

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Dragana A. Malivuk Gak

RAST KRISTALA NATRIJUM HLORATA  
U BLAGO PRESIĆENIM VODENIM  
RASTVORIMA

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Dragana A. Malivuk Gak

GROWTH OF SODIUM CHLORATE  
CRYSTALS IN SLIGHTLY  
SUPERSATURATED AQUEOUS SOLUTION

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor:

Dr Andrijana Žekić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

Članovi komisije:

Dr Andrijana Žekić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

Dr Mićo Mitrović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

Dr Jablan Dojčilović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

Dr Maja Stojanović, redovni profesor

Univerzitet u Novom Sadu – Prirodno – matematički fakultet, Departman za fiziku

Datum odbrane: \_\_\_\_\_ 2015. godine

Eksperimentalni dio ove doktorske disertacije je realizovan u Laboratoriji za rast kristala na Fizičkom fakultetu u Beogradu, pod rukovodstvom doc. dr Andrijane Žekić i prof. dr Miće Mitrovića, kojima se ovom prilikom želim zahvaliti na ukazanom povjerenju i prilici da saradujem sa njima, te pomoći pri izvođenju eksperimenata i korisnim savjetima i sugestijama.

Želim se zahvaliti i Branislavi Misailović i Radoš Miloradu na saradnji i nesebičnoj pomoći.

Takođe, želim da se zahvalim svojoj porodici, majci Ani i suprugu Borisu, na ljubavi, podršci i razumjevanju koje su mi pružili tokom izrade disertacije.

# RAST KRISTALA NATRIJUM HLORATA U BLAGO PRESIĆENIM VODENIM RASTVORIMA

## REZIME

U ovoj doktorskoj disertaciji su predstavljeni rezultati proučavanja ponašanja kristala natrijum hlorata u blago presićenim rastvorima. Eksperimentalni dio rada je izveden u Laboratoriji za rast kristala na Fizičkom fakultetu u Beogradu. Izvedena su dva tipa eksperimenata. Proučavano je ponašanje kristala natrijum hlorata u vremenski dugim eksperimentima, gdje su posmatrane promjene u brzinama rasta kristala, nezavisno o makroskopskim spoljašnjim uslovima. Izučavani su i diskutovani uzroci postojanja disperzije brzina rasta malih kristala natrijum hlorata, kao i njihova vremenska evolucija.

Radi detaljnog proučavanja pojave disperzije brzina rasta kristala i njihove vremenske evolucije u "vremenski dugim" eksperimentima uvedeni su pojmovi početne, intermedijalne i stabilisane brzine rasta kristala. Uočeno je da većina proučavanih kristala doživljava značajne promjene u brzinama u prvih nekoliko sati rasta. Izdvojeno je pet tipičnih promjena u brzinama rasta kristala:

- 1) smanjivanje u početnom periodu rasta od 2 - 4 h, zadržavanje dostignute vrijednost (u granicama greške mjerenja) do kraja eksperimenata.
- 2) smanjivanje velikih početnih brzina rasta u početnom periodu od 2 - 4 h do intermedijalnih vrijednosti i dostizanje, nakon nekoliko narednih časova, stabilisane vrijednosti brzine.
- 3) brzine koje se nisu mjenjale tokom cijelog eksperimenta (u granicama greške mjerenja).
- 4) porast brzina u prvih nekoliko sati eksperimenta do vrijednosti koju su zadržale do kraja.
- 5) prestanak rasta kristala bilo u nekom od posmatranih pravaca, bilo u svim pravcima.

Da bi se opisala disperzija brzina rasta, rezultati su fitovani višestrukom normalnom raspodjelom. Statistički podaci omogućili su dobro definisanje nekoliko maksimuma distribucija početnih, intermedijalnih i stabilisanih brzina rasta, po redu.

Predloženi su i diskutovani mogući uzroci promjena brzinama rasta proučavanih kristala i to smanjivanje mas - transfer koeficijenta, prisustvo primjesa, prelaz dominantne dislokacione grupe sa navećom aktivnosti sa jedne na drugu pljosan, promjene na površini kristala, naprezanje kristalne rešetke.

U drugom tipu eksperimenata proučavano je ponašanje kristala natrijum hlorata raslih iz vodenih rastvora na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja rastvora. Uočeno je postojanje tri tipa kristala: kristali koji su rasli, kristali koji nisu rasli (brzina rasta 0 nm/s u granicama greške mjerenja) i kristali koji su se rastvarali. Detaljno su analizirani mogući uzroci za pojavu koegzistencije kristala tokom cijelog perioda rasta, na presićenjima nižim od 0,18 %. Istraživanja su bila usmjerena na kristale koji su se rastvarali u presićenim rastvorima. Analize rezultata su pokazale da postojanje kristala koji se rastvaraju u presićenim vodenim rastvorima ne zavisi od:

- 1) položaja kristala u ćeliji za kristalizaciju,
- 2) orijentacije kristala u odnosu na pravac proticanja rastvora kroz ćeliju,
- 3) međusobnu udaljenost kristala i
- 4) veličine i debljine kristala.

Predloženi su i diskutovani mogući razlozi prisustva kristala natrijum hlorata koji se rastvaraju u presićenim vodenim rastvorima i to: Ostvald ripening, makroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju, mikrostruktura ratućih pljosni kristala, naprezanje kristalne rešetke, Gibbs - Tomsonov efekat i prisustvo primjesa.

Analiza eksperimentalnih rezultata predstavljenih u disertaciji doprinosi objašnjavanju proučavanih pojava u fizici rasta kristala.

Ključne riječi: natrijum hlorat, rast i rastvaranje kristala, disperzija brzina rasta kristala.

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

UDK broj:

# GROWTH OF SODIUM CHLORATE CRYSTALS IN SLIGHTLY SUPERSATURATED AQUEOUS SOLUTION

## ABSTRACT

In this thesis the results of investigation of sodium chlorate crystals behavior in slightly supersaturated solutions will be presented. Experimental part of investigations was performed in Laboratory for crystal growth on Faculty of physics, University of Belgrade. Two types of experiments were performed. Behavior of sodium chlorate crystals in long time experiments in which growth rate changes inherent to crystals, independent of macroscopic external conditions, was investigated. The results of growth rate dispersions of small sodium chlorate crystals as well as their evolution in time were also discussed.

For detailed study of phenomena of crystal growth rate dispersion and their time evolution in long - term experiments were introduced in terms of initial, intermedial and stabilized crystal growth rates. It was noticed that most of the studied crystals exhibited significant changes in their growth rates in the first few hours of growth. Five typical changes in crystal growth rate were noticed:

- 1) Measured growth rates decreased during the initial period of growth for 2 - 4 h. These growth rates did not change until the end of the experiments (within the measurement error limits).
- 2) Very high initial growth rates decreased and then, after 2 - 4 h, reached relatively high intermediate growth rates that were retained for the following few hours. After that, they reached stabilized growth rates.
- 3) Growth rates did not change during the whole growth run (within the measurement error limits).
- 4) Increase of growth rates during the first couple of hours of the experiment and reached the values which were retained until the end of the growth.
- 5) Crystals did not grow at all, or in some of the observed directions.



To describe growth rate dispersion, results were fitted with finite mixture of normal distributions. Statistics enabled well definition of several distribution maxima of initial, intermediate and stabilized growth rates, respectively.

In this thesis are proposed and discussed possible causes of changes in growth rates of observed crystals such as: changes in mass – transfer coefficient, presence of impurities, transition of the dominant dislocation source from one face to the neighboring one, changes on crystal surface and lattice strain.

Behavior of small sodium chlorate crystals grown from aqueous solution on the temperatures near the saturation temperature of the solution was observed in the second type of experiments. Three types of crystals were noticed: growing, non - growing (growth rate 0 nm/s within the measurement error limits) and dissolving crystals. Possible reasons for simultaneous growth and dissolution of crystals on supersaturation below 0,18% are discussed in detail. The investigations were focused on crystals that dissolve in supersaturated solution.

After the results analysis, the existence of dissolving crystals in a supersaturated solution is independent of:

- 1) the crystal position in the crystallization chamber,
- 2) the crystal orientation with respect to the solution flow direction,
- 3) the distance between the closest neighbors,
- 4) the crystal size and thickness

Possible reasons for coexistence of growing and dissolving crystals, such as an Ostwald ripening, microscopic conditions in the crystallization chamber, microstructure of growing face, overall crystal lattice strain, Gibbs - Thompson effect and the presence of impurities, are discussed.

Analysis of the experimental results presented in this dissertation contributes to explaining the phenomena studied in the physics of crystal growth.

Keywords: sodium chlorate , growth and dissolution of crystals , the dispersion of crystal growth.

