna temperatura

daleko od površine kristala. Prandtlov broj igra važnu ulogu u termičkom graničnom sloju, analogno ulozi Schmidtovog broja u difuziji kroz granični sloj rastvora.



Slika 4. Temperaturna zavisnost od normalne udaljenosti od pljosni kristala

1.3.4. Adsorbicioni sloj

Adsorbicioni sloj rastvora nalazi se u neposrednoj blizini kristala. Iz njega se izgrađivačke jedinice ugrađuju u rastuće pljosni kristala. Njegova struktura ima karakteristike i tečne i čvrste faze, jer su u njemu izgrađivačke jedinice delimično uređene [23]. Debljina adsorbicionog sloja je nekoliko redova veličine manja od ostalih pomenutih graničnih slojeva.

1.4. Površina pljosni kristala

Trajno pripajanje izgrađivačkih jedinica iz rastvora na pljosan kristala iz okružujuće sredine predstavlja rast kristala. Minimalan rad koji je potrebno izvršiti da bi se formirala jedinica površine interfaze, pri konstantnoj zapremini i temperaturi, naziva se parcijalna slobodna površinska energija, γ_s .

Pod uslovom da je broj veza koje je izgrađivačka jedinica formirala sa susedima u unutrašnjosti kristala dva puta veći od broj veza raskinutih pri njenom isparavanju sa površine kristala energija veze se može proceniti na osnovu toplote isparavanja kristala, L_i . U aproksimaciji z_1 najbližih suseda ona iznosi [2, 24]:

$$\Phi = \frac{2L_i}{z_1 N_a}, \quad (10)$$

gde je N_a - Avogadrov broj.

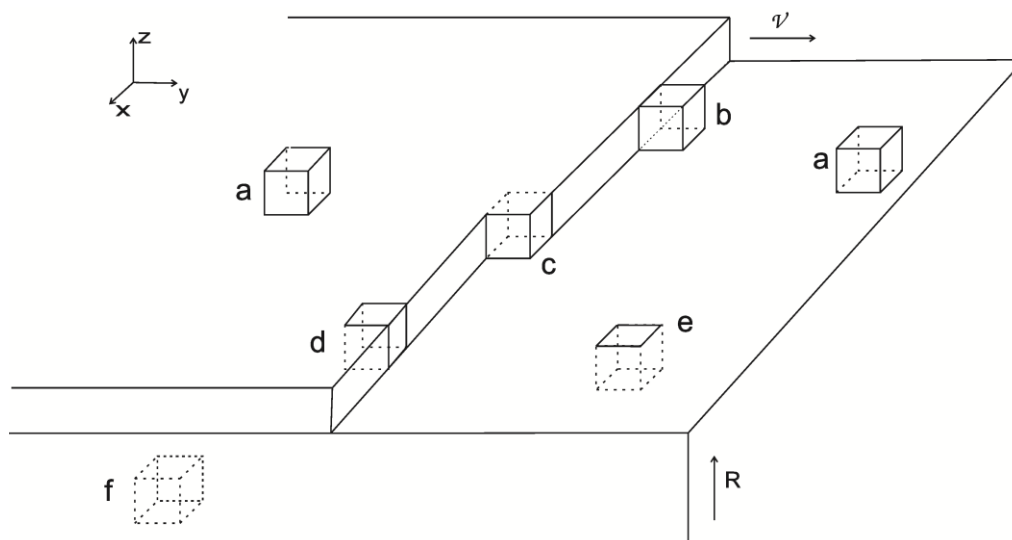
Slobodna ivična energija γ_1 predstavlja rad koji je potreban da se formira stepenik jedinične dužine na pljosni kristala pri konstantnoj zapremini i temperaturi. Različiti karakteristični energetske položaji izgrađivačkih jedinica na pljosni (100) kubičnog kristala su prikazani na slici 5. Izgrađivačke jedinice imaju različitu energiju veze, Φ sa kristalnom rešetkom.

Rad koji je potrebno uložiti na razdvajanje dve izgrađivačke jedinice zavisi od njihovog međusobnog položaja, odnosno od energije veze izgrađivačke jedinice sa kristalnom rešetkom, Φ . Poređenjem položaja izgrađivačkih jedinica na slici 5 važi da je $\Phi_1 > \Phi_2 > \Phi_3$, pri čemu Φ_1 odgovara položaju 1 izgrađivačkih jedinica, Φ_2 položaju 2, a Φ_3 položaju 3, prikazanim na slici 5.



Slika 5. Ilustracija različitih energija veze dve izgrađivačke jedinice na pljosni kristala

Najznačajniji za rast kristala je položaj polukristala, pri kojem su izgrađivačke jedinice u prelomu stepenika i broj veza između izgrađivačkih jedinica jednak polovini broja veza u unutrašnjosti kristala. Na slici 6 položaj polukristala je označen sa c , a ova pozicija je specifična, jer je stepen pokrivenosti $1/2$. U aproksimaciji najbližih suseda rad koji je potrebno izvršiti na izdvajanju izgrađivačke jedinice iz ovog položaja iznosi 3Φ [25]. Rad potreban da se izdvoje izgrađivačke jedinice sa različitih mesta u kristalu je različit, npr. za izdvajanje iz položaja a , b , d i e potrebni su radovi Φ , 2Φ , 4Φ , 5Φ , po redu.



Slika 6. Karakteristični položaji izgrađivačkih jedinica na pljosni kristala

Pripajanjem izgrađivačke jedinice u položaj *c* ne menja se broj nekompenzovanih veza, pa samim tim ni površinska energija. Promena unutrašnje energije jednaka je oslobođenoj toploti tokom kristalizacije, po jednoj izgrađivačkoj jedinici. Rad za prevođenje jedne izgrađivačke jedinice iz preloma u okružujuću sredinu jednak je razlici hemijskih potencijala okružujuće sredine i kristala.

Verovatnoća pripajanja izgrađivačke jedinice u date položaje proporcionalna je $\exp(n_v \Phi / kT)$ [26] gde su: n_v - broj formiranih veza, k - Boltzmannova konstanta i T - apsolutna temperatura. Odavde se jasno uočava da je najveća verovatnoća da se izgrađivačka jedinica pripoji u prelom stepenika, ako se poredi sa verovatnoćom za pripajanje na površini terase ili na ivici. Dakle, za brzinu pomeranja stepenika duž površine kristala (v) i za brzinu normalnog pomeranja kristalne pljosni (R) najveći značaj ima pripajanje u prelome stepenika. Pripajanje u prelome stepenika ne menja površinsku energiju i predstavlja rast kristala.

Pod idealnim kristalom se podrazumeva kristal koji nema strukturne defekte. Naziva se i Kossell - ovim kristalom [27]. Ovakav kristal raste ukoliko ima hrapave pljosni. Izgrađivačka jedinica se može pripojiti pljosni a da taj proces ne predstavlja rast kristala. Naime, izgrađivačke jedinice adsorbovane na molekulski glatkim pljosnima i stepenicima imaju hemijski potencijal veći nego u kristalu. Ako je vrednost tog potencijala reda veličine hemijskog potencijala okružujuće sredine, postoji velika verovatnoća povratka izgrađivačke jedinice u rastvor.

1.5. Ravnotežni oblik kristala

Kada se razmatra ravnoteža malog kristala sa fazom koja ga okružuje postoji oblik koji je sa termodinamičke tačke gledišta najpovoljniji. To je oblik pri kom je uloženi rad za formiranje kristala najmanji mogući za datu zapreminu. Pomenuti rad se sastoji iz dva dela: zapreminskog $(p_c - p_v)V_c = n(\mu_v - \mu_c)$ koji se dobije kada se n atoma ili molekula (izgrađivačkih jedinica) ugradi iz okolne faze u kristalnu i površinskog dela γS . Ovde su: μ_v - hemijski potencijal okolne faze, μ_c - hemijski potencijal kristala, p_v - pritisak okolne faze, p_c - pritisak čvrste faze, S - površina kristala i γ - specifična slobodna energija.

Zapreminski deo zavisi samo od zapremine kristala tj. od broja atoma koji su prešli iz jedne u drugu fazu. Ako je zapremina kristala konstantna površinski deo rada zavisi samo od oblika kristala. Tada je uslov za minimum Gibbsove slobodne energije sveden na minimum površinske energije. Kristal je određen pljosnima različitih orijentacija, koje imaju različite specifične površinske energije. To znači da površinska energija zavisi od kristalografske orijentacije i da je u tom smislu anizotropna.

Razmotrimo Kosselov kristal. Pri određivanju specifične slobodne površinske energije u obzir se uzimaju veze između prvog, drugog i trećeg najbližeg suseda izgrađivačke jedinice. Vrednost površinske energije za pljosan (100) Kosselovog kristala je tada:

$$\gamma_{100} = \frac{\Phi_1 + 4\Phi_2 + 4\Phi_3}{2b^2} = \frac{1}{b^2} \left(\frac{1}{2}\Phi_1 + 2\Phi_2 + 2\Phi_3 \right). \quad (11)$$

Za pljosan (110) važi da je:

$$\gamma_{110} = \frac{2\Phi_1 + 6\Phi_2 + 4\Phi_3}{2b^2\sqrt{2}} = \frac{1}{b^2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_1 + \frac{3}{\sqrt{2}}\Phi_2 + \sqrt{2}\Phi_3 \right), \quad (12)$$

gde su Φ_1 , Φ_2 i Φ_3 radovi koje je potrebno izvršiti kako bi se prekinule veze između izgrađivačke jedinice i njenog prvog, drugog i trećeg suseda, po redu i b^2 je površina atoma (izgrađivačke jedinice) [28].

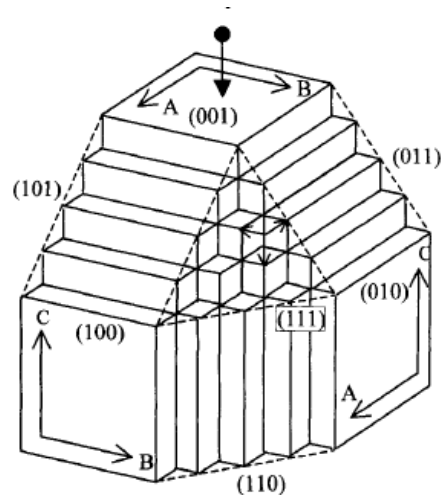
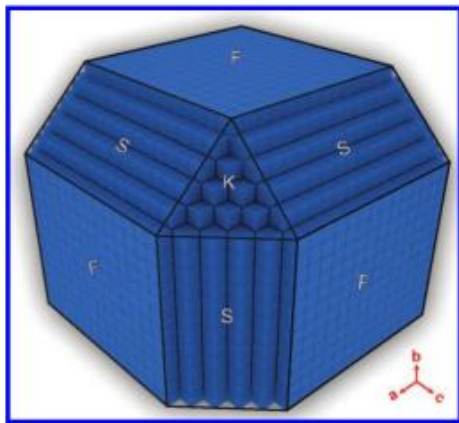
Najkraće veze između prvih suseda daju najveći doprinos energiji. Energija veze drugih suseda najčešće nisu veće od 10% vrednosti energija veza prvih suseda. Doprinosi veza trećih suseda se mogu zanemariti. Sledi da je $\gamma_{100} < \gamma_{110}$. Analogno, za pljosni (111) i (211) sledi da je $\gamma_{100} < \gamma_{110} < \gamma_{111} < \gamma_{211}$ itd.

1.6. Hartman - Perdok teorija

Periodičan lanac veza je definisan kao neprekidan lanac veza između izgrađivačkih jedinica na površini pljosni kristala, uzimajući u obzir samo „jaku“ interakciju između izgrađivačkih jedinica, sa ukupnom periodičnošću $[uVw] u\vec{a} + V\vec{b} + w\vec{c}, (u, V, w \in \mathbb{Z})$, gde su $\vec{a}, \vec{b}$ i $\vec{c}$ jedinični vektori rešetke koji se poklapaju sa pravcima jedinične ćelije, a $\mathbb{Z}$ predstavlja skup svih pozitivnih i negativnih brojeva. Izgrađivačke jedinice mogu biti molekuli, joni ili atomi koji postoje i ugrađuju se u kristal iz matične faze koja može biti rastop, rastvor ili para.

Koristeći PBC (periodic bond chain) teoriju pljosni mogu biti klasifikovane na osnovu broja komplanarnih periodičnih lanaca veza koji su sadržani u krišci debljine d_{hkl} . Pljosan koja sadrži samo dve PBC je stabilna i makroskopski ravna (F - pljosan, od engleskog flat - ravan). Pljosan koja ima samo jedan PBC se naziva stepeničasta (S - pljosan, od engleskog stepped) gde svaki stepenik može biti mesto za izgrađivačke jedinice. Ako pljosan nema nijedan PBC onda je pljosan potpuno hrapava (K - pljosan, od engleskog kinked). Ove pljosni su prikazane na slici 8. Pljosni u kojima se nalazi najviše lanaca najjačih veza imaju minimalnu površinsku energiju.

Hartman - Perdok teorija razmatra izgrađivačke jedinice i veze među njima. Veze među izgrađivačkim jedinicama mogu sadržati više različitih podveza. *Crystal graph* je matematička reprezentacija kristalne strukture kao beskonačnog skupa translaciono invarijantnih vrhova i ivica, sa istovetnom elementarnom ćelijom i prostornom grupom kao i kristalna struktura koju predstavlja [29]. Ovakav matematički pristup se može koristiti za opisivanje periodičnih lanaca veza. Struktura veza na kristalnoj površini za kristale koji rastu iz rastvora se može objasniti PBC modelom [30].



Slika 8: F, S i K pljosni kristala sa tri lanca periodičnih veza (pravci su naznačeni crvenom bojom na slici levo) [31]

Promena mehanizama rasta kristala je detektovana eksperimentalno korišćenjem AFM - a (atomic force microscopy) [32]. Strom [33] je razvila kompjuterski metod za automatsko računanje parametara F pljosni. Uz to je pokazala da je konceptualno jednostavnije i računski direktnije predstaviti F pljosan kombinacijom direktnih lanaca (DC) umesto PBC. Direktan lanac je definisan kao niz jako vezanih izgrađivačkih jedinica, čije su samo krajnje tačke iste [34, 35].

Prema [36] kristalne pljosni $\{011\}$ i $\{100\}$ koje se uobičajeno predstavljaju kao pljosni kojima raste kristal u laboratorijskim uslovima su F - pljosni, usled toga što je energija F pljosni najmanja i time najpovoljnija. Pljosni $\{031\}$, tj. S - forme se u eksperimentalnim uslovima pojavljuju samo usled nekih eksternih faktora (npr. usled primesa u kristalu i njihove različite aktivnosti u odnosu na aktivnost kristalne površine) [36].

1.7. SOS model kristal - fluid interfaze

SOS model (solid on solid) kristal - fluid interfaze [26,37 - 39] pretpostavlja da je cela faza izdeljena na blokove, koji su iste veličine i istog oblika. Ovi delovi mogu biti u tečnom ili u čvrstom stanju. SOS model je potklasa Ising modela, prema kome se jedan deo faze nalazi u čvrstom, a drugi u fluidnom stanju. Može se napraviti analogija sa lego kockama. Kocke se mogu slagati jedna na drugu i ne mogu se nalaziti u fluidnoj fazi. Konfiguracija kristalne površine se tada može opisati grupama složenih kocaka. Svaka grupa se karakteriše sa tri koordinate, x , y i z .

Referentni nivo je položaj molekulski glatke faze i nalazi se između $z = 0$ i $z = 1$. Visina skupa složenih kocki u odnosu na pomenutu referentnu ravan je $z \cdot x$ i y su koordinate (x, y) - og skupa u dvodimenzionalnoj matrici površine. Visina predstavlja broj složenih kocaka i može da se menja od $-\infty$ do $+\infty$, pri čemu prolazi kroz čvrstu i fluidnu fazu.

Kada je temperatura niža od kritične temperature T_c interfaza je molekulski glatka. U tom slučaju su izgrađivačke jedinice raspoređene na dva nivoa, čvrste na $z = 0$, a tečne na $z = 1$. Posledica toga što izgrađivačke jedinice mogu biti na različitim nivoima kada je temperature viša od kritične je hrapavljenje interfaze.

Prema 1D Ising modelu temperatura hrapavljenja stepenika, u SOS aproksimaciji, je 0 K. Znači da za svaku temperaturu višu od 0 K postoje prelomi na stepenicima. Temperature hrapavljenja stepenika i kristalne pljosni se razlikuju. Na temperaturi hrapavljenja stepenika, stepenik postaje mikroskopski hrapav, dok istovremeno ostaje makroskopski ravan. Na temperaturi hrapavljenja pljosni stepenik iščezava, a pljosan postaje mikroskopski hrapava.

Kod dvoslojnih modela se pretpostavlja da se interfaza sastoji od dva sloja i to od površinskog sloja čvrste faze i sloja adsorbovanih izgrađivačkih jedinica na njemu. Korišćenje višeslojnih modela je neophodno jer na višim temperaturama modeli sa ograničenim brojem nivoa ne opisuju realno stanje na površini. Strukturu kristalne površine sa neograničenim brojem nivoa na kojima se mogu naći atomi graničnog sloja, prvi je proučavao Temkin [38].

Rast kristala se odvija u oblasti interfaze između kristala i fluida. Ova interfaza se karakteriše kritičnom temperaturom, odnosno temperaturom hrapavljenja, T_r . Ispod ove temperature je površina kristala atomski glatka, a iznad ove temperature površina kristala je atomski hrapava. Za kinetiku rasta kristala i prelazak u čvrstu fazu, hrapavljenje igra važnu ulogu.

Analiza rasta kristala KDP - a skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) [40] pokazuje da stepen presićenja tokom rasta ima veliki uticaj na površinu kristala i površinsku hrapavost. Pokazano je [40] da kristali koji su rasli na malim presićenjima imaju glatku površinu, dok kristali koji su rasli na velikim presićenjima imaju hrapavu površinu, u mikroskopskom smislu. Različiti diskretni SOS modeli uključuju hrapavljenje. Mnogi od ovih modela uzimaju u obzir lokalne interakcije, tj. doprinos najbližih suseda. U cilju istraživanja kinetike rasta kristala u model je uvedena

pokretačka sila. Preliminarni rezultati pokazuju da ispod temperature hrapavljenja pokretačka sila mora da preskoči neku kritičnu vrednost nakon koje počinje linearan rast. U [41] autori razmatraju model koji sadrži osnove efekta dugodometnog elastičnog odbijanja među defektima na kristalnoj površini. Izvodi se zaključak da ova interakcije može jako da utiče na povećanje temperature hrapavljenja u SOS modelu, uglavnom smanjenjem entropije.

1.8. Veza između Hartman - Perdok teorije periodičnog lanca veza i 2D Ising spinskog modela red - nered prelaza

Ising model dvodimenzionalne magnetne rešetke pretpostavlja da se u čvorovima ove rešetke nalaze spinovi sa dve moguće orijentacije i vrednostima $s = +1$ za čvrsto stanje i $s = -1$ za fluid. Ako se takav model primeni na opisivanje interfaze kristal - fluid [15] atomski glatka faza odgovara uređenom, a hrapava neuređenom rasporedu spinova. Kritična temperatura faznog prelaza, T_c , odgovara temperaturi hrapavljenja, T_r . Energija ovakve interfaze može se napisati u sledećem obliku [26, 42]:

$$E_1 = (-1/2) \sum \phi_{ij} s_i s_j. \quad (13)$$

Energija veze između parova je ϕ_{ij} i sumiranje se odvija po svim parovima.

Za određivanje kritične temperature u slučaju proste kubične jedinične ćelije može se koristiti sledeća formula [27]:

$$\sinh(\phi_x/kT_c) \sinh(\phi_y/kT_c) = 1. \quad (14)$$

Ako je $\phi_x = \phi_y = \phi$ dobija se da je [27]:

$$\frac{kT_c}{\phi} = 0.57. \quad (15)$$

Potrebno je, dakle, odrediti dva tipa veza i to u pravcu stepenika (ϕ_x) i normalno na njega (ϕ_y). Onsagerova [27] teorija se u velikoj meri oslanja na Barton Cabrera Frank teoriju, takozvanu BCF teoriju [43]. U BCF teoriji korišćenjem jednoslojnog modela za (001) pljosan Kosselovog kristala autori su pokazali da ispod kritične temperature površina kristala raste mehanizmom sloj po sloj, bilo da je u pitanju 2D nukleacija ili spiralni mehanizam rasta. O ovim mehanizmima rasta će biti reči u narednom poglavlju.

Interfazu karakterišu i sledeće veličine [44] :

1. Generalisana vezivna energija [45]:

$$\omega = w/kT, \quad (16)$$

gde je

$$w = \frac{1}{2}(\phi_{cc} - \phi_{ff}) - \phi_{cf} \quad (17)$$

energija formiranja preloma u stepeniku, a ϕ_{ij} su apsolutne vrednosti vezivnih energija, i to: ϕ_{cf} - između dve izgrađivačke jedinice od kojih je jedna u kristalu a druga u fluidu, ϕ_{cc} - između dve izgrađivačke jedinice u kristalu i ϕ_{ff} - između dve izgrađivačke jedinice u fluidu.

2. Entropijski α faktor, koji za (001) pljosan Kosselovog kristala iznosi:

$$\alpha = 4\omega. \quad (18)$$

3. Bezdimenzionalna temperatura

$$\theta = 1/\omega. \quad (19)$$

Bezdimenzionalna temperatura se može, prema konvenciji, izraziti kao

$$\theta = \frac{2kT}{\Phi}, \text{ gde je } \Phi - \text{najjača energija veza između izgrađivačkih jedinica na površini.}$$

1.9. SOS model i Monte Carlo simulacija

Kompjuterska simulacija rasta kristala na osnovu SOS modela je izazvala veće interesovanje posle rada Gilmera [37]. U saglasnosti sa ovom simulacijom za (001) pljosan jednostavnog kubičnog modela ispod kritičnih vrednosti temperature (temperatura hrapavljenja) dobijene su zavisnosti brzine rasta kristala od pokretačke sile. One se opisuju modelom 2D nukleacije B+S (“rađanja i prostiranja”, birth and spread), o kome će biti reči kasnije. Iznad odgovarajuće kritične temperature hrapavljenja zapaža se linearna zavisnost brzine od presićenja [41]. Ova promena nelinearne u linearnu zavisnost je takođe karakteristika procesa hrapavljenja.

Uz odgovarajuće aproksimacije, primenom SOS modela, mogu se izračunati neke veličine koje odlikuju interfazu, npr. površinska hrapavost, širina interfeze, temperatura hrapavljenja i slično. Jedan od najzastupljenijih modela koji se koristi je metod Monte Carlo simulacija. On se zasniva na principu makroskopske reverzibilnosti, što je jedan od osnovnih principa statističke mehanike. Swendesen

[46] je koristio Monte Carlo (u nastavku MC) metod za procenu temperature hrapavljenja, za SOS model. Prawer i Krukowski [47] su pokazali MC simulacijom da habitus 2D rasta Kosselovog kristala zavisi od presićenja i površinske difuzione barijere. Simulacija pokazuje da se oblik nukleusa menja od zaobljenog kvadrata do pravilnog kvadrata, preko oblika dijamanta na malim presićenjima. Na vrlo malim presićenjima površinska difuzija, o kojoj će kasnije biti reči, igra dominantnu ulogu i ona kontroliše rezultujući oblik kristala. Za veća presićenja habitus je jedinstven i ne zavisi od brzine površinske difuzije [48].

GLAVA 2

MODELI RASTA KRISTALA

2.1. Uvod

Rast kristala se dešava kada se na pljosan kristala pripajaju izgrađivačke jedinice iz okružujuće sredine. Proces je vrlo složen i u opštem slučaju različit za kristalizaciju iz rastvora, rastopa i pare, pa se za opisivanje kristalizacije u ovim sredinama i pri različitim uslovima ne koriste iste teorije. Neke su primenljive samo za određenu klasu kristala. Ni u okviru kristalizacije iz rastvora ne postoji jedinstvena teorija koja bi opisala rast. Postoji nekoliko ustaljenih modela kojima se može opisati rast kristala iz rastvora:

1. Model rasta zavojnim dislokacijama;
2. Model rasta preko grupe udruženih zavojnih dislokacija;
3. Model rasta površinskom difuzijom, odnosno 2D nukleacija sa ugrađivanjem izgrađivačkih jedinica po principu rastvor - pljosan kristala - stepenik - prelom;
4. Model zapreminske difuzije, odnosno dvodimenzionalna nukleacija sa direktnim ugrađivanjem izgrađivačkih jedinica u prelom stepenika;
5. BCF model rasta;
6. Chernovljev model rasta.

U ovom poglavlju će biti prikazane osnovne ideje svakog od ovih modela. Takođe će biti istaknute njihove prednosti i nedostaci u opisivanju realnih procesa rasta kristala.

2.2. Jacksonov α faktor i ivična slobodna energija

Jacksonov α faktor je karakteristika fizičkog stanja za pljosni iste orijentacije (hkl) i samim tim značajno utiče na rast kristala [49-51]. Za kristale koji rastu iz rastvora Jacksonov α faktor se definiše kao [52]:

$$\alpha = \frac{\xi L_d}{N_a kT} = \frac{z_{1p}}{z_1} \frac{L_d}{N_a kT}, \quad (20)$$

gde su: N_a - Avogadrov broj, ξ - anizotropski faktor, z_{1p} - broj najbližih suseda u ravni koja je paralelna kristalnoj pljosni, z_1 - broj najbližih suseda unutar kristala i L_d - toplota rastvaranja, tj. toplota transformacije čvrstih blokova u fluidne.

U nekim slučajevima se Jacksonov α faktor može poistovetiti sa entropijskim α faktorom [52]. Ova dva faktora su jednaka samo kada su apsolutne vrednosti vezivnih energija između izgrađivačkih jedinica u fluidu i između izgrađivačkih jedinica od kojih je jedna u fluidu, a jedna u kristalu jednake. Kada je interakcija između tečnih i čvrstih izgrađivačkih jedinica jača od interakcije između fluidnih izgrađivačkih jedinica entropijski faktor je manji, a u suprotnom slučaju veći od Jacksonovog α faktora.

Za određenu pljosan sa indeksima (hkl) entropijski α faktor se definiše kao [39]:

$$\alpha_{hkl} = \frac{\xi_{hkl} L_t}{N_a k T}, \quad (21)$$

gde su: L_t - toplota topljenja i ξ_{hkl} - anizotropski faktor za pljosan sa indeksima hkl , koji prema Hartman - Perdokovoj teoriji [52] iznosi:

$$\xi_{hkl} = E_1 / E_2, \quad (22)$$

gde su: E_1 - ukupna vezivna energija u "krišci" orijentacije (hkl) i E_2 - ukupna energija kristalizacije, obe računate po jednoj izgrađivačkoj jedinici. Poznavanje vrednosti α_{hkl} omogućava određivanje forme kristala [53, 54]. Pljosni sa velikim vrednostima α_{hkl} su hrapavije i rastu brže, dok su pljosni sa malim vrednostima α_{hkl} glatke i rastu sporije. Tokom procesa rasta kristala brzorastuće pljosni postepeno iščezavaju, pa je habitus kristala uglavnom određen stabilnim, glatkim pljosnima.

U zavisnosti od vrednosti α faktora mogu se definisati tri različita aproksimativna režima rasta kristala [55, 56]:

1. Režim brzog rasta ($\alpha < 3$). Površina pljosni je atomski hrapava.
2. Režim rasta srednjom brzinom ($3 < \alpha < 5$). Nastanak stepenika je ograničen. Rast se odvija mehanizmom "rađanja i prostiranja". Pljosan je ravnija i smanjenjem presićenja smanjuje se mogućnost površinske nukleacije.
3. Režim sporog rasta ($\alpha > 5$). Površina je atomski ravna i rast je kontrolisan postojanjem stalnog izvora stepenika, npr. zavojne dislokacije.

Važni parametri u opisivanju rasta pljosni kristala su slobodna ivična energija po jedinici dužine stepenika (γ_1) i slobodna ivična energija po jednom molekulu u stepeniku (γ). Obe energije zavise od fizičkog stanja površine, rastojanja između stepenika i njihove gustine [22]. Na temperaturi hrapavljenja i višim temperaturama slobodna ivična energija po jednom molekulu u stepeniku jednaka je nuli, dok je na nižim temperaturama veća od nule [22].

Pokazano je [57] da između slobodne ivične energije po jednom molekulu u stepeniku (γ) i entropijskog faktora α u oblasti apsolutne nule postoji veza:

$$\alpha \approx \gamma/kT. \quad (23)$$

Ako je α_r Jacksonov faktor na temperaturi hrapavljenja, onda na temperaturama iznad apsolutne nule između γ i $(\alpha - \alpha_r)$ postoji takva zavisnost da sa porastom γ raste $\alpha - \alpha_r$ i obrnuto. Slobodna ivična energija po jedinici dužine stepenika zavisi od oblika molekula rastvarača i smanjuje se sa povećanjem koncentracije i smanjenjem temperature rastvora [58].

2.3. Difuzija

2.3.1. Površinska i zapreminska difuzija, srednji slobodni put izgrađivačkih jedinica

Rast kristala kontrolisan površinskom difuzijom odvija se tako što izgrađivačke jedinice iz rastvora u prelom stepenika stižu postepeno, po sistemu rastvor - kristalna pljosan - stepenik - prelom. Rast kontrolisan zapreminskom difuzijom odvija se direktnim pripajanjem izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika. Nije moguće potpuno razdvojiti ova dva procesa, pa se rast kristala najčešće odvija istovremeno i površinskom i zapreminskom difuzijom.

Razmatranje oba procesa istovremeno je komplikovano i najčešće se u teorijama rasta kristala pretpostavlja jedan od procesa, u zavisnosti od srednjeg slobodnog puta izgrađivačkih jedinica na kristalnoj pljosni, λ_s .

Ako su uslovi rasta kristalne pljosni takvi da je srednji slobodni put izgrađivačkih jedinica λ_s na njoj mali, tada postoji mala verovatnoća da ova jedinica adsorbovana na pljosan stigne do stepenika i preloma na njemu pre nego što se ponovo vrati u rastvor. U ovom slučaju dominantna će biti direktna ugradnja izgrađivačkih jedinica iz rastvora u prelome stepenika, odnosno zapreminska difuzija.

Ako je vredost srednjeg slobodnog puta izgrađivačkih jedinica λ_s velika onda postoji mogućnost da izgrađivačke jedinice difunduju po pljosni kristala i tako stignu do preloma pre nego što se desorbuju. Tada površinska difuzija ima dominantnu ulogu u rastu kristalne pljosni.

2.3.2. Energetska barijera adsorpcionog sloja

Kretanje izgrađivačkih jedinica iz rastvora ka prelomu stepenika je praćeno desolvatacijom. Pri ulasku u adsorpcioni sloj one moraju savladati energetska barijeru. U slučaju površinske difuzije, savladavanje se odvija u koracima i vezano je za savladavanje manjih energetskih barijera, za razliku od zapreminske difuzije.

Energetske barijere na koje nailaze izgrađivačke jedinice su:

- 1) difuzioni preskok između susednih ravnotežnih položaja u rastvoru,
- 2) za pripajanje na kristalnu pljosan iz adsorpcionog sloja,
- 3) za difuzioni preskok izgrađivačke jedinice između susednih ravnotežnih položaja na kristalnoj pljosni,
- 4) za ulazak sa pljosni na stepenik,
- 5) za difuzioni preskok izgrađivačke jedinice između susednih ravnotežnih položaja na stepeniku,
- 6) za ulazak sa stepenika u prelom na njemu,
- 7) za difuzioni preskok izgrađivačke jedinice između susednih ravnotežnih položaja u prelomu.

Brzina prolaska izgrađivačkih jedinica kroz neku od ovih barijera određena je vremenom relaksacije τ , koja je sa energijom te barijere E povezana Eyring formalizmom [59, 60]:

$$\tau = \frac{1}{\nu} e^{\frac{E}{kT}}, \quad (24)$$

gde je ν - odgovarajući frekventni faktor.

Brzina pomeranja stepenika, a samim tim i brzina rasta kristala iz rastvora je uslovljena gustinom položaja u prelomu stepenika i kinetikom ugrađivanja izgrađivačkih jedinica u te položaje. Takođe, brzina rasta kristalne pljosni je određena

najsporijim od tri procesa: zapreminskom difuzijom, površinskom difuzijom ili prenosom toplote [2, 61].

2.4. Dvodimenzionalna nukleacija

2.4.1. Kritični nukleus za dvodimenzionalnu nukleaciju

Prema Gibsu [62] da bi došlo do nukleacije i procesa rasta potrebno je da formirani nukleus ima vrednost veću od kritične. Teorija koju je razvio, poznata kao klasična teorija nukleacije [62, 63], bazirana je na potpunoj promeni slobodne energije sistema (ΔG) prilikom nukleacije. U trenutku nukleacije energija se smanji kreiranjem nove energetski niže faze (prvi sabirak) i poveća se formiranjem površine između dve faze (drugi sabirak) u jednačini:

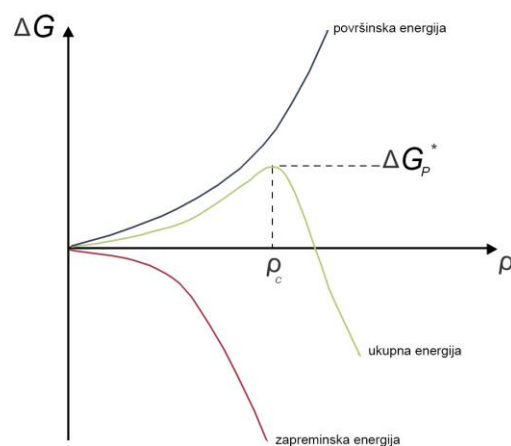
$$\Delta G = -\frac{4}{3}\left(\frac{\pi r^3 \Delta\mu}{\Omega}\right) + 4\pi r^2 \gamma^* . \quad (25)$$

U jednačini su: Ω - molarna zapremina čvrstog nukleusa, γ^* - specifična površinska energija tečno - čvrste faze i $\Delta\mu$ - razlika hemijskih potencijala nukleusa i matične faze. Za kritičnu vrednost radijusa nukleusa,

$$\rho_c = \frac{2\gamma^* \Omega}{\Delta\mu} , \quad (26)$$

dobija se maksimum promene slobodne Gibsove energije:

$$\Delta G_p^* = \frac{4}{3} \pi r_c^2 \gamma^* . \quad (27)$$



Slika 9. Zavisnost energije nukleacije od radijusa nukleusa

Ova teorija predviđa da je nukleacija termički aktiviran proces sa energetsom barijerom ΔG_p^* . Proces nukleacije se dešava brzinom:

$$J = k_{3D} \exp^* \left(-\frac{\Delta G_p^*}{kT} \right), \quad (28)$$

gde su: J - brzina nukleacije (ima dimenzije broj nukleusa po jedinici vremena ili broj nukleusa po jedinici jedinici zapremine), k_{3D} - kinetički koeficijent, k - Bolcmanova konstanta i T - temperatura [64].

Iz jednačine (26) se može uočiti da kritična veličina nukleusa zavisi od površinske energije, presićenja i zapremine nukleusa. Zbog vrlo malih dimenzija kritičnog nukleusa još uvek ne postoji mogućnost direktnog merenja njegove površinske energije.

Nukleusi nastaju slučajnim grupisanjem izgrađivačkih jedinica na pljosnima kristala u klastere. Većina klastera ima kratko vreme života, pa se izgrađivačke jedinice, nakon raspada klastera, vraćaju u okružujuću sredinu. Klaster koji dostigne radijus veći od kritičnog postaje stabilan i obezbeđuje rast kristala. Prema Mottovoj [65] teoriji, kritični radijus dvodimenzionalnog nukleusa iznosi:

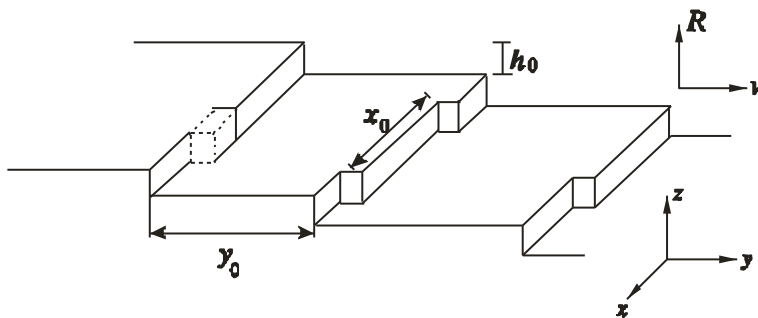
$$\rho_c = \frac{\Omega\gamma}{kT \ln(1+\sigma)} \approx \frac{\Omega\gamma}{kT\sigma}, \quad (29)$$

gde su: Ω - zapremina izgrađivačke jedinice, γ - površinska slobodna energija i σ - relativno presićenje rastvora. Aproksimacija važi za razblažene rastvore.

2.4.2. Različite interpretacije dvodimenzionalne nukleacije

Izgrađivačke jedinice se mogu posmatrati i kao paralelepipedi dimenzija a , b i c duž x , y i z osa, po redu. Ovi paralelepipedi su ugrađeni u prelome na stepenicima paralelno x - osi na (001) pljosni, kao što je prikazano na slici 10. Osnovna pretpostavka u postojećim teorijama rasta kristala je da su izgrađivačke jedinice istih dimenzija u sva tri pravca.