Scientific area: Physics

Special topics: Experimental Condensed Matter Physics

UDC number:

## SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPŠTE KARAKTERISTIKE RASTVORA	3
1.1. Nukleacija	3
1.2. Opšte karakteristike rastvora	5
1.3. Granični sloj rastvora uz kristalne pljosni	8
1.3.1. Brzinski granični sloj	9
1.3.2. Difuzni granični sloj	10
1.3.3. Termički granični sloj	12
1.3.4. Adsorpcioni sloj	12
1.4. Površina kristala	12
1.5. Kristal - fluid interfaza	15
2. RAST KRISTALA IZ RASTVORA	20
2.1. Uvod	20
2.2. Struktura kristalne površine	23
2.2.1. Normalan rast kristala	23
2.2.2. Slojevit rast kristala	24
2.2.3. Dvodimenzionalna nukleacija	25
2.3. Jacksonov $\alpha$ faktor i ivična slobodna energija	28
2.4. Zavojne dislokacije	30
2.5. Spiralni rast kristala	33
2.6. Model površinske i zapreminske difuzije	34
2.6.1. Dvodimenzionalna nukleacija sa površinskom difuzijom	37
2.6.2. Dvodimenzionalna nukleacija direktnim pripajanjem izgrađivačkih jedinica	39
2.7. BCF model	40
2.8. Chernovljev model	42
2.9. Rast preko grupe udružujućih zavojnih dislokacija	44
3. DISPERZIJA BRZINA RASTA KRISTALA	46
3.1. Uvod	46
3.2. Uzroci disperzije brzina rasta kristala	46
3.2.1. Nesavršenosti kristalne rešetke	46
3.3. Eksperimentalni dokazi zavisnosti brzine rasta kristala od mozaičnosti	50

4. KRISTALOGRAFIJA NATRIJUM HLORATA	52
4.1. Uvod	52
4.2. Opšte osobine dielektričnih materijala	52
4.3. Kristalografija natrijum hlorata	53
5. UREĐAJ ZA PROUČAVANJE KINETIKE RASTA KRISTALA I EKSPERIMENTALNA PROCEDURA	57
5.1. Uvod	57
5.2. Pripremanje rastvora	57
5.3. Uređaj za nukleaciju i pomatranje rasta kristala NaClO <sub>3</sub>	58
5.4. Eksperimentalna procedura	62
5.4.1. Proučavanje promjena u brzinama rasta kristala natrijum hlorata u dugim eksperimentima	63
5.4.2. Proučavanje ponašanja malih kristala natrijum hlorata raslih na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja	63
6. METODIKA OBRADJE PODATAKA	65
6.1. Uvod	65
6.2. Određivanje linijske brzine rasta kristala	65
6.3. Disperzija linijskih brzina rasta kristala	66
6.4. Funkcije distribucije	66
6.5. Korelaciona analiza	68
7. PROMJENE BRZINA RASTA NATRIJUM HLORATA U VREMENSKI DUGIM EKSPERIMENTIMA	70
7.1. Uvod	70
7.2. Početna, intermedijalna i stabilisana brzina rasta	70
7.3. Stabilnost presićenja, temperature rastvaranja i refacetiranja u dugim eksperimentima	75
7.4. Diskusija	75
7.4.1. Presićenje rastvora	77
7.4.2. Promjene mas - transfer koeficijenta	77
7.4.3. Prisustvo primjesa	78
7.4.4. Premještanje dominantnog izvora dislokacija sa jedne pljosni na drugu	78
7.4.5. Promjene na površini pljosni	79
7.4.6. Efekat naprezanja kristalne rešetke na rast kristala	79

8. RASTVARANJE KRISTALA NATRIJUM HLORATA U PRESIĆENIM VODENIM RASTVORIMA	82
8.1. Uvod	82
8.2. Eksperimentalna procedura	82
8.3. Rezultati	83
8.4. Diskusija	89
8.4.1. Ostvald ripening	90
8.4.2. Mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju	90
8.4.3. Mikrostruktura rastućih pljosni kristala	91
8.4.4. Ukupno naprezanje kristalne rešetke	91
8.4.5. Gibbs - Tomsonov efekt	92
8.4.6. Prisustvo primjesa	93
 ZAKLJUČAK	 95
 LITERATURA	 97
 LISTA SIMBOLA	 105
 BIOGRAFIJA	 112

## UVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljeni su rezultati proučavanja rasta kristala natrijum hlorata u vremenski dugim eksperimentima kao i ponašanje kristala natrijum hlorata na temperaturama rasta koje su bliske temperaturi presićenja rastvora. Disertacija se sastoji od osam glava.

U prvoj glavi su opisane opšte karakteristike rastvora, kao i procesi koji se dešavaju u kristal - rastvor interfazi.

U drugoj glavi su predstavljeni modeli normalanog, slojevitog i spiralanog rasta kristala, kao i Koselov model kristala. Predstavljene su osnove BCF teorije rasta kristala, dislokacione teorije i teorije dvodimenzionalne nukleacije.

U trećoj glavi su prezentovani uzroci disperzije brzina rasta kristala. Objasnjen je uticaj nesavršenosti kristalne rešetke (mozaičnosti) i površinskog naelektrisanja na disperziju brzina rasta kristala.

U glavi četiri su navedene opšte karakteristike dielektričnih i feroelektričnih materijala i kristalografija natrijum hlorata.

Peta glava predstavlja opis procedure pripremanja rastvora, eksperimentalne postavke i eksperimentalne procedure. Predstavljene su eksperimentalne procedure za proučavanje promjena u brzinama rasta u dugim eksperimentima i ponašanja malih kristala natrijum hlorata raslih na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja rastvora.

U šestoj glavi je opisana metodika obrade eksperimentalnih podataka.

U sedmoj glavi su predstavljeni eksperimentalni rezultati mjerenja promjena brzina rasta kristala natrijum hlorata u vremenski dugim eksperimentima. Određene su brzine rasta kristala u pojedinim fazama dugih eksperimenata, odnosno početne, intermedijalne i stabilisane brzina rasta. Opisani su kontrolni eksperimenti pomoću kojih je testirana stabilnost relativnog presićenja vodenih rastvora, te temperature

rastvaranja i refacetiranja. Diskutovani su mogući uzroci disperzije brzina rasta proučavanih kristala i razlozi promjena brzina rasta kristala u dugim eksperimentima.

U osmoj glavi su predstavljeni rezultati istraživanja ponašanja malih kristala natrijum hlorata raslih u blago zasićenim vodenim rastvorima na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja rastvora. Uočeno je istovremeno postojanje rastućih, nerastućih i kristala koji se rastvaraju u zasićenim vodenim rastvorima. Predloženi su i diskutovani mogući uzroci uočene pojave.

Na kraju disertacije dat je kratak sažetak predstavljenih rezultata u vidu zaključka.

# GLAVA 1

## OPŠTE KARAKTERISTIKE RASTVORA

### 1.1. Nukleacija

Kristalizacija je važan proces za proizvodnju mnogih materijala. Ona predstavlja industrijsku tehniku odvajanja koja se takođe koristi i za prečišćavanje određenih materijala. Kristalizacijom treba da nastanu proizvodi koji imaju veoma dobro definisane fizičke i hemijske osobine, kao i određenu veličinu. Kristalizacija počinje procesom nukleacije. Kontrola nukleacije je veoma važna za defektnost, polimorfizam i druge karakteristike kristalnih materijala. To je fazni prelaz prve vrste pri kome iz neuređenog stanja (pare, rastvora, rastopa) nastaje uređeno kondenzovano stanje supstancije. Kristalizacija iz rastvora je proces koji se koristi za pripremu mnogih vrsta čvrstih supstancija (npr. farmaceutskih proizvoda, hemijskih repromaterijala, specijalizovanih hemikalija, katalizatora). Nekoliko ključnih svojstava dobijenih materijala potiče iz ovog procesa, uključujući hemijske čistoće i sastav, unutrašnju strukturu, raznovrsnost veličina i oblika te gustinu defekata. Raznovrsnost veličina i oblika ima veliki uticaj na svojstva čvrste supstancije, uključujući i efikasnost upotrebe istih.

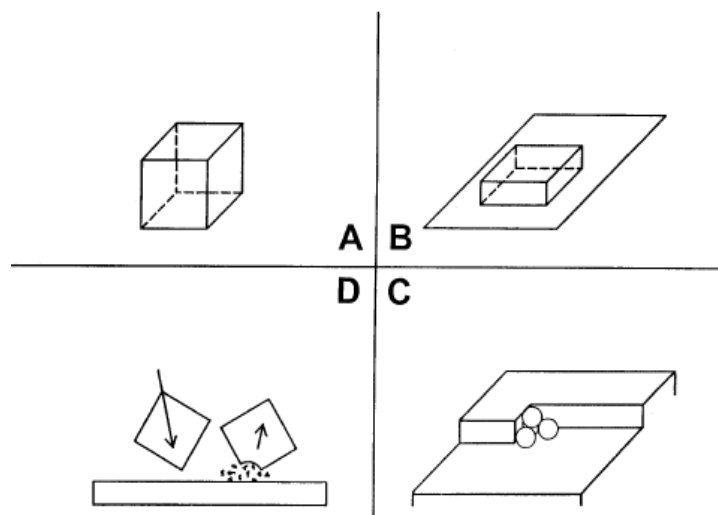
Nukleacija je proces pri kome dolazi do pojave kristalnih nukleusa unutar metastabilnih klastera veličine nekoliko stotina nanometara. Karakteriše ih broj molekula konstituenata klastera ( $n$ ). U zavisnosti od broja konstituenata postoje kritični nukleusi ( $n = n^*$ ), subnukleusi ( $n < n^*$ ) i supernukleusi ( $n > n^*$ ). Uslov za nastajanje nukleusa u matičnoj fazi iz koje se formira kristalna faza, jeste postojanje presićenja ili prehladenosti, odnosno metastabilnost faze. Samo supernukleusi mogu da rastu spontano do makroskopskih veličina i oni predstavljaju centre kristalizacije. Proces kristalizacije se odvija u dvije etape. Prva etapa predstavlja nastajanje supernukleusa, a u drugoj se odvija rast kristala.

Nukleacija može da bude primarna i sekundarna. Primarna nukleacija može da bude homogena kada nukleusi nastaju spontano u metastabilnoj sredini ili heterogena



kada nukleusi nastaju uz pomoć stranih čestica prisutnih u rastvoru. Sekundarni nukleusi nastaju otkidanjem djelića kristala usljed djelovanja rastvora, međusobnog sudaranja ili sudaranja kristala sa zidovima kristalizatora.

Nukleus koji je nastao homogenom nukleacijom je često izometričan i predstavlja ravnotežnu formu kristala (slika 1A). Za nukleuse koji su nastali heterogenom nukleacijom karakteristično je to da je veličina kristala redukovana bar u jednom pravcu, što je posljedica interakcije kristala i podloge (slika 1B). Heterogenom nukleacijom nukleusi nastaju na stranim česticama prisutnim u rastvoru (slika 1C). U tehničkim kristalizatorima dominira sekundarna nukleacija – nukleusi nastaju osipanjem i lomljenjem kristala (slika 1D) [1, 2].



Slika 1. Trodimenzionalni nukleusi: A - nukleus nastao homogenom primarnom nukleacijom, B - nukleus nastao heterogenom primarnom nukleacijom, C - nukleus nastao heterogenom primarnom nukleacijom, D - sekundarni nukleus nastao osipanjem

Za slučaj primarne homogene nukleacije, Gibsova slobodna energija  $\Delta G_p$  od koje zavisi brzina nukleacije, je proporcionalna sa  $1/\sigma^2$ , pri čemu  $\sigma$  predstavlja relativno presićenje rastvora [3]. O brzini nukleacije, kao funkcije presićenja i temperature, biće detaljnije govoreno u paragrafu 2.8.1.

Da bi se utvrdila širina metastabilne zone kod sekundarne nukleacije, podsićeni rastvor se hladi do tačke zasićenja. Da bi se proučavala sekundarna nukleacija na toj temperaturi, potrebno je u rastvor ubaciti samo jednu kristalnu klicu [4]. Početak nukleacije se najčešće određuje fotometrijski [5, 6, 7].

U ovom radu će biti opisan rast primarno nukleisanih kristala natrijum hlorata ( $\text{NaClO}_3$ ).

## 1.2. Opšte karakteristike rastvora

Rastvori su složeni disperzni sistemi koji se sastoje od dve ili više supstancija. Supstancije u rastvoru su ravnomjerno raspoređene. Supstancija koja se nalazi u višku u odnosu na ostale predstavlja rastvarač (disperzno sredstvo), a ostale supstancije su rastvorci (rastvorena supstanca ili disperzne faze). Rastvarač je supstancija koja je u istom agregatnom stanju kao i nastali rastvor, ukoliko su rastvorak i rastvarač u različitim agregatnim stanjima. Rastvori se mogu podijeliti prema sadržaju rastvorene supstance na: zasićene, podsićene i presićene. Zasićen je onaj rastvor koji sadrži maksimalnu količinu supstancije koja se može rastvoriti pri određenoj temperaturi i pritisku. Koncentracija zasićenog rastvora je konstantna za date uslove i zavisi od prirode rastvarača i rastvorka. U zasićenom rastvoru uspostavljena je dinamička ravnoteža procesa rastvaranja i kristalizacije – isti broj jona u jedinici vremena pređe iz kristala u rastvor i vrati se iz rastvora u kristal. Rastvor čija je koncentracija manja od koncentracije zasićenog rastvora pri istim uslovima naziva se podsićenim rastvorom. Presićen rastvor je rastvor koji ima više rastvorka nego u zasićenom rastvoru pod datim uslovima. Presićeni rastvori su nestabilni sistemi za razliku od zasićenih i nezasićenih rastvora. U nestabilnom stanju mogu ostati sve dok pod nekim spoljašnjim uticajem ne pređu u stabilno stanje. Prelaz u stabilno stanje praćen je kristalizacijom, pri čemu koncentracija rastvora opada na vrijednost koja odgovara zasićenom rastvoru pod datim makroskopskim uslovima. Da bi proces rasta kristala bio moguć neophodan je presićeni rastvor koji se dobija hlađenjem zasićenog iz koga je uklonjena čvrsta faza.

Kvantitativni odnos rastvorene supstancije i rastvarača u datom rastvoru može se izraziti na više načina. Najvažniji su: maseni udio, masena i količinska koncentracija i molalitet.

a) Maseni udio supstance  $A$  u rastvoru,  $\omega(A)$

Maseni udio supstancije  $A$  predstavlja masu supstancije  $A$  izraženu u gramima u 100 grama rastvora. Izračunava se kao odnos mase rastvorene supstancije  $A$ ,  $m(A)$  i ukupne mase rastvora,  $m$ :

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m} , \quad (1)$$

$$m = m(A) + m(B) , \quad (2)$$

gdje je  $m(B)$  masa rastvarača.

Maseni udio supstancije u rastvoru je broj koji se kreće između 0 i 1, a ako se dobijeni broj pomnoži sa 100 dobija se procentni sastav rastvora ili procentna koncentracija.

b) Masena koncentracija supstance  $A$  u rastvoru,  $\sigma(A)$

Masena koncentracija supstancije  $A$  u rastvoru predstavlja masu rastvorene supstancije  $A$  izraženu u gramima rastvorenu u jediničnoj zapremini rastvora. Izračunava se kao odnos mase supstancije  $A$ ,  $m(A)$  i zapremine rastvora,  $V$ :

$$\sigma(A) = \frac{m(A)}{V} . \quad (3)$$

Jedinica masene koncentracije je  $\text{kg/m}^3$ .

c) Količinska koncentracija supstance  $A$  u rastvoru,  $\delta(A)$

Količinska koncentracija supstancije  $A$  predstavlja količinu rastvorene supstancije  $A$  koja se nalazi u jediničnoj zapremini rastvora. Izračunava se kao odnos količine supstancije  $A$ ,  $n(A)$  i zapremine rastvora,  $V$ :

$$\sigma(A) = \frac{n(A)}{V} . \quad (4)$$

Jedinica količinske koncentracije je mol/m<sup>3</sup>, ali iz praktičnih razloga se obično koristi jedinica mol/dm<sup>3</sup>.

d) Molalitet supstancije *A* u rastvoru, *b(A)*:

Molalitet izražava količinu rastvorene supstancije *A* koja je rastvorena u jednom kilogramu rastvarača. Izračunava se kao odnos količine rastvorene supstancije *A*, *n(A)* i mase rastvarača, *m(B)*, izražene u kilogramima:

$$b(A) = \frac{n(A)}{m(B)} . \quad (5)$$

Jedinica molaliteta je mol/kg.

Jedna od karakteristika rastvora je brojna vrijednost presićenja, koja zavisi od načina definisanja koncentracije rastvora [8]. Presićenje je jedan od osnovnih parametara koji određuju rast kristala.

Apsolutno presićenje rastvora  $\Delta c$  definiše se kao:

$$\Delta c = c - c_0 , \quad (6)$$

a relativno presićenje rastvora  $\sigma$  kao:

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{c - c_0}{c_0} , \quad (7)$$

gde je *c* koncentracija rastvora na datoj temperaturi, a *c*<sub>0</sub> – ravnotežna koncentracija.

U ovom radu će koncentracija rastvora soli natrijum hlorata biti izražena u g supstancije/100 g rastvora.

Presićeni rastvori se dobijaju hlađenjem zasićenih, pa se za izražavanje presićenja može koristiti tzv. prehlađenost rastvora  $\Delta T = T - T_0$ , gde su *T* i *T*<sub>0</sub> apsolutna temperatura presićenog rastvora i apsolutna temperatura na kojoj je rastvor zasićen, po redu.