U zavisnosti od toga kojom brzinom se novonastali nukleus širi po pljosni kristala, u odnosu na brzinu njegovog formiranja po površini, postoje tri različita modela dvodimenzionalne nukleacije. Sva tri modela su ilustrovana na slici 11.



Slika 10. Stepenici sa označenim karakterističnim veličinama

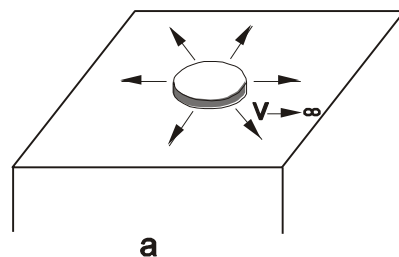
O Hara i Reid [66] su utvrdili opštu vezu brzine rasta kristala i presićenja rastvora pri dvodimenzionalnoj nukleaciji:

$$R = B_1 \sigma^n \exp\left(\frac{B_2}{\sigma}\right), \quad (30)$$

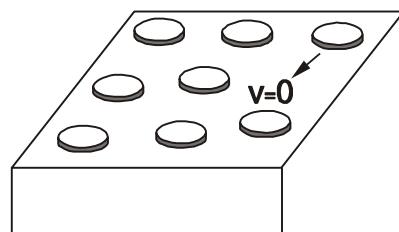
gde su B_1 , B_2 i n parametri jednačine. Parametar n zavisi od pretpostavljene brzine širenja nukleusa, i biće analiziran u nastavku za svaki pojedinačan model rasta kristala.

Ukoliko se 2D nukleusi prostiru po površini brzinom $v \rightarrow \infty$, u odnosu na pretpostavljenu brzinu formiranja nukleusa, model se naziva mononukleusnim. U ovom slučaju novi nukleus nastaje tek nakon što se prethodni potpuno raširi po pljosni (Slika 11a). Model pretpostavlja da je brzina rasta pljosni direktno proporcionalna površini pljosni. Ovo ukazuje na to da veće pljosni rastu brže nego manje, što je u suprotnosti sa zaključkom da brzorastuće pljosni kristala imaju manju površinu. Ove suprotnosti su najveći nedostatak modela i zbog toga model se vrlo retko koristi [67].

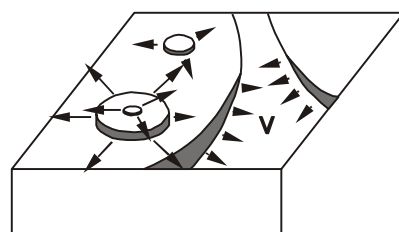
Ukoliko se nukleusi prostiru malom brzinom po pljosni brzina formiranja nukleusa mora biti velika da bi kristal rastao. U tom slučaju nukleusi prekrivaju celu površinu pljosni, a model se naziva polinukleusnim (slika 11b). Model predviđa da se brzina rasta povećava sa povećanjem brzine nukleacije, međutim brzina rasta opada sa



a



b



c

Slika 11.

smanjenjem kritične veličine nukleusa. Brzina rasta bi trebalo da ima maksimum na nekom presićenju. To znači da polinukleusni model ne predviđa da se brzina rasta povećava kontinualno sa porastom presićenja, nego da će na nekom presićenju imati maksimum i onda opadati, bilo da se presićenje povećava ili smanjuje. Ova pretpostavka nije potvrđena [67].

Najčešće se, ipak, rast kristala dvodimenzionom nukleacijom opisuje B+S modelom, tj. modelom „rađanja i prostiranja“ (B+S od birth and spread). Model podrazumeva nastajanje nukleusa na celoj pljosni i nastajanje novih nukleusa na već postojećim (slika 11c) [37, 54, 68]. Može se reći da u ovu kategoriju spada i model „nukleus na nukleus“, koji se objašnjava na sličan način kao i B+S model. Hilling [65] i Bennema [69] sa saradnicima su razvili ovaj pristup. Za oba modela je karakteristično širenje nukleusa konačnom brzinom.

Još jedna poteškoća koja se javlja u 2D modelima površinske nukleacije je da, osim za niske vrednosti površinske energije svaki od ovih modela ne važi za niska presićenja jer predviđaju mnogo manju brzinu rasta od one koja se eksperimentalno uočava [67].

Za polinukleusni model normalna brzina rasta pljosni R data je relacijom

$$R = hAJ . \quad (31)$$

Ako se radi o modelu višestruke nukleacije normalna brzina rasta je tada :

$$R = hJ^{1/3}v^{2/3} . \quad (32)$$

U prethodnim formulama su: J - brzina formiranja nukleusa, A - površina pljosni i h - visina stepenika.

2.4.3. Dvodimenzionalna nukleacija površinskom difuzijom i dvodimenzionalna nukleacija direktnim pripajanjem izgrađivačkih jedinica

Prema BCF teoriji [43] jednačina za brzinu pomeranja stepenika ima oblik:

$$v = 2\sigma(\lambda_s/b)\beta_1^* , \quad (33)$$

Gde je β_1^* - kinetički koeficijent za stepenik dat jednačinom:

$$\beta_1^* = b v \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{deh}}}{kT}\right) , \quad (34)$$

u kojoj su: λ_s - difuziono rastojanje na površini, b - dimenzija izgrađivačke jedinice duž pljosni, v - frekvencija vibracija atoma na površini i ΔG_{deh} - energija potrebna za

dehidrataciju izgrađivačke jedinice prilikom njenog pripajanja u kristal, na određenom presićenju σ .

Brzina nukleacije, prema [66] je data sledećom jednačinom:

$$J = C_1 \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^*}{kT}\right). \quad (35)$$

U prethodnoj jednačini je

$$\Delta G_p^* = \pi \hbar \gamma \Omega / kT \sigma \quad (36)$$

slobodna energija koja odgovara formiranju stabilnog nukleusa kružnog oblika kritičnog radijusa ρ_c , na idealnoj površini i

$$C_1 = (2/\pi) n_1^2 D_s (\Omega/h)^{1/2}, \quad (37)$$

gde su Ω - specifična molekularna zapremina izgrađivačke jedinice, $D_s \approx h(8kT/\pi m_1)^{1/2}$ - koeficijent površinske difuzije (m_1 - masa adsorbovane izgrađivačke jedinice), γ - slobodna površinska energija i $n_1 = hc_0 \exp(-E_{ad}/kT)$ - koncentracija adsorbovanih izgrađivačkih jedinica na površini, (E_{ad} - energija adsorpcije izgrađivačke jedinice na površini).

Koristeći jednačine za brzinu pomeranja stepenika v i brzinu nukleacije J , izrazi za brzinu rasta pljosni dobijaju oblik

$$R = hAC_1 \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT) \quad (38)$$

za polinukleusni model i

$$R = h(2\lambda/b)^{2/3} \beta_1^{*2/3} C_1^{1/3} \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT) \quad (39)$$

za model višestruke nukleacije.

Za dvodimenzionalnu nukleaciju direktnim ugrađivanjem izgrađivačkih jedinica, brzina pomeranja stepenika v je [70]:

$$v = \Omega c_0 \beta_1 \sigma. \quad (40)$$

Kinetički koeficijent za stepenike β_1 ima oblik $\beta_1 = b v \exp(-W_a/kT)$, gde W_a predstavlja energiju aktivacije za pripajanje izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika.

Brzina nukleacije se u odnosu na 2D nukleaciju površinskom difuzijom razlikuje u konstanti i umesto C_1 u jednačini figuriše $C_2 = \pi \hbar n_1 c_0 \beta_1$. Zamenom

jednačina za brzine pomeranja stepenika i nukleacije u jednačine (31) i (32), za normalnu brzinu rasta se dobije izraz:

$$R = hAC_2\sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT), \quad (41)$$

za polinukleusni model i

$$R = h(\Omega C_0)^{2/3} C_2^{1/3} \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT) \quad (42)$$

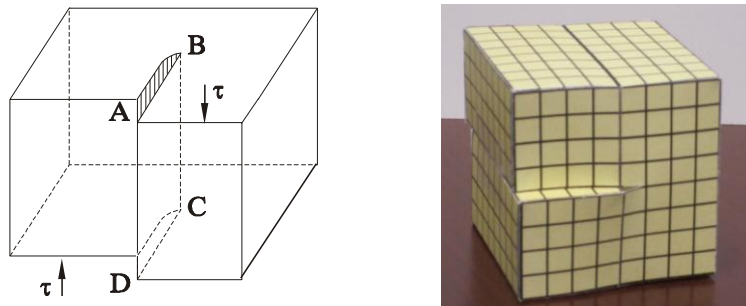
za model višestruke nukleacije. Kinetički koeficijenti β_1 i β_1^* mogu, ali ne moraju biti jednaki.

Iz izvedenih jednačina se može zaključiti da je normalna brzina rasta funkcija presićenja i za oba modela je funkcionalna zavisnost identična. Za polinukleusni model zavisnost brzine od presićenja je $R \sim \sigma^{1/2}$, a za model višestruke nukleacije $R \sim \sigma^{5/6}$. Eksperimentalno je pokazano da je na niskim presićenjima $R \sim \sigma^{1/2}$, a za visoka presićenja je $R \sim \sigma^{5/6}$ [71].

2.5. Zavojne dislokacije

2.5.1. Pojam zavojnih dislokacija

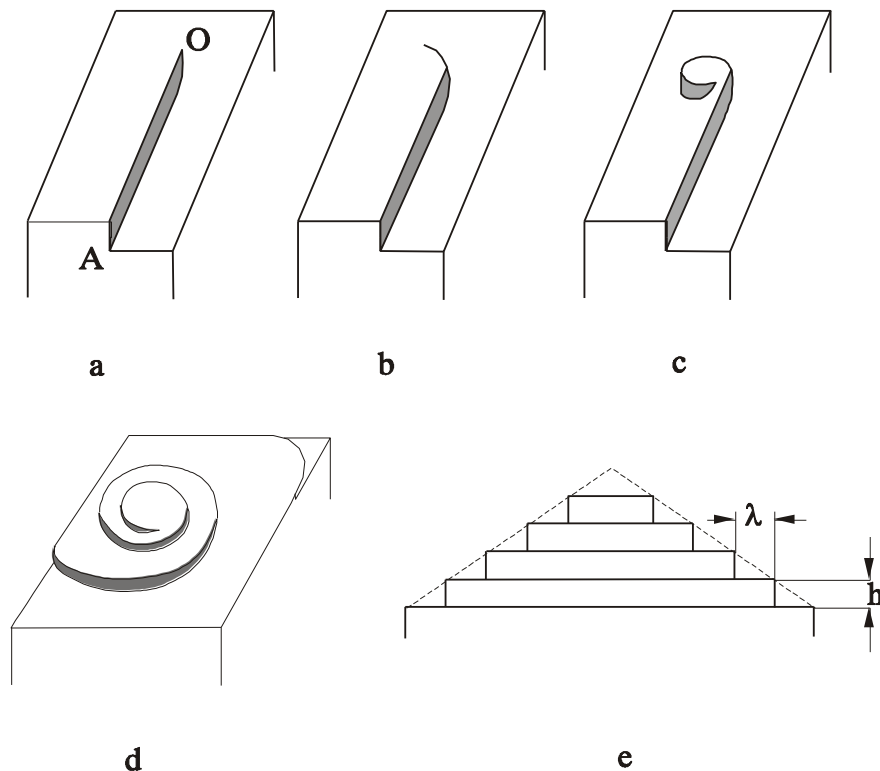
Zavojna dislokacija je defekt kristala koji nastaje usled smicanja jednog dela kristala u odnosu na drugi pod dejstvom nekog naprezanja τ duž određenog kristalografskog pravca. Nastanak dislokacije se može posmatrati kao prosecanje kristala po ravni ABCD i smicanje u istoj ravni (slika 12 levo). Na slici 12 desno je prikazana maketa koja vizualizuje izgled zavojne dislokacije kristala. Linija koja odvaja smaknutu od nesmaknute oblasti se naziva linija zavojne dislokacije, što je na slici prikazano kao AC. Mesto na kome zavojna linija izlazi na površinu kristala naziva se izvor dislokacije ili dislokaciona tačka. Takva dislokacija koja izađe na površinu kristala predstavlja neprekidan izvor stepenika na pljosni kristala. Ona tokom rasta ne može da iščezne. Uzrok tome je to što površina kristala sa dislokacijom ima oblik atomski ravne helikoide [72].



Slika 12. Nastanak zavojne dislokacije

Kod zavojnih dislokacija je Burgersov vektor paralelan dislokacionoj liniji. Stepjenik koji je nastao zavojnom dislokacijom ostaje vezan za dislokacionu tačku i rotira oko nje tokom rasta kristala. Na određenom presićenju sve tačke stepenika na kristalnoj pljosni kreću se istom brzinom. Ako je R udaljenost dela stepenika od dislokacione tačke, a v je brzina tog dela stepenika, sledi za $v_1 = v_2$, pri čemu je $R_1 > R_2$, sledi da je $\omega_1 < \omega_2$, gde je ω - ugaona brzina rotacije stepenika oko dislokacione tačke. Dakle, deo stepenika koji je bliži dislokacionoj tački ima veću ugaonu brzinu od dela stepenika koji je dalji od nje. Za isto vreme bliži deo stepenika će napraviti veći broj obrtaja, odnosno brže će rasti nego deo udaljeniji od dislokacione tačke. Stepjenik se dalje savija sve dok krivina u centru stepenika ne postane jednaka kritičnom radijusu [73]. Nakon dostizanja kritičnog radijusa brzina tog stepenika postaje jednaka nuli i spirala nastavlja dalje da rotira ne menjajući više oblik. Ovakav proces uslovljava nastajanje dislokacionog brežuljka oko dislokacione tačke (slika 13). Postojanje ovog brežuljka je potvrđeno eksperimentalno [74-77].

Spiralni brežuljak ima konusni oblik ako je brzina tangencijalnog pomeranja stepenika po kristalnoj pljosni izotropna. Ukoliko postoji anizotropija tangencijalne brzine, tj. ako postoje singularni minimumi brzine u određenim smerovima, spirala postaje poligonizovana (sastoji se od pravolinijskih delova), a spiralni brežuljak poprima oblik piramide. Pokazano je da kod KDP kristala raslih iz rastvora postoje rastuće spirale, čiji su izvori zavojne dislokacije [78, 79]. Utvrđeno je da spirale postaju poligonizovane za velike vrednosti α faktora [80 - 82].



Slika13. Nastajanje dislokacionog brežuljka oko dislokacione tačke [23]

Broj dislokacionih linija koje prolaze kroz jediničnu površinu kristala predstavlja gustinu dislokacija. Spirale rasta nastaju i kada se dislokacije udružuju. Međusobna interakcija spirala utiče na brzinu rasta kristala, jer brzina rasta zavisi od ugaone brzine rotacije dislokacione spirale. Aktivnost grupe dislokacija se definiše kao odnos ugaone brzine dislokacione spirale i ugaone brzine koju bi pri istim uslovima rasta imala jedinična dislokacija.

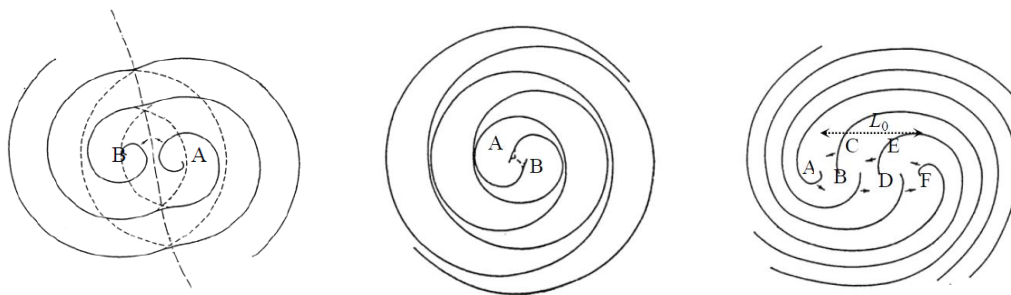
2.5.2. Uticaj konfiguracije dislokacionih grupa na njihovu aktivnost

Kao kriterijum za klasifikaciju različitog ponašanja dislokacionih izvora stepenika može se uzeti rastojanje između tačaka na površini kristala u kojima na pljosan kristala izlaze dislokacije i znakova dislokacija. Zavojne dislokacije mogu biti desne (pozitivne) i leve (negativne).

Različite dislokacije se ponašaju kao nezavisni izvori stepenika. "Nadmetanje" dva dislokaciona izvora u pokušaju da svojom aktivnošću odrede rast kristala se

prema Sangwalu [71] pojavljuje samo ako su dislokacioni izvori na međusobnom rastojanju većem od kritičnog rastojanja ρ_c .

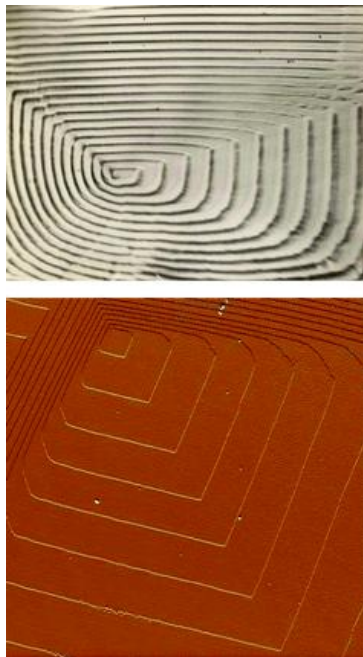
Dve dislokacije suprotnog znaka na rastojanju većem od kritičnog radijusa ρ_c formiraju spiralni brežuljak sličan onom koji formira jedna dislokacija (slika 14). Brzina rasta kristala je ista kao i u slučaju jedne dislokacije pa je aktivnost ovakvog para dislokacija jednaka jedinici. Na slici 15 su prikazani spiralni makrostepenici saharoze i kalijum hidrogen ftalata.



Slika 14. a) par dislokacije istog znaka na rastojanju manjem od kritičnog radijusa b) par dislokacija istog znaka na rastojanju većem od kritičnog c) dislokaciona grupa koja generiše sistem spirala sa m grana

Na slici 14a prikazane su dve dislokacije istog znaka na međusobnom rastojanju mnogo manjem od kritičnog radijusa. Aktivnost ovakvog para dislokacija je skoro dva i broj stepenika na pljosni postaje dva puta veći. Zbog toga je brzina rasta kristala na čijoj pljosni je ovakav par dislokacija dvostruko veća nego kristala na čijoj pljosni je jedna dislokacija. Aktivnost para dislokacija na rastojanju koje je istog reda veličine kao i kritični radijus je između jedan i dva.

Ako izvor stepenika sadrži dislokacioni par koji se sastoji od pozitivne i negativne dislokacije, pri uslovu $d < 2\rho_c$ ne javlja se kretanje stepenika i ne dolazi do rasta. Mogućnost kretanja imaju stepenici koji spajaju dislokacije različitog znaka na rastojanju većem od $2\rho_c$ i u tom slučaju se formiraju spiralni brežuljci slični onima koji se formiraju u slučaju samo jedne dislokacije [23]. Postojanje dve dislokacione spirale različitog znaka na prizmatičnoj pljosni KDP kristala dokazano je korišćenjem AFM - a [84]. Kasnije je objavljeno i detaljnije ispitivanje morfologije (100) pljosni, korišćenjem AFM - a, gde je proučavan rast dislokacionih izvora koji imaju različite Burgersove vektore na (100) pljosni kristala [85].



Slika 15. Spiralni makrostepenik saharoze [76] i kalijum hidrogen ftalata [83].

Ako dislokacionu grupu formira m nekompenzovanih dislokacija, nastaje sistem spirala sa m grana (slika 15c). Aktivnost grupe dislokacija iznosi [86]:

$$\varepsilon = \frac{m}{1 + \frac{L_0}{9.5\rho_c}}, \quad (43)$$

gde je $2L_0$ - perimetar grupe.

Ako je dužina L_0 mala u poređenju sa kritičnim radijusom ρ_c , aktivnost bi teorijski trebalo da bude jednaka broju dislokacija u grupi. Realno su aktivnosti manje jer se sa povećanjem broja dislokacija u grupi smanjuje rastojanje između njih, tj. površina sa koje dolaze izgrađivačke jedinice u prelome pa i tangencijalna brzina stepenika. Teorijska razmatranja upućuju da je maksimalna vrednost aktivnosti grupe dislokacija bliska 5 [87].

Što je veći broj dislokacija istog znaka u grupi dislokacija aktivnost te grupe je veća. Dislokacije na kristalnoj pljosni se mogu podeliti u grupe, pri čemu dislokacije koje pripadaju jednoj grupi utiču međusobno na aktivnost, dok dislokacije različitih grupa međusobno ne utiču na aktivnost. Dislokaciona grupa na pljosni kristala koja ima najveću aktivnost naziva se dominantnom dislokacionom grupom. Brzina rasta pljosni kristala je određena aktivnošću ove grupe.

Deformacija kristalne rešetke, koja nastaje kao posledica prisustva zavojne dislokacije, meri se Burgersovim vektorom. Za zavojne dislokacije ovaj vektor ima

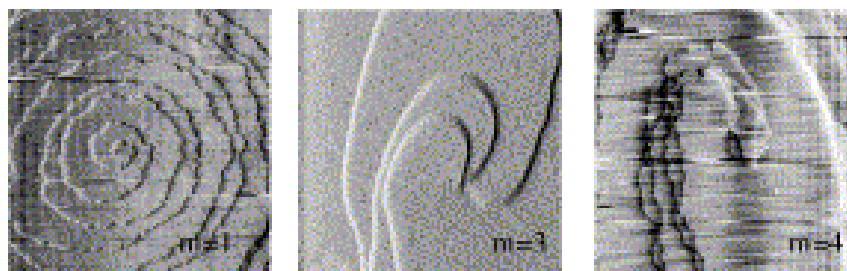
pravac dislokacione linije, smer od unutrašnjosti kristala i intenzitet jednak koraku helikoide. Burgersov vektor može uzimati vrednosti iz skupa celobrojnih umnožaka parametara kristalne rešetke jer je uvek jedan od vektora translacije rešetke.

Grupa elementarnih dislokacija, u opštem slučaju ima komponentu Burgersovog vektora u pravcu normale na površinu $b = ma$, različitu od parametra rešetke a . Znak parametra m može biti pozitivan i negativan, što odgovara pozitivnim i negativnim spiralama. Apsolutna vrednost parametra m utiče na aktivnost dislokacione grupe.

Karakteristika grupe dislokacija je perimetar $2L_0$, koji može imati značajno veću vrednost od međuatomskog rastojanja. U slučaju dve dislokacije perimetar predstavlja rastojanje između njih L_0 . Parametri m i L_0 karakterišu složeni izvor stepenika. Ako je najmanje rastojanje između dislokacija dostigne $2\rho_c$, neki od parova dislokacija i cela grupa dislokacija generisaće dislokacionu grupu. Kritični radijus se menja sa promenom presićenja, pa samim tim i uslovi za grupisanje dislokacija.

Izvor brežuljaka mogu biti dislokacije, inkluzije ili mikrokristali na rastućoj pljosni. Vrednost površinskog entropijskog faktora (α), kristala natrijum hlorata na temperaturi 313 K [88] pokazuje da kristali rastu dislokacionim mehanizmom rasta i da su brežuljci dislokacioni centri rasta. Kada je vrednost faktora α oko 4 dvodimenzionalna nukleacija postaje dominantna. Direktno ispitivanje rastućih brežuljaka i računanje vrednosti α [88] potkrepljuje rezultate dobijene proučavanjem kinetike rasta kristala [4, 89] gde $\{100\}$ pljosni kristala natrijum hlorata rastu spiralnim mehanizmom.

Primer rastućeg brežuljka za $\{100\}$ pljosan KDP kristala je prikazan na slici 16, sa različitim vrednostima Burgersovog vektora, za $m = 1, 3$ i 4 .



Slika 16. $\{100\}$ pljosan KDP kristala, za različite vrednosti Burgersovog vektora [85]

Uticaj presićenja na osobine brežuljka za KDP kristale u vodenom rastvoru ispitivali su Liu sa saradnicima [90] i Thomas sa saradnicima [85]. Liu sa saradnicima pokazuje da u opsegu presićenja $0 < \sigma \leq 0.06$ nagib brežuljka na (100) pljosni KDP kristala nelinearno zavisi od presićenja. Ispod presićenja 0.02 nagib zavisi od presićenja, a za $\sigma \geq 0.02$ nagib se povećava postepeno i manje zavisi od presićenja. Ranije je takođe primećeno [91] da u opsegu presićenja $0.03 \leq \sigma \leq 0.31$ nagib brežuljka (101) pljosni KDP kristala nelinearno zavisi od presićenja. Rast šuplje levkaste dislokacije na (100) pljosni KDP kristala se uočava na $\sigma = 0.04$, za razliku od rezultata istraživanja [85] gde se rast ove dislokacije ne uočava.

Utvrđeno je [85] da nagib stepenika kod KDP kristala zavisi linearno od presićenja u opsegu $0 < \sigma < 0.15$. Uočena zavisnost nagiba stepenika od presićenja za {100} pljosan se razlikuje od prethodno potvrđenih za {101} pljosan. DeYoreo i saradnici su takođe pokazali [78, 91] da se nagib {101} pljosni kristala KDP-a povećava linearno sa porastom presićenja do $\sigma \approx 0.05$. Iznad te vrednosti presićenja postoji vrlo slaba ili gotovo nikakva zavisnost ova dva parametra.

Vezu između naprezanja nastalog prilikom refacetiranja kristala kalijum aluminata i broja dislokacija istraživali su Bath i saradnici [92]. Potvrdili su da se prilikom refacetiranja kristala pri različitim presićenjima indukuju različita naprezanja na granici između klice i novonastalog dela kristala. Prema teoriji dislokacionog rasta brzorastući kristali bi trebalo da imaju napregnutiju granicu između ta dva dela.

2.5.3. Veza između rasta zavojnim dislokacijama i 2D nukleacijom

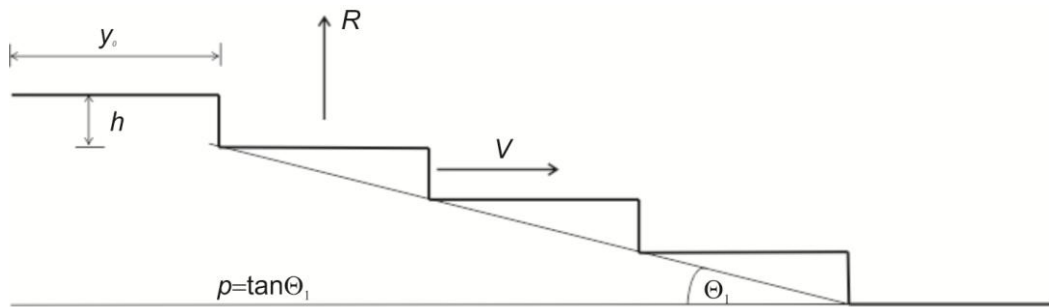
Za visoka presićenja jednačina koja povezuje brzinu rasta i presićenje mora biti modifikovana jer ne važi mehanizam spiralnog rasta. Povećanjem presićenja dolazi do transformacije pri kojoj se stepenici, koji su izvorno nastali od zavojne dislokacije na površini, počinju nukleisati direktno kao dvodimenzionalna ostrva. Ova transformacija je povezana sa većom zavisnošću između brzine rasta i presićenja [93]. Razlog je to što energetska barijera za formiranje kritičnog nukleusa zavisi od presićenja. Van der Eerden [94] je predložio jednačinu za brzinu rasta dvodimenzionalnom nukleacijom.

Na nižim presićenjima rast pokrenut dislokacijama će uglavnom kontrolisati ukupnu brzinu rasta, zato što je termodinamička pokretačka sila za formiranje 2D nukleusa suviše mala. Iznad praga presićenja 2D nukleacija kontroliše rast. Prelazak

iz jednog u drugi proces rasta, koji nastaje povećanjem presićenja, dešava na nižim presićenjima za kristale koji imaju veću slobodnu ivičnu energiju po jedinici visine stepenika [95].

2.6. Model spiralnog rasta

Model spiralnog rasta pretpostavlja da kristal raste pomeranjem stepenika jedinične visine h , koji se nalaze na međusobnom rastojanju y_0 , usled postojanja dislokacionih izvora rasta na rastućim pljosnima kristala. Na slici 17 je prikazan niz stepenika koji formira spiralni brežuljak, čiji je nagib $p = h/y_0$. Tangencijalna brzina v je brzina kojom spiralni brežuljak prelazi preko rastuće pljosni.



Slika 17. Niz stepenika koji formiraju spiralni brežuljak

Normalna brzina rasta pljosni R je sa tangencijalnom brzinom povezana jednačinom:

$$R = hv/y_0 = pv. \quad (44)$$

Rastojanje između stepenika (y_0) je povezano sa kritičnim radijusom na sledeći način:

$$y_0 = 19\rho_c = 19\gamma\Omega/kT\sigma. \quad (45)$$

Nagib p ima geometrijsko značenje i povezuje brzinu pomeranja stepenika v i normalnu brzinu rasta R određenu grupom dislokacija oko koje stepenici rotiraju. Nagib zavisi od izvora dislokacija [96, 97]:

$$p = \frac{mh}{19\rho_c + 2L_0}, \quad (46)$$

a zavisnost važi i za poligonizovane spirale [98, 99]. Nagib p zavisi od relativnog presićenja rastvora σ . U saglasnosti sa definicijom, njegova vrednost opada linearno sa presićenjem.

Kao što je rečeno, presićenje na površini nije isto na svim delovima rastuće pljosni kristala, odnosno veće je na obodu, nego u centralnom delu rastuće pljosni [100 - 103]. Zbog toga aktivnost dislokacionih centara rasta može biti različita u zavisnosti od toga na kom se mestu na površini pljosni pojavljuju [102, 103]. Ovakva neuniformnost presićenja na površini tik uz rastuću pljosan značajno utiče na aktivnost dislokacija kao centara rasta kristala.

2.7. Model rasta preko grupe udruženih zavojnih dislokacija

Grupa zavojnih dislokacija koje su ravnomerno raspoređene duž linije dužine L_0 tokom rasta formira oko dislokacionog izvora brežuljak nagiba p sa ukupnim burgersovim vektorom mh na rastućoj pljosni. Takva grupa dislokacija zauzima oblast perimetra $2L_0$ [4, 6, 43, 97, 104]. Iz jednačine (46) znajući da je $\rho_c \propto 1/\sigma$, očigledno je da nagib p nelinearno zavisi od presićenja. Zamenom $\rho_c \propto 1/\sigma$ u jednačinu (46) sledi daje veza između $1/p$ i $1/\sigma$ linearna:

$$\frac{1}{p} = \frac{2L_0}{mh} + \frac{19\gamma\Omega}{mh^2kT\sigma}. \quad (47)$$

Koristeći jednačinu (41) moguće je izraziti normalnu brzinu rasta pljosni kristala kao:

$$R = pv = \frac{mhv}{19(\gamma\Omega/kT\sigma) + 2L_0}, \quad (48)$$

gde je v različito za BCF i Chernovljev model rasta (biće diskutovano u nastavku).

Prethodna jednačina može biti napisana i u sledećem obliku:

$$\frac{\sigma^2}{R} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{mh\Omega N_0 \beta_1'} + \frac{2L_0\sigma}{mh\Omega N_0 \beta_1'}, \quad (49)$$

gde se pojavljuje kinetički koeficijent β_1' . U nastavku će biti pokazano da je on jednak kinetičkim koeficijentima β_1 i β_1^* koji se javljaju u modelu površinske difuzije.

Za jediničnu dislokaciju koja formira stepenik jedinične visine važi da je $L_0 = 0$. U tom slučaju p i v linearno rastu sa porastom presićenja σ , dok brzina rasta pljosni može biti izražena stepenim zakonom:

$$R \propto \sigma^n \quad (50)$$

gde je $n=2$ na relativno malim presićenjima, a $n=1$ na relativno velikim presićenjima.

Aktivnost složenog dislokacionog izvora data je relacijom:

$$\varepsilon = \frac{p}{h/y_0} = \frac{m}{1 + 2L_0/19(\gamma h/kT\sigma)}. \quad (51)$$

Iz ove jednačine sledi da je aktivnost grupe dislokacija ε jednaka m , samo ukoliko je ispunjen uslov da je $2L_0/19 \cdot (\gamma h/kT\sigma) \ll 1$, što bi značilo da $L_0 \rightarrow 0$ ili $\sigma \rightarrow 0$. To znači da je u opsegu malih presićenja moguća idealna parabolična zavisnost samo za jediničnu dislokaciju sa $L_0 = 0$. Za $L_0 > 0$ aktivnost izvora dislokacija opada sa porastom presićenja i zavisi od vrednosti L_0 . Kada je $L_0 > 0$, ili pod uticajem površinske ili zapreminske difuzije, eksponent n može imati vrednost manju od 2.

AFM ispitivanja KDP kristala i drugih sistema potvrđuju strukture dislokacionih izvora za odgovarajuće vrednosti Burgers vektora i dinamiku razvoja ovih izvora [90, 105, 106, 107].

2.8. Model površinske difuzije

Na osnovu modela površinske difuzije [4, 6, 50, 43], brzina pomeranja stepenika i normalna brzina rasta kristala su date sledećim jednačinama:

$$v = 2\sigma(\lambda_s/b)\beta\Lambda\beta_1^* \tanh(y_0/2\lambda_s) \quad (52)$$

i

$$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right). \quad (53)$$

U ove dve jednačine su C^* i σ_1 definisani na sledeći način:

$$C^* = \frac{\beta\Lambda\Omega N_0}{b} \beta_1^*, \quad (54)$$

i

$$\sigma_1 = \frac{9.5\gamma\Omega}{kT\lambda_s}, \quad (55)$$

gde je N_0 - koncentracija izgrađivačkih jedinica na površini.

Ako je ispunjen uslov da je srednje rastojanje između preloma stepenika x_0 mnogo manje od difuzionog rastojanja na površini λ_s (važi da je $x_0 < \lambda_s$) jednačina (52) je opšti izraz za brzinu pomeranja stepenika v . Kinetički koeficijent stepenika β_1^* dat je relacijom (34).

Za vrednosti presićenja mnogo manje od nekog kritičnog presićenja $\sigma \ll \sigma_1$, odnosno kada važi $y_0 \gg \lambda_s$, brzina pomeranja stepenika i brzina rasta pljosni se mogu izraziti kao:

$$v = 2\sigma(\lambda_s/b)\beta\Lambda\beta_1^*, \quad (56)$$

$$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_1}. \quad (57)$$

Za presićenja mnogo veća od kritičnog $\sigma \gg \sigma_1$, kada važi $y_0 \ll \lambda_s$ jednačine se menjaju, pa je brzina pomeranja stepenika:

$$v = \sigma(\lambda_s/b)\beta\Lambda\beta_1^*, \quad (58)$$

a brzina rasta pljosni:

$$R = C^* \sigma. \quad (59)$$

Iz navedenih jednačina se može uočiti da brzina rasta kristala parabolično zavisi od presićenja na vrlo malim, a linearno na velikim presićenjima rastvora. Od relativnog presićenja rastvora složeno zavise i dva retardaciona faktora koji figurišu u navedenim jednačinama: β_1^* , koji opisuje uticaj preloma u stepeniku i Λ , koji opisuje uticaj stepenika [23].

Treba uočiti da se na malim presićenjima, kada je y_0 veoma veliko i kada je ispunjen uslov $y_0 \gg \lambda_s$, jednačina (56) svodi na (33) i tada je $v \propto \sigma$. Na velikim presićenjima, kada je $y_0 \ll \lambda_s$, jednačina (56) ne predviđa zavisnost v od σ .

Faktor β je određen brzinom razmene između preloma i adsorbovanih izgrađivačkih jedinica. Rastojanja y_0 i x_0 označena su na slici 10. Vrednosti retardacionih faktora u zavisnosti od ovih rastojanja prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Odnos retardacionih faktora pri različitim uslovima

	Spora razmena	Brza razmena	$y_0 > \lambda_s$		$y_0 \ll \lambda_s$
			$x_0 \ll \lambda_s$	$x_0 \geq \lambda_s$	$x_0 \ll \lambda_s$
β	< 1	1			≈ 1
Λ			1	< 1	≈ 1

U skladu sa modelom direktnog pripajanja [97, 104, 108, 109] brzina stepenika data je jednačinom (40) dok je normalna brzina rasta pljosni:

$$R = C\sigma^2, \quad (60)$$

gde je $C = \frac{kT}{19\gamma} hc_0\beta_1$ konstanta.

2.9. BCF model

Ako je presićenje veliko, brzina pomeranja stepenika u grupi međusobno paralelnih stepenika je prema BCF modelu:

$$v = 2\pi D\beta' c_0 \sigma(x_0)/x_0, \quad (61)$$

gde su: D - konstanta zapreminske difuzije rastvora, β' - nov retardacioni faktor za ulazak izgrađivačkih jedinica u prelome i $\sigma(x_0)$ - presićenje.