Pokretačka sila za nukleaciju i rast kristala iz rastvora ( $\Delta G_r$ ) proporcionalna je razlici Gibsovih slobodnih energija zasićenog i presićenog rastvora. Može se izraziti preko razlike hemijskih potencijala zasićenog ( $\mu_0$ ) i presićenog ( $\mu$ ) rastvora:

$$\Delta G_r = N(\mu_0 - \mu) \quad (8)$$

Broj molekula koji u jedinici vremena, pri konstantnoj temperaturi i pritisku, prelaze iz presićenog u zasićeno stanje označen je sa  $N$ . Rastvor je presićen, ako je  $(\mu_0 - \mu) > 0$  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 pomenuti procesi nisu mogući.

Hemijski potencijal razblaženih rastvora dat je formulom:

$$\mu = kT \ln c. \quad (9)$$

Koristeći jednačine (8) i (9) sledi:

$$\Delta G_r = -N(\mu - \mu_0) = -N(kT \ln c - kT \ln c_0) = -kTN \left( \ln \frac{c}{c_0} \right) = -kTN \ln(1 + \sigma), \quad (10)$$

odnosno:

$$\Delta G_r \approx -NkT\sigma, \quad (11)$$

gde je  $k$  Boltzmanova konstanta.

Iz jednačine (11) sledi da je “pokretačka sila” (“driving force”) proporcionalna relativnom presićenju rastvora  $\sigma$ .

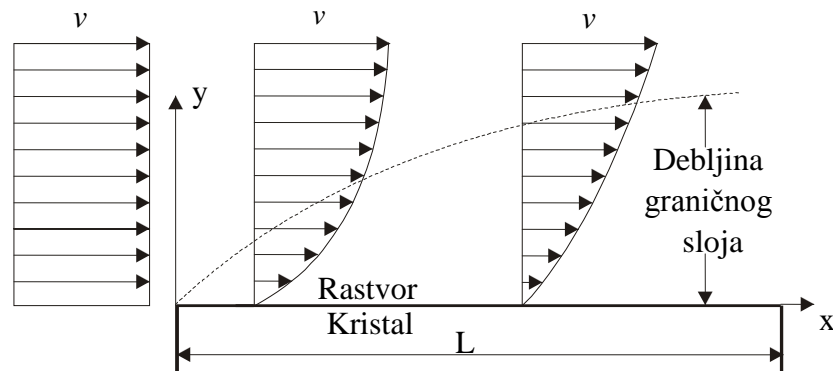
### 1.3. Granični sloj rastvora uz kristalne pljosni

Na rast kristala iz rastvora najveći uticaj ima stanje u graničnom sloju rastvora neposredno uz pljosan rastuće kristala. Na slici 2 je prikazan kristal dužine  $L$  koji raste u pravcu laminarnog toka rastvora. Brzina toka kretanja rastvora u nekoj tački A na

nekoj udaljenosti od kristala je  $v$ , a rastvor je koncentracije  $c$  i nalazi se na temperaturi  $T$ . Ova tri parametra zavise od udaljenosti od čeone ivice kristala  $x$ , u koju udara tekući rastvor i od normalne udaljenosti od pljosni kristala  $y$ . Definisani su: brzinski, difuzioni i termički granični sloj u rastvoru u blizini kristala [9].

### 1.3.1. Brzinski granični sloj

Zbog djelovanja sila viskoznog trenja, rastvor neposredno uz kristal miruje u odnosu na njega, pa u blizini kristalne pljosni brzina rastvora zavisi od koordinata  $x$  i  $y$  (slika 2).



Slika 2. Šematski prikaz kretanja rastvora u blizini kristala

Rješavanjem jednačine kontinuiteta i Navier - Stoksove jednačine, Kuroda je dobio zavisnost  $v(x, y)$  koja je takođe šematski ilustrovana na slici 2. Brzinski granični sloj predstavlja dio rastvora u kome se brzina rastvora mijenja od nulte (na pljosni) do brzine na velikoj udaljenosti od kristala. Debljina ovog sloja  $\delta_v$  je proporcionalna kvadratnom korjenu iz udaljenosti od čeone ivice kristala  $x$  [10]:

$$\delta_v(x) \approx x R_e^{-1/2}, \quad (12)$$

gdje su:  $R_e = \rho v x / \eta$  - Rejnoldsov broj,  $\eta$  - koeficijent viskoznosti i  $\rho$  - gustina rastvora.

### 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. Njegova debljina iznosi:

$$\delta_d(x) = xR_e^{-1/2} / (0,463S_c^{1/3}) , \quad (13)$$

gdje su  $S_c = \eta / \rho D$  - Schmidtov broj i  $D$  - koeficijent difuzije izgrađivačkih jedinica u rastvoru.

Srednja debljina difuznog graničnog sloja proporcionalna je udaljenosti od čeone ivice kristala  $x$  [11, 12, 13]. Da bi pljosni ostale makroskopski ravne, odnosno da bi fluks izgrađivačkih jedinica na pljosni kristala bio konstantan, neophodno je postojanje neravnomjernog presićenja po pljosni rastućeg kristala [14]. U slučaju konstantnog fluksa, zavisnost koncentracije rastvora na pljosni od udaljenosti od čeone ivice data je jednačinom:

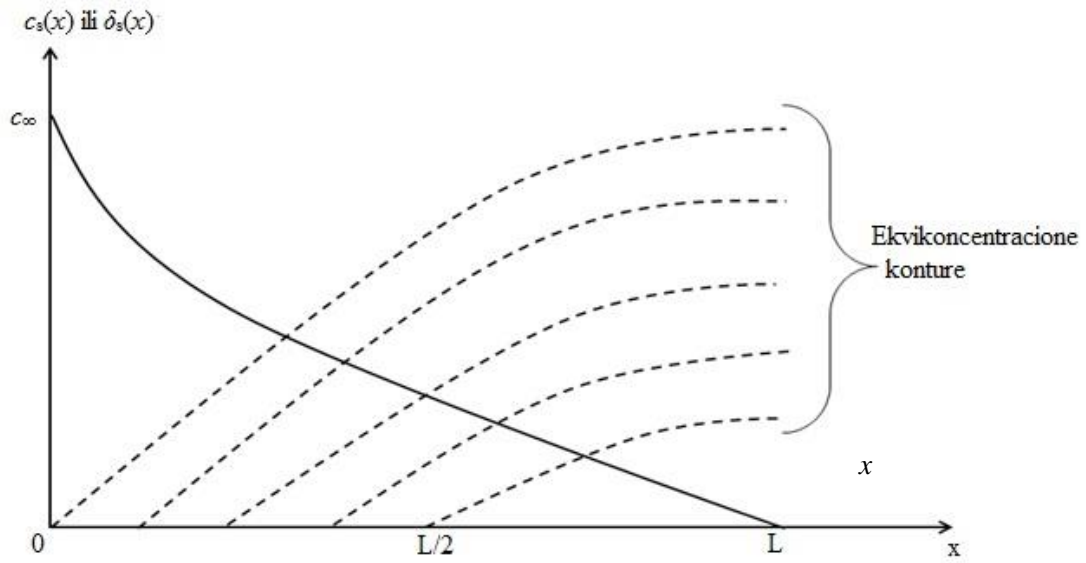
$$c_s(x) = c_s(x,0) = c_\infty - b_1 x^{1/2} , \quad (14)$$

gdje je  $c_\infty$  koncentracija rastvora daleko od kristala. Parametar  $b_1$  je povezan sa difuznim fluksom jednačinom (15):

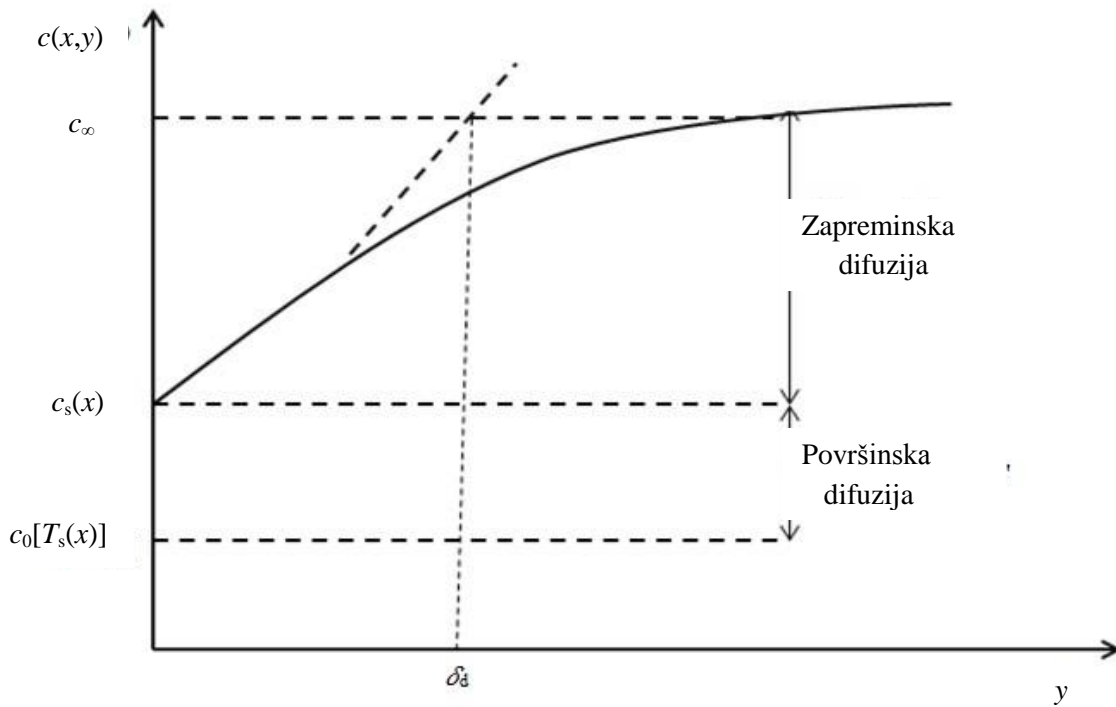
$$q_d = 0,463DS_c^{1/3}(v\rho/\eta)^{1/2}b_1 , \quad (15)$$

gdje su  $v$  - tangencijalna brzina stepenika po pljosni,  $\rho$  - gustina rastvora,  $\eta$  - koeficijent viskoznosti.

Koncentracija nije ravnomjerna po cijeloj pljosni rastućeg kristala u mirujućem rastvoru - veća je na uglovima, nego u centru kristalne pljosni [15 - 26].



Slika 3. Zavisnost data jednačinom (14), sa ekvikoncentracionim površinama u blizini pljosni rastućeg kristala



Slika 4. Zavisnost koncentracije rastvora od normalne udaljenosti od pljosni kristala  $y$  na fiksnoj udaljenosti od čeone ivice  $x$



Primjećuje se da je koncentracija rastvora uvijek veća od ravnotežne koncentracije  $c_0 [T_s(x)]$  na temperaturi u datoj tački  $T_s(x)$ , (slika 4).

### 1.3.3. Termički granični sloj

Pri rastu kristala oslobađa se toplota kristalizacije koja se od kristala odvodi kroz okružujuću sredinu (rastvor). Termički granični sloj predstavlja sloj sredine koja okružuje kristal neposredno uz njega, u kome se značajno mijenja temperatura.

Rješavanjem jednačina toplotne provodljivosti može se odrediti raspodjela temperature oko rastućeg kristala. Debljina termičkog graničnog sloja iznosi:

$$\delta_t(x) = x R_e^{-1/2} / (0,463 P_r^{-1/3}), \quad (16)$$

gdje su:  $P_r = \eta / \rho a_t$  - Prandtlov broj rastvora,  $a_t = \chi_t / \rho c_p$  toplotna difuzivnost,  $\chi_t$  - toplotna provodljivost i  $c_p$  - specifična toplota pri stalnom pritisku,  $\rho$  - gustina rastvora,  $\eta$  - koeficijent viskoznosti.

### 1.3.4. Adsorpcioni sloj

Sorpcija je spontani proces povećanja neke komponente (sorbata) u tečnoj ili čvrstoj fazi (sorbensu). U zavisnosti od toga koliko duboko čestice sorbata prodiru u sorbens, sorpcioni procesi se dijele na adsorpcione i apsorpcione. Adsorpcioni proces je proces pri kome se sorbat upija samo na površini sorbensa. Kod apsorpcionog procesa se sorbat upija po cijeloj zapremini sorbensa.

Adsorpcioni sloj je sloj rastvora u neposrednoj blizini kristala iz koga se ugrađuju izgrađivačke jedinice na pljosni rastućih kristala. Nalazi se između tečne i čvrste faze. U njemu su izgrađivačke jedinice djelimično uređene. Postojanje ovog sloja je posljedica postojanja međumolekularnih sila između molekula kristala i rastvora koji ga okružuje. Debljina ovog sloja je za nekoliko redova veličine manja od debljine ostalih pomenutih graničnih slojeva.

#### 1.4. Površina kristala

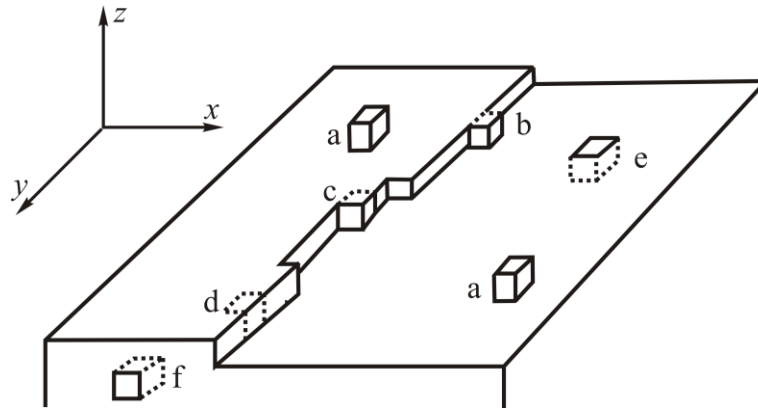
Rast kristala se odvija na površini kristala tako da izgrađivačke jedinice prelaze iz okoline i ugrađuju se u kristal brzinom koja je određena presićenjem i temperaturom. Proces bi se u uslovima termodinamičke ravnoteže trebao odvijati kontinuirano jer uspostavljeno presićenje čini energiju molekula nižim u kristalu nego u rastvoru. Međutim, to ne mora biti ispunjeno za cijelu površinu kristala. Detalji strukture površine takođe učestvuju u proračunu energijske jednačine. Na proizvoljno orijentisanoj, cjelovito strukturiranoj površini svakog kristala mogu se naći sljedeći strukturni oblici:

- a) terasa (faceta),
- b) stepenik i
- c) prelom u stepeniku (kink).

Terasa predstavlja ravnu, glatku površinu paralelnu jednoj od kristalnih ravni pri čemu sadrži visoku površinsku gustinu atoma i ima minimalnu površinsku energiju. Stepenik čini rub terase ili prelaz iz jedne paralelne ravni u drugu koja se razlikuje za jedan sloj izgrađivačkih jedinica. Postojanje stepenika omogućava rast kristala. Kink je jednoatomni lom na stepeniku na koji se nailazi krećući se duž stepenika. Površina između susjednih stepenika naziva se terasa.

Na mikroskopskom nivou postoji pet različitih kristalografskih mjesta na površini kristala, koja su dostupna za ugradnju molekula. Razlikuju se po energijama potrebnim da se izgrađivačka jedinica sa određenog mjesta odvoji od površine kristala i prebaci u rastvor. Lako je uočiti da izgrađivačke jedinice na tim mjestima ostvaruju različit broj hemijskih veza sa molekulama u kristalu koji čine njihovo najbliže susjedstvo.

Izgrađivačke jedinice u položajima a, b, c, d, e i f, na slici 5, u aproksimaciji najbližih susjeda, vezane su sa kristalnom rešetkom energijama  $\Phi$ ,  $2\Phi$ ,  $3\Phi$ ,  $4\Phi$ ,  $5\Phi$  i  $6\Phi$ , respektivno, pri čemu  $\Phi$  predstavlja energiju veze.



Slika 5. Energijski različiti položaji izgrađivačkih jedinica na pljosni (100) kubičnog kristala

Veoma značajan položaj za rast kristala predstavlja položaj izgrađivačke jedinice u prelomu stepenika (kink) u kome je broj veza između izgrađivačkih jedinica jednak polovini broja veza u unutrašnjosti kristala (položaj c - položaj polukristala). Pripajanjem izgrađivačke jedinice u ovaj položaj ne mijenja se prethodna konfiguracija, odnosno broj nekompenzovanih veza, pa se time ne mijenja ni površinska energija. Promjena unutrašnje energije u ovakvom procesu jednaka je oslobođenoj toploti u toku kristalizacije po jednoj izgrađivačkoj jedinici. Rad koji je potrebno izvršiti da bi se jedna izgrađivačka jedinica prevela iz preloma u okružujuću sredinu, jednak je razlici hemijskih potencijala okružujuće sredine i kristala.

Vjerovatnoća pripajanja izgrađivačke jedinice u date položaje proporcionalna je sa  $\exp(n\Phi/kT)$  [27]: gdje je  $n$  - broj formiranih veza,  $k$  - Boltzmannova konstanta i  $T$  - apsolutna temperatura, pa izgrađivačka jedinica ima znatno veću vjerovatnoću da se pripoji u prelom na stepeniku nego na ivicu ili na površinu terase. Prema tome, na brzinu pomjeranja stepenika duž površine kristala -  $v$ , kao i na brzinu normalnog pomjeranja kristalne pljosni -  $R$  najveći doprinos ima pripajanje izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika.