Presićenje zavisi od parametara x_0 i y_0 na sledeći način:

$$\sigma(x_0) = \sigma \left[1 + \left(\frac{2h\pi(\delta - y_0)}{x_0 y_0} \right) + \left(\frac{2y_0}{x_0} \right) \ln \left(\frac{y_0}{x_0} \right) \right]^{-1}. \quad (62)$$

Sledi da je normalna brzina rasta:

$$R = C_3 \sigma \sigma(x_0), \quad (63)$$

$$\text{gde je } C_3 = \frac{\pi\beta' D n_0 h k T}{9.5 x_0 y_0}, \quad (64)$$

a n_0 - koncentracija izgrađivačkih jedinica daleko od površine kristala.

Očigledno je iz navedenog da brzina rasta jako zavisi od stepena presićenja. Najčešće se presićenje rastvora poredi sa presićenjem σ_c , koje je definisano izrazom:

$$\sigma_c = \frac{19\gamma \Omega x_0}{2\pi h \delta k T}. \quad (65)$$

Za mala presićenja rastvora ($\sigma \ll \sigma_c$), pri čemu je $y_0 \gg 2\pi h \delta / x_0$, uočava se parabolična zavisnost:

$$R = C_4 \sigma^2, \quad (66)$$

gde je C_4 ista kao konstanta C u jednačini (60) i važi da je $C_4 < C_3$.

Za velika presićenja rastvora $\sigma \gg \sigma_c$ zavisnost je linearna

$$R = C_5 \sigma, \quad (67)$$

gde je

$$C_5 = D n_0 \Omega / \delta. \quad (68)$$

2.10. Chernovljev model

Prema ovom modelu brzina pomeranja stepenika je data sledećom jednačinom:

$$v = \Omega c_0 \beta_1 \sigma(y_0), \quad (69)$$

gde je β_1 kinetički koeficijent za pomeranje stepenika.

Presićenje je definisano kao:

$$\sigma(y_0) = \sigma \{1 + (\beta_1 h / \pi D) \ln[(y_0 / h) \sinh(\pi \delta / y_0)]\}^{-1}. \quad (70)$$

Tada je normalna brzina rasta pljosni

$$R = \frac{\beta_1 \Omega c_0 h \sigma^2}{\sigma^* \delta \{1 + (\beta_1 h / \pi D) \ln[(\sigma^* \delta / \sigma h) \sinh(\sigma / \sigma^*)]\}}, \quad (71)$$

gde je σ^* prelazno presićenje i ono se može opisati jednačinom, slično kao kod BCF modela

$$\sigma^* = \frac{19 \gamma \Omega}{\pi k T \delta}. \quad (72)$$

Iz jednačine (70) možemo razmatrati dva slučaja, za vrednosti presićenja mnogo manje od σ^* , kada je brzina rasta pljosni kristala:

$$R = B \sigma^2, \quad (73)$$

$$\text{gde je } B \text{ konstanta, } B = \frac{h \beta_1 \Omega c_0}{\sigma^* \delta \{1 + (\beta_1 h / \pi D)\}}. \quad (74)$$

i za vrednosti presićenja mnogo veće od σ^*

$$R \approx D\Omega c_0 \sigma / \delta. \quad (75)$$

2.11. Osnovne ideje *Finite element method* (FEM) poboljšanja postojećih modela rasta kristala iz rastvora

Razvojem računarskog softvera razvijaju se i različite simulacije koje se bave dinamikom rasta kristala. The *Phase - field* (PF) metod je razvijen kao numerički metod za simulaciju dinamike stepenika na površini kristala [110-117].

U radu [118] je predstavljen model koji računa pomeranje ravnih i zakrivljenih stepenika kao funkciju od presićenja i primenljiv je na rast kristala zavojnom dislokacijom ili udruženim zavojnim dislokacijama. Pretpostavlja direktnu ugradnju izgrađivačkih jedinica u stepenik. Numerički rezultati pokazuju slaganje sa BCF teorijom [43, 108]. Prednost modela je što su svi parametri koji figurišu merljivi [118]. Nedostatak pomenutog modela je što je ograničen na izotropne stepenike. Autori u radu pretpostavljaju da je uopštenje na anizotropne stepenike relativno jednostavno uraditi.

FEM je numerički metod razvijen u cilju efikasnijeg rešavanja problema u oblastima prirodnih nauka i inženjerskim naukama. U okviru ovog modela je lakše uvesti aproksimacije i rešiti sisteme jednačina koje sadrže veliki broj promenljivih parametara. Model je predložen i u cilju poboljšanja postojećih modela rasta kristala iz rastvora. Osnove modela su predložili Kwon, Dai i Derby [118] koji su upoređivali BCF, Chernovljev pristup i pristup Gilmer, Ghaz i Cabrera (CGC) [119, 120] i predložili model koji je unapređenje pomenuta tri modela. On je baziran na analizi kretanja stepenika duž vicinalne pljosni. Osnovna prednost ovog modela jeste što istovremeno uzima u obzir postojanje zapreminske i površinske difuzije.

BCF teorija sugerise da adsorbovane izgrađivačke jedinice iz tečne faze na terasama stepenika mogu biti manje pokretljive nego one u tečnoj fazi. Zato se direktno ugrađivanje izgrađivačkih jedinica iz rastvora "nadmeće" sa površinskim procesima koji uslovljavaju ukupnu brzinu rasta. Kao posledicu toga Chernov [108] je predložio uvođenje zapreminskog difuzionog modela za paralelne stepenike za koje je kao jedini mehanizam rasta pretpostavljeno direktno ugrađivanje izgrađivačkih jedinica. Van der Erden [121] je predložio model koji je objedinio i Chernovljev model direktne ugradnje izgrađivačkih jedinica i GGC teoriju. Ovaj pristup je pokazao da su dva pomenuta modela zapravo granični slučajevi. Oni su u saglasnosti

sa eksperimentalnim podacima o rastu kristala [4, 122]. Međutim, model koji bi potpuno opisao rast kristala je ostao nedostižan, jer su mnogi fenomenološki parametri nepoznati ili ih je teško proceniti. Oba pomenuta modela (Chernov i GGC) pretpostavljaju da postoji konstantna širina terase i ravnoteža između rasta i difuzije čestica iz rastvora. Ove pretpostavke isključuju mogućnost korišćenja ovih modela za proučavanje dinamike stepenika tokom rasta kristala. Dinamika faze tečno - čvrsto u rastvorima je numeričkim modelima dobro analizirana [123, 124].

U FEM modelu je pretpostavljen rast daleko od izvora dislokacija. Pretpostavka je da kada izgrađivačke jedinice dođu u interfazu kristalna pljosan-rastvor one se ili adsorbuju na terasu stepenika ili se u neposrednoj blizini rastućeg stepenika mogu iz rastvora ugraditi direktno u stepenik. Izgrađivačke jedinice u adsorbovanom sloju takođe mogu difundovati duž površine ka stepenicima i biti ugrađene ili desorbovane sa terase nazad u rastvor. U matematičkoj formulaciji FEM modela autori su pretpostavili da je površina kristala ravna, radi jednostavnosti. Model pretpostavlja homogen rastvor i konstantnu temperaturu na površini kristala. Izvori rasta kristala su isključivo dislokacije, pa broj stepenika ostaje konstantan. Autori su istražili zapreminski mehanizam odgovoran za difuziju izgrađivačkih jedinica kroz zapreminu rastvora koja pokriva površinu kristala. Zatim su diskutovali razmenu izgrađivačkih jedinica između zapremine i površine, kao i difuziju izgrađivačkih jedinica duž kristalne pljosni. Dodatno je razmatrana ugradnja u stepenike, koja kao posledicu ima kretanje stepenika. FEM model uključuje promene kao što su širina terase i promena protoka tj. efekte koji nisu direktno uključeni u prethodne modele rasta. Pored toga ima mogućnost daljeg razvoja i unapređenja, čime bi se u analizu mogli uključiti i dodatni dinamički parametri i omogućilo bolje razumevanje modela rasta kristala.

GLAVA 3

DISPERZIJA BRZINA RASTA KRISTALA I MOGUĆI UZROCI POSTOJANJA DISPERZIJE

3.1. Uvod

Disperziju brzina rasta kristala su prvobitno uočili White i Wringa [125]. To je pojava da pojedinačni kristali imaju različite brzine rasta, iako rastu pod istim uslovima, što podrazumeva istu temperaturu rasta, presićenje i hidrodinamiku rastvora. Disperzija brzina rasta (DBR) se javlja pri relativno malim presićenjima kada kristali ne rastu dvodimenzionalnom nukleacijom i kada je površina kristala atomski glatka (ispod temperature hrapavljenja pljosni). Ova pojava predstavlja problem u industrijskim kristalizatorima čineći kristalizaciju proizvoda znatno komplikovanijom. DBR je uočena za mnoge supstance, na primer, kalijum aluminat [126], limunsku kiselinu [127], fruktozu [128], natrijum hlorat [129], KDP [130] i tetragonalne kristale lizozoma [131]. Fenomen je poznat za niz organskih i neorganskih supstanci, za kristale koji se nukleišu primarno ili sekundarno [127, 128, 132 - 134].

Od uočavanja ove pojave pa sve do danas izvršen je niz različitih ispitivanja, ali još uvek nije dovoljno istražena. Prvobitno pretpostavljen uzrok za pojavu disperzije brzina kristala je različit stepen molekularne hrapavosti za različite kristale, uslovljen različitom površinskom gustom zavojnih dislokacija. BCF teorija rasta kristala pretpostavlja da je brzina rasta usko povezana sa brojem dislokacija na površini. Takođe, uzrok za postojanje disperzije može biti naprezanje kristalne rešetke.

3.2. Dislokacije kao uzrok disperzije brzina rasta

Različit broj dislokacija može biti uzrok postojanja disperzije i fluktuacija u brzinama rasta pojedinačnih kristala, prema BCF teoriji [2, 135]. Značajne razlike u brzinama rasta kristala $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [136, 137] i Rošelske soli [138, 139] mogu biti posledica različite dislokacione strukture ekvivalentnih kristalografskih pljosni

kristala. Struktura ekvivalentnih pljosni je uslovljena gustinom, znakom i orijentacijom zavojnih dislokacija, kao i mogućnošću udruživanja rastućih spirala [140-143].

Bhat, Sherwood i Shripathi [92] su pokazali da je disperzija brzina rasta sekundarno nukleisanih kristala posledica različite dislokacione strukture pojedinačnih kristala. Pokazano je [144] da je korelacija između brzina rasta i presićenja tokom refacetiranja, prethodno neznatno rastvorene klice kristala prouzrokovana nastankom novih dislokacija tokom procesa refacetiranja. Chernov i saradnici [145] su pokazali da dislokacioni izvori imaju veću aktivnost pri refacetiranju klice na većim presićenjima.

Analiza unutrašnjeg naprezanja kristala natrijum nitrata [146] pokazuje da brzine rasta kristala imaju veću zavisnost od naprezanja na višim presićenjima, nego na nižim. Takav rezultat se slaže sa rezultatima i predviđanjima [147] da je brzina rasta nukleusa kontrolisana unutrašnjim naprežanjem u slučaju rasta na višim presićenjima, a kontrolisana dislokacionim mehanizmom u slučaju rasta na nižim presićenjima ($\sigma < 0.45\%$).

Varijacija dislokacionih aktivnosti na površini kristala može biti uzrok postjanja DBR. Shiau [148] je pokazao da se raspodela dislokacione aktivnosti duž kristalne pljosni kreće u opsegu od 50 - 150 % od prosečne aktivnosti dislokacija, za sve eksperimentalne uslove. Takođe, ispitivanjem različitih pljosni kristala laktoze pokazano je [148] da brzina rasta kristala zavisi od broja dislokacija na površini pljosni.

Postoje i istraživanja koja pokazuju da disperzija brzina rasta kristala nije posledica postojanja različitog broja dislokacija u sektorima rasta, na primer za kalijum aluminat [149]. Takođe, postoje stanovišta [150] da se na osnovu gustine dislokacija ne mogu predvideti brzine rasta i objasniti njihove disperzije.

Može se govoriti o povezanosti disperzije brzina rasta sa površinskom energijom kristala. Indikativno je iz nekih istraživanja [151] da kristali koji imaju veću površinsku energiju imaju i veću disperziju brzina rasta.

3.3. Mozaičnost kristala kao uzrok disperzije brzina rasta

Sekundarnom nukleacijom, tokom refacetiranja kristala nakon njihovog delimičnog rastvaranja, ili primarnom nukleacijom [42, 152] u kristalu se mogu formirati mnogobrojni defekti koji izazivaju naprezanje kristalne rešetke. Kristali dobijeni odlamanjem od već formiranog kristala, odnosno nastali sekundarnom nukleacijom, imaju habitus koji je oštećen. Tokom rasta, takvi kristali menjaju habitus, dobijajući formu ravnotežnog. Novonarasli delovi kristala imaju mnogo strukturnih defekata i zbog toga se rast novih slojeva odvija usporeno [153].

Kristali koji su više napregnuti imaju manje brzine i obrnuto [126, 154]. Rast mlevenih kristala natrijum hrom stipse pokazuje [155] da mleveni kristali rastu sporije od nemlevenih. To se objašnjava time da su mleveni kristali više napregnuti. DBR može biti povezana sa unutrašnjim naprezanjem kristalne rešetke. Ispitivan je uticaj istezanja na kristale natrijum hlorata [156]. Potvrđeno je da tako nastalo unutrašnje naprezanje uslovljava smanjenje brzina rasta kristala.

Ristić, Sherwood i Wojciechowski [154] su pokazali da najveću ulogu u disperziji brzina rasta malih (do 150 μm) kristala natrijum hlorata imaju elastična naprezanja.

Mitrović [157] je pokazao da malo rastvaranje kristala Rošelske soli i njihov ponovni rast ne dovode do značajne promene njihovih brzina rasta, iako bi to moglo biti očekivano prema dislokacionoj teoriji. Autor je pokazao da novonarasli delovi kristala posle delimičnog rastvaranja i refacetiranja imaju dislokacionu strukturu koja je nezavisna od dislokacione strukture istog kristala pre rastvaranja.

Ustanovljena je veza između brzina rasta kristala i mozaičnosti kristala kao ukupne mere neuređenosti kristalne rešetke merenjem naprezanja kristalne rešetke [156, 157]. Takođe je pokazan [92] uticaj naprezanja rešetke na promenu brzine. Brzina rasta kristala se smanjuje sa povećanjem naprezanja rešetke [156, 157, 158]. Takođe, brojni autori pokazuju da veza između brzine rasta i naprezanja kristalne rešetke ne postoji [159, 160]. U novijem istraživanju [161] autori iznose pretpostavku da je činjenica da nisu utvrdili vezu između naprezanja rešetke i brzine rasta KDP kristala verovatno posledica veličine analiziranih kristala u njihovim eksperimentima i oni ne isključuju mogućnost da veza postoji za kristale manjih dimenzija.

Kinetika rastvaranja alfa laktoza monohidrata istraživana je pri različitim podsićenjima [162] i uočava se linearna zavisnost brzina rastvaranja za sve, izuzev

(010) pljosni. Karakterizacija organskih i neorganskih kristala koji su odrastani različitim tehnikama rasta često se vrši rendgensko strukturnom analizom. Iz ovih istraživanja [163, 164] može se zaključiti da svi ispitivani kristali sadrže tačkaste defekte, njihove klastere i u mnogim slučajevima niskougaone granice između monokristalnih zrna u kristalu [165]. Svaki od ovih defekata može uticati na postojanje DBR.

U literaturi se može naći nekoliko modela koji povezuju mozaičnost sa disperzijom brzina rasta [159]: model tačkastih defekata, model granica zrna, model raspodele dislokacija i model zapreminskog naprezanja.

3.3.1. Model tačkastih defekata

Kao posledica tačkastih defekata u zapremini kristala javlja se elastično naprezanje koje utiče na njegov hemijski potencijal. Neka su u kubičnom kristalu dimenzije ivice L , tačkasti defekti raspoređeni na međusobnom rastojanju l . U celokupnoj zapremini kristala tada ima $(L/l)^3$ tačkastih defekata. Polje naprezanja oko defekta prostire se u sferi radijusa $l/3$.

Van der Heijden i van der Eerden [159] su pretpostavili izraz za gustinu energije naprezanja na rastojanju r od tačkastog defekta:

$$U(r) = 12\mu_1 A_1^2 + \frac{A_2 / \rho_c^6}{1 + (r / \rho_c)^6}, \quad (76)$$

gde su: μ_1 - moduo smicanja, ρ_c - kritični radijus, A_1 i A_2 - konstante

$$A_1 = \frac{\varepsilon_1}{1 + 2(l / 2r_p)^3} \quad (77)$$

i

$$A_2 = 3\mu_1 A^2 l^6 / 8, \quad (78)$$

gde je ε_1 - relativna deformacija kristala usled naprezanja na udaljenosti r_p od tačkastog defekta.

Linearna teorija elastičnosti ne važi za ρ_c manje od neke granične vrednosti. Ako se u obzir uzme ukupan broj tačkastih defekata u kristalu i izraz za gustinu energije, energija naprezanja po jednoj čestici je:

$$W_0 = 2\pi\mu_1 \Omega A_1^2 \{1 + 2(l / 2\rho_c)^3 \arctan(l / 2\rho_c)^3\}, \quad (79)$$

gde je Ω molekularna zapremina.

Mozaičnost kristala je povezana sa defektnošću kristala, pri čemu svaki defekt unosi naprezanje koje povećava mozaičnost kristala. Tačkasti defekti u kristalu su intersticije i vakancije. Pri brzom rastu kristala kalijum dihidrogen fosfata zajedno sa formiranjem vakancija i intersticija može se očekivati da se određeni broj molekula vode (rastvarača) nađe zarobljen unutar kristala [166].

Zarobljeni molekuli rastvarača tokom vremena pokušavaju da napuste kristal. Veću verovatnoću da uspeju imaju molekuli bliže površini kristala. Međutim, molekuli rastvarača, vakancije i intersticije koje se kreću ka centralnim oblastima aglomerišu najpre u male klastere, što se može uočiti kao zamućenje unutar kristala, inače potpuno transparentnog za vidljivu svetlost [167]. Naprezanje indukovano formiranjem šupljina može biti razlog za dalju aglomeraciju defekata.

3.3.2. Linijski defekti. Frankova mreža

Trodimenzijska kubična struktura u kojoj svaka ivica dužine l predstavlja dislokacionu liniju naziva se Frankovom mrežom. Gustina energije dislokacije, koja je u opštem slučaju ivično - zavojnog tipa u polarnim koordinatama iznosi [168]:

$$U(r) = \frac{\mu_1 b^2}{8\pi^2 r^2} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1 - \nu_p} \frac{1 - 2\nu_p \sin^2 \phi}{1 - \nu_p} \right) \quad (80)$$

gde su: β - ugao između dislokacione linije i Burgersovog vektora b i ν_p tzv. Poissonov odnos. Usrednjavanjem po svim uglovima $\sin^2 \beta$ i $\cos^2 \beta$ se mogu zameniti sa $1/2$. Ako se gustina energije dislokacija integriše po $r dr d\phi$, dobijena vrednost će biti energija po jedinici dužine dislokacione linije. Iz toga se vidi da je $\ln r$ beskonačno za $r = 0$ što upućuje na zaključak da teorija elastičnosti nije dobra za opisivanje središta dislokacije.

Rešenje problema je predložio van der Hock sa saradnicima [169] pretpostavkom da za $r \rightarrow 0$, $U(r)$ postaje konstantno. Uzimanjem u obzir kritičnog radijusa (ρ_c) gustina energije dislokacija se može napisati kao [159]

$$U(r) = \frac{U(0)}{1 + (r / \rho_c)^2} \left(1 + \frac{1 - 2\nu_p \sin^2 \phi}{(1 - \nu_p)^2} \right), \quad (81)$$

gde je $U(0) = \mu_1 b^2 / 16\pi^2 \rho_c^2$.

Integracijom jednačine (80), bez uzimanja u obzir singulariteta, dobija se doprinos energije po jedinici dužine dislokacione linije E :

$$E = \frac{\mu_1 b^2 (2 - \nu_p)}{16\pi(1 - \nu_p)} \ln \left[1 + (R/\rho_c)^2 \right]. \quad (82)$$

U slučaju Frankove mreže R predstavlja polovinu srednjeg rastojanja među dislokacijama, tj. $R \approx l/2$. Ukupna energija se dobija množenjem jednačine (82) sa dužinom svih dislokacionih linija u kristalu. U slučaju kada je reč o kubičnoj strukturi ova dužina iznosi:

$$3L \left(\frac{L}{l} - 1 \right)^2 \approx \frac{3L^3}{l^2} \quad (83)$$

($L \gg l$).

Pri prolasku X-zraka kroz kristal svaka dislokacija doprinosi skretanju zraka zbog naprezanja $\sim b/l$. Zrak se rasejava na L/l dislokacija koje formiraju dislokacionu mrežu, pa je mozaičnost η' približno data izrazom:

$$\eta_1 \approx \frac{b}{l} \sqrt{\frac{L}{l}} \quad \text{ili} \quad \frac{b}{l} \approx \eta_1 \sqrt{\frac{l}{L}}. \quad (84)$$

Energija naprezanja jedne čestice $W_1(\mu, l)$ proporcionalna je η'^2/L i uz određene aproksimacije može se napisati u obliku [165]:

$$W_1(\eta_1, L) = \frac{3\mu_1 b^{2/3} \Omega (2 - \nu_p)}{16\pi(1 - \nu_p)} \cdot \frac{\eta_1^{4/3}}{L^{2/3}} \ln \left(1 + \frac{b^{4/3}}{4\rho_c^2} \frac{L^{2/3}}{\eta_1^{4/3}} \right). \quad (85)$$

Praćenje propagacije mreže dislokacija tokom višestrukog ponavljanja procesa rasta i rastvaranja kristala kalcita rendgenskom difrakcijom pokazana je veza između procesa rasta i rastvaranja i propagacije dislokacija [169].

3.3.3. Model granica zrna

Eksperimentalni rezultati [156, 157] ukazuju da se kristal sastoji od malih blokova koji su blago dezorjentisani jedan u odnosu na drugi, odnosno da kristali imaju mozaičnu strukturu. To se na difraktogramu uočava tako što tačke laueovog difraktograma postaju radijalno izdužene za razliku od difraktograma savršenog pojedinačnog kristala. Ovo izduženje se geometrijskim razmatranjima [170] može povezati sa mozaičnošću, η_1 , koja predstavlja efektivno odstupanje X-zraka pri

prolasku kroz kristal. Sudeći po tome, mozaičnost je indirektna mera srednje dezorjentisanosti mozaičkih blokova unutar kristala. Ako se orijentacija X-zraka menja prolaskom kroz svaku granicu bloka za θ ukupno ugaono širenje zraka ozračene oblasti prečnika L je [171]

$$\eta_1 \approx \theta \sqrt{L/l}, \quad (86)$$

gde je l - srednja dužina blokova od kojih se sastoji kristal (reda veličime mikrometra). Mozaična struktur kristala predstavlja trodimenzionalnu mrežu niskougaonih granica zrna. Ako se pretpostavi da je veličina mozaičkih blokova l konstantna kroz ceo kristal i da je θ konstantno unutar kristala, ali različito za svaki poedinačni kristal, energija naprezanja za jednu česticu iznosi [38]

$$W_2(\eta_1, L) = \frac{3\mu_1\beta\Omega}{8\pi(1-\nu_p)\sqrt{l}} \frac{\eta_1}{\sqrt{l}} \ln\left(\frac{\alpha b}{4\pi\rho_c\sqrt{l}} \frac{\sqrt{L}}{\eta_1}\right), \quad (87)$$

gde su: β - ugao između dislokacione linije i Burgersovog vektora b , Ω - molekularna zapremina, α - parametar izražen preko $\ln \alpha = 3/[4(1-\nu)]$, ν_p - Poissonov odnos i ρ_c - kritični radijus. Iz prethodne jednačine sledi da je energija naprezanja $W_2(\mu_1, l)$ proporcionalna sa η_1^2/L .

Tokom procesa hlađenja pri rastu kristala Čohralski metodom defekti se izdvajaju u različitim oblicima i veličinama, međutim najčešće se formirati klasteri jer je to energetska stanje najpovoljnije. Grupisanje defekata u klastere može formirati granice zrna. Formiranje granica zrna je jasno pokazano u istraživanju rasta kristala litijum niobata [172]. Formiranje granica zrna je uočeno i kada kristali rastu pri konstantnoj temperaturi. Takođe, dolazi i do formiranja vakancija i intersticija usled interakcija u interfazi tečno-čvrsto na površini kristala [173]. Kvalitet kristala je bolji ukoliko ne postoje niskougaone granice zrna u njemu [174].

3.3.4. Model zapreminskog naprezanja

Ovaj model pretpostavlja postojanje promena elastičnog naprezanja u celom kristalu u poređenju sa nekom karakterističnom talasnom dužinom, koja je mala u poređenju sa dimenzijama kristala. Može se uzeti da se kristal sastoji od malih, napregnutih kockica, bez formiranja dislokacija na granicama zrna.

Srednje naprezanje svakog bloka je $\varepsilon_1 \sim \Delta l/l$, a mozaičnost η_1 je data približno izrazom [159]:

$$\eta_1 \approx \frac{\Delta l}{l} \sqrt{\frac{L}{l}}. \quad (88)$$

Uz pretpostavku da je l konstantno, a naprezanje ε_1 promenljivo, energija naprezanja po jednoj čestici iznosi:

$$W_3(\eta_1, L) = \frac{1}{2} \mu_1 \Omega (\eta_1 L/l)^2. \quad (89)$$

Kod kristala koji pokazuju mozaičnu strukturu postoji veza mozaičnosti sa lokalnim izvorima naprezanja u kristalima. Ako su mozaični blokovi, od kojih se kristal sastoji, pomereni jedan u odnosu na drugi za ugao θ , pri prolasku X-zraka kroz kristal on prolazi kroz L/l granica mozaičnih blokova, gde su: L - veličina kristala i l - srednja veličina ovih blokova. U skladu sa statističkom prirodom procesa ukupna devijacija X-zračenja će biti $\sim \theta \sqrt{L/l}$ [171].

3.4. Površinsko naelektrisanje kao uzrok disperzije brzina rasta

Pretpostavljeno je da površinsko naelektrisanje može da uzrokuje DBR [175]. Efekat površinskog napona na brzinu rasta zasniva se na Knappovoj korekciji [176], jednačini koja opisuje uticaj veličine kristala na rastvorljivost razmatranjem površinskog naelektrisanja. On je pretpostavio da je ukupna površinska energija malih kristala zbir normalne površinske energije i energije površinskih naelektrisanja:

$$E = 4\pi r^2 \gamma_{st} + \frac{1}{4\pi \varepsilon_d} \frac{q^2}{2r}, \quad (90)$$

gde su: ε_d - dielektrična konstanta, γ_{st} - koeficijent površinskog napona i q - naelektrisanje kristala koji ima radijus r . Na taj način dobio je jednačinu koja pokazuje vezu rastvorljivosti i veličine kristala:

$$c(r) = c_0 \exp(Z_1 r^{-1} - Z_2 r^4), \quad (91)$$

gde su: $c(r)$ - koncentracija rastvora u kg supstancije/kg rastvora, c_0 - koncentracija na temperaturi zasićenja u kg supstancije/kg rastvora i Z_1 i Z_2 - konstante.

Do pojave DBR može dovesti promena površinskog napona kao rezultat adsorpcije katjona ili anjona. Svaki jon ima različit prečnik i zbog toga ima različito ponašanje u smislu adsorpcije na površinu kristala. Pri adsorpciji jona ne dolazi samo

do promene na površini kristala, već i do promene u rastvoru u blizi površine kristala. Neregularan raspored jona na površini kristala može biti uzrok postojanja disperzije [175, 177]. Ovakve neregularnosti rasporeda jona se mogu meriti merenjem površinskog napona. Nije poznato da li je distribucija dislokacija na površini kristala povezana sa površinskim naponom.

Kristali kalijum hlorida pokazuju postojanje mrtve zone rasta, u kojoj kristali ne rastu. Širina ove zone je funkcija površinskog napona kristala klice [180]. Postojanje ove zone je takođe detektovano za kristale kalijum hlorida, u prisustvu primesa kalijum nitrata [178].

Prema Mullinu i Garsideu [179] elektrostatičko naelektrisanje površine kristala značajno utiče na kretanje molekula u toku rasta i rastvaranja kristala. Elektrostatičko naelektrisanje potiče od specifične adsorpcije ili desorpcije jona koje stvara dipolni električni sloj.

Gustina naelektrisanja je različita na različitim pljosnima [179] i u različitim sektorima rasta. Rezultati proučavanja uticaja disperzije površinskog naelektrisanja na rast kristala natrijum perborata [175] pokazuju da rast i disperzija brzina rasta kao i formiranje dendritne strukture zavise od gustine površinskog naelektrisanja.

3.5. Uticaj mehaničkog naprezanja kristala na brzinu rasta

Prema teorijama rasta kristala, kristali koji su izloženi mehaničkom naprezanju imaju veću rastvorljivost nego kristali koji rastu slobodno, što je eksperimentalno potvrđeno [180, 181]. Mehaničko naprezanje samo određenih pljosni kristala može dovesti do toga da se ponašanje napregnutih pljosni razlikuje od ponašanja pljosni koje nisu bile izložene mehaničkom naprezanju.

U cilju ispitivanja uticaja mehaničkog naprezanja kristala na njegovu brzinu rasta Desarnaud i saradnici [181] su proučavali ponašanje kristala kalijum hlorata izloženog mehaničkom naprezanju pod strogo kontrolisanim uslovima. Oni su pokazali da se "opterećen" kristal u presićenom vodenom rastvoru rastvara duž pljosni koje su "opterećene" i raste preko "neopterećenih" pljosni i da brzina rastvaranja zavisi od topologije "opterećene" pljosni.

Kristali natrijum hlorata u potsićenom rastvoru pri mehaničkom naprezanju rastvaraju se 1.3 puta brže od kristala kod kojih se ne primenjuje mehaničko

naprezanje. Povećanje brzine rastvaranja se menja linearno sa promenom naprezanja [181].

3.6. Povezanost disperzije brzina i procesa rastvaranja i refacetiranja

Naprezanje prisutno na površini kristala kalcita se smanjuje sa povećanjem rastvaranja [182]. Ovaj zaključak ukazuje na to da se najmanje stabilan, odnosno najviše napregnut, deo površine kristala rastvara prvi.

Ispitivan je uticaj defektnosti strukture na rast kristala kalijum aluminata i njihovu brzinu rasta [92]. Kao klice su korišćeni delovi kristali odlomljeni od kristala roditelja, koji su blago rastvoreni, refacetirani i nakon toga su ponovo rasli. Primarna posledica ponovnog rasta je povećanje naprezanja rešetke u novonaraslom delu kristala, a stepen napregnutosti zavisi od defektnosti matičnog kristala i brzine refacetiranja. Proces refacetiranja dovodi do povećanja naprezanja na granici između novonaraslog dela kristala i klice [92]. Naprezanje može da dovede do nastanka novih dislokacija. Dislokaciona struktura klice ne prostire se kroz novonarasli deo kristala, već se završava u graničnom delu.

Takođe, pri malom presićenju posle delimičnog rastvaranja kristala kalijum aluminata [183] formiraju se nove dislokacije na granicama između kristala klice i novonaraslog dela. Tokom rasta dislokacije ne propagiraju kroz granicu klice sa novonaraslim delom.

3.7. Hrapavost površine pljosni kristala kao uzrok disperzije brzina rasta

Galbraith Shaun sa saradnicima [162] proučavao je uticaj hrapavosti površine pljosni KDP kristala i mozaičnosti kristalne rešetke na disperziju brzina rasta. Kristali rasli na većem presićenju imaju izraženije defekte na površini, a površina postaje više glatka sa smanjenjem presićenja [184]. Uticaj hrapavosti površine pljosni kristala na disperziju brzina rasta će biti detaljno analiziran u narednom poglavlju.

3.8. Uticaj predistorije na rast kristala

U ovom delu će biti ukazano na neke od proučavanih efekata od značaja za rast kristala. Uslovi rasta utiču na mikroskopsku hrapavost površine pljosni kristala, dok promene u presićenju utiču na ponašanje kristala. Rastvaranje i refacetiranje

može različito uticati na ponašanje kristala u zavisnosti od toga da li se radi o "malom" ili "značajnom" rastvaranju [130, 185].

Uticaj istorije rasta na trenutni rast kristala može biti izučavan i kao uzrok postojanja disperzije brzina rasta kristala. U tom smislu rezultati ispitivanja kristala saharoze [184, 186], Rošelske soli [157], natrijum hlorata [130, 187], KDP kristala [130, 184], kalijum aluminata [184] i kalijum sulfata [184] pokazuju da predistorija rasta kristala utiče značajno na brzine rasta kristala.

3.8.1. Uticaj prethodnih uslova rasta na mikroskopsku hrapavost površine

Pantaraks i Flood [186] su pokazali da istorija rasta ima veliki uticaj na hrapavost površine kristala. Uticaj istorije na rast kristala proučavan je i analizom kinetike rasta i AFM i SEM ispitivanjima kristala saharoze, KDP kristala, kalijum aluminata i kalijum - sulfata. Pokazano je [42] da presićenje ima značajan uticaj na površinsku strukturu i hrapavost površine. Kristali rasli na malim presićenjima imaju glatku površinu, dok kristali rasli pri visokim presićenjima imaju hrapavu površinu.

3.8.2. Uticaj prethodnih promena presićenja na rast kristala

Rezultati ispitivanja uticaja promene presićenja rastvora na rast kristala pokazuju da kristali prvobitno rasli na malim presićenjima imaju, pri promeni presićenja, veću brzinu od kristala prvobitno raslih na velikim presićenjima [186]. Jones i Larson [188] su uočili da nukleusi nastali na velikom presićenju rastu sporije u odnosu na nukleuse dodate u rastvor.

3.8.3. Efekat pamćenja predistorije rasta kristala u eksperimentima sa rastvaranjem

Pokazano je da se brzine rasta kristala rošelske soli u [001] pravcu pre i posle neznatnog rastvaranja ne razlikuju značajno [157]. Može se pretpostaviti da kristali "pamte" određenu istoriju, na koju procesi malog rastvaranja i refacetiranja ne utiču. Kasnije je pokazano [185] da značajno rastvaranje kristala menja brzine rasta većine kristala u pojedinačnim pravcima. Određen broj kristala koji rastu velikim brzinama pre rastvaranja rastu značajno manjim brzinama posle rastvaranja, ali da postoje i oni kristali koji pre rastvaranja rastu malim brzinama a posle rastvaranja većim. Ovo ukazuje da značajno rastvaranje i zatim refacetiranje uništava efekat pamćenja istorije

pre rastvaranja, odnosno da posle rastvaranja kristali rastu brzinama praktično nezavisnim od uslova nukleacije. To bi moglo da ukazuje da je moguće rastvaranjem i refacetiranjem formirati za različite eksperimente iste početne uslove [185].

U radu [130] je pokazano da je kod kristala natrijum hlorata i KDP kristala srednja brzina rasta pre značajnog rastvaranja veća od srednje brzine rasta posle rastvaranja.

Novija istraživanja pokazuju da se brzina rasta velikog broja kristala natrijum hlorata smanjuje u početnom periodu rasta [187]. Takođe su primećeni kristali koji nisu rasli i kristali čija se brzina smanjila na nultu u ovom periodu iako je zasićenje rastvora bilo stabilno, iako su susedni kristali rasli. Slično ponašanje kristala je uočeno i ranije [129, 189, 190, 191, 192].

Rezultati proučavanja ponašanja kristala amonijum sulfata na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja ukazuju na istovremno postojanje rastućih i nerastućih kristala, kao i kristala koji se rastvaraju [195].

GLAVA 4

MOGUĆI UZROCI ZA POSTOJANJE NERASTUĆIH PLJOSNI U PRESIĆENOM VODENOM RASTVORU

4.1. Uvod

Pokazano je postojanje nerastućih kristala u zasićenim rastvorima [191, 191 - 197], ili postojanje pojedinačnih nerastućih pljosni [130, 198]. Neki od uzroka koji mogu dovesti do pojavljivanja nerastućih pljosni kristala u presićenom vodenom rastvoru su: mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju, mikrostruktura rastuće pljosni, naprezanje kristalne rešetke, uticaj rastvaranja i refacetiranja na rast kristala, primese koje se ugrađuju na kristalnoj pljosni, Gibbs - Thompsonov efekat i Ostwald ripening. U ovom poglavlju će neki mogući uzroci biti detaljnije razmotreni.

4.2. Mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju

Kada se mikroskopski uslovi rasta u različitim delovima ćelije različiti kristali koji se nalaze na različitim položajima u ćeliji mogu rasti različitim brzinama. Rast kristala tada zavisi od protoka rastvora kroz ćeliju, ukoliko protok nije svuda isti, od temperaturnog gradijenta, okoline kristala, tj. broja kristala koji se nalaze u njenoj okolini, gradijenta koncentracije i slično. Pokazano je za kristalizacionu ćeliju korišćenu u ovom radu [187] da postojanje kristala koji rastu ili koji se rastvaraju u presićenom vodenom rastvoru ne zavisi od položaja kristala u njoj, od njihovog rastojanja u odnosu na susede ili od njihove orijentacije u odnosu na protok rastvora. Drugim rečima, pokazano je da su uslovi rasta svih kristala u ćeliji približno jednaki.