Svako pripajanje izgrađivačkih jedinica pljosnima kristala ne predstavlja njegov rast. Izgrađivačke jedinice adsorbovane na molekularno glatkim pljosnima i stepenicima imaju hemijski potencijal veći nego u kristalu. Po dostizanju određene koncentracije adsorbovanih atoma, rast kristala prestaje. Tada je hemijski potencijal izgrađivačke jedinice u kristalu uporediv sa hemijskim potencijalom u okružujućoj sredini.

Granični sloj između dvije faze supstancije naziva se interfaza. Minimalan rad koji je potrebno izvršiti da bi se formirala jedinica površine interfaze pri konstantnoj zapremini i pri konstantnoj temperaturi naziva se parcijalna slobodna površinska energija,  $\gamma_s$ . Ona je uvijek anizotropna. Ako je u pitanju granica kristal-vakuum,  $\gamma_s$  je jednaka polovini zbira energija onih veza koje moraju biti raskinute da bi se površina interfaze formirala kidanjem kristala na dva dijela.

Ako je broj veza, raskinutih pri isparavanju izgrađivačke jedinice sa površine kristala, dva puta manji od broja veza koje je data jedinica formirala sa susjedima u unutrašnjosti kristala, tada se energija veze može procijeniti na osnovu toplote isparavanja kristala  $L_i$ . U aproksimaciji  $z_1$  najbližih susjeda ona iznosi [28, 29]:

$$\phi = \frac{2L_i}{z_1 N_a}, \quad (17)$$

gde je  $N_a$  Avogadrov broj.

Koselov kristal je kristal sastavljen od gusto pakovanih izgrađivačkih jedinica bez strukturnih defekata, pri čemu se površina kristala sastoji od kubičnih jedinica koje formiraju sloj monoatomske visine ograničen stepenikom [30, 31]. Ujedno takav kristal se naziva idealnim kristalom. Idealan kristal može da raste ukoliko ima hrapave pljosni. Naime, izgrađivačke jedinice usljed toplotnog kretanja mogu da napuste stepenik i površinski sloj, pri čemu prelaze u okružujuću sredinu ili na energetski drugačije mjesto na pljosni.

### 1.5. Kristal - fluid interfaza

Rast kristala se odvija u graničnoj oblasti između kristala i sredine koja ga okružuje, odnosno u kristal - fluid interfazi. Postoji nekoliko modela interfaze. Prema broju slojeva koje razmatraju razlikuju se jednoslojni, dvoslojni i višeslojni modeli interfaze. Podjela je uslovljena i prema sredini sa kojom se kristal graniči.

Barton, Kabrera i Frank su za kristal-fluid interfazu definisali kritičnu, takozvanu temperaturu hrapavljenja  $T_r$  [24]. Na temperaturama nižim od kritične, ivična

slobodna energija je pozitivna, a površina kristala je atomski glatka i stepenici postoje samo zahvaljujući temperaturnim fluktuacijama. Dakle, stepenici nastaju kao posljedica temperaturnih fluktuacija, pa je za njihovo formiranje potrebno utrošiti rad. Na temperaturama višim od kritične, ivična slobodna energija je jednaka nuli, pa za formiranje stepenika nije potrebno vršiti rad, a površina kristala je atomski hrapava.

Barton, Cabrera i Frank su svoju teoriju primijenili na (100) pljosan idealnog kristala, a kristal - fluid interfacu su opisali jednoslojnim modelom.

Prema ovom modelu sve izgrađivačke jedinice ispod referentne ravni nalaze se u čvrstom stanju, koje je od fluida odvojeno samo jednim slojem izgrađivačkih jedinica. Ovakva interfaza je analogna Isingovom modelu dvodimenzionalne magnetne rešetke u čijim se čvorovima nalaze spinovi sa dvije moguće orijentacije i vrijednostima  $s = +1$  (čvrsto) i  $s = -1$  (fluid). Ako se ovo primjeni za opisivanje kristal-fluid interfaze [32], atomski glatka interfaza odgovara uređenom, a hrapava neuređenom rasporedu spinova, dok kritična temperatura faznog prelaza  $T_c$  odgovara temperaturi hrapavljenja  $T_f$ . Energija ovakve interfaze može se napisati u sljedećem obliku [33, 34]:

$$E_1 = (-1/2) \sum \phi_{ij} s_i s_j, \quad (18)$$

gdje se sumiranje odvija po svim parovima između kojih je energija veze  $\phi_{ij}$ . Tako je, na primjer, u slučaju proste kvadratne jedinične ćelije potrebno odrediti samo dva tipa veza i to u pravcu stepenika ( $\phi_x$ ) i normalno na njega ( $\phi_y$ ). Za ovaj slučaj dobijena je sljedeća formula za određivanje kritične temperature [35]:

$$\sinh(\phi_x/kT_c) \sinh(\phi_y/kT_c) = 1. \quad (19)$$

Ako je  $\phi_x = \phi_y = \phi$  dobija se da je [36]:

$$\frac{kT_c}{\phi} = 0,57. \quad (20)$$

U literaturi [37] se za karakterizaciju interfaze i njenih modela pored apsolutne temperature koriste sljedeće veličine: a) generalisana vezivna energija [38], b) entropijski  $\alpha$  faktor i c) bezdimenzionalna temperatura.

a) Generalisana vezivna energija:

$$\omega = w/kT, \quad (21)$$

gdje je:

$$w = \frac{1}{2}(\phi_{cc} - \phi_{ff}) - \phi_{cf} \quad (22)$$

je energija formiranja preloma u stepeniku. Veličine  $\phi_{cf}$ ,  $\phi_{cc}$  i  $\phi_{ff}$  su apsolutne vrijednosti vezivnih energija između izgrađivačkih jedinica od kojih je jedna u kristalu, a druga u fluidu, izgrađivačkih jedinica u kristalu i izgrađivačkih jedinica u fluidu, respektivno.

b) Entropijski  $\alpha$  faktor, koji za (001) pljosan Koselovog kristala iznosi:

$$\alpha = 4\omega \quad (23)$$

c) Bezdimezionalna temperatura:

$$\theta = 1/\omega. \quad (24)$$

Model "čvrsto na čvrsto" ili SOS model (solid on solid) [32, 34, 38, 39] predstavlja jedan od najjednostavnijih modela kristal-fluid interfeze. Pretpostavlja se da je cijela interfaza podijeljena na blokove iste veličine i oblika (izgrađivačke jedinice) koje se mogu naći u čvrstom ili fluidnom stanju. SOS model predstavlja podklasu Isingovog modela po kome se jedan dio interfeze nalazi u čvrstom stanju, a drugi u fluidnom. Čvrsti blokovi se mogu nalaziti samo na čvrstim blokovima i isključena je mogućnost prisustva čvrstih blokova u fluidu i fluidnih u čvrstoj fazi.

Prednost SOS uprošćenja Izingovog modela je u tome što se konfiguracija kristalne površine može opisati "kulama" od blokova, od kojih se svaki karakteriše sa tri parametra  $x$ ,  $y$ , i  $z$ .  $x$  i  $y$  su koordinate  $(x, y)$  - te kule u dvodimezionalnoj matrici površine, a  $z$  predstavlja visinu kule u odnosu na referentnu ravan. Visina kule je izražena brojem izgrađivačkih jedinica i može da se mijenja od  $-\infty$  do  $+\infty$  prolazeći kroz čvrstu i fluidnu fazu. Referentni nivo se nalazi između  $z=0$  i  $z=1$  i predstavlja položaj molekularni glatke interfeze.

Na temperaturama nižim od kritične temperature  $T_c$ , interfaza je molekulski glatka i tada se izgrađivačke jedinice nalaze na dva nivoa, čvrste na  $z = 0$ , a tečne na  $z = 1$ .

Na temperaturama višim od kritične, izgrađivačke jedinice mogu biti na različitim nivoima, tako da interfaza postaje hrapava.

Stepenik se definiše kao granica između jednog dijela molekulski glatke pljosni kristala i drugog dijela iste pljosni, više za jedan sloj izgrađivačkih jedinica. Najjednostavniji model ovako definisanog stepenika je "SOS step" model [34]. Modeliranje stepenika jednodimenzionim Izingovim modelom u SOS aproksimaciji dobijeno je da temperatura hrapavljenja iznosi  $T_r = 0K$ , odnosno da na svim temperaturama iznad apsolutne nule postoje prelomi na stepenicima. Ovi prelomi se javljaju kao posljedica oscilacija izgrađivačkih jedinica u stepeniku, što dovodi do njihovog otkidanja, tako da stepenik postaje hrapav sa nizom preloma. Temperature hrapavljenja stepenika i hrapavljenja kristalne pljosni se razlikuju. Na temperaturi hrapavljenja stepenika, stepenik postaje mikroskopski hrapav, dok makroskopski ostaje 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. Najjednostavniji model koji uzima u obzir kolektivno uzajamno djelovanje, je model samousaglašenog polja [40 - 42]. Takođe je pokazano da temperatura hrapavljenja pljosni kristala u dodiru sa rastvorom zavisi od koncentracije rastvora [43]. Mutaftsčiev je razmatrao zavisnost hrapavljenja kristalne površine od odstupanja sistema od ravnoteže i od presićenja [44].

Višeslojni modeli se primjenjuju zbog toga što na višim temperaturama modeli sa ograničenim brojem nivoa ne opisuju stvarno stanje na površini. Pri proučavanju kinetike rasta kristala dolazi do izražaja ograničenje na širinu granice između kristala i okružujuće sredine. Temkin je prvi proučavao strukturu kristalne površine sa neograničenim brojem nivoa na kojima se mogu naći atomi graničnog sloja [45].

Ako se primjene metode statističke mehanike na SOS modele, moguće je izračunati neke veličine koje karakterišu interfaze, kao što su npr. površinska slobodna energija, širina interfaze, površinska hrapavost i druge. Ovakva izračunavanja podrazumijevaju upotrebu odgovarajućih aproksimacija. Između ostalih, koristi se i metod Monte Karlo simulacija, zasnovan na principu makroskopske reverzibilnosti koji predstavlja jedan od osnovnih principa statističke mehanike.



## GLAVA 2

### RAST KRISTALA IZ RASTVORA

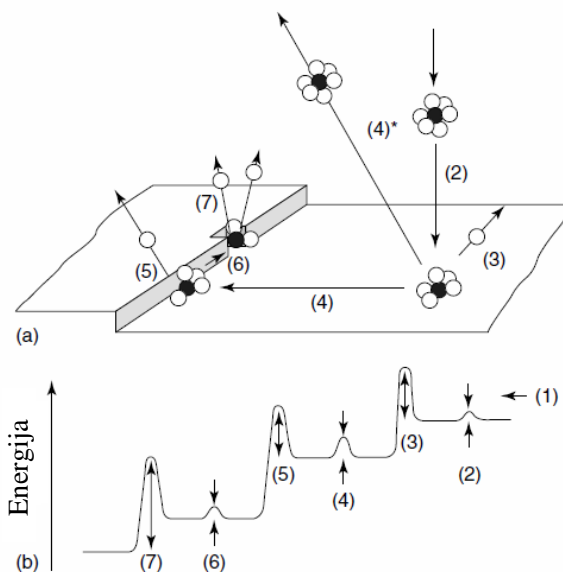
#### 2.1. Uvod

Rast kristala predstavlja seriju procesa kojim se izgrađivačka jedinica pripaja kristalnoj pljosni što uzrokuje porast veličine kristala [45]. Postoje dva načina ulaska izgrađivačkih jedinica u prelome na stepenicima: rastvor - kristalna pljosan - stepenik - prelom i rastvor - prelom.

Ovi procesi se mogu predstaviti kroz četiri koraka ilustrovana slikom 6 [47].

1. Transport izgrađivačkih jedinica kroz rastvor (prenos izgrađivačkih jedinica na rastuću pljosan zapreminskom difuzijom kroz rastvor) i njihovo pripajanje na površinu terase,
2. pomjeranje izgrađivačkih jedinica adsorbovanih na terasama u stepenike površinskom difuzijom i njihovo pripajanje na stepenike,
3. pomjeranje izgrađivačkih jedinica adsorbovanih na stepenicima u prelome i njihovo pripajanje prelomima,
4. prenos oslobođene energije i molekula rastvarača iz rastvora.

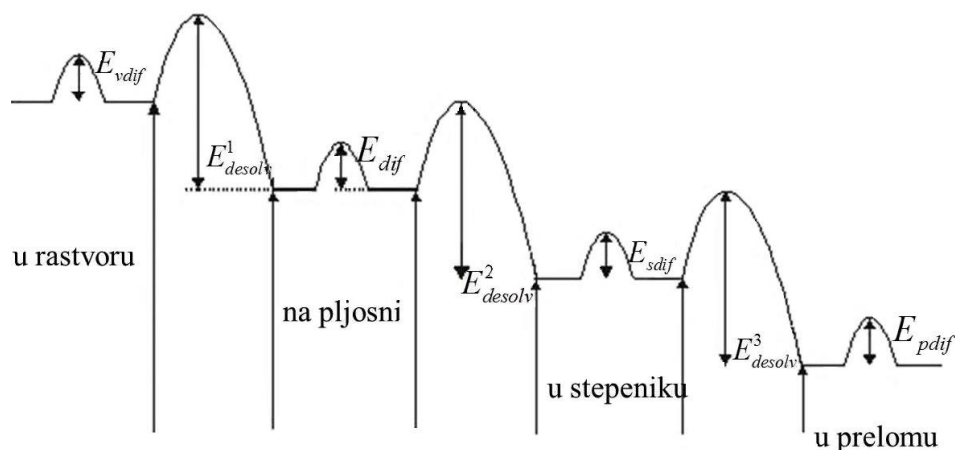
Prvi proces se naziva zapreminski, a procesi 2 - 4 su površinski i mogu da se sastoje od više potprocesa. Pošto se ti potprocesi obično dešavaju u serijama, najsporiji proces kontroliše ukupan rast kristala. Prema tome, rast kristala može biti zapreminski - ako je prvi korak najsporiji ili površinski ako su najsporiji procesi 2 - 4. Kinetički parametri rasta, okarakterisani tangencijalnom brzinom  $v$  i normalnom brzinom rasta  $R$ , zavise od strukture kristala, strukture kristal-fluid interfaze (da li je hrapava ili glatka), prisustva dislokacija na rastućoj pljosni, presićenja sredine u kojoj se odvija rast kristala, temperature, miješanja i prisustva primjesa. Ovi faktori takođe utiču i na morfologiju kristala.



Slika 6. a) šematski prikaz procesa pripremanja izgrađivačkih jedinica: (1) transport izgrađivačkih jedinica kroz rastvor, (2) difuzija kroz granični sloj, (3) adsorpcija na površinu kristala, (4) difuzija na površini, (4\*) desorpcija na površini, (5) pripajanje na stepeniku, (6) difuzija duž stepenika, (7) pripajanje u prelomu ili vakanciji u stepeniku. b) Prikaz pripadajuće energije za stanja prikazana na slici 7

Ako izgrađivačke jedinice stižu u prelome na stepenicima direktno iz rastvora, riječ je o rastu kontrolisanom zapreminskom difuzijom, a ako prije toga difunduju po terasama, riječ je o rastu kontrolisanom površinskom difuzijom. Rast kristala se praktično uvijek odvija na oba načina, a koji će od njih biti dominantan zavisi od prirode kristalizirajuće sredine, rastvarača i uslova rasta. Relativna zastupljenost ova dva procesa difuzije zavisi od srednjeg slobodnog puta izgrađivačkih jedinica po kristalnoj pljosni  $\lambda_s$  i procesa desolvatacije izgrađivačkih jedinica. Za male vrijednosti  $\lambda_s$  dominira zapreminska difuzija, dok za velike vrijednosti  $\lambda_s$  dominantnu ulogu ima površinska difuzija.

Kretanje izgrađivačkih jedinica od rastvora ka prelomu praćeno je desolvatacijom, koja se u slučaju površinske difuzije odvija postepeno i vezana je za savlađivanje manjih energetske barijere nego u slučaju zapreminske difuzije (slika 7).



Slika 7. Energetske barijere pri kretanju izgrađivačke jedinice

$E_{vdif}$  - za difuzioni preskok između susjednih ravnotežnih položaja u rastvoru;

$E^1_{desolv}$  - za pripajanje na kristalnu pljosan iz adsorpcionog sloja;

$E_{dif}$  - za difuzioni preskok izgrađivačke jedinice između susjednih ravnotežnih položaja na kristalnoj pljosni;

$E^2_{desolv}$  - za ulazak sa pljosni na stepenik;

$E_{sdif}$  - za difuzioni preskok izgrađivačke jedinice između susjednih ravnotežnih položaja na stepeniku;

$E^3_{desolv}$  - za ulazak sa stepenika u prelom na njemu;

$E_{pdif}$  - za difuzioni preskok izgrađivačke jedinice između susjednih ravnotežnih položaja u prelomu.

Brzina prolaska izgrađivačkih jedinica kroz neku ( $i$ -tu) od ovih energetskih barijera određena je odgovarajućim vremenom relaksacije  $\tau_i$ , koje je sa energijom te barijere  $E_i$  povezano Eyringovim formalizmom [48, 49]:

$$\tau_i = \nu_i^{-1} \exp(E_i / kT), \quad (25)$$

gdje je  $\nu_i$  odgovarajući frekventni faktor reda veličine  $10^{13}$ .

Zbog složenosti samog procesa kao i mnogih parametara od kojih zavisi (presičenje rastvora, temperature, prisustvo primjesa, brzina toka rastvora, uticaj fizičkih polja i drugi) ne postoji jedna teorija rasta kristala iz rastvora. Aktuelne teorije se obično mogu primjeniti na pojedine etape i uslove rasta kao i na određenu vrstu kristala.