4.3. Mikrostruktura rastuće pljosni

Prema klasičnoj dislokacionoj teoriji rasta kristala [43, 199], kristali koji imaju dislokacione izvore veće aktivnosti na kristalnim pljosnima rastu većim brzinama od kristala koji na pljosnima imaju dislokacione izvore manje aktivnosti. Veća aktivnost dislokacija može se očekivati za kristale koji imaju defektniju strukturu. Prema ovoj teoriji ne rastu one kristalne pljosni na kojima dislokacije ne postoje ili na kojima se dislokacije suprotnog znaka poništavaju.

Do zaustavljanja rasta neke pljosni tokom procesa rasta kristala može doći ukoliko dislokacija pređe sa neke susedne pljosni na pomenutu, rastuću. U slučaju da je dislokacija koja je došla na pljosan suprotnog znaka od one dislokacije koja uslovljava rast pljosni one se mogu poništiti i tada dolazi do prestanka rasta pljosni.

4.4. Naprezanje kristalne rešetke

Naprezanje kristalne rešetke izazvano rastvaranjem i refacetiranjem može da utiče na pojavu nerastućih pljosni u presićenom vodenom rastvoru. Naprezanje kristala se karakteriše energijom naprezanja. Kristal u kome nema naprezanja ima minimalnu slobodnu energiju. Energija naprezanja se ne može zanemariti jer povećava slobodnu energiju. Ukupna energija kristala jednaka je zbiru minimalne energije nenapregnutog kristala i energije naprezanja. Defektniji kristali sa većim naprezanjem imaju veći hemijski potencijal, pokretačka sila za njihov rast je manja, pa rastu manjom brzinom od kristala koji su manje defektni. Veličina koja karakteriše defektnost kristala naziva se mozaičnost i predstavlja meru ukupne neuređenosti kristalne rešetke.

Kao što je ranije rečeno, Heijden i Eerden su predložili nekoliko fizičkih modela koji povezuju mozaičnost sa fenomenom DBR [159]: model tačkastih defekata, model raspodele dislokacija, model granice zrna i model zapreminskih naprezanja u kristalu. Poređenjem teorijskih modela sa dostupnim eksperimentalnim rezultatima pokazano je da se disperzije brzina rasta najbolje mogu objasniti postojanje niskougaonih granica između monokristalnih zrna u kristalu.

Pokazano je [22, 126, 156, 158] da brzine rasta kristala opadaju sa povećanjem naprezanja kristalne rešetke. Jako napregnuti kristali rastu sporije. Hemijski potencijal nerastućih kristala može biti jednak hemijskom potencijalu rastvora, pa je pokretačka sila za rast jednaka nuli i kristal ne raste. Mogući razlog za postojanje nerastućih pljosni jeste postupak rastvaranja i refacetiranja koji može uneti dodatno naprezanje ili uneti defekte u strukturu koji izjednačavaju hemijski potencijal kristala i rastvora.

4.5. Uticaj primesa na kinetiku rasta kristala

4.5.1. Uvod

Uzrok za pojavljivanje nerastućih pljosni kod kristala može biti prisustvo primesa u rastvoru, koje se na njih ugrađuju. Adsorpcija primesa utiče na slobodnu površinsku energiju i gustinu položaja u prelomu stepenika na površini. Teorijski je potvrđeno [200 - 202] da na relativno visokom presićenju adsorpcija primesa uvek smanjuje brzinu rasta kristala, nezavisno o kojoj se koncentraciji primesa radi.

U slučaju neorganskih soli koji rastu u prisustvu pokretljivih primesa maksimum krive zavisnosti brzine rasta od koncentracije primesa se najčešće nalazi na relativno niskoj koncentraciji primesa [203]. U slučaju manje pokretljivih primesa, ovi maksimumi nisu opaženi [204 - 206]. Vrednost koncentracije primesa na kojoj brzine imaju maksimum nije fiksirana. Ona zavisi od presićenja na kom se dešava rast, temperature rasta, prirode adsorbovanih primesa i prirode pljosni kristala na koju se primese pripajaju.

Primese se, analogno izgrađivačkim jedinicama, mogu pripojiti na različitim mestima na površini kristala. Kada su primese vrlo pokretljive na terasama na površini i mogu da pređu velika rastojanja, tj. kada je njihovo difuzno rastojanje mnogo veće od srednjeg rastojanja između dva položaja u prelomu stepenika, ili veće od polovine srednjeg rastojanja između stepenika, najdominantnija je adsorpcija primesa u položaje u prelomu stepenika. Kada su primese manje pokretljive, tj. ne mogu da pređu velika rastojanja, najdominantnija je adsorpcija primesa na površini pljosni. U nastavku će biti razmotrena adsorpcija primesa u kristal.

4.5.2. Mehanizam adsorpcije primesa

Teorija adsorpcije primesa u prelome stepenika i na površini pljosni na osnovu klasičnih teorija rasta kristala, unapređenja BCF teorije [207 - 210], i Sangwalovih dopuna [71] navedena su u nastavku.

4.5.2.1. Adsorbpcija u prelome stepenika

U ovom teorijskom modelu, posmatra se niz paralelnih stepenika. Srednje rastojanje između dva stepenika je označeno sa y_0 , a srednje rastojanje između dva položaja u prelomu stepenika sa x_0 . Pretpostavka je da se primese ugrađuju u prelome stepenika i da je njihovo srednje rastojanje duž stepenika d' . Stepnik na koji se ugrađuju primese će se zaustaviti ukoliko je $d' < 2r_c$, gde je r_c - kritični radijus nukleusa, za određeno presićenje. Prema BCF teoriji je

$$v(r) = v_0(1 - r_c/r), \text{ tj. } \frac{v(r)}{v_0} = (1 - r_c/r) \quad (92)$$

gde su: $v(r)$ - brzina zakrivljenog stepenika, v_0 - brzina ravnog stepenika i r_c - kritični radijus nukleusa, za određeno presićenje.

U prisustvu primesa je srednja brzina:

$$v = \frac{v_0 + v(r)}{2}, \quad (93)$$

odakle je dalje

$$\frac{v}{v_0} = (1 - r_c/2r). \quad (94)$$

Iz jednačina (1) i (5) sledi da je

$$\frac{v}{v_0} = (1 - r_c/d'). \quad (95)$$

Kada se pripajanje dešava u prelom stepenika, pokrivenost položaja u prelomu stepenika česticama primesa je:

$$P = \frac{x_0}{d'}. \quad (96)$$

Tada jednačina (96) ima oblik:

$$\frac{v}{v_0} = (1 - \alpha' P), \quad (97)$$

Efektivnost ugrađivanja primesa α' je data jednačinom:

$$\alpha' = \frac{r_c}{x_0} = \frac{\sigma^*}{\sigma}, \quad (98)$$

gde je σ^* kritična vrednost presićenja.

Pokrivenost položaja u prelomu stepenika, P može se opisati adsorpcionim izotermama tj.

$$P = Kc_{\text{prim}} / (1 + Kc_{\text{prim}}), \quad (99)$$

Langmuirovom izotermom i

$$P = Z \ln C_0 + Z \ln c_{\text{prim}}. \quad (100)$$

Temkinovom izotermom, gde su K, C_0 i Z konstante, a c_{prim} koncentracija primesa.

Langmuir je izveo funkciju koja opisuje zavisnost pokrivenosti površine adsorbovanim molekulima supstance iz gasne faze, pri konstantnoj temperaturi. Pritom je uveo pretpostavke da na površini adsorbensa postoji tačno određen broj adsorpcionih centara, svaki adsorpcioni centar može vezati samo jednu česticu, površina adsorbensa je ravna i homogena, a interakcije među česticama adsorbata su zanemarljive (što znači da su energije kojima se sve čestice adsorbuju jednake).

Temkin je pretpostavio da je osnovni uzrok odstupanja eksperimentalnih rezultata od Langmuirove teorije pretpostavka da je cela površina na kojoj se odvija adsorpcija homogena sa energetskog stanovišta, odnosno da je energija kojom se svaka čestica adsorbuje na površini jednaka u svakoj tački površine. Napravio je modifikaciju teorije uzimanjem u obzir da površina adsorbensa nije energetski homogena.

U slučaju spiralnog rasta F pljosni brzina rasta pljosni R je proporcionalna sa v . Stoga se rezultujuća brzina rasta (R) u prisustvu primesa, ako je pokrivenost (P) može izraziti kao:

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha' P, \quad (101)$$

gde je R_0 brzina rasta pljosni bez primesa.

Kombinujući jednačine (98) i (102) sa navedenim jednačinama izoterma, u slučaju mehanizma spiralnog rasta, veza između v , R i c_{prim} je:

$$v_0/v_0 - v = (\sigma/\sigma^*)\{1 + 1/Kc_{\text{prim}}\}, \quad (102)$$

$$R_0/R_0 - R = (\sigma/\sigma^*)\{1 + 1/Kc_{\text{prim}}\} \quad (103)$$

i

$$v_0 - v/v_0 = (Z\sigma^*/\sigma)(\ln C_0 + \ln c_{\text{prim}}), \quad (104)$$

$$R_0 - R/R_0 = (Z\sigma^*/\sigma)(\ln C_0 + \ln c_{\text{prim}}) \quad (105)$$

za Langmuir i Temkin - ovu izotermu, po redu. Za određenu vrednost parametra α brzine v i R se linearno smanjuju, kada se c_{prim} povećava. Prethodne 4 jednačine ukazuju da se za konstantne vrednosti c_{prim} i P , odnosi brzina $\frac{v}{v_0}$ i $\frac{R}{R_0}$ povećavaju kada se σ povećava i to:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{P\sigma^*}{\sigma} \quad (106)$$

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \frac{P\sigma^*}{\sigma}. \quad (107)$$

Presićenje σ^{**} je presićenje iznad kog nečistoće mogu preskočiti energetska barijeru i ugraditi se. Uzimajući u obzir Gibbs - Thompson jednačinu i korišćenjem jednačina (98) i (93) i jednačinu Langmuir-ove izoterme, dobija se:

$$\frac{1}{\sigma^{**}} = \frac{1}{2\sigma^*} (1 + 1/Kc_{\text{prim}}). \quad (108)$$

Kada je $Kc_{\text{prim}} \ll 1$, ova jednačina se uprošćava i tada je

$$\sigma^{**} = 2\sigma^* Kc_{\text{prim}}. \quad (109)$$

Slično, u slučaju Temkine izoterme, dolazi se do jednačine:

$$\sigma^{**} = 2Z\sigma^* (\ln C_0 + \ln c_{\text{prim}}). \quad (110)$$

Poslednje tri jednačine pokazuju da se pomeranje pljosni, tj. rast kristala koji sadrži primeše, može desiti jedino u slučaju $\sigma > \sigma^{**}$. Vrednost kritičnog presićenja se povećava kada se povećava koncentracija primesa.

4.5.2.2. Adsorpcija na pljosni kristala

Neka je srednja međusobna udaljenost adsorbovanih primesa d_1 u 2D rešeci koja ima moguće adsorbcione položaje na rastojanju λ . Tada je pokrivenost površine primesama:

$$P_1 = \left(\frac{\lambda}{d_1}\right)^2 \quad (111)$$

Koristeći jednačine (6) i (22) relativna brzina može se napisati kao

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha_1 \sqrt{P_1}, \quad (112)$$

gde je parametar efektivnosti adsorpcije na površini pljosni

$$\alpha_1 = \frac{r_c}{\lambda} = \frac{\sigma_1^*}{\sigma}, \quad (113)$$

u kome σ_1^* predstavlja kritično presićenje.

Za najniže vrednosti $r_c = \frac{a}{2}$ i $\lambda = a$ (gde je a rastojanje između najbližih pozicija

dostupnih za adsorpciju) važi da je $\alpha_1 \geq \frac{1}{2}$. Kao i u slučaju adsorpcije u prelom

stepenika, α_1 se smanjuje kako se povećavaju temperatura i presićenje σ .

Korišćenjem pokrivenosti i jednačina Langmuirove izoterme, iz (23) se dobija:

$$\left\{ \frac{v_0}{v_0 - v} \right\}^2 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_1^*} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{Kc_{\text{prim}}} \right) \quad (114)$$

$$\left\{ \frac{R_0}{R_0 - R} \right\}^2 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_1^*} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{Kc_{\text{prim}}} \right). \quad (115)$$

Za Temkinovu izotermu zavisnosti $v(c_{\text{prim}})$ i $R(c_{\text{prim}})$ su:

$$\left\{ \frac{v_0 - v}{v_0} \right\}^2 = Z \left(\frac{\sigma}{\sigma_1^*} \right)^2 (\ln C_0 + \ln c_{\text{prim}}), \quad (116)$$

$$\left\{ \frac{R_0 - R}{R_0} \right\}^2 = Z \left(\frac{\sigma}{\sigma_1^*} \right)^2 (\ln C_0 + \ln c_{\text{prim}}). \quad (117)$$

Ponovo, primenom Thompsonove jednačine i uslova za blokiranje stepenika, vrednost presićenja σ_1^{**} za koje neće biti rasta (ako važi uslov $Kc_{\text{prim}} \ll 1$),

$$\sigma_1^{**} = \xi \sigma_1^* \sqrt{Kc_{\text{prim}}} \quad (118)$$

za Langmuirovu izotermu i

$$\sigma_1^{**2} = Z (\xi \sigma_1^*)^2 (\ln C_0 + \ln c_{\text{prim}}) \quad (119)$$

za Temkinovu izotermu.

Treba zapaziti da je $\sigma_1^{**} \gg \sigma^{**}$ jer je rastojanje između dva položaja u prelomu stepenika x_0 mnogo veće nego rastojanje λ između mogućih adsorpcionih položaja na površini pljosni kristala.

4.5.3. Eksperimentalna potvrda modela adsorpcije primesa

U [211, 212] su prikazane eksperimentalno dobijene zavisnosti $R(c_{\text{prim}})$ za {100} i {111} pljosni kristala natrijum hlorata, koji su rasli u vodenom rastvoru u prisustvu primesa Na_2SO_4 . Zavisnost je prikazana u obliku $R/(R_0 - R)$ od c_{prim} za Langmuirovu izotermu i $R_0 - R$ od $\ln c_{\text{prim}}$ za Temkinovu izotermu. Rezultat pokazuje da različite pljosni istog kristala mogu imati različite izoterme i da je nemoguće predvideti koja će od njih objasniti podatke dobijene za različite kristale ili za različite pljosni istog kristala.

4.6. Gibbs – Thompson efekat

Prema Gibbs – Thompson efektu vrlo tanki i igličasti kristali mogu da se rastvaraju u presićenom rastvoru [213], a čestice malih dimenzija imaju veću rastvorljivost nego čestice većih dimenzija [214].

Gibbs Thompson efekat se može u zadovoljavajućoj meri simulirati Monte Carlo metodom. Monte Carlo simulacije se koriste za ispitivanje rasta i površinske strukture bočnih pljosni tankih kristala i "gornje" pljosni igličastih kristala. Sa eksperimentalne tačke gledišta, Gibbs - Thompsonov efekat je uočen tokom rasta tankih kristala n - parafina iz različitih rastvora [213]. Na taj način su iz teorije i uz pomoć Monte Carlo simulacije izvedeni izrazi koji su iskorišćeni za fitovanje eksperimentalnih podataka i određivanje površinske energije za {0 0 1} pljosni n - parafina [213].

Ispitivan je i uticaj ovog efekta i na kristale natrijum hlorata koji su rasli iz vodenih rastvora. Potvrđeno je da mnogi ekstremno tanki kristali rastu, dok se njihovi deblji susedi rastvaraju [187]. Zbog toga se ne može zaključiti da je ovaj efekat uzrok za istovremeno postojanje kristala koji rastu i kristala koji se rastvaraju u presićenom rastvoru. Samim tim, nije moguće pouzdano utvrditi ni da li odnos površinskog i zapreminskog dela čestice može uzrokovati postojanje nerastućih pljosni.

4.7. Ostwald ripening (coarsening)

4.7.1. Uvod

Ostwald ripening je pojava da veliki kristali rastu na račun manjih, koji se rastvaraju. Osnovni problem u opisivanju Ostwald ripeninga je neprimenjivost difuzione jednačine tokom ripeninga u realnim sistemima.

Mnoge teorije su razvijane korišćenjem numeričkih i analitičkih metoda. I pored velikog napretka u objašnjenjima teorije ripeninga, potpuno slaganje eksperimenta i teorijskog modela još uvek nije postignuto. Vrlo je teško proceniti koji model najbolje opisuje Ostwald ripening, jer su oni međusobno neusaglašeni [215]. Kroz poboljšanja teorije, radi primene na realne sisteme, tražen je način da se izrazi zapreminska frakcija preko nekih konstanti ili poznatih veličina.

4.7.2. Klasičan Ostwald ripening model - LSW

Lifshitz, Slyozov i Wagner su predložili poboljšan model za opisivanje realnih procesa (poznato u literaturi kao LSW teorija). Eksperimentalno je dokazano postojanje ripeninga, međutim nijedan eksperimentalni rezultat nije u potpunosti u skladu sa LSW teorijom. Dobijeni rezultati uglavnom pokazuju simetričnije raspodele od teorijski predviđenih. Kasnije je otkriveno da najverovatnije osnovni problem teorije leži u prirodi kinetičkih jednačina, predloženih za opisivanje ripeninga.

Pokretačka sila ovog procesa smanjuje ukupnu površinsku slobodnu energiju. Tada se zapaža rast čestica koje su većih dimenzija na račun manjih, koje se rastvaraju. Za Ostwald ripening postoji kritični radijus čestica, R^* . Čestice koje imaju radijus veći od R^* rastu, a one koje imaju radijus manji od kritičnog se rastvaraju. Teorija pretpostavlja da za srednji radijus čestica $\bar{R}(t)$ važi:

$$\bar{R}^3(t) - \bar{R}^3(0) = Kt, \quad (120)$$

gde su $\bar{R}(0)$ - početni srednji radijus čestica i K - kinetička konstanta [216].

Rastvorljivost čestica koje podležu ripeningu zavisi od njihovog radijusa i opisana je Gibbs - Tomsonovom jednačinom.

$$C_r = C_e \exp\left[\frac{2\gamma\Omega}{R_B T r}\right] \approx C_e \left[1 + \frac{2\gamma\Omega}{R_B T r}\right], \quad (121)$$

gde su: c_e - koncentracija rastvora na granici između površine sferne čestice i rastvora, c_r - rastvorljivost na površini sferne čestice radijusa r , γ - specifična energija granice dve faze, Ω - srednja molarna zapremina čestice, R_B - univerzalna gasna konstanta i T - apsolutna temperatura. Gibbs - Thompson veza opisuje rastvorljivost čestica, što je osnovna jednačina za početak analize. Polazna tačka LSW teorije je difuziona jednačina za koncentraciju na granici dve faze u stanju ravnoteže $\nabla^2 \sigma(R) = 0$. Odavde, uz primenu Gibbs - Thompsonovih graničnih uslova na površini čestice radijusa r , sledi da je granična vrednost kada $r \rightarrow \infty$ jednaka σ_m , što predstavlja presićenje rastvora tokom Ostwald ripeninga.

4.7.3. Eksperimentalna potvrda Ostwald ripening modela

Nedugo nakon publikacije LSW teorije mnogi naučnici su ispitivali verodostojnost teorije i njeno slaganje sa eksperimentom. Eksperimentalni rezultati su potvrdili predviđanja pojave ripeninga međutim praktično nijedna distribucija dobijena eksperimentalno nema formu koju predviđa teorija. Distribucije su šire i simetričnije nego što teorija predviđa [217, 218].

Rastvaranje manjih kristala $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$ blizu većih je zapaženo u presićenim rastvorima [219]. Može se očekivati [219] da postoji odnos veličine između malih i velikih kristala pri kojoj mali kristali ne rastu. Za distribuciju početnih veličina kristala koja sadrži veliki broj malih kristala Ostwald ripening je brz proces, ali njegova brzina opada brzo kako se raspodela pomera ka većim veličinama kristala [220].

4.8. Udruživanje (srastanje) stepenika

4.8.1. Pojam "step bunching" - a, odnosno srastanja stepenika

Postojanje "step bunching" - a u rastvoru je potvrđeno od strane velikog broja autora [221-225]. "Step bunching", odnosno srastanje stepenika je pojava međusobne interakcije stepenika na rastućoj pljosni kristala. Ona proizilazi iz morfološke nestabilnosti rastuće pljosni što znači da se proizvoljna perturbacija rastuće pljosni ne poništava tokom vremena, nego se povećava. Čim rastuća pljosan postane nestabilna, pojavljuje se udruživanje stepenika, odnosno dolazi do njihovog međusobnog

sustizanja i oni dalje nastavljaju rast kao jedan stepenik, koji u sebi sadrži nekoliko grupisanih, međusobno "zalepljenih" stepenika.

U rastvorima je pojava srastanja stepenika manje istražena nego pri epitaksijalnom rastu [226, 227] ili u gasovitoj fazi. Srastanje stepenika proističe iz nestabilnosti pojedinačnih pljosni kristala. Propagacija stepenika i gustina stepenika su glavni faktori koji utiču na početak udruživanja, a morfološke nestabilnosti su različite za molekularno glatku i hrapavu površinu. Uloga površinske difuzije u srastanju stepenika još uvek nije dovoljno jasna [219].

Početak udruživanja i dalje ponašanje grupe stepenika uslovljeno je interakcijom između njih, zbog preklapanja njihovih difuzionih polja. Ako se iz nekog razloga grupe stepenika približe jedna drugoj, stepenici unutar grupe se takmiče u snabdevanju izgrađivačkim jedinicama i zbog toga se kreću sporije. Srastanje stepenika je slično gužvi u saobraćaju. Što je kraće rastojanje između stepenika, to se oni sporije kreću [107, 228, 229].

4.8.2. Uloga površinske i zapreminske difuzije

U mnogim slučajevima kinetika rasta odgovara najjednostavnijem načinu direktnog ugrađivanja izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika [107, 230]. Adsorpcija na terase između stepenika i površinska difuzija su potvrđene kod rasta iz rastvora [231].

Morfologija rastuće pljosni zavisi od protoka rastvora [102, 232]. Važnost zapreminske difuzije za srastanje stepenika pokazuje zavisnost srastanja stepenika od protoka rastvora. Srednja brzina stepenika zavisi od srednjeg nagiba pljosni ADP kristala snažnije nego što se može očekivati kod modela direktne ugradnje. Srastanje stepenika kod kristala ADP-a za pljosan (100) se pojavljuje uglavnom u opsegu presićenja oko $1.5 \cdot 10^{-2}$, gde se normalna brzina rasta stepeničasto povećava [233]. Srastanje se uočava nezavisno od pravca toka rastvora i brzine rastvora. Na drugim presićenjima protok još uvek utiče na grupisanje i srastanje stepenika [234]. Eksperimentalno je potvrđeno da pri različitim protocima rastvora primeše koje utiču na pojavu srastanja stepenika nisu osetljive na pravac protoka [233]. Verovatno je istovremeno postojanje površinske i zapreminske difuzije [231].

4.8.3. Zavisnost visine grupisanih stepenika od njihovih međusobnog rastojanja

Teorija Černova [107], bazirana na pretpostavci da se brzina propagacije stepenika smanjuje sa povećanjem debljine stepenika, predviđa da visina grupisanih stepenika h zavisi od rastojanja stepenika duž površine x , kao $x^{1/2}$. Model vremenski zavisne adsorpcije primesa [235] predviđa da je ova zavisnost logaritamska, $\ln x$. S druge strane, korišćenjem Monte Carlo metoda i ispitivanjem dinamike razvoja određenih kristalografskih pravaca, Vlachos i saradnici [236] predviđaju linearnu zavisnost.

Ispitivanja grupisanja rastućih stepenika na (011) pljosni $K_2Cr_2O_7$ kristala [237] i {100} pljosni LAP kristala ($C_6H_{14}N_4O_2 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$) [238] se kvalitativno slažu sa teorijom Van der Eerden, J.P. i H.Muller - Krumbhaar [235]. Međutim uprkos ovom slaganju nije potpuno jasno da li je prisustvo primesa jedini uzročnik pojave srastanja stepenika. Derksen i saradnici [237] su uočili linearnu zavisnost visine između stepenika y i njihovog rastojanja x . Ovaj rezultat je u saglasnosti sa modelom Vlachosa i saradnika, dok je u suprotnosti sa preostala dva pomenuta modela.

Kao što je rečeno, srastanje stepenika je značajnije ukoliko postoje primese. Jedan od sugerisanih mehanizama jeste da nečistoće koče propagaciju stepenika tako što se ugrade u terase između stepenika. To može tokom rasta dovesti do zaustavljanja rasta na pljosni kristala. Što je terasa šira, to je izloženija adsorpciji primesa, pa je veća gustina nečistoća, više se smanjuje brzina propagacije grupe stepenika i grupa je viša [235, 239]. U ovim studijama se pretpostavlja da bi srednja visina grupacije stepenika trebalo da se povećava kao $\ln x$.

4.9. Mas - transfer koeficijent

Konstanta brzine difuzije koja se odnosi na gradijent koncentracije kao pokretačke sile predstavlja mas - transfer koeficijent. Služi za određivanje transfera mase između faza koje se ne mešaju. Ovaj koeficijent zavisi od protoka rastvora i od osobina faza, kao i od proučavane supstance.

Prema modelu zapreminske difuzije ukupan mas-transfer koeficijent opada tokom rasta kristala jer je inverzno proporcionalan veličini kristala [240]. Opadanje

mas - transfer koeficijenta može prouzrokovati opadanje brzine rasta kristala, a nakon dostizanja neke kritične vrednosti i prestanak rasta.

GLAVA 5

KRISTALOGRAFIJA KALIJUM DIHIDROGEN FOSFATA I NATRIJUM HLORATA

5.1. Uvod

Makroskopski oblik kristala ne predstavlja fiksnu karakteristiku supstance. U zavisnosti od uslova rasta, kristali se mogu pojaviti u različitim oblicima. Najčešće su ograničeni pljosnima najmanjih indeksa, ali pod određenim uslovima mogu dobiti i pljosni viših indeksa tj. pojavljuju se kristalografske ravni viših indeksa.

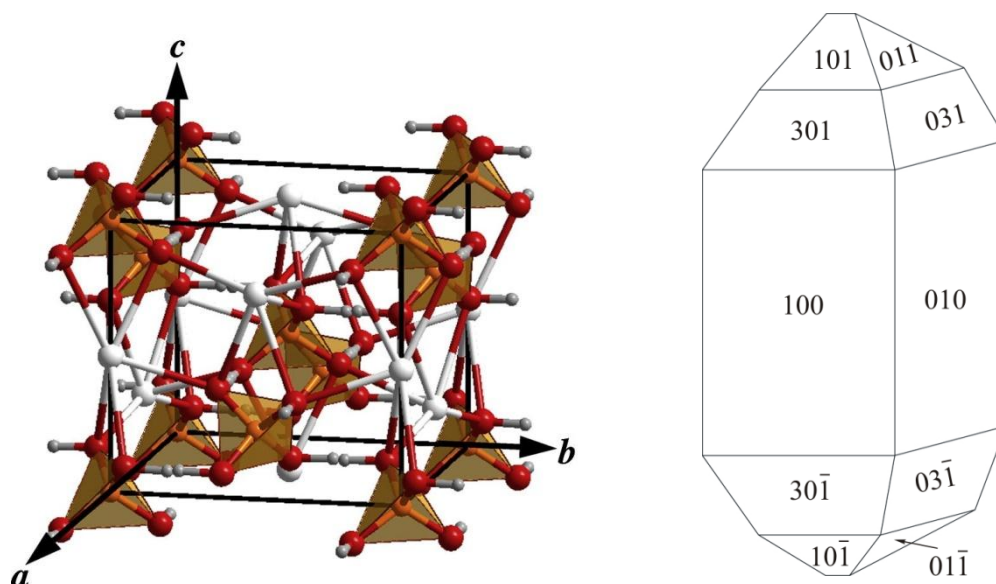
Na pojavu određene kristalne forme utiču različiti spoljašnji i unutrašnji faktori. Pod unutrašnjim faktorima se podrazumeva prisustvo dislokacija i različitih mikrostrukturnih defekata, unutrašnje naprezanje kristalne rešetke i sama kristalna struktura. Presićenje je ključni spoljašnji parametar koji određuje kinetiku rasta kristala, pa je tokom rasta je moguće uticati na oblik kristala promenom presićenja. Ostali spoljašnji faktori koji utiču na habitus kristala su temperatura, prehlađenost rastvora, pH vrednost rastvora, nečistoće koje se mogu ugraditi u strukturu, brzina protoka rastvora, gradijent temperature i koncentracije na kristalnoj površini [89]. Oblik kristala može biti modifikovan ili potpuno izmenjen u prisustvu primesa ako se one dominantno apsorbuju samo na određenim pljosnima kristala, čime usporavaju njen rast.

Opšta karakteristika svih feroelektrika je da na temperaturi faznog prelaza dielektrična konstanta ispoljava maksimum. Feroelektricitet se karakteriše temperaturom T_c na kojoj dolazi do faznog prelaza paraelektrik - feroelektrik.

Kod feroelektrika se uopšteno mogu razlikovati dva tipa faznih prelaza, u zavisnosti od mehanizma spontane polarizacije, koji je uzročnik faznog prelaza [241, 242]. Prvu grupu čine tzv. fazni prelazi pomerajnog tipa, a drugu grupu fazni prelazi tipa „red-nered“. Kod feroelektrika pomerajnog tipa spontana polarizacija se javlja kao rezultat pomeranja određenih jona i ima pravac pomeranja jona. Kod feroelektrika tipa „red - nered“ prelaz u polarizovano stanje je vezan za usmeravanje određenih elemenata strukture i najčešće je vezan za uređivanje protona iz H - veza.

5.2. Kristalografija KDP-a

Kalijum dihidrogen fosfat (KH_2PO_4) je jednoosni (broj mogućih pravaca spontane polarizacije je samo jedan) feroelektrik kod kojeg se ispod temperature $T_c=123\text{K}$ javlja spontana polarizacija u pravcu polarne c - ose [243]. Curie - Weiss zakon, $\varepsilon = C/(T - T_0)$, je zadovoljen sve do 250K iznad T_c i važi da je $T_c \approx T_0$. Na temperaturi T_c anomalije se ispoljavaju i kod elastičnih, elektrooptičkih i piezoelektričnih osobina [244 - 246].



Slika 18. Struktura i habitus KDP kristala

Struktura KDP kristala [247], kao i struktura površine ovih kristala u različitim sredinama - vazduhu, rastvoru i vakuumu [248] proučavana je pomoću X-zraka. Struktura je ispitivana i pomoću neutronske difrakcije [249], jer je ona pogodnija za određivanje položaja atoma vodonika. U paraelektričnoj fazi, kristal ima simetriju tetragonalnog sistema (grupa $\bar{4}2m$), a ispod tačke faznog prelaza pripada rombičnom sistemu (grupa $mm2$).

Za klasu $\bar{4}2m$ karakteristične su dve ravni simetrije koje se seku pod pravim uglom u osi inverzije četvrtog reda i dve ose drugog reda koje leže pod uglom od 45° . Klasa $mm2$ ima dve ravni simetrije, normalne jedna na drugu i u njihovom preseku se nalazi osa drugog reda.

Struktura KDP kristala na sobnoj temperaturi prikazana je na slici 18. Na slici su joni fosfora označeni narandžastom, kalijuma belom, joni kiseonika crvenom, a vodonika svetlo sivom bojom.

PO_4 grupa u KDP stukturi se sastoji od četiri kiseonika koji formiraju skoro pravilan tetraedar. U centru tog tetraedra se nalazi fosfor. Joni fosfora i kalijuma su naizmenično raspoređeni na razmaku $c/2$ duž pravaca paralelnih c - osi. Vodonične veze se obrazuju između kiseonika koji pripadaju susednim tetraedrima. Tetraedri su pomereni jedan u odnosu na drugi za $c/4$ [250] i grade ravni normalne na c - osu. H_2PO_4 joni su međusobno povezani vodoničnim vezama i formiraju linearan jonski lanac duž a - ose (ili b - ose), dok duž c - ose H_2PO_4 joni formiraju cik - cak jonski lanac.

Neutronsom difrakcijom je pokazano da su protoni lokalizovani bliže jednom od tetraedara, odnosno, da imaju dva ravnotežna položaja duž veze i da je njihovo rastojanje 0.035nm [250]. Dužina vodonične veze je (0.253 ± 0.007) nm. Iznad T_c neutronska difrakcija daje sliku raspodele vodonika "izdužene" duž veze sa centrom u centru veze. Ispod T_c se dužina vodoničnih veza praktično ne menja, ali su atomi vodonika strogo lokalizovani bliže dva "gornja" ili dva "donja" kiseonika odgovarajućeg tetraedra u većini veza. Pod uticajem spoljašnjeg električnog polja može doći do uređivanja rasporeda protona po navedenim ravnotežnim položajima. Joni fosfora i kalijuma se pomeraju u odnosu na svoje položaje u paraelektričnoj fazi za 0.004nm i 0.008nm po redu, u suprotnim smerovima.

Noviji eksperimentalni rezultati [251] Komptonovog rasejanja neutrona na KDP kristalima, u okolni tačke faznog prelaza, ukazuje da je KDP feroelektrik pomerajnog tipa. Born - Oppenheimer potencijal, dobijen je po prvi put direktno iz eksperimentalnih podataka [251]. Ovaj potencijal pokazuje slaganje sa podacima dobijenim neutronsom difrakcijom. KDP pokazuje veliki izotropni efekat na kritičnoj temperaturi (T_c), pri zameni atoma H sa D [252].

Ako se posmatra vrednost Curie - Weiss konstante i veličina entropije, KDP sigurno spada u feroelektrike koji imaju fazni prelaz tipa red-nered, iako kod njega ne postoje permanentni dipoli već do pojave dipolnih momenata dolazi zbog uređivanja protona. Ponekad se tip prelaza kod KDP-a karakteriše kao mešoviti tip faznog prelaza.

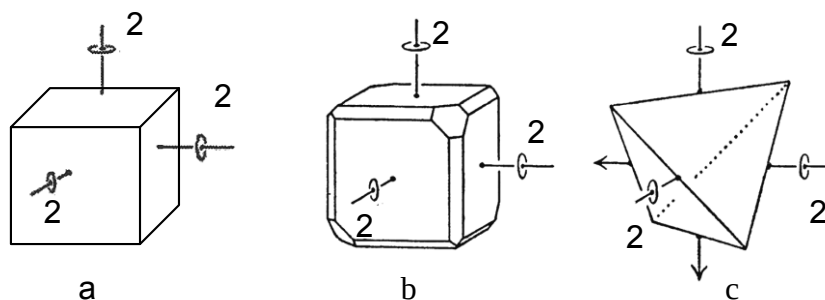
Posmatrani KDP kristali se sastoje od dve triangularne prizme (krovovi), na naspramnim stranama kristala, čiji je centralni deo četvorostrana prizma (slika 18). Oni najčešće na malim presićenjima imaju prostiju formu od forme prikazane na slici u kojoj se ne pojavljuju pljosni viših indeksa $\{031\}$ i $\{301\}$. Uslovi pod kojim kristali rastu određuju koje će se pljosni u habitusu pojaviti.

Razmatran je uticaj pH vrednosti rastvora i presićenja na kinetiku rasta piramidalne (101) i prizmatične (100) pljosni KDP kristala [253] pokazano je da je za određenu prehladenost i pH vrednost rastvora brzina rasta piramidalne pljosni nekoliko puta veća nego za prizmatične pljosni. Takođe je pokazano da se odnos smanjuje sa povećanjem pH vrednosti.

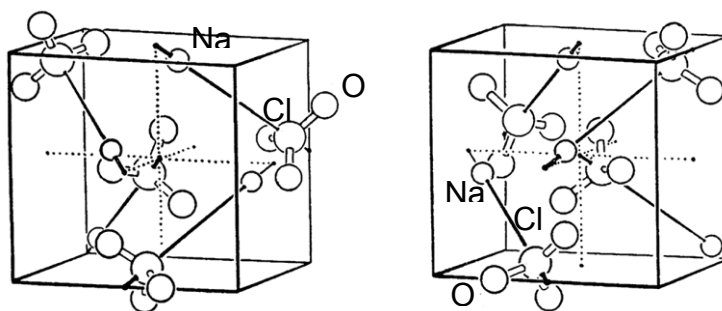
5.3. Kristalografija natrijum hlorata

Kristali natrijum hlorata koji rastu u rastvoru koji teče često imaju kubičnu formu bez pljosni viših indeksa. Kristali koji rastu sporo u rastvorima gde je prehladenost mala najčešće dobijaju pljosni viših indeksa [254]. Natrijum hlorat (NaClO_3) predstavlja optički aktivan [255] piezo i feroelektrik [256]. Karakteriše se kubičnom (teseralnom) elementarnom ćelijom prostorne grupe $P2_13$. Kristalna rešetka je jonska i sastoji se od natrijumovih i hloratnih jona.

Kristali natrijum hlorata sa kubičnim pljosnima $\{100\}$ prikazani su na slici 19a. Na ivicama kocke se mogu formirati dodatne $\{110\}$ i $\{210\}$ pljosni, a na uglovima dodatne tetraedalne $\{111\}$ pljosni (сл.19б). Kod takvih sistema se ispoljava simetrija tipična za enantiomorfnu klasu 23. Prisustvo određenih primesa u rastvoru dovodi do formiranja i rasta pravilnih tetraedara simetrije $\bar{4}3m$ (сл.19с) [254].



Slika 19. Izgled kristala natrijum hlorata: a) prosta kubična forma b) kubična forma sa pljosnima viših indeksa c) pravilni tetraedri, nastali najčešće dodatkom primesa [23]



Slika 20. Atomsko uređenje natrijum hlorata [23]

Klasa 23 se karakteriše sa tri ose drugog reda i četiri ose trećeg reda. Kristalografske ose se poklapaju sa osama drugog reda. Kod klase $\bar{4}3m$ se pojavljuju tri ose inverzije četvrtog reda, četiri ose trećeg reda i šest ravni simetrije [257].

Topografskom analizom kristala natrijum hlorata X-zracima proučavane su dislokacije unutar strukture rastućeg kristala i njihov uticaj na habitus kristala i njegov rast [258]. Koncentracija oko samog kristala koji se nalazi u rastvoru nije svuda ista. Stoga rast i habitus mogu biti uslovljeni i tzv. “mass transferom”, tj. mogućnošću ugradnje izgrađivačkih jedinica na određene pljosni. Pokazuje se da nemaju sve pljosni istu tendenciju prihvatanja izgrađivačkih jedinica iz rastvora.

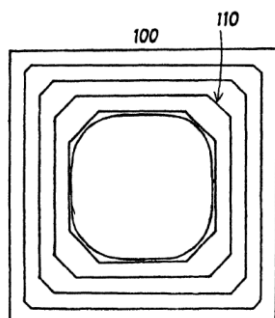
Na vrlo visokim presićenjima kocka je jedina rastuća forma, a dodatne pljosni $\{110\}$, $\{210\}$ i $\{111\}$ se javljaju sa opadanjem presićenja [259]. Kasnije je takođe pokazano da se pljosni $\{111\}$ i $\{120\}$ opažaju na veoma niskim presićenjima rastvora [89].

Kristali natrijum hlorata sa simetrijom atomskog uređenja koja karakteriše klasu 23 (slika 19 b) pokazuju određene specifičnosti [254]. Kod ovih kristala postoje 4 od mogućih 8 tetraedalnih pljosni. Evidentno je da je brzina rasta četiri pljosni $\{111\}$ značajno manja nego preostale četiri. Atomsko uređenje natrijum hlorata (slika 20) pokazuje jasan razlog zašto postoji ova razlika. Hloratni jon ima formu piramide u čijem je vrhu atom hlora. Atomi kiseonika se nalaze u temenima jednakostraničnog trougla, koji čini bazu pomenute piramide. Uređenje ovih piramidalnih jona na pljosnima $\{111\}$ je vrlo složeno, jer oni mogu imati četiri moguće orijentacije.

Jedno od prvih sistematskih ispitivanja uticaja različitih primesa na habitus kristala natrijum hlorata sproveo je Buckley [260]. U tom istraživanju kao primele su korišćeni RO_4^{2-} i njemu slični joni i ustanovljeno je da najveći uticaj na promenu morfologije iz kubične u tetraedalnu ima dodavanje primele $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Više od 50

godina nakon početaka ispitivanja uticaja primesa, Ristić i saradnici [206] pokazuju da mala količina primesa $S_2O_6^{2-}$ inicira pojavu novih pljosni $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ kod kristala hlorata koji rastu iz vodenih rastvora. Pomenuta studija je upoređivala mehanizam rasta $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ pljosni i $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ pljosni kristala hlorata. $\{111\}$ pljosan pokazuje postepeno usporavanje propagacije stepenika usled dejstva primesa. Jaka interakcija primesa sa $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ pljosni može se objasniti sličnom strukturom dela jona $S_2O_6^{2-}$ sa strukturom ClO_3^- jona. Zbog sličnosti je moguća zamena jona ClO_3^- jonima dihtionata i na taj način narušavanje strukture kristala hlorata i zaustavljanje rasta. Nedavno je potvrđena i modifikacija habitusa iz kubičnog oblika u tetraedralni u prisustvu primesa natrijum ditionata [261].

Na slici 21 je ilustrovana promene oblika kristala natrijum hlorata nakon delimičnog rastvaranja kristala i početka njegovog ponovnog rasta. Slika je dvodimenzionalna radi jednostavnosti. Iz zaobljene forme, koja je pokazatelj rastvaranja, kristal postepeno prelazi u kvadratnu forme. U početku refacetiranja se pljosni viših indeksa pojavljuju na uglovima kvadratne forme. Kako pljosni viših indeksa rastu većim brzinama od pljosni nižih indeksa, one tokom rasta nestaju i kristal raste preko pljosni nižih indeksa [258]. Na slici se može videti najčešći slučaj, da kristal razvija $\{110\}$ i $\{100\}$ pljosni neposredno nakon refacetiranja. Brži rast $\{110\}$ pljosni dovodi do njihovog iščezavanja, pa kristal nastavlja rast preko $\{100\}$ pljosni.



Slika 21. Iščezavanje pljosni viših indeksa prilikom rasta posle rastvaranja

Postojanje dve kristalne forme iste supstance, koje se jedna prema drugoj odnose kao predmeti i lik u ogledalu naziva se enantiomorfizam, a te dve forme se nazivaju enantiomorfnim formama. Taj fenomen se ispoljava u 11 klasa simetrije (1,

2, 222, 4, 422, 3, 32, 6, 622, 432 i 23) različitih kristalografskih sistema [254, 262 - 266]. Primeri kristala koji formiraju enantiomorfne forme su, pored natrijum hlorata, kvarc, šećer, vinska kiselina, Rošelska so i epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Ekvivalentne forme natrijum hlorata nisu identične, jer su im $\{210\}$ pljosni sa suprotnih strana $\{110\}$ pljosni.

Zasićen rastvor natrijum hlorata koji se nalazi na sobnoj temperature u širokoj ćeliji za kristalizaciju, u srednjem, ne pokazuje favorizovanje L - ili D - forme [267]. Brzina mešanja i pravac mešanja rastvora utiče na kristalizaciju natrijum hlorata, tako što povećanje brzine mešanja smanjuje veličinu kristala produkata. U ovakvim eksperimentima verovatnoća pojavljivanja D - forme je veća od verovatnoće pojavljivanja L - forme [268].

Spontano narušavanje hiralne simetrije je pojava da se pod izvesnim uslovima u ogledalsko simetričnim hemijskim reakcijama mogu proizvesti različite količine L - ili D - formi [269]. Ovaj fenomen, proučavan pri kristalizaciji natrijum hlorata [268, 270 – 273], ima važnu ulogu u farmakologiji (lekovi protiv malarije i anti - HIV agensi). Biološka aktivnost, toksičnost i terapijski efekti suprotnih strana enantiomera ovih lekova značajno se razlikuju i stoga se ne smeju proizvoditi kao mešani, već samo kao čisti, jedinstveni enantiomeri [262, 274 - 276].

GLAVA 6

PRIPREMA RASTVORA I EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

6.1. Uvod

U ovom poglavlju je opisana procedura pripremanja i čuvanja rastvora korišćenog u eksperimentima. Takođe, detaljno je opisan eksperimentalni uređaj koji je korišćen za merenje linijskih brzina rasta malih KDP kristala u [001] i [100] pravcima i za natrijum hlorat u [100] pravcu. Opisan je i postupak merenja brzina rasta u {100} smeru za obe supstance i brzine "krovova", određene brzinama rasta četiri {101} pljosni za KDP kristal.

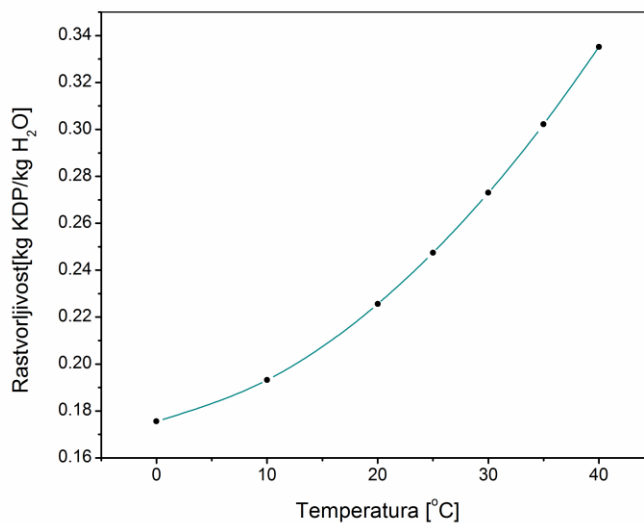
6.2. Priprema rastvora

Za pripremanje rastvora korišćene su dve supstance, i to natrijum hlorat proizvođača "CENTROHEM" i KDP proizvođača "MERCK", obe supstance čistoće p.a. Hemikalije su rastvarane u dejonizovanoj vodi na temperaturi oko 60°C, uz neprekidno mešanje rastvora u staklenoj posudi. Količina dodate supstance u destilovanoj vodi je veća od potrebne da se dobije zasićen rastvor na temperaturi rasta kristala. Nakon toga je rastvor držan dva dana na izabranoj temperaturi zasićenja, da bi se uspostavila ravnoteža između rastvora i istaloženih kristala. Da bi koncentracija rastvora ostala nepromenjena u odnosu na trenutak kada je rastvor pripremljen i da ne bi došlo do isparavanja rastvora, posuda u kojoj se nalazio rastvor je sve vreme hermetički zatvorena.

6.3. Presićenje rastvora

Relativno presićenje je računato prema ranije navedenom obrascu (2): $\sigma = c - c_0 / c_0$. Zavisnost rastvorljivosti KDP kristala od temperature prikazana je na slici 22. Koncentracija se, kao funkcija temperature t , može predstaviti u sledećem

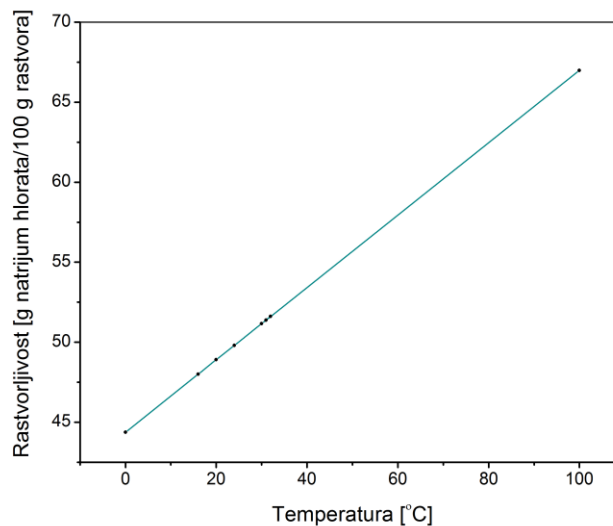
obliku [277]: $c = 0.17554 + 0.00102t + 0.0000743t^2$.



Slika 22. Rastvorljivost kalijum dihidrogen fosfata

Temperaturna zavisnost rastvorljivosti natrijum hlorata prikazana je na slici 23, a zavisnost rastvorljivosti od temperature t data je sledećim izrazom [206]:

$$c = 44.38 + 0.226t.$$



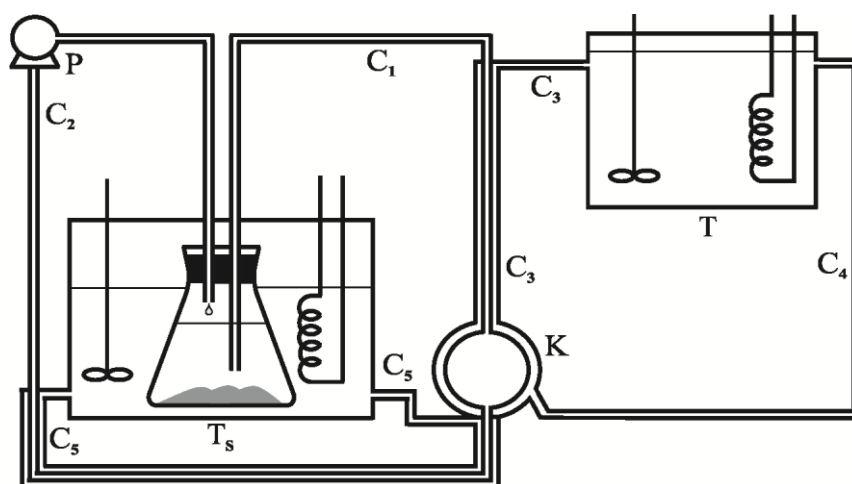
Slika 23. Rastvorljivost natrijum hlorata

Kristali su rasli u ćeliji koja će biti opisana u nastavku poglavlja [187].

6.4. Eksperimentalni uređaj

Šematski prikaz eksperimentalnog uređaja koji je korišćen za ispitivanje ponašanja malih kristala KDP i natrijum hlorata koji imaju nerastuće pljosni i uticaja rastvaranja i refacetiranja na rast kristala je prikazan na slici 24. U okviru eksperimentalne postavke koriste se dva termostata. Termostat T_s služi da temperaturu rastvora održava konstantnom, a termostat T da obezbedi potrebnu temperaturu vode koja se koristi za postizanje prehlađenosti rastvora.

Rastvor protiče kroz crevo C_1 , koje se nalazi unutar creva C_3 . Kroz crevo C_3 protiče termostetirana voda koja obezbeđuje prehlađenost rastvora neophodnu za kristalizaciju. Dužina creva C_3 je određena tako da obezbedi da se rastvor u što kraćem vremenu ohladi do temperature na kojoj kristali rastu u ćeliji u kojoj se odvija kristalizacija. To je eksperimentalno provereno i potvrđeno tako što je na termostatu menjana temperatura u širokom temperaturnom opsegu i praćeno je vreme potrebno da se u ćeliji postigne temperatura podešena na termostatu. Od trenutka uspostavljanja ravnoteže na termostatu, potrebno je svega nekoliko minuta da se ta temperatura uspostavi i u ćeliji.



Slika 24. Eksperimentalni uređaj

Nakon prolaska kroz ćeliju rastvor se crevom C_2 vraća u staklenu posudu. Da ne bi došlo do nukleacije u crevu C_2 i da se ne bi narušila stabilnost rastvora u termostetiranoj posudi podizana je temperatura rastvora koji protiče kroz crevo C_2 na

temperaturu zasićenja. Zato je crevo C_2 obavijeno crevom C_5 , kroz koje struji voda iz termostata T_5 . Crevo C_4 služi da odvodi vodu iz kristalizacione ćelije. Protok rastvora se postiže korišćenjem peristaltičke pumpe P . Da bi se izbegla spontana nukleacija kroz creva C_1 i C_2 dimenzije creva C_3 , C_4 i C_5 su posebno prilagođene uslovima eksperimenta.

Protok rastvora na vrhu ćelije je približno 0.5 mL/s , dok je na dnu približno 0.05 mL/s . Ovo odgovara brzinama rastvora 8 mm/s kroz C_1 i 25 mm/s kroz C_2 . Protok vode iz termostata je iznosio približno 10 L/min . Ovo odgovara brzinama vode 0.7 m/s kroz C_3 i 1.2 m/s kroz C_4 . Temperatura rastvora unutar kristalizacione ćelije je održavana konstantnom u okviru greške $\pm 0.02^\circ \text{C}$.

Neposredno iznad ćelije u kojoj se odvija proces kristalizacije postavljen je digitalni optički mikroskop OM, marke „Nikon SMZ800“. Maksimalno uvećanje koje mikroskop može da postigne je oko 60 puta. Rast kristala je posmatran u transmitovanoj svetlosti. Mikroskop je povezan sa kamerom, Luminera, Infinity 1. Ovo omogućava kontinuirano praćenje rasta kristala, snimanje i naknadnu obradu podataka.

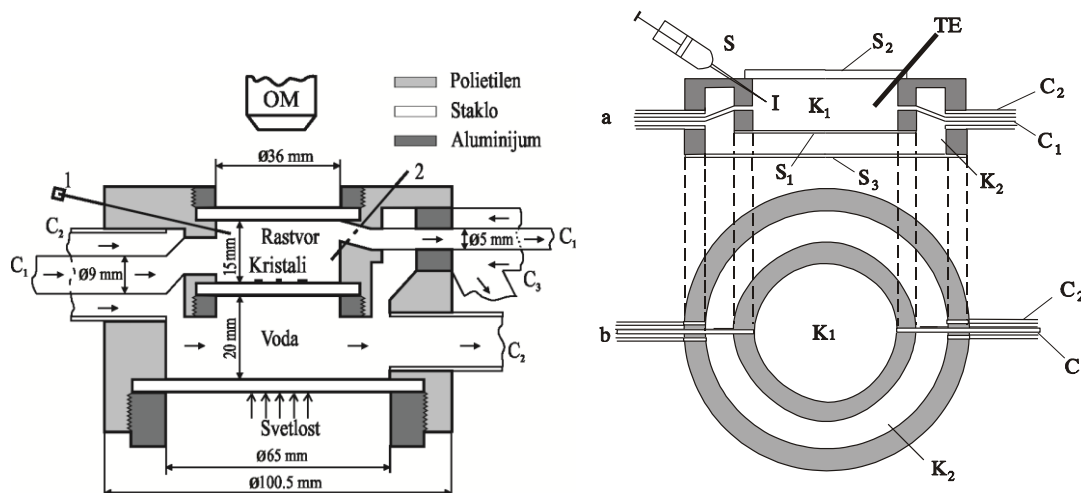
6.5. Opis kristalizacione ćelije

Kristalizaciona ćelija je šematski prikazana na slici 25 [187]. Njena zapremina je 15 mL . Ćelija je najvećim delom napravljena od pleksiglasa i sastoji se od dve odvojene komore, unutrašnje K_1 i spoljašnje K_2 . Na slici je šematski prikazan izgled kristalizacione ćelije sa bočne strane (25a) i sa gornje strane (25b).

Kristali rastu u unutrašnjoj komori K_1 . Pregrade od stakla S_2 i S_1 su debljine 1 mm . Komora K_1 je spojena sa termostatiranim rastvorom plastičnim crevom C_1 . Komora K_1 je okružena komorom K_2 sa bočnih i sa gornje strane. Spoljašnja komora je plastičnim crevom C_2 spojena sa termostatom koji obezbeđuje vodu za formiranje prehladenosti, a samim tim i presićenja, što je potrebno rast kristala u unutrašnjoj komori. Unutrašnji prečnik creva C_1 je oko 4 mm , a creva C_2 oko 12 mm .

Rast kristala odvija se u unutrašnjoj komori. Ona je od spoljašnje odvojena slojem pleksiglasa i staklenom pregradom. U unutrašnju komoru se rastvor dovodi crevom C_1 . Spoljašnja komora okružuje unutrašnju sa bočnih strana i odozdo. Ona je

crevima C_3 i C_4 spojena sa termostatom T, koji obezbeđuje vodu potrebnu za prehladenje rastvora. Kroz zid od pleksiglasa je u unutrašnju komoru ugrađena igla za ubacivanje vazduha, I. Igla služi da se ubaci vazduh unutar ćelije. U slučaju da se kristali ne nukleišu spontano, na taj način se obezbeđuje nukleacija.



Slika 25. Izgled kristalizacione ćelije. Pogled sa strane i odozgo [187]

Kristali su nukleisani u homogenom rastvoru bez prisustva primesa i ranije dobijenih kristala, što znači da se radi o homogenoj primarnoj nukleaciji. U eksperimentima, čiji su rezultati prikazani u ovom radu, kristali su nekada nukleisani spontano, a nekada ubacivanjem vazduha kroz iglu. Često se pri eksperimentima nukleisao veliki broj kristala. To nije uvek dobro, jer za eksperimente koji traju dugo treba obezbediti optimalne uslove za rast kristala. To bi značilo da kristal u svojoj okolini nema kristale koji su mu suviše blizu, da bi mogao nesmetano da raste. Zato je u slučaju nukleacije prevelikog broja kristala, usled nemogućnosti kristala da rastu nesmetano, eksperiment prekidano. Merenje brzina rasta je vršeno u slučaju kada su se u ćeliji nukleisali kristali, tako da se nalaze u pogodnom rasporedu za eksperimentalno proučavanje. Takvi kristali leže dovoljno udaljeni jedni od drugih, pa ne srastaju tokom eksperimenta i ne osiromašuju okolni rastvor u toku rasta.

Analizom podataka nije uočena jasna razlika u postojanju nerastućih kristala ili pljosni između eksperimenata u kojima je nukleacija vršena spontano i u eksperimentima u kojima je nukleacija vršena ubacivanjem vazduha u unutrašnju komoru. To znači da je pojava nerastućih pljosni nezavisna od toga da li su kristali nukleisani spontano ili je nukleacija vršena na neki način prinudno, tj. u našem slučaju vazduhom.

GLAVA 7

EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

7.1. Uvod

Radi proučavanja ponašanja nerastućih kristala u presićenom rastvoru, disperzija brzina rasta kristala iz rastvora i uticaja rastvaranja i refacetiranja na disperzije izvedeno je više različitih serija eksperimenata. Ispitivane su dve supstance, natrijum hlorat i kalijum dihidrogen fosfat. Rastvori su pripremani prema proceduri detaljno opisanoj u paragrafu 7.2.

Koncentracija rastvora C izračunata je na osnovu empirijskih formula, za natrijum hlorat:

$$C = 0.226T(^{\circ}\text{C}) + 44.38 (\text{g NaClO}_3 / 100 \text{ g rastvora}) \quad [206]$$

i za KDP:

$$C = 0.0000743T^2(^{\circ}\text{C})^2 + 0.00102T(^{\circ}\text{C}) + 0.17554(\text{kg KDP} / \text{kg rastvora}) . \quad [277]$$

Koncentracije zasićenih rastvora, C_0 na temperaturama rasta T , takođe su izračunate korišćenjem prethodnih formula. Nukleacija i rast kristala su se odvijali u kristalizacionoj opisanoj ćeliji [187].

Rast kristala natrijum hlorata u pravcu $\langle 100 \rangle$ odvija se preko rasta dve $\{100\}$ pljosni. Brzina rasta u pravcu $\langle 100 \rangle$ je zbir brzina rasta $\{100\}$ i $\{\bar{1}00\}$ pljosni, tj. $R_{\langle 100 \rangle} = R_{\{100\}} + R_{\{\bar{1}00\}}$.

Rast KDP kristala u pravcu $\langle 100 \rangle$ određen je brzinama rasta dve $\{100\}$ pljosni, koje se nalaze na naspramnim stranama kristala. Brzina rasta krova (R_{roof}) određena je brzinama rasta dve $\{101\}$ pljosni. Brzina rasta u $[001]$ pravcu za KDP je zbir brzina rasta dva krova.

Za merenje brzina rasta pljosni i krova, neophodna je referentna tačka [198]. Rastvaranje i refacetiranje kristala formira defekte na granici između dela kristala koji nastaje nukleacijom i dela kristala formiranog nakon rastvaranja i refacetiranja. Defekti formirani na taj način se ne menjaju dalje tokom eksperimenta, pa su

pouzđane referentne tačke za merenje pomeranja pljosni i krova. Brzine rasta pljosni i krovova su određene iz njihovih pomeranja, u odnosu na odabranu referentnu tačku. Greška merenja dućine kristala, pomeranja krova i pljosni je oko $\pm 2 \mu\text{m}$.

7.2. Eksperimentalni deo 1

U ovom paragrafu je opisana eksperimentalna procedura, koja se odosi na rezultate koji će biti prikazani i diskutovani u poglavlju „Nerastuće pljosni natrijum hlorata u presićenom vodenom rastvoru.“

U ovim eksperimentima su temperatura zasićenja rastvora i temperatura nukleacije kristala bile $T_s = (31.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ i $T_n = (28.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, po redu. Koncentracija rastvora tokom rasta kristala u ovim eksperimentima je održavana konstantnom $C = 51.386 \text{ g NaClO}_3 / 100 \text{ g rastvora}$.

U jednom eksperimentu su merene brzine rasta između 10 i 20 kristala. Odabir kristala čije će ponašanje biti praćeno, i čije će brzine biti merene, vršen je na početku eksperimenta, na osnovu udaljenosti od drugih nukleusa u ćeliji. Odabrani kristali su bili dovoljno udaljeni jedni od drugih da bi se se izbeglo njihovo srastanje tokom eksperimenta. Poćetne velićine kristala natrijum hlorata u pravcu $\langle 100 \rangle$ iznosile su 0.024 - 0.313 mm. U ovim eksperimentima pažnja je usmerena na ponašanje kristala koji imaju jednu ili više nerastućih pljosni.

Eksperimenti se mogu razvrstati u dve grupe:

1. Eksperimenti Tipa 1. Serija eksperimenata u kojima postoji rastvaranje i refacetiranje. Granice nastale rastvaranjem i refacetiranjem sluće kao referentne taćke.
2. Eksperimenti Tipa 2. Eksperimenti u kojima se dućine mere u odnosu na spoljašnji marker na ćeliji, koji se nalazi u blizini kristala. Dno ćelije je na nekim mestima “ogrebano”, tj. ima ogrebotine, taćkice i prugice na sebi. Ovakva oštećenja sluće kao referentne taćke, jer se ne menjaju i ne pomeraju tokom vremena. Problem u eksperimentima ove vrste je rotaciono i translatorno pomeranje kristala, usled protoka rastvora. Mereni su samo kristali koji ostaju u nepromenjenom poloćaju. Tokom prvih sat vremena trajanja eksperimenta većina kristala se pomerala po dnu ćelije. Posle tog perioda priblićno 1 - 3 od 10 - 20 posmatranih kristala prestalo je da se pomera po ćeliji. Mećutim, oni se zaustave u razlićitim trenucima.

Referentne tačke je lakše dobiti u eksperimentima Tipa 1. Period u kome su kristali nepomični u eksperimentima Tipa 2 je relativno kratak. Zbog toga je urađeno mnogo više eksperimenata Tipa 1, u kojima rotacija i translacija kristala nemaju uticaja na merenje. U eksperimentima Tipa 1 je moguće istražiti ponašanje kristala u dužem vremenskom intervalu, jer se markeri pomeraju zajedno sa kristalima. Eksperimenti Tipa 2 su izvedeni prvenstveno radi ispitivanja uticaja rastvaranja i refacetiranja na verovatnoću pojavljivanja nerastućih pljosni nakon rastvaranja.

Eksperimenti Tipa 1 su se sastojali od 3 dela. U prvom delu eksperimenta kristali se nukleišu i rastu približno 3 h, na temperaturi $T = (28.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Drugi deo eksperimenta se sastojao od rastvaranja i refacetiranja kristala. Temperatura je u ovom delu eksperimenta povećavana na temperaturu rastvaranja $T_d = (34.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, brzinom grejanja od približno $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Rastvor je na ovoj temperaturi ostajao približno 25 minuta. U tom intervalu kristali se delimično rastvore, što se primećuje po zaobljenim ivicama svakog od njih. Na kraju ovog dela veličina kristala u $\langle 001 \rangle$ pravcu se smanji za minimalno oko 20%. Neki kristali se potpuno rastvore, a neki služe kao klica za treći deo eksperimenta, u kom kristali ponovo rastu. Posle rastvaranja temperatura rastvora se naglo snižavana na temperaturu rasta $T = (28.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, istu kao i u prvom delu eksperimenta. Tokom sniženja temperature kristali se refacetiraju, a kada se temperature stabilizuje proces refacetiranja je završen. Ovakva procedura obezbeđuje jasne granice između rastvaranog dela kristala i dela kristala koji nastaje i raste posle refacetiranja.

U cilju ispitivanja stabilnosti nerastućih pljosni treći deo eksperimenta se odvijao na dva načina:

- a) U pet eksperimenata kristali su u trećem delu eksperimenta rasli 3 h, na temperaturi 28.0°C ,
- b) Posle refacetiranja je temperatura na kojoj kristali rastu snižavana ispod $T = 28.0^\circ\text{C}$. Tokom ovog eksperimentalnog dela praćeno je ponašanje kristala koji imaju najmanje jednu nerastuću pljosan. Sniženje temperatura rastvora je vršeno u koracima po $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Na svakoj temperaturi rasta rastvor je ostajao oko 30 minuta.

Smanjenjem temperature povećava se brzina rasta kristala. Zbog toga neki kristali prirastu uz svoje susede. Treći deo eksperimenata je trajao dok poslednji posmatrani kristal ne priraste uz neki, koji se nalazi u njegovoj okolini. Samo dva eksperimenta su trajala toliko da temperatura bude snižena do 18.0°C .

Brzina $R_{\langle 100 \rangle}$ je određena promenom dužine pravca kristala tokom vremena, gde su $R_{[100]}$ i $R_{\bar{1}00}$ brzine pomeranja odgovarajućih pljosni. Početne brzine rasta su izračunate iz prve dve eksperimentalne tačke, snimljene u prvih 20 - 30 min rasta. Stabilisane brzine rasta su izračunate korišćenjem dve eksperimentalne tačke, snimljene posle 3 h rasta. Srednja brzina rasta posle rastvaranja i refacetiranja u eksperimentima Tipa 1 i srednja brzina rasta kristala, koji se na dnu ćelije nisu pomerali najmanje 1.5 h u eksperimentima Tipa 2 su određene metodom najmanjih kvadrata.

7.3. Eksperimentalni deo 2

U ovom paragrafu je opisana eksperimentalna procedura, koja se odnosi na rezultate koji će biti prikazani i diskutovani u poglavlju „*Uticaj rastvaranja i refacetiranja na disperziju brzina rasta kristala natrijum hlorata i KDP-a.*“

Broj merenih brzina rasta označen je sa N , temperatura zasićenja rastvora T_0 , temperatura rasta kristala je T , odgovarajuće relativno presićenje σ , opseg početnih veličina kristala l_0 , i opseg veličina kristala posle refacetiranja L_0 . U Tabeli 3 su prikazani eksperimentalni uslovi.

Tabela 3. Eksperimentalni uslovi

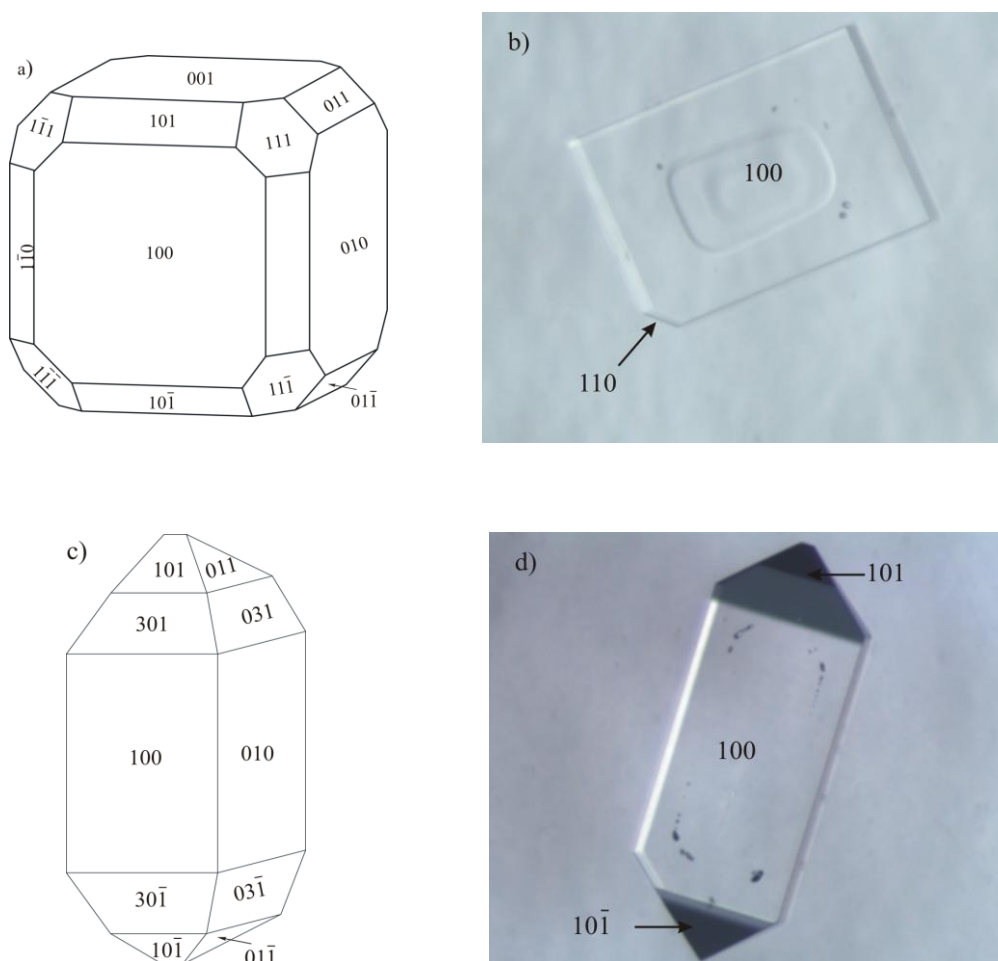
kristal	pravac	N	T_0 [°C]	T [°C]	σ (mass %)	l_0 [mm]	L_0 [mm]
SC	$\langle 100 \rangle$	255	30.0	28.0	0.9	0.018-0.288	0.171-0.884
KDP	$\langle 100 \rangle$	155				0.018-0.257	0.126-0.918
	[001]	128	31.0	26.0	10.4	0.023-0.433	0.193-1.368

Kristali su nukleisani na temperaturi rasta u cilju smanjenja rizika da se pri nukleaciji dobije prevelik broj kristala u ćeliji. Za merenje brzine rasta je u svakom eksperimentu birano između 20 i 33 nukleusa kristala, koji su dovoljno udaljeni od ostalih kristala, da bi se izbeglo međusobno srastanje kristala tokom rasta.

Eksperimenti se sastoje od tri dela. U prvom delu eksperimenta kristali se nukleišu i rastu oko 4 sata na temperaturi T . Drugi deo eksperimenta se sastoji od

rastvaranja i refacetiranja. Temperatura rastvora se povećava do $T_d = (34.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, brzinom grejanja od oko $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$. Na toj temperaturi je rastvor ostajao oko 25 minuta, tokom kojih se uočava delimično rastvaranje kristala i njihovo zaobljavanje. Na kraju perioda rastvaranja posmatrani kristali su oko 20 % manji nego na početku rastvaranja. Pojedini kristali se u potpunosti rastvore, dok neki ostaju kao klica za treći deo eksperimenta. Nakon toga se temperatura rastvora brzo obara do temperature T , koja je ista kao i temperatura u prvom delu eksperimenta. Ovakav način snižavanja temperature omogućuje pojavljivanje jasno izraženih granica između rastvaranog dela kristala i novoodraslog dela kristala.

Habitus posmatranih kristala natrijum hlorata je uglavnom određen $\{100\}$ pljosnima. Takođe se pojavljuju pljosni viših indeksa (slike 29a, 29b). Posmatrani KDP kristali se sastoje od dve triangularne prizme (krovovi), na naspramnim stranama kristala, čiji je centralni deo četvorostrana prizma (slike 29c, 29d).



Slika 29. a) šematski i b) eksperimentalno posmatran habitus kristala natrijum hlorata, i a) šematski i b) eksperimentalno posmatran habitus kristala KDP-a [130]

GLAVA 8

METODIKA OBRADJE REZULTATA

8.1. Uvod

U ovom poglavlju će biti opisana procedura obrade i analize podataka o brzinama rasta kristala natrijum hlorata i kalijum dihidrogenfosfata, kao i statističke obrade rezultata.

8.2. Obrada slike

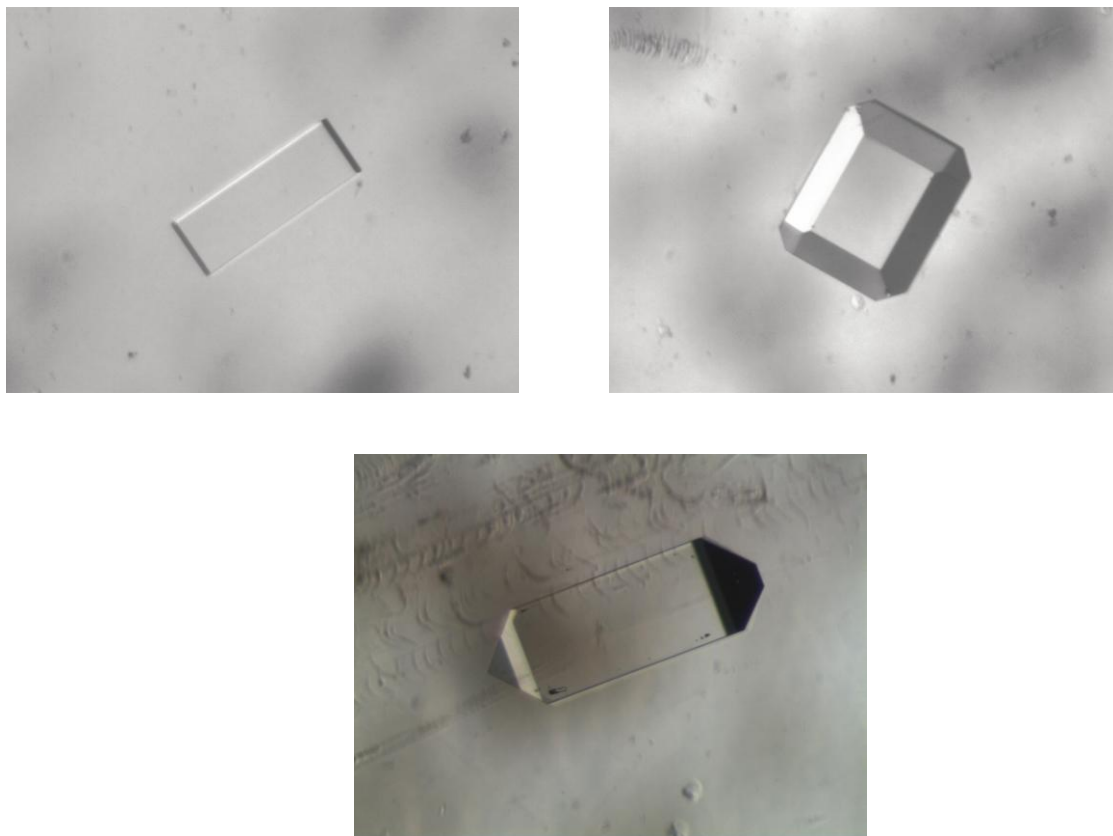
Mikroskop „Nikon SMZ800“, koji omogućava posmatranje kristala, povezan je sa kamerom, Luminera, Infinity 1. Kamera je podržana softverom koji omogućava prikazivanje trenutnog stanja u kristalizacionoj ćeliji (Infinity Capture) i softverom za naknadnu obradu slike (Infinity Analize). Na taj način su omogućeni kontinuirano praćenje rasta kristala, snimanje fotografija kristala u unapred određenim vremenskim intervalima i obrada podataka. Kamera je povezana sa računarom, tako da se fotografije čuvaju i mogu se analizirati po završetku eksperimenata.

Naknadna analiza pruža mogućnost da se utvrdi da li je tokom rasta kristal promenio svoj položaj, da li se pojavljuju pljosni viših indeksa i u kom trenutku, da li se kristali rotiraju i da li se tokom rasta promenila okolina (na primer sekundarno nukleisani kristali). Takođe, moguće je pratiti korak po korak šta se događalo sa kristalom nakon svakog pojedinačnog perioda rasta. Pored srednje brzine tokom celog eksperimenta moguće je izračunati brzine rasta kristala u okviru vremena proteklog između dve snimljene fotografije.

8.3. Metod određivanja brzina rasta kristala

Na slici 30a prikazan je najčešći izgled kristala natrijum hlorata. U ovakvoj formi dominiraju kubične $\{100\}$ pljosni. U eksperimentima koji će biti analizirani u ovom radu kristali su rasli preko $\{100\}$ pljosni, odnosno u pravcu $\langle 100 \rangle$. Tokom rasta se u habitusu kristala mogu pojaviti i pljosni viših indeksa, na manjim

presićenjima. Izgled habitusa kristala natrijum hlorata koji ima pljosni viših indeksa prikazan je na slici 30b.

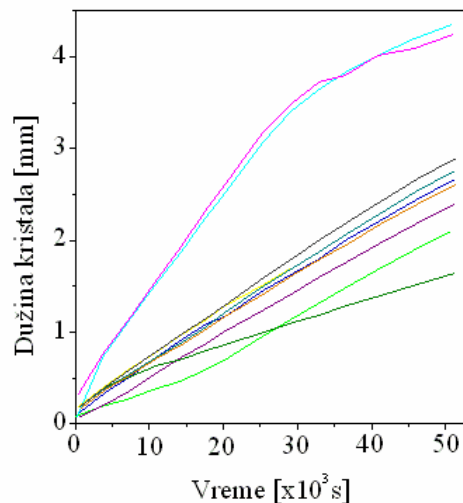


Slika 30. a) i b) kristal natrijum hlorata sa i bez pljosni visih indeksa c) izgled KDP kristala

Na slici 30c je prikazan KDP kristal. Zbog dominacije ovakvog izgleda kristala merene su brzine rasta u pravcima $\langle 100 \rangle$ i $\langle 001 \rangle$, kao i brzine u smerovima koji leže na ovim pravcima.

Rast kristala natrijum hlorata i KDP-a u pravcu $\langle 100 \rangle$ određen je brzinama rasta dve $\{100\}$ pljosni, koje se nalaze na naspramnim stranama kristala. Brzina rasta u $[001]$ pravcu za KDP je zbir brzina rasta dva krova. Svaki od krovova je određen brzinama rasta dve $\{101\}$ pljosni. Postupak određivanja brzina u pojedinačnim pravcima i smerovima za kristale natrijum hlorata i KDP kristale pre i posle rastvaranja je sličan, ali nije identičan za sve pravce.

Da bi odredili brzinu rasta kristala u posmatranom pravcu merena je zavisnost njegove dužine od vremena u tom pravcu, a za merenje brzine rasta u određenom smeru merena je zavisnost udaljenosti odgovarajućeg kraja kristala od referentne tačke.



Slika 31. Zavisnost dužine kristala u određenom pravcu od vremena

Srednje brzine rasta kristala, za koje postoje podaci za više od dve tačke u posmatranim vremenskim intervalima su određivane metodom najmanjih kvadrata, korišćenjem programa Origin 8.5. Početne brzine su određene iz prve dve eksperimentalne tačke kao promena dužine kristala u nekom pravcu sa vremenom. Dobijene vrednosti brzina u smerovima su proverene tako što su one brzine koje leže na jednom pravcu sabrane i u obzir su uzeti samo kristali kod kojih je brzina u pravcu jednaka zbiru brzina u dva smera koja leže na pomenutom pravcu, u granicama greške. Na taj način su iz statističkih podataka uklonjeni nepouzdati eksperimentalni podaci.

8.4. Histogrami kao grafički prikaz eksperimentalnih rezultata

Za prikaz i analizu statističkih podataka svrstanih u rasporede frekvencija ili vremenske serije koriste se grafički prikazi koji pružaju slikovite informacije o posmatranim pojavama. Raspored frekvencija se prikazuje grafički unutar prvog

kvadranta pravouglog koordinatnog sistema pri čemu se na apscisnu osu nanose vrednosti obeležja, a na ordinatnu osu frekvencije [278].

8.5. "Fitovanje" raspodela brzina rasta

Pod pojmom "fitovanje" podrazumeva se postupak formulisanja funkcije koja aproksimira određenu zavisnost tako da odstupanja eksperimentalnih vrednosti od računskih procena dobijenih iz funkcije kojom se zavisnost aproksimira budu u određenom smislu male. Ako se podaci fituju sa više funkcija, onda najbolji fit odgovara funkciji čija su odstupanja od eksperimentalnih podataka najmanja. Za procenu kvaliteta fitovanja teorijskih funkcija u odnosu na eksperimentalne rezultate mogu se koristiti različiti kriterijumi, među kojima su i korelaciona analiza [279] i χ^2 test [280, 281].

8.5.1. Normalna i višestruka normalna raspodela

Normalna (Gausova) raspodela brzina rasta kristala je definisana funkcijom [280]:

$$\varphi(R) = \left[1/s(2\pi)^{1/2}\right] \exp\left[-(\bar{R}-R)^2 / 2s^2\right],$$

gde su: R i $\bar{R}$ - brzina i srednja brzina rasta kristala i s - standardna devijacija.

Pokazano je da se raspodele brzina rasta malih kristala KDP mogu relativno dobro opisati trostrukim normalnim raspodelama [194, 282]. U slučaju n - tostruke normalne raspodele, koja predstavlja linearnu kombinaciju n normalnih raspodela, na koju će biti fitovane raspodele brzina rasta kristala u ovom radu. Gustina verovatnoće data je sledećom jednačinom:

$$f(R) = \sum_{i=1}^n N_i \varphi(R, \bar{R}_i, s_i), \quad \sum_{i=1}^n N_i = N, \quad s_i > 0, \quad (103)$$

gde su: $\varphi(R, \bar{R}_i, s_i)$ - gustina verovatnoće za normalnu raspodelu sa srednjom vrednošću $\bar{R}_i$ i standardnom devijacijom s_i , N_i - broj kristala koji odgovara toj normalnoj raspodeli i N - ukupan broj kristala obuhvaćen raspodelama.

GLAVA 9

NERASTUĆE PLJOSNI NATRIJUM HLORATA U PRESIĆENOM VODENOM
RASTVORU

9.1. Uvod

U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati istraživanja nerastućih {100} pljosni natrijum hlorata u presićenom vodenom rastvoru. U eksperimentima je uočeno postojanje pljosni kristala koje ne rastu, istovremeno sa rastućim pljosnima [198]. Eksperimenti koji će biti razmotreni u ovom poglavlju pokazuju da su nerastuće pljosni kristala natrijum hlorata u rastvoru vrlo stabilne. Pri povećanju presićenja ove pljosni dugo ostaju stabilne i počinju da rastu tek kada su dostignuta velika presićenja.

Disperzije brzina rasta [283-285] mogu se opisati višestrukom normalnom distribucijom. Pojedini maksimum distribucije najverovatnije odgovara različitim aktivnostima dominantnih dislokacionih grupa, dok širine distribucije verovatno zavise od parametra dislokacija [286]. Pomeranje maksimuma distribucije tokom procesa rasta kristala je posledica promena brzina rasta kristala [157, 194].

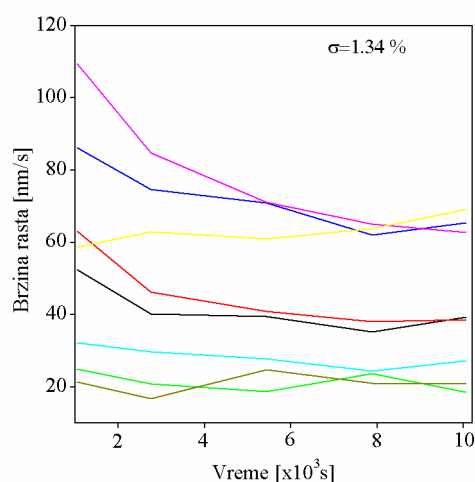
Pokazano je da u presićenom rastvoru mogu postojati rastući kristali, čije pljosni ne rastu u određenim pravcima: natrijum hlorat u $\langle 100 \rangle$ [191, 195], KDP u [001], [191, 194, 287] Rošelska so u [001] [195, 287], kalcijum sulfat u [001] pravcu [196] i natrijum perborat [197]. Mnogi od ovih kristala nakon značajnog rastvaranja i refacetiranja zaustavljaju rast u nekom pravcu [287]. Sa druge strane, malo rastvaranje i refacetiranje ne utiče značajno na brzine rasta [157].

Nečistoće adsorbovane na kristalnoj pljosni mogu potpuno blokirati pomeranje stepenika [267, 288]. Postojanje „mrtve zone“ koje je dokazano za mnoge supstance obično se objašnjava prisustvom primesa [289]. Primeše dihtionata postepeno smanjuju brzinu propagacije stepenika na {111} pljosni kristala natrijum hlorata [206]. Pokazana je istovremena koegzistencija rastućih, nerastućih i kristala koji se rastvaraju u veoma malo presićenom rastvoru natrijum hlorata [290].

9.2. Eksperimentalni rezultati

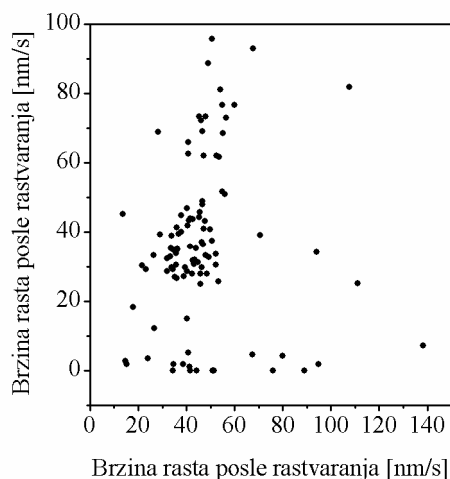
Značajna disperzija brzina rasta za kristale natrijum hlorata u pravcu $\langle 100 \rangle$ zapažena je tokom prva tri sata rasta, pre rastvaranja, u eksperimentima prve serije. To je u saglasnosti sa prethodno pokazanim postojanjem disperzije brzina rasta kristala pre rastvaranja [154, 161, 187, 189, 287, 291]. Takođe je potvrđeno da se brzine rasta u $\langle 100 \rangle$ pravcu menjaju tokom vremena [161, 187].

Većina merenih brzina rasta (80-90%) pokazuje značajno opadanje u početnom periodu rasta [198]. U tom periodu manje od 10% brzina pokazuje porast ili konstantnost. Oko 4% od svih brzina rasta je jednako nula ili opada na nulu za vreme početnog perioda, iako je rastvor presićen i okolni kristali uobičajeno rastu. Na slici 32 je prikazana promena brzina pre rastvaranja tokom vremena za pojedinačne kristale iz jednog eksperimenta.



Slika 32. Vremenska evolucija brzina rasta pre rastvaranja [198]

Tokom rastvaranja se određen broj kristala malih dimenzija u potpunosti rastvori. Na slici 33 je prikazana korelacija između brzina posle i brzina pre rastvaranja, za iste kristale koji su prikazani na slici 27 [198].

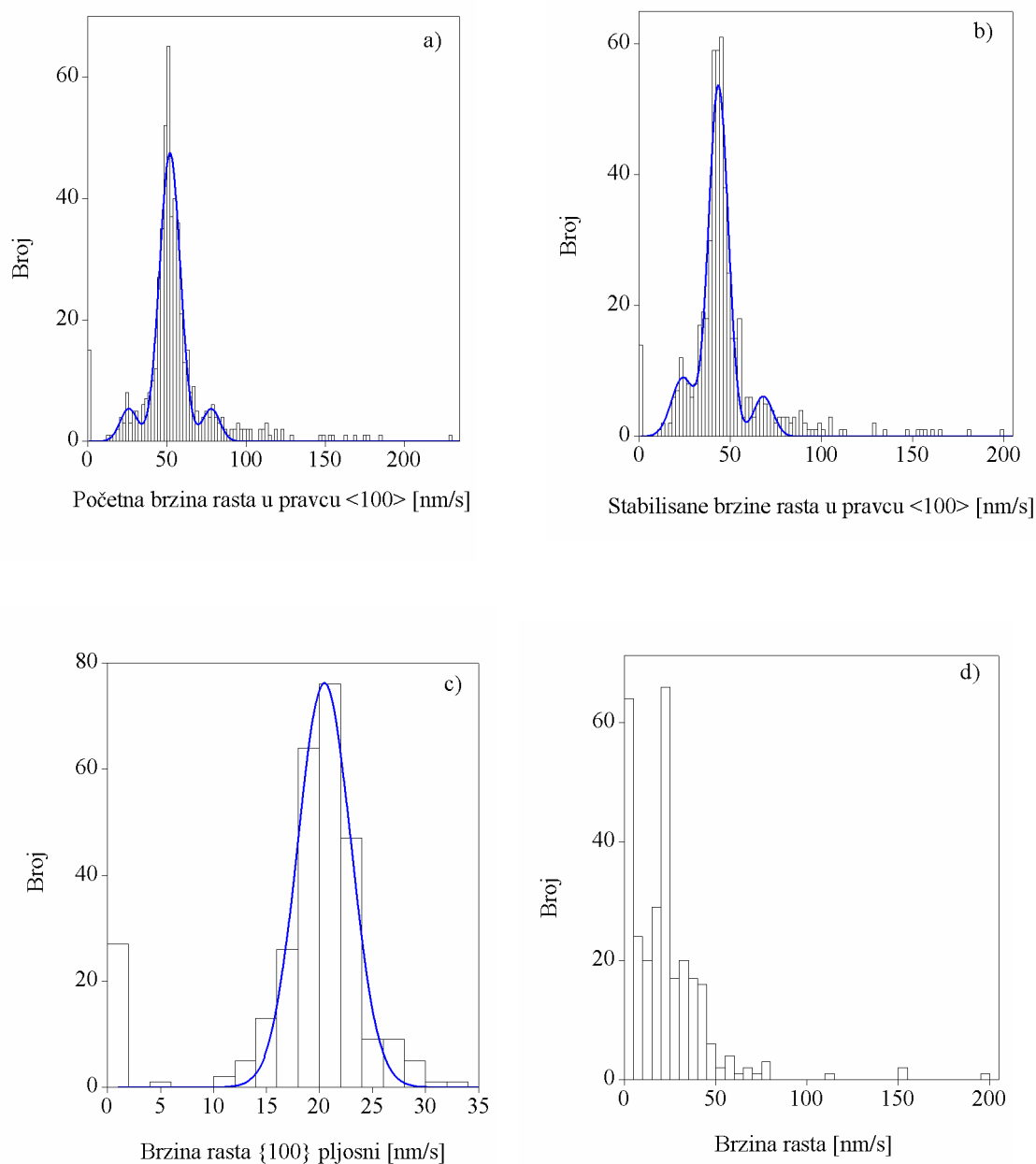


Slika 33. Korelacija između brzina rasta posle rastvaranja i brzina rasta pre rastvaranja [198]

Na slici 34a-d su prikazani histogrami [198] disperzija:

- a) početnih brzina rasta u $\langle 100 \rangle$ pravcu za prvu seriju eksperimenata (tokom prvih (20 – 30) min)
- b) stabilisanih brzina rasta u $\langle 100 \rangle$ pravcu, posle 3 h rasta za obe vrste eksperimenata,
- c) srednjih brzina rasta $\{100\}$ pljosni posle refacetiranja u eksperimentima prve serije,
- d) srednjih brzina rasta $\{100\}$ pljosni nepomičnih kristala u eksperimentima druge serije.

U cilju opisivanja disperzija brzina rasta, one su fitovane normalnom raspodelom ili višestrukom normalnom raspodelom. Na histogramima se može primetiti da brzine na krajevima distribucije ne pripadaju nijednom maksimumu i one su isključene iz procedure fitovanja. Disperzija brzina prikazana na slici 29d nije fitovana jer brzine rasta nisu merene u istim vremenskim intervalima u odnosu na početak eksperimenata. Razlog je to što kristali prestaju da rotiraju i da se transliraju u različitim vremenskim trenucima.



Slika 34. Histogrami disperzije: a) početnih brzina rasta, b) stabilisanih brzina rasta, c) srednjih brzina rasta posle refacetiranja, d) srednjih brzina rasta kristala u eksperimentima druge serije [198].

U tabeli 4 su prikazani parametri kojima su opisane raspodele: N - broj brzina rasta, $\bar{R}$ - aritmetička sredina brzina rasta, R_1 , R_2 i R_3 - brzine rasta koje odgovaraju prvom, drugom i trećem maksimumu.

Tabela 4. Parametri koji opisuju distribucija brzina rasta malih kristala natrijum hlorata

	N	$\bar{R}[\text{nm/s}]$	$R_1[\text{nm/s}]$	$R_2[\text{nm/s}]$	$R_3[\text{nm/s}]$
Slika 33a	528	56 ± 1	27 ± 1	53 ± 1	74 ± 1
Slika 33b	536	47 ± 1	24 ± 2	43 ± 1	68 ± 3
Slika 33c	286	18.5 ± 0.4	21 ± 2	-	-
Slika 33d	296	23 ± 2	-	-	-

Iz tabele 4 i sa histograma na slici 34a - c uočava se da distribucije brzina rasta imaju od jednog do tri dobro definisana maksimuma.

Nerastuće pljosni mogu nastati kao rezultat smanjenja brzine kristala ili postoje od trenutka uočavanja kristala. U eksperimentima prve serije posle rastvaranja i refacetiranja postoje nerastuće pljosni. Kod pljosni koje su neposredno posle refacetiranja rasle nije uočena pojava zaustavljanja rasta.

Pojavljivanje kristala koji imaju nerastuće pljosni ne zavisi od položaja kristala u ćeliji za kristalizaciju, orijentacije kristala u odnosu na protok rastvora kroz ćeliju, rastojanja između posmatranog kristala i njegovih najbližih suseda i veličine kristala.

Kristali natrijum hlorata koji imaju nerastuće pljosni mogu se podeliti u nekoliko kategorija, u zavisnosti od broja pljosni koje rastu. Svi oni se pojavljuju na početku (eksperimenti oba tipa) ili tokom rasta (eksperimenti prve serije). Kristali u horizontalnoj ravni:

- 1) rastu preko tri susedne pljosni,
- 2a) rastu preko dve naspramne pljosni,
- 2b) rastu preko dve susedne pljosni,
- 3) rastu preko jedne $\{100\}$ pljosni,
- 4) ne rastu (nemaju nijednu rastuću pljosan).

Primeri evolucije kristala, u eksperimentima u kojima je temperatura posle rastvaranja i refacetiranja snižavana prikazana je na slici 35, na kojoj se lako prepoznaju navedene kategorije kristala.

Rezultati eksperimenata u kojima je temperatura snižavana ispod 28.0°C prikazani su u tabeli 2 [198]. Kroz 27 eksperimenata proučavano je ponašanje 74 kristala koji imaju nerastuće pljosni. Tabela prikazuje vremensku evoluciju različitih primera nerastućih kristala. Sa N_4, N_3, N_2, N_1 i N_0 označen je broj kristala koji

imaju 4, 3, 2, 1 ili 0 nerastućih pljosni, po redu. Tako je N_4 broj kristala koji ne rastu ni u jednom smeru u ravni posmatranja, dok je N_0 broj kristala koji rastu u svim posmatranim smerovima. Iz tabele se vidi da evolucija iz oblika 3 u oblik 2a ili 2b ima istu verovatnoću pojavljivanja, šta znači da je jednaka verovatnoća za početak rasta susednih i naspramnih pljosni.

Tabela 5. Prikaz broja nerastućih kristala različitih grupa pri promeni presićenja

$T (^{\circ}\text{C})$	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18
$\sigma (\%)$	1.34	1.79	2.25	2.71	3.19	3.65	4.12	4.60	5.08	5.57	6.06
N_4	31	31	28	28	25	25	20	13	10	0	0
N_3	6	6	7	6	6	4	0	2	4	2	0
N_2	19	19	20	20	19	18	15	10	12	7	5
N_1	18	18	16	15	18	17	6	2	0	4	0
N_0	0	0	3	5	6	10	0	4	2	3	0

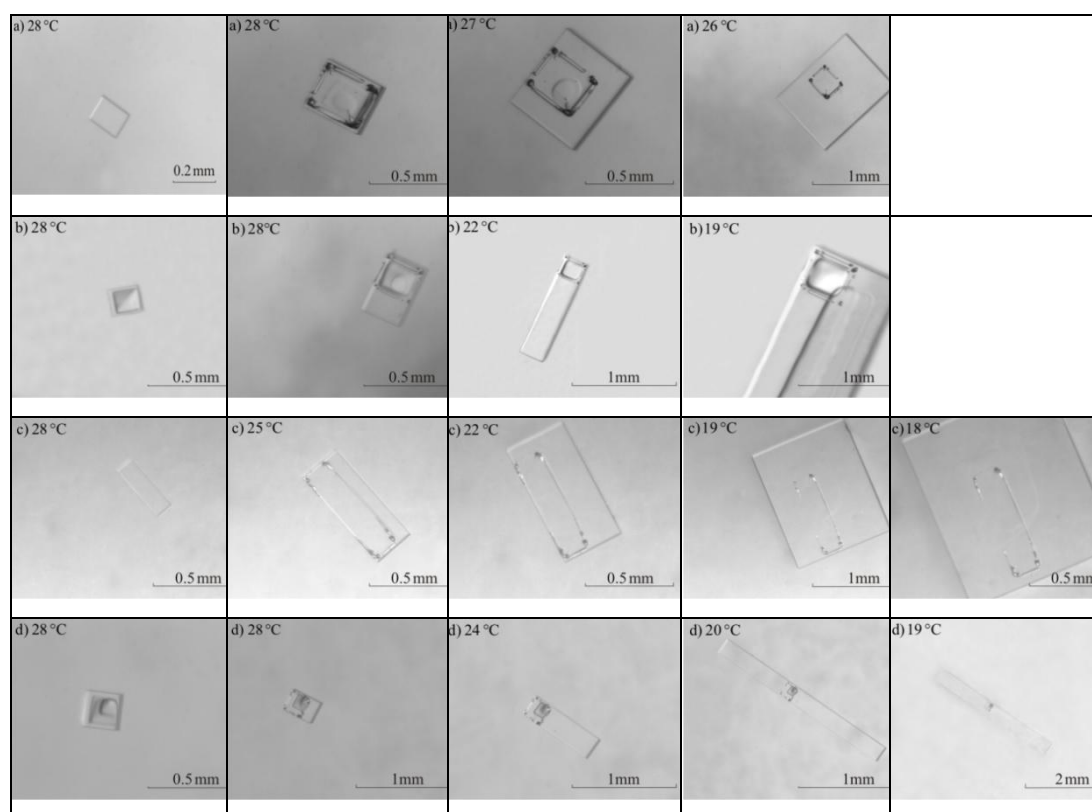
Smanjenje temperature značajno povećava brzinu rasta kristala. Ovo rezultuje postepenim međusobnim srastanjem kristala pri smanjenju temperature. Kristali koji su se pripojili susedima su isključeni iz daljeg razmatranja. To je uzrok što je pri nižim temperaturama od 23.0°C u tabeli prikazan manji broj kristala nego na višim temperaturama.

Smanjenje temperature ispod 28.0°C podstiče neke nerastuće pljosni da započnu rast. U Tabeli 5 može se videti da neke od nerastućih pljosni ne započinju rast ni posle 6 časova rasta pri smanjenju temperature do 18°C (prehlađenost je tada 13.0°C). Manje od 20% razmatranih kristala koji imaju nerastuće pljosni počinje da raste u svim pravcima posle 3 časa rasta i smanjenja temperature na kojoj kristali rastu do 23.0°C .

Brzina rasta u jednom pravcu je zbir brzina rasta u dva smera, koji leže na istom pravcu, pa je broj kristala koji imaju neku nerastuću pljosan veći nego broj kristala koji imaju nerastuće pravce. Nulti rast u jednom pravcu znači da kristal ne raste u dva smera koji leže na tom pravcu. Zbog toga, uočenih 4% nerastućih pravaca kao rezultat daje veći procenat nerastućih pljosni. Koristeći odnose između ukupnih brojeva kristala sa nerastućim pljosnima za različite grupe kristala (tabela 2) može se

proceniti da na temperaturi 28°C (presićenje 1.34%) oko 10% od ukupnog broja kristala ima najmanje jednu nerastuću pljosan.

Nekoliko primera razvoja kristala, pri smanjenju temperature ispod 28°C prikazani su na slici 35 [198]. Na slikama su označene temperature na kojima se nalazi rastvor u trenutku fotografisanja. Prva kolona u tabeli na slici 35 prikazuje kristale pre rastvaranja na temperaturi 28°C , a druga kolona prikazuje odgovarajuće kristale neposredno posle rastvaranja, takođe na temperaturi 28°C . Proučavanjem ponašanja kristala nije utvrđena pravilnost kako pljosni počinju da rastu. Naime, verovatnoća da kristal koji ne raste ni u jednom smeru počne rast preko dve susedne ili dve naspramne pljosni (u dva susedna ili dva naspramna smera) je jednaka. Kristal a) koji ne raste ni u jednom smeru na 28°C počinje da raste istovremeno preko tri pljosni na temperaturi 26°C i to približno istim brzinama. Četvrta pljosan počinje da raste na temperaturi 23°C . Različite pljosni drugih kristala počinju da rastu pri različitim temperaturama. Drugim rečima, redosled kojim započinje rast pojedinačnih pljosni je slučajan.



Slika 35. Primeri vremenske evolucije četiri kristala (označeni sa a, b, c i d). U prvoj koloni su slike kristala na 28°C pre rastvaranja, a u drugoj slike kristala na 28°C posle rastvaranja. U preostalom delu tabele su prikazani kristali na određenim temperaturama posle refacetiranja [198].

Pokazano je [187] da sve nerastuće pljosni počinju da se rastvaraju pri postepenom snižavanju temperature na korak iznad temperature zasićenja pri postepenom povećanju temperature, pri temperaturi $(31.02 \pm 0.02)^\circ\text{C}$. Tokom smanjenja temperature refacetiranje kristala se zapaža na temperaturi $(30.98 \pm 0.02)^\circ\text{C}$. Time je potvrđeno da rastvaranje i refacetiranje nerastućih i rastućih pljosni počinje na istoj temperaturi.

Neki kristali koji imaju nerastuće pljosni ostaju vrlo mali pri rastu u prvom delu eksperimenta zbog čega se potpuno rastvaraju na temperaturi 34°C u drugom delu eksperimenta.

9.3. Diskusija

Dobijeni eksperimentalni rezultati istovremenog postojanja nerastućih i rastućih kristala natrijum hlorata u presićenom rastvoru i stabilnosti nerastućih pljosni ukazuju na to da pojedini kristali imaju široku mrtvu zonu rasta i da se širina mrtve zone razlikuje za pojedinačne kristale.

Mnoge rastuće pljosni prestaju da rastu posle rastvaranja pa je očekivano da rastvaranje i refacetiranje povećava verovatnoću pojavljivanja nerastućih pljosni posle rastvaranja. Uprkos očekivanjima, verovatnoća pojavljivanja nerastućih pljosni je približno ista za primarno nukleisane kristale u eksperimentima bez rastvaranja i kristale posle rastvaranja i iznosi oko 10%. Ovaj podatak pokazuje da rastvaranje i refacetiranje nema uticaja na pojavu nerastućih pljosni.

Na slici 33 se vidi da rastvaranje i refacetiranje menja brzinu rasta većine posmatranih kristala. Neki brzorastući kristali pre rastvaranja rastu manjim brzinama posle rastvaranja i obrnuto. Nakon rastvaranja mnogi kristali imaju nerastuće pljosni, iako su neki od njih bili brzorastući pre rastvaranja. Sličan rezultat je pokazan za rast KDP kristala i Rošelsku so u [001] pravcu [287]. Ovaj rezultat ukazuje da značajno rastvaranje i refacetiranje praktično uništava "memorijski" efekat koji verovatno postoji za mala rastvaranja i refacetiranja [157]. Ovaj memorijski efekat bi značio da su brzine nakon rastvaranja u korelaciji sa brzinama pre rastvaranja. U izvedenim eksperimentima kristali nastavljaju rast posle refacetiranja brzinama koje su nezavisne od uslova nukleacije. Poređenjem distribucija početnih i stabilisanih brzina (slika 34a,b i tabela 1) može se zapaziti da brzina rasta koja odgovara maksimumu opada posle tri sata rasta kristala. To je verovatno posledica osobina kristala, nezavisna od

spoljašnjih makroskopskih uslova [157, 194]. Na primer, na slici 32 je prikazana promena brzine tokom vremena, za jedan eksperiment.

Sa histograma na slici 34c i 34d uočava se da brzorastući kristali iščezavaju posle rastvaranja i refacetiranja. Ako rastu, sve pljosni rastu brzinama koje pripadaju istom maksimumu, što ukazuje da postoji jedna dominantna dislokaciona grupa. Pošto se rast u jednom pravcu $\langle 100 \rangle$ odvija rastom dve naspramne $\{100\}$ pljosni koje leže na $\langle 100 \rangle$ pravcu, prvi maksimum na slici 34b odgovara minimalnim brzinama rasta. Drugim rečima brzina rasta pljosni $\{100\}$ je nula, dok je brzina rasta $\bar{1}00\}$ pljosni je (24 ± 2) nm/s i odgovara minimalnoj aktivnosti dominantne dislokacione grupe. To potvrđuje slika 34c na kojoj je prikazana distribucija brzina rasta $\{100\}$ pljosni. Maksimum na ovoj slici odgovara minimalnoj aktivnosti dominantne dislokacione grupe. U okviru granica greške, maksimum je na istom mestu i njegova vrednost je (21 ± 2) nm/s. Slična brzina rasta svih pljosni može se zapaziti na slikama na kojima je prikazana evolucija kristala (slika 35). Tokom istog vremenskog intervala pomeranje pljosni je približno isto.

Pokazano je [290] da pri malim presićenjima (ispod 0.18%) istovremeno postoje kristali koji ne rastu, oni koji rastu i kristali koji se rastvaraju. Mogući razlozi za istovremeno postojanje kristala koji rastu i onih koji se rastvaraju su Ostwald ripening, mikroskopski uslovi u kristalizacionoj ćeliji, mikrostruktura rastuće pljosni, naprezanje rešetke, Gibbs-Thompsonov efekat i prisustvo primesa. Neki od ovih navedenih uzroka mogu biti uzrok i za postojanje nerastućih pljosni u jako presićenom rastvoru i biće diskutovani u nastavku.

9.3.1. Ostwald ripening

Ostwald ripening [292] je proces pri kom veliki kristali rastu na račun manjih, koji se rastvaraju. Rastvaranje manjih kristala $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$ blizu većeg je ranije zapaženo u presićenim rastvorima [218]. Prema tome, može se očekivati da postoji odnos veličine između malih i velikih kristala pri kojoj mali kristali ne rastu. U eksperimentima prikazanim u ovom radu kristali koji imaju nerastuće pljosni pojavljuju se nezavisno od rastojanja između kristala i najbližih suseda i nezavisno od veličine kristala. Iz navedenog se može zaključiti da postojanje nerastućih pljosni ne može da se objasni Ostwald ripeningom.

9.3.2. Mikroskopski uslovi u kristalizacionoj ćeliji

Kristali natrijum hlorata rastu/rastvaraju se nezavisno od položaja kristala u ćeliji, orijentacije kristala u odnosu na tok rastvora i rastojanja između najbližih suseda [290]. Prema tome, postojanje nerastućih pljosni kristala u presićenom rastvoru ne može biti objašnjeno različitim mikroskopskim uslovima rasta u okolini kristala.

9.3.3. Mikrostruktura kristalne pljosni

Klasična BCF dislokaciona teorija rasta kristala [43, 102] predviđa da kristalne pljosni koje imaju veću aktivnost dominantne dislokacione grupe rastu većom brzinom. Veća aktivnost dislokacija može se očekivati za kristale koji imaju više strukturnih defekata. Prema ovoj teoriji ne rastu one pljosni na kojima nema dislokacija ili ako se na njima nalaze dislokacije suprotnog znaka, koje se međusobno poništavaju.

Prema BCF teoriji prelazak izvora dominantne dislokacije sa jedne pljosni na susednu može biti razlog za prestanak rasta neke od kristalnih pljosni. Naime, brzina rasta kristala može se menjati nezavisno od uslova rasta, kao rezultat prelaska dominantnog dislokacionog izvora sa jedne na drugu (susednu) pljosan, čime može da promeni sektor rasta [187, 293, 294]. Zaustavljanje rasta pljosni može biti posledica toga što je jedinstveni dislokacioni izvor napustio pljosan ili prelaska dislokacionog izvora suprotnog znaka na pljosan, čime se poništi postojeća dislokacija. Kao što prelazak dislokacionog izvora na susednu pljosan može smanjiti brzinu njenog rasta može je i povećati. Pošto u našim eksperimentima nije dolazilo do povećavanja brzina rasta prelazak dislokacije na susednu pljosan verovatno nije uzrok prestanka rasta pljosni.

Rastvaranje i refacetiranje stvaraju dodatne defekte u strukturi, što verovatno menja dislokacionu strukturu [43, 102] i unosi dodatno naprezanje kristalne rešetke [126, 158, 159]. Rastvaranje i refacetiranje nema uticaja na verovatnoću pojavljivanje nerastućih pljosni u eksperimentima. To navodi na zaključak da defekti verovatno ne utiču na pojavljivanje nerastućih pljosni.

9.3.4. Efekat primesa

Prisustvo male količine primesa na rastućoj pljosni utiče na proces rasta. Slučajna perturbacija koncentracije primesa u blizini površine može poslužiti kao objašnjenje za promene brzina rasta kristala. Disperzija brzina rasta, nulte brzine ili negativne brzine rasta (rastvaranje) kristala kalcijum sulfata mogu se objasniti uticajem primesa [126, 196].

Postojanje „mrtve zone“ za rast kristala je potvrđeno za mnoge supstance [289]. Ova pojava može biti objašnjena prisustvom primesa. Nepokretne čestice primesa mogu biti adsorbovane na površinu i potpuno sprečiti napredovanje stepenika na malim presićenjima. One takođe mogu blokirati ugrađivanje izgrađivačkih jedinica u stepenike [265, 288] i postepeno smanjiti brzinu stepenika [206].

Prisustvo primesa utiče na rastvorljivost kristala. Promene rastvorljivosti dovode do promene površinske slobodne energije [295, 296] što rezultuje promenama brzina rasta kristala. Do povećanja brzina rasta kristala dolazi kada adsorbovana nečistoća ima rastvorljivost veću nego supstanca na čiju pljosan se primesa adsorbuje [289].

U razmatranim eksperimentima korišćena je supstanca čistoće 99%. Ranije je pretpostavljeno [187] da je adsorbovanje primesa u kristalu verovatno razlog koegzistencije rastućih, nerastućih i pljosni koje se rastvaraju. Ako je ovo tačno, nečistoće na pljosni kristala imaju rastvorljivost manju nego natrijum hlorat. Ostaje pitanje zašto se ove primese inkorporiraju samo u neke pljosni a ne na sve, kada su spoljašnji uslovi isti za sve kristale. Odgovor može da se nalazi u razlici zapreminske i površinske strukture (različit afinitet pljosni da se u nju ugradi primesa) koja nastaje tokom procesa nukleacije i rasta.

Kao što se pretpostavlja u literaturi [297, 298], jasno se prepoznaje „mrtva zona“ za rast i rastvaranje (001) pljosni $K_2Cr_2O_7$ kristala. Naši rezultati pokazuju [198] da sve nerastuće pljosni počinju da se rastvaraju na temperaturi $(31.02 \pm 0.02)^\circ C$ tokom postepenog povećavanja temperature. Drugim rečima „mrtva zona“ postoji samo za proces rasta kristala natrijum hlorata.

GLAVA 10

UTICAJ RASTVARANJA I REFACETIRANJA NA DISPERZIJU BRZINA RASTA NATRIJUM HLORATA I KDP KRISTALA

10.1 Uvod

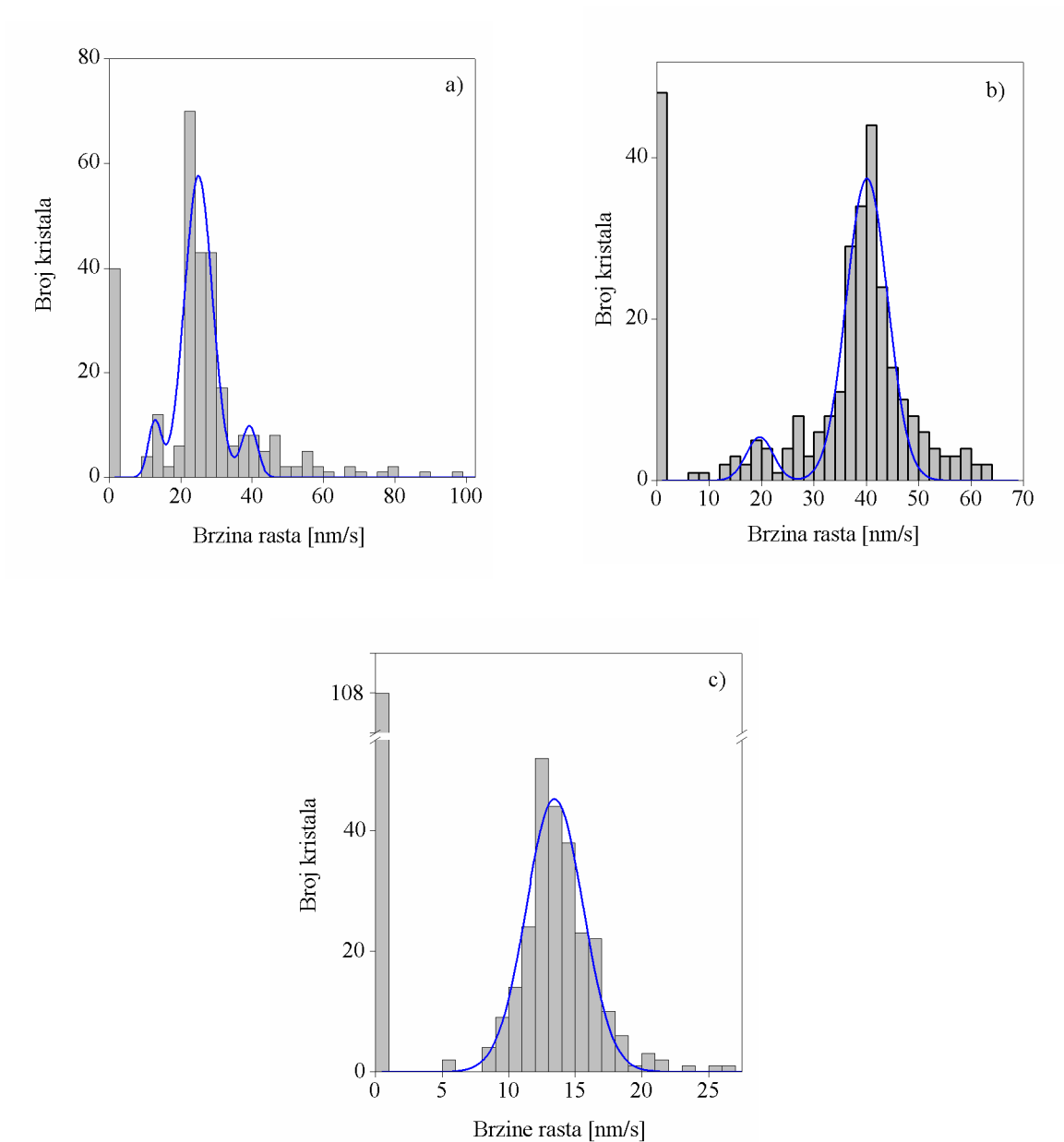
Pokazano je da nepotpuno rastvaranje kristala i zatim ponovni rast menjaju GRD [185, 198]. Uticaj istorije rasta na trenutni rast kristala je proučavan kroz promene presićenja [40, 186] i rastvaranje i refacetiranje kristala [185].

Već je pokazano da GRD kristala natrijum hlorata u pravcu $\langle 100 \rangle$ može biti opisana višestrukom normalnom raspodelom [195]. Nakon procesa delimičnog rastvaranja kristala i njihovog ponovnog rasta brzorastuće pljosni iščezavaju [198]. Eksperimenti opisani u nastavku poglavlja ispituju uticaj rastvaranja i refacetiranja pri različitim presićenjima na disperzije brzina KDP kristala i natrijum hlorata.

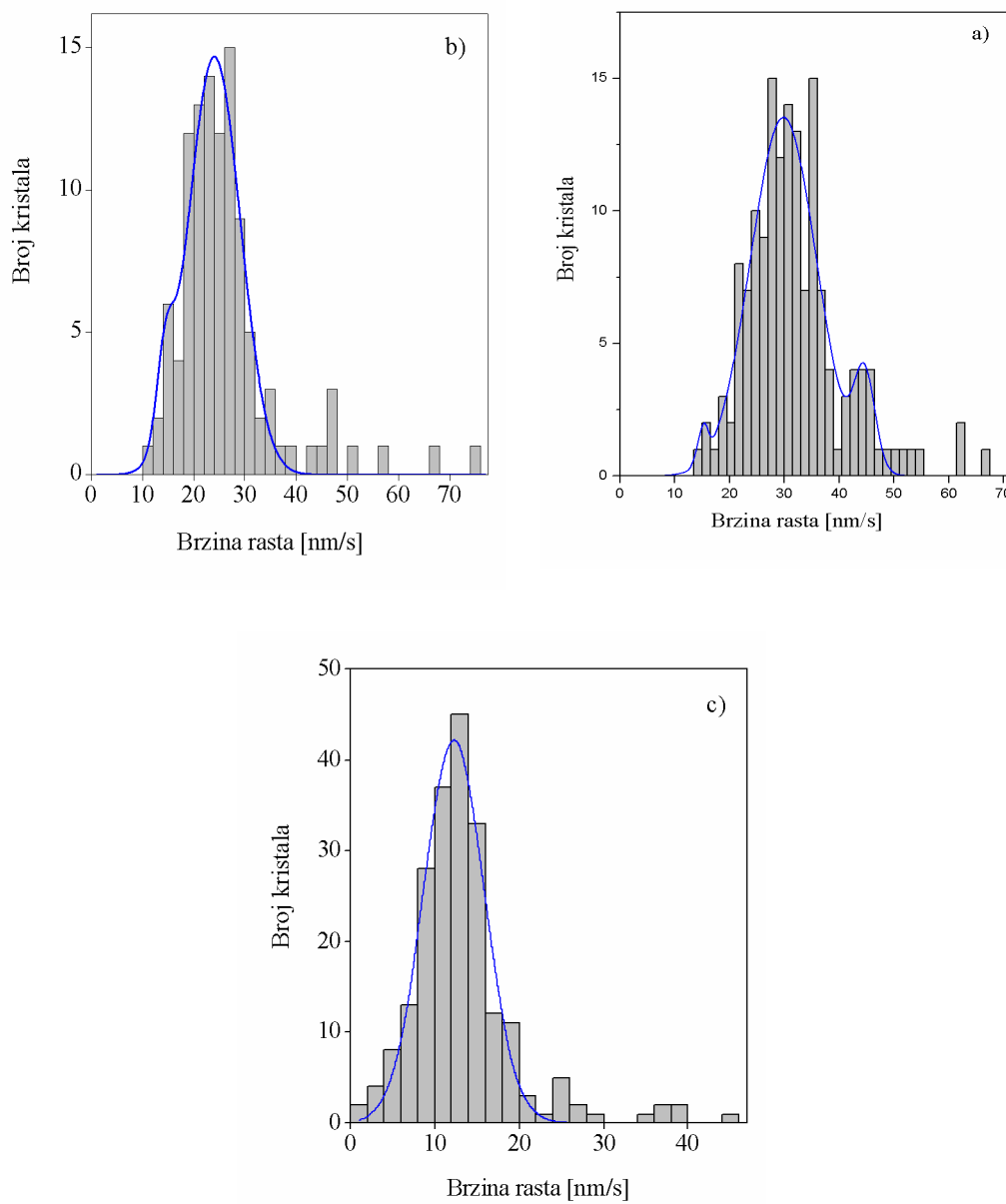
10.2. Eksperimentalni rezultati

Razmatrane su brzine rasta 64 kristala natrijum hlorata (u $\langle 100 \rangle$ pravcu) i 64 KDP kristala (u $\langle 100 \rangle$ i $[001]$ pravcu) [130]. Značajna disperzija brzina rasta se opaža za obe ispitivane supstance u svim uslovima rasta. Kod većine kristala se brzine rasta smanjuju tokom prvih 2-3 sata rasta, pri čemu dolazi do ujednačavanja brzina rasta kristala pre rastvaranja.

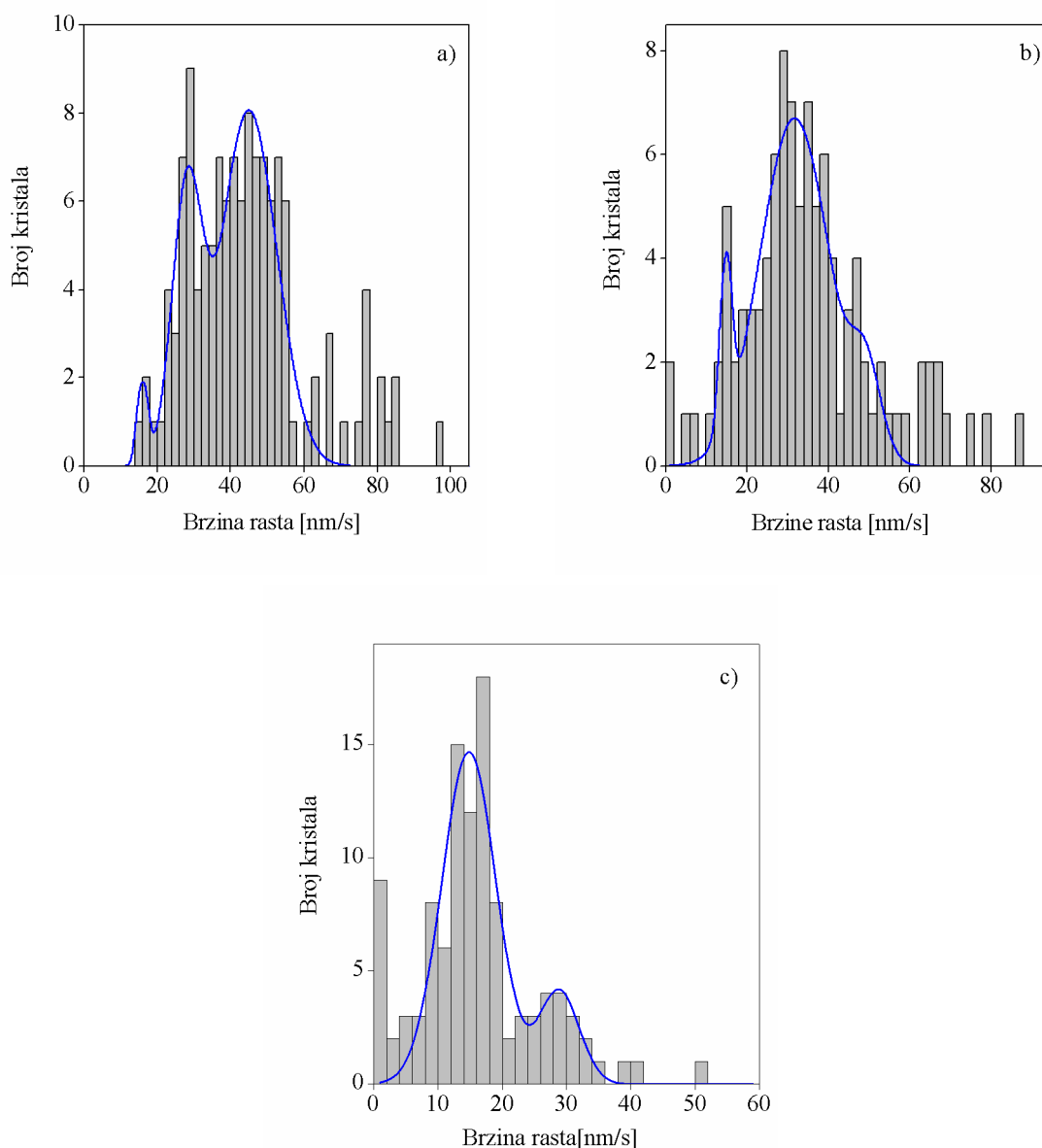
Histogrami disperzija brzina rasta su prikazani na slikama 36-38 [130]. Detalji procedure fitovanja podataka su opisani u 9.2.



Slika 36. Histogrami raspodele brzina rasta kristala natrijum hlorata: a) u $\langle 100 \rangle$ pravcu pre rastvaranja, b) u $\langle 100 \rangle$ pravcu posle rastvaranja, c) pljosni {100} posle refacetiranja [130]



Slika 37. Histogrami predstavljaju raspodelu brzina rasta KDP kristala: a) u $\langle 100 \rangle$ pravcu pre rastvaranja, b) u $\langle 100 \rangle$ pravcu posle refacetiranja i c) $\{100\}$ pljosni posle refacetiranja $[130]$



Slika 38. Histogrami brzina rasta KDP kristala: a) u [001] pravcu pre rastvaranja, b) u [001] pravcu posle refacetiranja i c) krovova posle refacetiranja [130]

Veliki broj nerastućih {100} pljosni kristala natrijum hlorata (Slika 36c) i nerastućih krovova KDP kristala (Slika 38c) može se uočiti sa histograma posle refacetiranja. U Tabeli 6 prikazane su brzine rasta R_1 , R_2 , i R_3 koje odgovaraju prvom, drugom i trećem maksimumu, po redu. One predstavljaju najverovatnije brzinu rasta za sve pljosni/pravce rasta, čije brzine su smeštene unutar istog pika.

Tabela 6. Parametri koji opisuju raspodele brzina rasta

kristal	brzina		R_1 [nm/s]	R_2 [nm/s]	R_3 [nm/s]
NH	<100>	pre rastvaranja	13±1	25±1	39±2
		posle rastvaranja	13±2	26±1	
	{100}	posle rastvaranja	13±1		
KDP	<100>	pre rastvaranja	15±2	30±1	45±1
		posle rastvaranja	14±1	25±1	
	{100}	posle rastvaranja	(14±1)		
KDP	[001]	pre rastvaranja	16±1	28±1	45±2
		posle rastvaranja	15±1	32±1	49±2
	krovovi	posle rastvaranja	(15±1)	(29±2)	

Sa slika 36 - 38 se uočava da broj analiziranih brzina rasta omogućava da se izdvoji različit broj maksimuma za različite pravce i smerove. Za obe supstance koje su ispitivane pre rastvaranja se uočavaju tri maksimuma (slike 36a, 37a, 38a). Posle rastvaranja postoje dva maksimuma za natrijum hlorat u pravcu <100> i KDP kristale u pravcu <100> (slika 36b, 37b) i tri maksimuma za KDP u pravcu [001] (slika 38b). Posle rastvaranja se mogu uočiti jedan maksimum za natrijum hlorat i KDP ako posmatramo {100} pljosni (slike 36c, 37c) i dva maksimuma za raspodelu brzina rasta krovova KDP kristala (slika 38c).

10.3. Diskusija

Kao što se može videti sa slika 36a - 38a postoji širok opseg brzina rasta kristala obe ispitivane supstance, pre rastvaranja kristala. Kristali iz istog

eksperimenta nekad imaju brzine koje se razlikuju višestruko, uprkos činjenici da su uslovi rasta identični za celu ćeliju u kojoj se odvija kristalizacija, odnosno za sve kristale u njoj. Rastvaranje i refacetiranje smanjuje disperziju brzina rasta.

Brzine rasta teže da se grupišu oko nekoliko karakterističnih vrednosti, što se vidi na histogramima prikazanim na slikama 36 - 38. Maksimumi distribucija su verovatno određeni aktivnostima dominantnih dislokacionih grupa na kristalnoj površini. Disperzija brzina rasta oko maksimuma su verovatno posledica različite konfiguracije dislokacionih grupa [286].

Kao što se može videti iz Tabele 6, pozicija maksimuma distribucije ostaje skoro ista posle rastvaranja i refacetiranja [130] što je saglasno sa konstantnošću stabilisanih brzina rasta [187,192].

Nerastuće pljosni postoje i pre i posle refacetiranja. Takve pljosni mogu biti posledica nepostojanja dislokacija ili postojanja dislokacija suprotnog znaka koje se međusobno poništavaju na pljosni. Pretpostavimo da je ε_1 minimalna aktivnost dislokacija na pljosni, a ε_2 prva sledeća veća aktivnost od ε_1 . Aktivnosti nerastućih pljosni su označene sa 0.

Na slici 36c je prikazana raspodela brzina rasta {100} pljosni natrijum hlorata posle rastvaranja i refacetiranja. Uočljivo je da skoro sve brzine rasta pripadaju jednom maksimumu ili imaju nulte brzine. Vrlo mali broj kristala raste brzinama koje ne pripadaju ovom maksimumu. Grupisanje vrednosti brzina oko jedne, najverovatnije brzine posle rastvaranja i refacetiranja je verovatno posledica malih aktivnosti dislokacija na pljosni, odnosno vrednosti aktivnosti 0 ili ε_1 . Slično, jedan maksimum za distribuciju brzina rasta {100} pljosni KDP kristala na slici 37c može se objasniti rastom ovih pljosni koji odgovara minimalnoj aktivnosti ε_1 [130].

Brzina rasta kristala natrijum hlorata i KDP kristala u pravcu <100> se može predstaviti kao zbir brzina rasta dve naspramne {100} pljosni. Zbog toga se nulta brzina rasta u <100> pravcu može objasniti nultim aktivnostima naspramnih pljosni kristala. Postojanje više od jednog maksimuma u distribuciji brzina rasta može biti posledica različitih kombinacija aktivnosti dominantnih dislokacionih grupa naspramnih pljosni kristala. Nulta brzina rasta i prvih nekoliko maksimuma distribucije verovatno odgovara sledećim kombinacijama aktivnosti naspramnih pljosni: 0 - 0, 0 - ε_1 , ε_1 - ε_1 , 0 - ε_2 , ε_1 - ε_2 , ε_2 - ε_2 , 0 - ε_3 ...

Analizom podataka iz tabele 6 uočava se da maksimumi distribucije u $\langle 100 \rangle$ pravcu odgovaraju celobrojnem umnošku maksimuma distribucije brzina rasta za $\{100\}$ pljosan. Rastojanja između susednih maksimuma u raspodeli su praktično ista, što pokazuje da pljosni koje imaju aktivnost ε_2 imaju dvostruko veću brzinu rasta nego pljosni sa aktivnošću ε_1 . Posledica toga je da prvi, drugi i treći maksimumi na slikama 36a, 36b i 37a, 37b verovatno odgovaraju kombinacijama aktivnosti naspramnih pljosni. Prvi maksimum kombinaci $0 - \varepsilon_1$, drugi maksimum kombinacijama $\varepsilon_1 - \varepsilon_1$ ili $0 - \varepsilon_2$ i treći maksimum kombinacijama $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ili $0 - \varepsilon_3$. Drugi maksimum u distribucijama odgovara kombinacijama aktivnosti $\varepsilon_1 - \varepsilon_1$ ili $0 - \varepsilon_2$. Na distribucijama se uočava da je ovaj maksimum dominantan. To je najverovatnije posledica najveće verovatnoće da obe pljosni rastu minimalnom aktivnošću (ε_1) [130].

Brzina rasta krova KDP kristala je određena brzinama rasta dve $\{101\}$ pljosni, tj. aktivnostima dominantnih dislokacionih grupa koje određuju njihov rast. Brzina rasta u $[001]$ pravcu je zbir brzina rasta dva krova i određena je različitim kombinacijama mogućih aktivnosti četiri $\{101\}$ pljosni. Iz tabele 6 i sa slike 38c se može videti da je drugi maksimum brzina rasta krova takav da odgovara dvostrukoj vrednosti prvog. Može se pretpostaviti da je brzina rasta jednog krova određena sa $0 - 0$, $0 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_1 - \varepsilon_1$, $0 - \varepsilon_2$ kombinacijama aktivnosti $\{101\}$ pljosni. Maksimum distribucije brzina rasta u $[001]$ pravcu odgovara celobrojnem umnošku prvog [130].

Tri maksimuma na slikama 38a, 38b se mogu objasniti kombinacijama aktivnosti naspramnih pljosni: prvi $0 - 0/0 - \varepsilon_1$, drugi $0 - \varepsilon_1/0 - \varepsilon_1$ i $0 - 0/0 - \varepsilon_2$, treći $0 - \varepsilon_1/0 - \varepsilon_2$, $0 - \varepsilon_1/\varepsilon_1 - \varepsilon_1$ i $0 - 0/0 - \varepsilon_3$.

Kao što se može videti sa slika 36a,b-38a,b rastvaranje i refacetiranje utiče na distribucije tako što ih sužava. Broj brzina koje pripadaju maksimumima višeg reda se smanjuje, dok se istovremeno broj brzina koje pripadaju maksimumima nižeg reda povećava.

Istovremeno postojanje rastućih i nerastućih kristala u presićenom rastvoru nije očekivano i uobičajeno [198]. Posle rastvaranja i refacetiranja kristala postojanje ovog fenomena je još manje verovatno. Prethodno je navedeno da proces refacetiranja na kristalima, na granici između dela kristala koji je postojao pre refacetiranja i novoodraslog dela, proizvodi defekte, uključujući vidljive inkluzije (slike 29, 35). Ove

granice su verovatno izvor najvećeg broja dislokacija u rastućem kristalu. Zato je malo verovatno da se dodatnim formiranjem defekata izlaganjem uticaju rastvaranja i refacetiranja pojave pljosni sa nultom aktivnošću.

Jedan od mogućih uzroka disperzije brzina rasta je mozaičnost, odnosno različita naprezanja rešetke u proučavanim kristalima [126, 158, 159]. Spororastući kristali natrijum hlorata imaju veće unutrašnje naprezanje rešetke nego brzorastući kristali [155]. Smanjenje brzina rasta rastvaranjem i refacetiranjem se može objasniti teorijom naprezanja rešetke. Ovi procesi povećavaju hemijski potencijal kristala što smanjuje pokretačku silu za rast kristala. Kada je hemijski potencijal jednak hemijskom potencijalu rastvora kristal ne raste.

BCF teorija i teorija naprezanja rešetke predviđaju disperziju brzina rasta. Postojanje maksimuma u ovim disperzijama može se objasniti BCF teorijom. Smanjenje brzina nakon rastvaranja kristala i njihovog refacetiranja je u saglasnosti sa teorijom naprezanja rešetke, ali ova teorija ne predviđa postojeće maksimume u distribucijama brzina rasta.

Uočeno sužavanje disperzije brzina rasta i smanjenje maksimuma višeg reda nakon rastvaranja i refacetiranja je slično efektu ujednačavanja brzina rasta tokom dugog vremena posmatranja, što je ranije pokazano [187]. U većini slučajeva se brzina rasta kristala Rošelske soli, natrijum hlorata i KDP kristala smanjuje sa vremenom.

Rezultati eksperimenata pokazuju da rastvaranje i refacetiranje ujednačavaju brzine rasta malih (0.171-0.884 mm) kristala natrijum hlorata pa su sve brzine rasta u pravcu $\langle 100 \rangle$ smeštene unutar dva pika, a brzine rasta pljosni $\{100\}$ unutar jednog pika. Mali KDP kristali posle rastvaranja imaju veličine u opsegu (0.126-0.918 mm) u pravcu $\langle 100 \rangle$ i (0.193-1.368 mm) u pravcu $[001]$. Brzine rasta pljosni $\{100\}$ posle rastvaranja i refacetiranja za KDP kristale se nalaze u okviru jednog maksimuma, a brzine krovova u okviru dva maksimuma.

Iako nije potpuno jasan način na koji rastvaranje i refacetiranje utiče na kinetiku rasta kristala, izloženi rezultati mogu biti važni za industrijske procese jer osobine proizvoda, naročito opseg brzina rasta kristala umnogome zavisi od kinetike rasta. Rastvaranjem i refacetiranjem je, usled pokazanog sužavanja raspodele, moguće modelovati opseg tako da se na kraju procesa dobiju kristali koji imaju slične veličine.

ZAKLJUČAK

Na kraju ćemo sumirati rezultate istraživanja prikazanih u ovom doktorskom radu. Proučavan je uticaj rastvaranja i refacetiranja na disperzije brzina malih kristala natrijum hlorata i kalijum dihidrogen fosfata kao i uticaj rastvaranja i refacetiranja na nerastuće pljosni kristala u presićenom rastvoru.

Pokazano je da u presićenom rastvoru istovremeno postoje rastuće i nerastuće pljosni kristala. Postupak rastvaranja i ponovnog refacetiranja kristala značajno utiče na smanjenje opsega brzina rasta kristala. Posle refacetiranja pljosni kristala ne rastu ili rastu sličnim brzinama. To je verovatno posledica minimalne aktivnosti dominantnih dislokacionih grupa.

Nerastuće pljosni postoje i pre i posle refacetiranja. Ispitivanjem ovih pljosni posle refacetiranja pokazano je da su one vrlo stabilne. Neke od njih i pri prehlađenostima od 13 °C ostaju nerastuće. Kristalne pljosni mogu da započnu svoj rast jednako verovatno pojedinačno ili istovremeno, susedne ili naspramne. Nije uočena pravilnost u načinu na koji nerastuće kristalne pljosni započinju rast.

Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju da postoji veoma širok opseg brzina koje kristali imaju pre rastvaranja. Nepotpuno rastvaranje kristala i zatim ponovni rast menjaju disperzije tako što ih sužavaju. Nakon procesa delimičnog rastvaranja kristala i njihovog ponovnog rasta brzorastuće pljosni iščezavaju. Brzine rasta se grupišu oko nekoliko karakterističnih vrednosti, pa je njihova disperzija opisivana normalnom raspodelom sa jednim ili više maksimuma. Za različite pravce i smerove može se izdvojiti različit broj maksimuma u raspodelama, koji su verovatno određeni aktivnostima dominantnih dislokacionih grupa na pljosni kristala.

Maksimumi distribucija u $\langle 100 \rangle$ pravcu odgovaraju celobrojnom umnošku maksimuma distribucija brzina rasta za $\{100\}$ pljosan. Maksimumi distribucija brzina rasta pljosni kristala verovatno odgovaraju kombinacijama aktivnosti naspramnih pljosni. Dominantan maksimum distribucije je posledica najveće verovatnoće da obe pljosni rastu minimalnom aktivnošću. U izvedenim eksperimentima kristali nastavljaju rast posle refacetiranja brzinama koje su nezavisne od uslova nukleacije.

Mogući razlozi za postojanje rastućih i nerastućih pljosni kristala u presićenom vodenom rastvoru su mikrostruktura pljosni i prisustvo primesa.

Dobijeni rezultati su analizirani u skladu sa postojećim teorijama rasta kristala. Diskutovana je razlika u tumačenju rezultata klasičnom teorijom dislokacionog rasta i

teorijom naprezanja rešetke. Nemogućnost da se istovremeno postojanje nerastućih pljosni i disperzija brzina rasta objasne jednom teorijom ukazuje na to da obe teorije imaju nedostatke i da ih treba modifikovati i unaprediti.

LISTA SIMBOLA

A - površina pljosni formirane dvodimenzionalnom nukleacijom
 a - parametar rešetke
 a_t - toplotna difuzivnost
 b - dimenzija izgrađivačke jedinice duž pljosni
 B - kinetički koeficijenti kristalizacije
 c_p - specifična toplota pri stalnom pritisku
 Δc - apsolutno presićenje rastvora
 c, c_0, c_∞ - koncentracije rastvora: uopšte, ravnotežna i daleko od kristala
 c_e - koncentracija rastvora na granici između površine sferne čestice i rastvora
 c_r - rastvorljivost na površini sferne čestice radijusa r
 c_{prim} - koncentracija primesa.
 C_i - konstante u jednačinama za brzinu dvodimenzionalne nukleacije
 d - međusobno rastojanje između dva izvora dislokacija
 d', d_1 - srednja međusobna udaljenost adsorbovanih primesa u prelomu stepenika i na pljosni kristala
 D - koeficijent difuzije izgrađivačkih jedinica u rastvoru
 D_s - koeficijent površinske difuzije
 E - doprinos energije po jedinici dužine dislokacione linije
 E_{ad} - energija adsorpcije izgrađivačke jedinice na površini
 E_1 - ukupna vezivna energija u "krišci" orijentacije (hkl)
 E_2 - ukupna energija kristalizacije
 E_{desolv} - aktivaciona energija desolvatacije
 ΔG_{deh} - energija dehidratacije izgrađivačke jedinice
 ΔG_p^* - slobodna energija koja odgovara formiranju stabilnog nukleusa kružnog oblika kritičnog radijusa
 ΔG_r - "Pokretačka sila" za nukleaciju i rast kristala iz rastvora
 $\hbar$ - Planck konstanta podeljena sa 2π
 h - visina stepenika
 J - brzina nukleacije
 k - Bolcman konstanta
 k_{3D} - kinetički koeficijent
 K - kinetička konstanta
 l_0 - početne veličine kristala
 L_0 - veličina kristala neposredno posle refacetiranja
 L - dužina kristala
 L_i, L_d, L_t - toplote: isparavanja, rastvaranja i topljenja
 m - broj dislokacija u dislokacionoj grupi
 m_1 - masa adsorbovane izgrađivačke jedinice
 n_v - broj formiranih veza između izgrađivačkih jedinica
 n - koncentracija izgrađivačkih jedinica adsorbovanih na površini
 n_0 - koncentracija izgrađivačkih jedinica daleko od površine kristala

N - broj izgrađivačkih jedinica koji pri konstantnoj temperaturi i pritisku prelaze iz zasićenog u zasićeno stanje

N_a - Avogadro broj

N_0 - koncentracija izgrađivačkih jedinica u zasićenom rastvoru

N_4, N_3, N_2, N_1 - broj kristala koji imaju 4, 3, 2, 1 nerastućih pljosni

p - nagib spiralnog brežuljka

p_i - verovatnoća

p_v - pritisak okolne faze oko kristala

p_c - pritisak čvrste faze

P, P_1 - pokrivenost česticama primesa u prelomu stepenika i na pljosni kristala

P_r - Prandtl broj

$R, \bar{R}$ - linijska brzina i srednja linijska brzina rasta kristala

R_0 - brzina rasta pljosni bez primesa

R_B - univerzalna gasna konstanta

R_n - brzina dvodimenzionalne nukleacije

R_e - Reynolds broj

$\bar{R}(0)$ - početni srednji radijus čestica

R^* - kritični radijus čestica za Ostwald ripening

$R_{\langle 100 \rangle}$ - brzina rasta u pravcu $\langle 100 \rangle$

$R_{\{100\}}, R_{\bar{\{100\}}}$ - brzine rasta $\{100\}$ i $\bar{\{100\}}$ pljosni

R_1, R_2 i R_3 - brzine rasta koje odgovaraju prvom, drugom i trećem maksimumu u raspodelama brzina.

s - standardna devijacija

s_i, s_j - spinovi i-te i j-te čestice

S - površina kristala

S_c - Schmidt broj

T, T_0, T_r - apsolutne temperature: uopšte, ravnotežna i hrapavljenja

T_c - kritična temperatura faznog prelaza

$T_s(x)$ - zavisnost temperature na pljosni kristala za $y = 0$

ΔT - prehladenost rastvora

$U(r)$ - gustina energije naprezanja

v - tangencijalna brzina stepenika po pljosni

$v(r)$ - brzina zakrivljenog stepenika na određenom presićenju

v_0 - brzina ravnog stepenika na određenom presićenju

ν_p - Poisson odnos

x - udaljenosti od čeonice ivice kristala

y - od normalne udaljenosti od pljosni

x_0 - srednje rastojanje između preloma na stepenicima

y_0 - rastojanje između stepenika

w - energija formiranja preloma na stepeniku

- W_a - energija aktivacije za pripajanje izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika
 $W_1(\eta_1, L)$ - energija naprezanja po jednoj čestici
 z_1 - broj najbližih suseda
 z_{1p} - ukupan broj mogućih veza sa najbližim susedima u ravni paralelnoj pljosni kristala
 $\alpha, \alpha_{hkl}, \alpha_r$ - entropijski (Jacksonov) α faktor: uopšte, za pljosan (hkl) i na temperaturi hrapavljenja
 α', α_1 - efektivnost ugrađivanja primesa u prelome stepenika i na površini pljosni
 β - ugao između dislokacione linije i Burgers vektora
 β_1 i β_1^* - kinetički koeficijenti stepenika u BCF teoriji
 γ, γ_1 - ivične slobodne energije po jednoj izgrađivačkoj jedinici i po jedinici dužine stepenika
 γ_s - parcijalna slobodna površinska energija
 γ^* - specifična površinska energija tečno - čvrste faze
 γ_{100} - vrednost površinske energije za pljosan (100) Kosselovog kristala
 γ_{st} - koeficijent površinskog napona
 δ_v - debljina brzinskog graničnog sloja
 δ_d - debljina difuznog graničnog sloja
 δ_t - debljina termičkog graničnog sloja
 ε - aktivnost dislokacione grupe
 ε_1 - minimalna aktivnost dislokacija na pljosni
 $\varepsilon_2, \varepsilon_3$ - prve sledeće aktivnosti dislokacija veće od ε_1
 ε_d - dielektrična konstanta
 η - koeficijent viskoznosti
 η_1 - mozaičnost kristala
 θ - bezdimenzionalna temperatura
 $\varphi(R, \bar{R}_i, s_i)$ - gustina verovatnoće za normalnu raspodelu sa srednjom vrednošću $\bar{R}_i$ i standardnom devijacijom s_i .
 χ^2 - mera neslaganja između eksperimentalno dobijenih i očekivanih vrednosti
 χ_t - toplotna provodljivost
 Λ - retardacioni faktor koji opisuje uticaj gustine stepenika
 λ - srednje rastojanje između stepenika
 λ_s - srednji slobodni putev izgrađivačkih jedinica po pljosni
 μ, μ_0 - hemijski potencijali nezasićenog i zasićenog rastvora
 μ_1 - moduo smicanja
 ν - frekventni faktor
 ρ - gustina rastvora
 ρ_c - kritični radijus dvodimenzionalnog nukleusa
 σ, σ_∞ - relativna presićenja rastvora uopšte i daleko na pljosni
 σ_1 - konstanta u BCF jednačini za brzinu rasta kristala
 σ_m - presićenje rastvora tokom Ostwald ripeninga

- σ^* - kritično prelazno presićenje
 σ^{**} - presićenje kristala iznad kog nečistoće mogu da se ugradjuju
 τ - relaksaciono vreme
 τ_{kink} - relaksaciono vreme za ulazak izgrađivačke jedinice u prelom sa pljosni
 ϕ - energija veze između izgrađivačkih jedinica
 Φ_i - energije veze izgrađivačke jedinice sa kristalnom rešetkom
 ω - generalisana vezivna energija
 Ω - zapremina izgrađivačke jedinice
 π - Ludolph broj
 ξ, ξ_{hkl} - anizotropijski faktori: uopšte i za pljosan (hkl)
 ξ_r - retardaciona funkcija za ulazak izgrađivačkih jedinica u stepenik
 ω - ugaona brzina rotacije stepenika oko dislokacione tačke
 q - naelektrisanje kristala koji ima radijus r
 Z_1 i Z_2 - parametri u jednačini koja povezuje rastvorljivosti i veličinu kristala
 $\vec{a}, \vec{b}$ i $\vec{c}$ - jedinični vektori kristalne rešetke

LITERATURA

- [1]J.W. Mullin, *Tha Chem. Eng.*, June issue (1973) 316.
- [2]T. Kuroda, *J. Cryst.Growth* 71 (1985) 84.
- [3]Zhou L., Su M., Benyahia B., Singh A., Barton P. I., Trout B. L., Myerson A. S., Braatz R. D., *AIChE J*, 59, (2013) 1308.
- [4]P. Bennema, *J. Cryst.Growth* 1 (1967) 278.
- [5]Zhong W., Yu X. Luo H., Cheng Z., Hua S., *Sci. in China, E: Technological Sciences*, 41 (6), 586 (1998).
- [6]P. Bennema, *J. Cryst.Growth* 5 (1969) 29.
- [7]R. J. Rosmalen, P. Bennema, J. Garside, *J. Cryst.Growth* 8 (1975) 342.
- [8]A. Carlson, *Growth and Perfection of Crystals* (Wiley, New York, 1958).
- [9]Berg, W. F. *Crystal growth from solution*, *Proc. Roy. Soc. London, A* (1938) 164.
- [10]A. Seeger, *Phil. Mag.* 44 (1953) 1.
- [11]A.A. Chernov, *J. Cryst.Growth* 24/25 (1974) 11.
- [12]W.L. Wilcox, *J. Cryst.Growth* 38 (1977) 73.
- [13] T. Kuroda, T. Irisawa, A. Okawa, *J. Cryst.Growth* 42 (1977) 41.
- [14]W.F. Berg, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 164 (1938) 79.
- [15]C.W. Bunn, *Disc. Faraday Soc.* 5 (1949) 132.
- [16]G.C. Krueger, C.W. Miller, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2018.
- [17]R. Kern, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 76 (1953) 325.
- [18]S. Goldsztaub, R. Kern, *Acta Cryst.* 6 (1953) 842.
- [19]M. Follenius, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 82 (1959) 343.
- [20]J. Boscher, S. Goldsztaub, M. Quivy, *Compt. Rend. (Paris)* 255 (1962) 1133.
- [21]S. Goldsztaub, R. Itti, F. Mussard, *J. Cryst.Growth* 6 (1970) 130.
- [22]M.M. Mitrović, *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd*, (1989).
- [23]A. Žekić, *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd*, (2002).
- [24]J.W. Mullin, *Tha Chem. Eng.*, June issue 316, (1973).
- [25]Dino Aguilano, Linda Pastero, *Cryst. Res. Technol.* 48, (10) (2013) 819.
- [26]P. Bennema, *J. Cryst.Growth* 69 (1984) 182.
- [27]L. Onsager, *Phys. Rev.* 65 (1944) 117.
- [28]Markov V Ivan, *Crystal growth for begginers, 2nd edition, Fundamentals of Nucleation, Crystal growth and epitaxy*, (2004) page 61.
- [29]P. Bennema, H. Meekes, S. X. M. Boerrigter, H. M. Cuppefn, M. A. Deij, J. van Eupen, P. Verwer, E. Vlieg, *Cryst. Growth Des.*, 2004, 4 (5), 905.
- [30]P. Hartman, W. G. Perdok, *I. Acta Crystallogr.* (1955), 8, 49.
- [31]Lovette M.A., Browning A.R., Griffin. D.W., Sizemore J.P., Snyder R.C. Doherty M.F. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008) 47, 9812.
- [32]T. A Land,.; J. J. De Yoreo, *J. Cryst. Growth* (2000), 208, 623.
- [33]Strom, C. S. Z. *Kristallogr.* 172, 11-24, (1985).
- [34]Strom, C. S. Z. *Kristallogr.* 153, 99-113, (1980).
- [35]R.F.P. Grimbergen, H. Meekes, P. Bennema, C.S. Strom, L. J. P. Vogels *Acta Cryst.* (1998). A54, 491.
- [36]M. Aguilo, C.F. Woensdregt, *J. Cryst.Growth* 83(1987).
- [37]Gilmer, G. H.; Bennema, P. J. *Appl. Phys.* (1972), 43, 1347.
- [38]D.E. Temkin, in: *Crystallization Processes* (Consultants Bureau, New York, 1966).
- [39]P. Bennema, J.P. van der Eerden, *J. Cryst.Growth* 42 (1977) 201.
- [40]P. Pantaraks, M.Matsuoka, A. E. Flood, (2007) 7, 2635

- [41]H. M. Krumbhaar, F. Gutheim, C. Pütter, J. Cryst.Growth 275 1–2, (2005) 51.
- [42]J.J.M.Rijpkema, H.J.F.Knops, P.Bennema, J.P.van der Eerden, J.Cryst. Growth 61 (1982) 295.
- [43]W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Phil. Trans Roy. Soc. A 243 (1951) 299.
- [44]J.P. van der Eerden, P. Bennema, T.A. Cherepanova, Pvog. Crystal Growth Characterization 1 (1978) 219.
- [45]D.E. Temkin, v: Mehanizm i kin. krist. (Nauka i tehnika, Minsk, 1964).
- [46]R.H.Swendesen, Phys. Rev B15, 5421 (1977).
- [47]Jolanta Prywer, Stanislaw Krukowski, J. Cryst.Growth 303 (2007) 23.
- [48]Jolanta Prywer, Stanislaw Krukowski, Cryst.Res. Tech. 40, No. 4/5, (2005).
- [49]K.A. Jackson, in: Liquid Metals and Solidification (Cleveland, 1958) p. 174.
- [50]K.A. Jackson, in: Growth and Perfections of Crystals, Eds. R.H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull (Wiley, New York, 1958) p. 319.
- [51]K.A. Jackson, in: Crystal Growth, Ed. H.S. Peiser (Pergamon, Oxford, 1967), Handbook of Industrial Crystallization By Allan Myerson, second edition.17.,
- [52]P. Bennema, G.H. Gilmer, in: Crystal Growth: An Introduction, Ed.P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1973) 274.
- [53]W.T. Griffith, J. Cryst.Growth 47 (1979) 473.
- [54]P. Hartman, P. Bennema, J. Cryst.Growth 49 (1980) 145.
- [55]Davey,R.J. (1982a) In Current Topics in Materials Science, vol 8 (Kaldis,E. Ed.) North-Holland Publishing Co. Amsterdam, 431.
- [56]J.R. Bourne, R.J. Davey, J. Cryst.Growth 36 (1976) 278.
- [57]M. Elwenspoek, P. Bennema, J.P. van der Eerden, J.Cryst.Growth 83 (1987) 297.
- [58]V.V. Podolsky, V.G. Drykin, J. Cryst.Growth 62 (1983) 532.
- [59]S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York, 1941).
- [60]H. Eyring, E.M. Eyring, Modern Chemical Kinetics (London, 1963).
- [61]Wilcox, W. R. Transport phenomena in crystal growth from solution. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. (1993), 26, 153.
- [62]Gibbs J.W. The scientific Papers of J. Willard Gibbs Vol1 Therodinamics Dover New York (1961).
- [63]Kelton, K.F. Crystal nucleation in Liquids and Glasses: Solid state physics vol.45 academic press New York (1991).
- [64]Dimo Kaschiev, Nucleation - basic theory and aplication (2000).
- [65]W.B. Hilling, Acta Met. 14 (1966) 1968.
- [66]O Hara, Reid, Modelling Crystal growth from solution, Prentice Hall Inc. New Jersey, (1973).
- [67]Handbook of industrial crystalization,2nd edition, (2002). Allan S. Myerson p. 54.
- [68]J.P. van der Eerden, P. Bennema, T.A. Cherepanova, Pvog. Crystal Growth Characterization 1 (1978) 219.
- [69]P. Bennema, J. Boon, C. van Leeuwen,G.H. Gilmer, Kristall Tecnhn.8(1973) 659.
- [70]A.J. Malkin, A.A. Chernov, I.V. Alexeev, J. Cryst. Growth 97 (1987) 765.
- [71]K.Sangwal, Prog. Crystal Growth and Charact. 36 (1998) 163.
- [72]F.C. Frank, Disc Farad. Soc. , 5, 48 (1949).
- [73]N.F.Mott, Nature 165 (1950)295.
- [74]A.J. Forty. Phil. Mag. 43 (1952) 72.
- [75]H. Ray, A.E. Robinson, Proc. Roy. Soc. (London) A 222 (1954) 558.
- [76]W. J. Dunning, R. W. Jackson, D. G. Mead, in Adsorption et Croissance Cristalline, Centre Nationale de laRecherche Scientifique, Paris, (1965), p.303.
- [77]J.L. Torgesen, R.W. Jackson, Science 148 (1956) 952.

- [78]J.J. DeYoreo, T.A. Land, L.N. Rashkovich, T.A.Onischenko, J.D. Lee, O.V. Monovskii, N.P. Zaitseva, *J. Cryst.Growth* 182 (1997) 442.
- [79]T.A. Land,J.J. DeYoreo,T.L. Martin,G.T.Palmore, *Crysallog. Rep.* 44 (1999) 655.
- [80]H. Muller-Krumbhaar, T.W. Burkhardt, D.M. Kroll, *J. Cryst.Growth* 38 (1977).
- [81]R. Kaischew, E. Budevski, J. Malinowski, *Z. Physik. Chem.* 204 (1955) 348.
- [82]E. Budevski, G. Staikov, V. Bostanov, *J. Cryst.Growth* 29 (1975) 316.
- [83]R. Price, G. R. Ester, P. J. Halfpenny, *Proc. Roy. Soc.*, (1999), A455, 4117.
- [84]L.N Rashkovich,O.A Shustin,T.G Chernevich,*J. Cryst.Growth* 206 (1999) pp 252.
- [85]T.N. Thomas,T.A. Land,T. Martin,W.H. Casey,J.J. DeYoreo.,*J. Cryst. Growth* 260, (2004) 566.
- [86]A.A. Chernov, E.I. Givargizov, H.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demjancev, A. N. Lobachev, *Sovremennaja Kristallografija*, tom 3 (Nauka, Moskva, 1980).
- [87]Y. Zundeleovich, R Glaser, *J. Cryst. Growth* 102 (1990) 69.
- [88]Jadwiga Szurgot, Marian Szurgot, *Cryst. Res. Technol.* (1994) 829.
- [89]R. Ristić, J.N. Sherwood, K. Wojciechowski, *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 10774.
- [90]Liu Fa-Fu, Yu Guang-Wei, Zhang Li-Song, Li Liang, Wang Bo, Gan Xiao-Yu, Ren Hong-Kai, Zhou Hai-Liang, Zhu Li-Li, Ji Shao-Hua, Xu Ming-Xia, Liu Bao-An, Xu Xin-Guang, Gu Qing-Tian & Sun Xun *Sci. Rep.* 4, (2014) 6886
- [91]J. J. De Yoreo, T. A. Land, J. D. Lee, *Phys.Rev.Lett.* 78, 4462 (1997)
- [92]H.L. Bhat, J.N. Sherwood,T. Shripathi, *Chem. Eng. Science*,42, No. 4, pp. 609, (1987).
- [93]H.H.Teng P.M. Dove, J.J. DeYoreo, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13 (2000) pp 2255.
- [94]van der Eerden J.P. in *Handbook of crystal growth* ed. D.T.J. Hurle, North Holland, Amsterdam, (1993), 307.
- [95]LC Nielsen, DJ DePaolo, JJ De Yoreo - *Geochim. Cosmochim. Acta* 86 (2012) 166-181 993.
- [96]L.N. Rashkovich, A.A. Mkrtchan, A.A. Chernov, *Soviet Phys. Cryst.* 30 (1985) 219.
- [97]A.A. Chernov, L.N. Rashkovich, A.A. Mkrtchan, *J. Cryst. Growth* 74 (1986) 101
- [98]E. Budevski, G. Staikov, V. Bostanov, *J. Cryst.Growth* 29 (1975) 316
- [99]A.A. Chernov, L.N. Rashkovich, *J. Cryst. Growth* 84 (1987) 389.
- [100]R Janssen-van Rosmalen, P. Bennema, *J. Cryst.Growth* 42 (1977) 224.
- [101]R Janssen-van Rosmalen, W.H. van der Linden, E.Dobbinga, D.Visser, *Kristall Tech.* 13(1978) 17.
- [102]A.A.Chernov, Yu. G. Kuznetsov, I.L.Smolskii, V.N.Rozhanskii, *Soviet. Phys. - Cryst.* 31 (1986) 705.
- [103]Yu. G. Kuznetsov, A.A.Chernov, N.D.Zakharov, *Soviet. Phys. - Cryst.* 31 (1986) 709.
- [104]T.A. Land, J.J. DeYoreo, *J. Crystal Growth.* 208 (2000) 623.
- [105]L.N. Rashkovich, O.A. Shustin, T.G. Chernevich, In: Jim De Yoreo, William Casey, Alexander Malkin, Elias Vlieg, Michael Ward (Eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 620, Materials Research Society, Warrendale, PA, (2001).
- [106]J.N. Bracco, A.G. Stack, C. I. Steefel *Environ. Sci.Technol.*,(2013),47(13), 7555.
- [107]A. A. Chernov, *Soviet Physics Uspekhi*,4, 116–148, (1961).

- [108]A.A. Chernov, E.I. Givargizov, H.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demjancev, A.N. Lobachev, *Crystal Growth (Modern Crystallography III)*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 36 (Springer, Berlin, 1984).
- [109]Liu, F.; Metiu, H. *Phys. Rev. E* (1994), 49, 2601.
- [110]Karma, A.; Plapp, M. *Phys. Rev. Lett.* (1998), 16, 4444.
- [111]Yu, Y.-M.; Liu, B.-G. *Phys. Rev. E* (2004), 69, 021601.
- [112]Yu, Y.-M.; Liu, B.-G. *Phys. Rev. B* (2006), 73, 035416.
- [113]Redinger, A.; Ricken, O.; Kuhn, P.; Rätz, A.; Voigt, A.; Krug, J.; Michely, T. *Phys. Rev. Lett.* (2008), 100, 035506.
- [114]Yu, Y.-M.; Liu, B.-G.; Voigt, A. *Phys. Rev. B* (2009), 79, 235317.
- [115]Kobayashi, R. In *Selected Topics on Crystal Growth, 14th International Summer School on Crystal Growth*; Wang, M., Tsukamoto, K., Wu, D., Eds.; American Institute of Physics: College Park, MD (2010); p 282.
- [116]Plapp, M. In *Selected Topics on Crystal Growth, 14th International Summer School on Crystal Growth*; Wang, M., Tsukamoto, K., Wu, D., Eds.; American Institute of Physics: College Park, MD, (2010); pp 247.)
- [117]Hitoshi Miura, Ryo Kobayashi *Cryst. Growth Des.* (2015), 15, 2165.
- [118]Yong-Il Kwon, Bing Dai, Jeffrey J. Derby, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 167.
- [119]G. H. Gilmer, R. Ghez, N. Cabrera, *J. Cryst. Growth* 8 (1971) 79.
- [120]R. Ghezand, G.H. Gilmer, *Journal of Crystal Growth* 21 (1974) 93.
- [121]J. P. van der Eerden, *Journal of Crystal Growth*, 56, (1982) 174.
- [122]P. G. Vekilov, H. Lin, F. Rosenberger, *Phys. Rev. E*, 55, (1997) 3202.
- [123]F. Rosenberger, H. Lin, P. G. Vekilov, *Phys. Rev. E*, 59, (1999) 3155.
- [124]H. Lin, S. T. Yau, P. G. Vekilov, *Phys. Rev. E*, 67, (2003) 031606.
- [125]White, E. T.; Wright, P. G. *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.* (1971), 67, 81–87.
- [126]U. Zacher, A. Mersmann, *J. Cryst. Growth* 147 (1995) 172.
- [127]K. A. Berlung, M. A. Larson, , *AIChE J* 30 (1984) 280–287.
- [128]L. D. Shiau, K. A. Gberlung, *AIChE J* 33 (1987) 1028–1033.
- [129]M. M. Mitrovic, A. A. Zekic, *J. Cryst. Growth* 337 (2005).
- [130]M. M. Mitrović, A. A. Žekić, B. M. Misailović, B. Z. Radiša, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2014), 53 (50), 19643.
- [131]Judge, R. A.; Forsythe, E. L.; Pusey, M. L. *Cryst. Grow. Des.* (2010), 10, 3164.
- [132]Garside, J.; Ristic, R. I. *J. Cryst. Growth* (1983), 61, 215–220.
- [133] Berglund, K. A.; Murphy, V. G. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1986), 25, 174–176.
- [134]Johns, M. R.; Judge, R. A.; White, E. T. In *Crystallization as a Separation Process*; Myerson, A. S.; Toyokura, K., Eds.; American Chemical Society: Washington, D.C., (1990); Vol. 438, pp 198-209.
- [135]J. M. Coulson, J. F. Richardson, *Chemical Engineering*, Vol. 1, 2 (Pergamon, Oxford and Macmillan, New York, (1964).
- [136]M. M. Mitrović, R. I. Ristić, *J. Cryst. Growth* 112 (1991) 160-170.
- [137]M. M. Mitrović, *J. Cryst. Growth* 112 (1991) 171-182.
- [138]M. M. Mitrović, *J. Cryst. Growth* 85 (1987) 411.
- [139]M. M. Mitrović, B. Žižić, M. Lj. Napijalo, *J. Cryst. Growth* 87 (1988) 439.
- [140]R. J. Davey, R. I. Ristić, B. Žižić, *J. Cryst. Growth* 47 (1979) 1.
- [141]A. V. Valčić, *J. Cryst. Growth* 30 (1975) 129.
- [142]L. N. Natalina, E. B. Treivus, *Soviet Phys. Cryst.* 19 (1974) 389.
- [143]J. Garside, in: *Industrial Crystallization* 78, Eds. E. J. de Jong, S. J. Jančić (North-Holland, Amsterdam, 1979).
- [144]H. L. Bhat, J. N. Sherwood and T. Shripathi, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 609.

- [145]Chernov, Rashovic J.Cryst.Growth 74 (1986), 101.
- [146]K.Wojciechowski, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 5-6, 661.
- [147]ChristopherM.Jones, Maurice A.Larson, Radoljub I.Ristic, JohnN. Sherwood Journal of Crystal Growth 208 (2000) 520
- [148]Lie-Ding Shiau, Chemical Engineering Science 58 (2003) 5299.
- [149]C.M. Jones, M.A. Larson, , Chem. Eng. Sci. (1999).
- [150]R.I. Ristić, J.N. Sherwood,T. Shripathi, J. Cryst.Growth 102 (1990) 245.
- [151]T.D. Dincer, M.I. Ogden, G.M. Parkinson, J. Cryst.Growth 402 (2014) 215.
- [152]U. Tannenberger, R. Lacman, A. Harden, H. Klapper, D. Schmiemann, R.A.Becker, A. Mersmann, U. Zacher, J. Cryst.Growth 166 (1996) 1074.
- [153] R.J. Bolt, H. de Haas, M.T. Sebastian, H. Klapper, J. Cryst.Growth 110 (1991) 609.)
- [154]R.I. Ristić, J.N. Sherwood, K. Wojciechowski, J. Cryst.Growth 91(1988) 163
- [155]Cunningham, D. A. H., Gerson, A. R., Roberts, K. J.; Sherwood, J. N., Wojciechowski, K. In Advances in Industrial Crystallization; Garside, J., Davey, R. J., Jones, A. G., Eds., Butterworth H einemann: Oxford, (1991), pp 105-127.
- [156]A.E.D.M.van der Heijden, M. Elwenspoek, J.P. van der Eerden, J. Cryst.Growth 98 (1989) 398.
- [157]M.M. Mitrović, J. Phys. Chem. 99 (1995) 5438.
- [158]M.M. Mitrović, R.I. Ristić, I. Ćirić, Appl. Phys. A 51 (1990) 374.
- [159]A.E.D.M. van der Heijden, J.P. van der Eerden, J. Cryst.Growth, 118 (1992), 14
- [160]Herden, A. Lacmann, R J. Cryst. Growth (1997), 179 592.
- [161]Harding M.M.,Rule R.J.Oldman,R.J., Davey,R.J,J.Cryst.Growth(1992),123, 373.
- [162]S.C.Galbraith,A.E.Flood,S. Rugmai, P. Chirawatkul, Chem. Eng. Technol. 2016, 39, No. 2, 199.
- [163] Raghavan, S. L., Ristic R. I., Sheen D. B., Sherwood J. N., Jour. Pharmac. Sci. 91, 10, (2002).
- [164]N. Vijayan, G. Bhagavannarayana , T. Kanagasekaran , R. Ramesh Babu, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy Cryst. Res. Technol. 41, No. 8, 784 – 789 (2006)
- [165]M. Shakir, S. K. Kushwaha, K. K. Maurya, M. Arora, G. Bhagavannarayana, (2009). J. Cryst. Growth, 311, 3871.
- [166]K. Sankaranarayanan, P. Ramasamy, (2005). J. Cryst. Growth, 280, 467.
- [167]G. Bhagavannarayana, P. Rajesh, P. Ramasamy, J. Appl. Cryst. 43, Part 6, (2010), p 1372.
- [168]M.Shakir, S. K. Kushawaha, K. K. Maurya, S. Kumar, M. A. Wahab, G. Bhagavannarayana, G. (2010). J. Appl. Cryst. 43, 491.
- [169]B. van der Hoek, J.P. van der Eerden, P. Bennema, J. Cryst.Growth 56 (1982) 621.
- [170]J. N. Clark, J. Ihli, A. S. Schenk,Yi-Yeoun Kim, A. N. Kulak, J. M. Campbell, G. Nisbet, F. C. Meldrum, I. K. Robinson Nature Materials, 14,780-784 (2015)
- [171]J.W. Jeffery, Methods in X-Ray Crystallography (Academic Press, London, 1971) p. 469.
- [172]A.Choubey, G. Bhagavannarayana, Yu. V. Shubin, B. R. Chakraborty, K. Lal, (2002). Z. Kristallogr. 217, 515.
- [173]Bhagavannarayana, G., Budakoti, G. C., Maurya, K. K. & Kumar, B. (2005). J. Cryst. Growth, 282, 394.
- [174]M.,Kushawaha, S. K., Maurya, K. K., Kumar, S., Wahab, M. A. & Bhagavannarayana, G. (2010). J. Appl. Cryst. 43, 491.
- [175]Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 71, Issue 5, (2009), S. Balamurugan, P. Ramasamy, p 1979.

- [176]Ö. Şahin, A.N. Balutcu, J. Cryst. Growth 241 (2002) 471.
- [177]L.F. Knapp, Trans. Faraday Soc. 17 (1922) 457.
- [178]Ö. Şahin, A.N. Bulutcu Surface potential dominating crystal growth rates of K₂SO₄ J. Cryst. Growth, 231 (2001), pp. 525.
- [179] J.W. Mullin, J. Garside, The crystallization of Aluminium Potassium Sulphate: a Steady in the Assessment of Crystallizer Design Data; part III: Growth and Dissolution Rates, Kolloid Z. 5 (1968) T11.
- [180]F.H. Cleas, J. Libeer, W. Vanassche. J. Photogr. Sci. 21 (1973) 39.
- [181]J. Desarnaud, O. Grauby, P. Bromblet, J-M. Vallet, A. Baronne, Cryst. Growth Des. (2013), 13, 1067.
- [182]J. Morel, S.W.J. den Brok, J. Cryst.Growth 222 (2001) 637.
- [183]J. N. Clark, J. Ihli, A. S. Schenk,Y.Y. Kim, A. N. Kulak, J. M. Campbell, G. Nisbet, F. C. Meldrum, I. K. Robinson, Nature Materials, 14, (2015), p 780.
- [184]T.D. Dincer , M.I. Ogden, G.M. Parkinson' Volume 402, (2014), p 215.
- [185]Žekić, A.A.; Mitrović, M.M. Cryst. Res. Techn. (2002), 37, 57.
- [186]P. Pantarakis, A. E. Flood, Crys. Growth Des. (2005) 5, no.1 365.
- [187]A. A. Žekić, M. M. Mitrović, S.M. Elezović-Hadžić, D. A. Malivuk, Ind. Eng. Chem. Res. (2011), 50, 8726.
- [188]C.M. Jones,M.A. Larson,AICHE J, 45(10), (1999), pp. 2128.
- [189]M.M. Mitrović, A.A. Žekić,Z.Z. Baroš, Chem. Phys. Lett. 464, (2008), 38.
- [190]M.M. Mitrović,A.A.Žekić,In Recent Research Developments in Crystal Growth, Pandalai, S.G., Ed., Transworld Research Network: Kerala, India, (2009); pp33-60.
- [191]M.M. Mitrović, A.A. Žekić, Z.Z. Ilić, Chem. Phys. Lett. 361 (2002) 312.
- [192]M.M. Mitrović, A.A. Žekić, Z.Z. Baroš, Chem. Phys. Lett. 467, (2009), 299.
- [193]C. Virone,J.H.ter Horst,H.J.M. Kramer, P.J.Jansens,J.Cryst.Growth,(2005),275 1397.
- [194]Mitrović, M.M. Chem. Phys. Lett. 1997, 265, 315
- [195]Mitrović, M.M., Žekić A.A.,J.Cryst. Growth 2005, 275(1-2) e 337
- [196]Linnikov, O.D. Desalination 2000, 128, 47
- [197]Söhnle O. Bravi. M. Chianese, A Mazzarota B., J.Cryst. Growth (1996), 160 (3-4), 355
- [198]B. M. Misailović, D. A. Malivuk, Andrijana. A. Žekić, Mićo. M. Mitrović, Cryst. Growth. Des. 2014, 14, 972.
- [199]A.A.Chernov, L.N.Rashkovich, I.L.Smolskii, Yu.G.Kuznetsov, A.A.Mkrtchan, A. A. Malkin, in:E.I.Givargizov(Ed.), Rost Kristallov, vol.15, Nauka, Moscow,1986.
- [200]Davey R.J. 1979, in Industrial crystallization 78 (E.J. de Jong, S.J.Jančić, eds.), p. 169, North-Holland, Amsterdam.
- [201]Sangwal K., S.Veintemillas-Verdaguer (1994),Cryst.Res.Technol. 29, 639.
- [202]Sangwal K. (1996), Prog. Cryst. Growth Charact. 32,3.
- [203]Kirkova E.K. i R.D. Nikolaeva (1973), Krist. Tech. 8, 463.
- [204]Black S.N., R.J. Davey, M.Halcrow, (1986), J.Cryst. Growth 79, 785.
- [205]Chu Y.D., L.D.Shiau, K.A. Berglund, (1989), J.Cryst. Growth 97,689.
- [206]Ristić R., B.Yu Shekunov, J.N.Sherwood (1994), J.Cryst. Growth 139,336.
- [207]Bliznakov G.M. (1965), In: adsorption et croissance Cristalline (R.Kern, ed) p.291. CNRS, Paris.
- [208]Bliznakov G.M., E.K. Kirkova (1957), Z.Phys.Chem. 206, 271.
- [209]Cabrera N., D.A. Vermilyea (1958) In: Growth and perfection of crystals (R.H.Doremus,B.W.Roberts, D.Turnbull, eds.)p. 393. Wiley, New York
- [210]Kubota N., J.W.Mullin (1995) , J.Cryst. Growth 152, 203
- [211]K.Sangwal JCG vol 203(1-2) (1999).

- [212]Bliznakov G., E. Kirkova, Krist. Tech. 4,(1969) 331.
- [213]P.J.C.M.van Hoof,W.J.P.van Enckevort,M.Schoutsen,J.Cryst.Growth 193(1998) 679.
- [214]Gibbs,J.W.Thermodynamics,Collected worksVol. I;Yale University Press:New Haven, CT.
- [215] Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base super alloys Part I: Ostwald ripening theories Baldan, Journal of materials science 37 (2002) 2171 – 2202.
- [216] Advances in Crystal Growth Research, Edited by K. Sato, Y. Furukawa, K. Nakajima 2001.
- [217] C. H. Kang, D. N. Yon, Met. Trans. A 12A (1981) 65.
- [218] Y. Masuda, R. Watanabe, in “Sintering Processes,” Materials Science Research, Vol. 13, edited by G. C. Kuczynski (Plenum, New York, 1979) p. 3.).
- [219] Mischgofsky, F.H. J. Cryst. Growth 1983, 65, 500.
- [220]Wim L. Noorduin, Hugo Meekes, Arno A. C. Bode, Willem J. P. van Enckevort, Bernard Kaptein, Richard M. Kellogg, and Elias Vlieg, Cryst. Growth and Des. (2008) 1675.
- [221]D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, R. Aris, Phys. Rev. B 47, 4896-4909 (1993).
- [222]I. Sunagawa, Morphology of minerals, in Morphology of Crystals Part B, I. Sunagawa, Editor, Terra Sci. Pub.; D. Riedel Pub Co: Dordrecht. p. 509-587 (1987).
- [223]I. Sunagawa, Morphology of crystal faces, in Morphology of Crystals Part A, I. Sunagawa, Editor, Terra Sci. Pub.; D. Riedel Pub Co: Dordrecht. p. 321-365 (1987).
- [224]D.Elwell,H.J.Scheel,Crystal Growth from High Temperature Solutions. London: Academic Press. (1975).
- [225]A.A.Chernov,T.Nishinaga,Growth shapes and their stability at anisotropic interface kinetics: theoretical aspects for solution growth, in morphology of Crystals, I. Sunagawa, Editor, TERRA Sci. Publ. Co.: Tokyo. p. 207-267 (1987).
- [226]S.Stoyanov , Surf. Sci. 464, (2000), L715-L718.
- [227]F.Liu , H.Metiu, Phys.Rev.E 49, (1994) 2601.
- [228]F.C.Frank, On the kinematic theory of crystal growth and dissolution processes, in Growth and Perfection of crystals, R.H.Doremus, B.W.Roberts, and D.Turnbull, editors, Wiley: new York. p. 411-417 (1958).
- [229]N.Cabrera, D.A.Vermileya, The growth of crystals from solution, in Growth and Perfection of crystals, R.H.Doremus, B.W.Roberts, and D.Turnbull, Editors, Wiley: New York (1958).
- [230]L.N.Rashkovich, KDP-Family Single Crystals. Bristol:Adam Hilger (1991).
- [231]P.G.Vekilov,Y.G.Kuznetsov,A.A.Chernov, J.Cryst. Growth 121,643-655 (1992).
- [232]A.A.Chernov, J.Cryst. Growth 118, (1992), 333.
- [233]L. N. Rashkovich, B. Y. Shekunov, J. Cryst. Growth 100, (1990) 133.
- [234]S. R. Coriell, B. T. Murrar, A. A. Chernov, G. B. McFadden, J.Cryst.Growth 169, (1996) 773.
- [235]J.P.Van der Eerden,H.Mueller-Krumbhaar,Electrochemica Acta 31 (1986) 1007.
- [236]D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, R. Aris Phys. Rev. B 47, (1993), 4896.
- [237]A. J. Derksen,W. J. P. van Enckevort,M. S. Couto,J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 2580.
- [238]K. Sangwal,S.Veintemillas-Verdaguer, J. Torrent-Burgués, J.Cryst.Growth 155(1–2), (1995), 135.
- [239]J.P. Van der Eerden,H.Mueller-Krumbhaar,Phys. Rev. Letters 57, (1986) 2431.
- [240]A. Scrutton, Grootscholten, P.A.M. Trans. Inst. Chem. Eng. 59, (1981), 238.

- [241]R. Blinc, B. Žekš, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, NHPC, Amsterdam (1974).
- [242]V. Vaks: *Vvedenie v mikroskopičeskoe tvorio segnetoelektrikov*, Nauka, Moskva (1973).
- [243] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [244] F. Jona and G. Shirane: *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, Oxford (1962).
- [245] E. Fatuzzo and W.J. Merz: *Ferroelectricity*, NHPC, Amsterdam (1967).
- [246] I.S. Želudev: *Osnovi segnetoelektričestva*, "Atomiedat" Moskva (1973).
- [247]B.C. Frazer and R. Pepinski, *Acta Crystallog.* 6 (1953) 273.
- [248]S.A. de Vries, P. Goedtkindt, W.J. Huisman, M.J. Zwanenburg, R. Feidenhans'l, S.L. Bennett, D.-M. Smilgies, A. Stierle, J.J. De Yoreo, W.J.P. van Enckevort, P. Bennema, E. Vlieg, *J. Cryst.Growth* 205 (1999) 202
- [249]G.E. Bacon and R.S. Pease, *Proc. R. Soc. Lond. A* 220 (1953) 397. *Proc. R. Soc. Lond. A* 230 (1955) 359.
- [250]W.C. Hamilton, J.A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, W.A. Benjamin Inc., New York (1968).
- [251]D. Merunka, B. Rakvin: *Phys. Rev B* 61, (2000)
- [252]H. Sugimoto: *Phys. Rev. Lett.* 67, 1306 (1991)
- [253]S.K.Sharma, S.Verma, B.B.Shrivastava, V.K.Wadhawan *JCG* 244 (2002) 342.
- [254]C. Bunn, *Chemical Crystallography* (Clarendon Press, Oxford, 1961), pp. 21, 37, 90, 242, 318.
- [255]K.S. Chandrasekaran and S.K. Mohanlal, *Pramana* 7 (1976) 152.
- [256]W.P. Mason, *Phys. Rev.* 70 (1946) 529.
- [257] Hooper, R. M.; Roberts, K. J.; Sherwood, J. J. *Mater. Sci.* 18, (1983) 81.
- [258] R. Kern, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 78 (1965) 497.
- [259] B. Simon, *J. Cryst. Growth* 61 (1983) 167.
- [260] Buckley H. *Manchester Memoirs* (1938-39), 83, 31.
- [261]L.Zhi-Peng,L.Xiaojun,K.Roberts,H.Klapper, *Cryst.Growth Des.*,(2014),14(11), 608.
- [262]J. Szurgot and M. Szurgot, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 71.
- [263]W. Kleber, *An Introduction to Crystallography* (Berlin, 1970) p. 73.
- [264]F.C. Phillips, *An Introduction to Crystallography* (London, 1957) pp. 297, 303, 306.
- [265]J.W. Mullin, *Crystallization* (London, 1972) pp. 18, 182.
- [266]N.F.M. Henry and K. Lonsdale, (Eds.): *International Tables for X-Ray Crystallography* (Birmingham, 1976) p. 42.
- [267]D.P. Kondepudi, R.J. Kaufman and N. Singh, *Science* 250 (1990) 975.
- [268]S. Veintemillas-Verdaguer, S. Osuna Esteban, M.A. Herrero, *J. Cryst.Growth* 303 (2007) 562.
- [269]R. Hegstrom and D.K. Kondepudi, *Sci. Amer.* 262 (1990) 108.
- [270]M. Szurgot, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 621.
- [271]D.P. Kondepudi, K.L. Bullock, J.A. Digits, J.K. Hall and J.M. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 115 (1993) 10211.
- [272]D.P. Kondepudi, K.L. Bullock, J.A. Digits and P.D. Yarborough, *J. Amer. Chem. Soc.* 117 (1995) 401.
- [273]J.M. McBride and R.L. Carter, *Angew. Chem.* 103 (1991) 298.
- [274]S.C. Stinson, *Chem. Eng. News* 71 (39) (1993) pp. 38, 43.
- [275]J.P. Nassalski, *Wiedza and Zycie* 5 (1994) 26.

- [276]J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen, Enantiomers, Racemates and Resolution, (New York, 1981).
- [277]J.W. Mullin and Amatavivadhana, J. Appl. Chem. 17 (1967) 151.
- [278]Mileva Žižić, Miodrag Lovrić, Dubravka Pavličić, Metodi statističke analize, centar za izdavačku delatnost Beograd (2001), 11. izdanje pp 25
- [279]Mitrović M.M., Žekić A.A., Petruševski Lj.S., J. Cryst. Grow. (1999), 198/199, 687.
- [280]B.S. Everitt, D.J. Hand, Finite Mixture Distributions (Chapmann and Hall, London, 1981).
- [281]M.M Mitrović, A.A Žekić, M.M Napijalo, J. Cryst. Growth 216, 1–4, (2000), 437.
- [282] M.M. Mitrović, A.A. Žekić and Lj.S. Petruševski, Solid State Phenomena 61-62 (1998) 347-352.
- [283]Randolph, A. D.; White, E. T. Chem. Eng. Sci. (1977), 32, 1067.
- [284]Janse, A. H.; de Jong, E. J. In Industrial Crystallization '78; de Jong, E. J.; Jančić, S. J., Eds.; North-Holland: Amsterdam, (1979); pp 135-142.
- [285]Virone, C.; ter Horst, J. H.; Kramer, H. J. M.; Jansens, P. J. J. Cryst. Growth, (2005), 275, 1397.
- [286]Žekić, A. A.; Mitrović, M. M. J. Cryst. Growth (2003), 258, 204.
- [287]Mitrović, M. M., Žekić, A. A., Cryst. Research and Technology (2002), 37, 57.
- [288]Mullin, J.W., Amatavivadhama, A., Chakraborty, M., J. Appl. Chem. (1970), 20, 153.
- [289]Sangwal, K. Prog. Cryst. Growth Charact. (1996), 32, 3.
- [290]Malivuk, D. A.; Žekić, A. A.; Mitrović, M. M.; Misailović, B. M. J. Cryst. Growth (2013), 377, 164.
- [291]Mitrović, M. M.; Žekić, A. A. In Recent Research Developments in Crystal Growth; Pandalai, S. G., Ed.; Transworld Research Network: Kerala, India, (2009); pp 33-60.
- [292]Ostwald, W. Z. Phys. Chem. (1901), 37, 385.
- [293]Zaitseva, N.; Carman., L.; Smolsky, I. J. Cryst. Growth (2002), 241, 363.
- [294]Klapper, H.; Becker, R. A.; Schmiemann., D.; Faber, A. Cryst. Res. Technol. (2002), 37, 747.
- [295]Sangwal, K. J. Cryst. Growth (1989), 97, 393.
- [296] Sangwal, K. In: Elementary Crystal Growth (K. Sangwal, ed), Chap. 4, Saan, Lublin, Poland, (1994).
- [297]van Enckevort, W.J.P. J. Cryst. Growth (1996), 166, 156.
- [298]Ceyhan, A. A.; Bulutcu, A. N. J. Cryst. Growth (2011), 327, 110.