## 2.2. Struktura kristalne površine

Teorije ili modeli rasta kristala se baziraju prije svega na razmatranjima površine kristala. Najčešće korišteni modeli rasta su: normalan, slojevit i dvodimenzionalnom nukleacijom.

### 2.2.1. Normalan rast kristala

Na temperaturama iznad temperature hrapavljenja pljosni prelomi se javljaju po cijeloj kristalnoj pljosni, pa se pripajanje izgrađivačkih jedinica, makroskopski gledano, odvija po cijeloj pljosni. U svakoj svojoj tački se pljosan pomijera normalno na sebe, pa se ovakav rast naziva normalnim ili kontinualnim. Ako se primjeni maksimalni Vilson - Frenkel zakon [50, 51] linijska brzina normalnog rasta kristala određuje se iz razlike fluksa izgrađivačkih jedinica koje iz rastvora dolaze na pljosan kristala i ravnotežnog fluksa izgrađivačkih jedinica koje se vraćaju u rastvor. Pokazuje se da je brzina rasta kristalne pljosni:

$$R = C^0 \sigma, \quad (26)$$

$$C^0 = \xi_r \left( \frac{kT}{\hbar} \right) \lambda_v \Omega N_0 \exp\left( - \frac{E_{\text{desolv}}}{kT} \right), \quad (27)$$

gdje su:  $\xi_r$  - retardacioni faktor za ulazak izgrađivačke jedinice u stepenik,  $\hbar$  - Plankova konstanta podijeljena sa  $2\pi$ ,  $\lambda_v$  - srednji slobodni put izgrađivačke jedinice u kristalu,  $\Omega$  - zapremina izgrađivačke jedinice u stepeniku,  $N_0$  - koncentracija izgrađivačkih jedinica u zasićenom rastvoru i  $E_{\text{desolv}}$  - aktivaciona energija za ulazak izgrađivačke jedinice u adsorpcioni sloj.

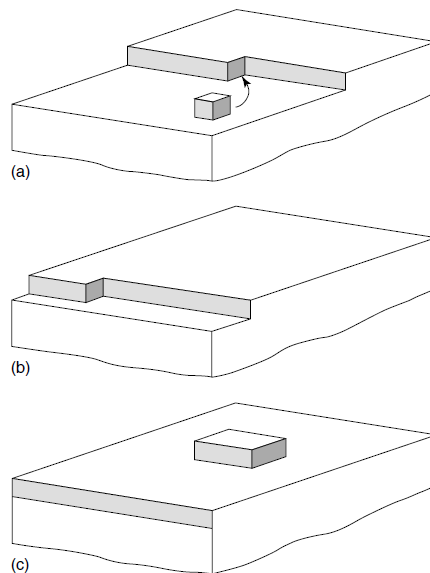
Maksimalni Vilson - Frenkel zakon se bazira na pretpostavci brzog uspostavljanja ravnotežne konfiguracije u toku rasta, koja daje ravnotežnu struju vraćenih izgrađivačkih jedinica. Međutim, rast kristala je neravnotežan proces, a

koncentracija rastvora uz pljosan je uvijek veća od ravnotežne, zbog čega je i povratna struja izgrađivačkih jedinica uvijek veća od ravnotežne, pa je stvarna brzina rasta manja od brzine koju predviđa prethodna jednačina.

### 2.2.2. Slojevit rast kristala

Prelomi u stepeniku koji postoje zahvaljujući pojedinačnim vakancijama na terasama, se pomijeraju tokom rasta duž stepenika sve dok stepenik ne dosegne ivicu. Tada dolazi do formiranja novog stepenika nukleacijom novog "ostrva" jednoslojne visine ili formiranjem dvodimenzionalnog nukleusa na površini kristala. Ovakav mehanizam rasta se naziva slojevitim rastom (slika 8).

Najjednostavniji model slojevitog rasta kristala je skup paralelnih i po visini jednakih stepenika koji se po kristalnoj pljosni kreću tangencijalnom brzinom  $v$  ( $\sigma$ ), koja zavisi od presićenja, zahvaljujući pripajanju izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika (slika 8).



Slika 8. Šematski prikaz slojevitog rasta kristala. (a) pripajanje izgrađivačke jedinice u stepenik, (b) stepenik je skoro "došao" do ivice kristala, (c) formiranje dvodimenzionalnog nukleusa

Ako skup stepenika obrazuje vicinalnu ravan nagiba  $p$  u odnosu na najbližu singularnu ravan, onda je brzina rasta kristala, u pravcu normalnom na kristalnu pljosan, jednaka [52, 53]:

$$R = pv(\sigma) = \frac{a_j}{\lambda} v(\sigma), \quad (28)$$

gdje je  $\lambda$  - srednje rastojanje između stepenika visine  $h_s$ , a  $a_j$  - rastojanje između izgrađivačkih jedinica.

Ako su stepenici različite visine (cjelobrojan umnožak izgrađivačkih jedinica  $a_j$ ), onda je:

$$R = \sum \frac{h_s v(h_s)}{\lambda(h_s)}, \quad (29)$$

gdje je  $v(h_s)$  - brzina pomjeranja stepenika visine  $h_s$ , a  $1/\lambda(h_s)$  - linijska gustina takvih stepenika.

Koristeći relaciju (29), može se odrediti brzina rasta kristalne pljosni:

$$R = pv_s b(t) \Omega c_0 \sigma_\infty = B(t) \sigma_\infty = p \beta_s \Omega c_0 \sigma_\infty \left[ 1 + \frac{\beta_s h_s}{\pi D} \right] = \ln \left( \frac{\lambda}{h_s} \right) sh \left( \frac{\pi \delta_d}{\lambda} \right), \quad (30)$$

gdje su:  $b(t)$  ili  $B(t) = b(t) \Omega c_0$  - kinetički koeficijenti kristalizacije,  $\beta_s$  - kinetički koeficijent stepenika,  $c_0$  - ravnotežna koncentracija rastvora,  $\sigma_\infty$  - relativno presićenje daleko od pljosni,  $\delta_d$  - debljina difuzionog graničnog sloja i  $D$  - koeficijent difuzije.

### 2.2.3. Dvodimenzionalna nukleacija

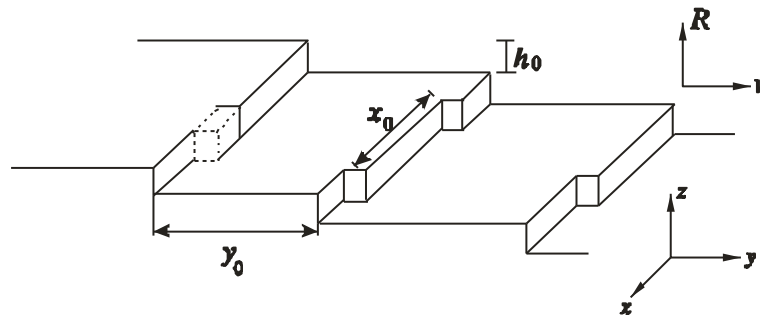
Kada je brzina nukleacije veća od vremena potrebnog da stepenik prekrije cijelu pljosan kristala, na pljosni će se formirati dvodimenzionalni nukleus. Ti nukleusi su nastali slučajnim grupisanjem izgrađivačkih jedinica u tzv. klasterne. Klasteri većinom imaju kratko vrijeme života, pa se izgrađivačke jedinice vraćaju u okružujuću sredinu.

U slučaju kada je klaster dostigao radius veći od neke kritične vrijednosti, on postaje stabilan i obezbeđuje novi sloj potreban za rast kristala. Dvodimanzionalni nukleusi, koji se stvaraju na molekulski glatkim pljosnima, predstavljaju izvor slojeva rasta na singularnoj pljosni bezdislokacionog kristala. Prema Motovoj teoriji [53], kritični radijus dvodimenzionog nukleusa iznosi:

$$\rho_c = \frac{\Omega\gamma}{kT\ln(1+\sigma)} \approx \frac{\Omega\gamma}{kT\sigma}, \quad (31)$$

gdje su:  $\Omega$  - zapremina izgrađivačke jedinice,  $\gamma$  - površinska slobodna energija i  $\sigma$  - relativno presićenje rastvora. Ova aproksimacija važi za razblažene rastvore.

Pored izgrađivačkih jedinica istih dimenzija u pravcu  $x$ ,  $y$  i  $z$  ose, što je jedna od najčešćih pretpostavki u teorijama rasta kristala, izgrađivačke jedinice se mogu posmatrati i kao paralelopipedi dimenzija  $a$ ,  $b$  i  $c$  duž  $x$ ,  $y$  i  $z$  osa, respektivno, ugrađeni u prelome na stepenicima paralelno  $x$ -osi na (001) pljosni (slika 9).

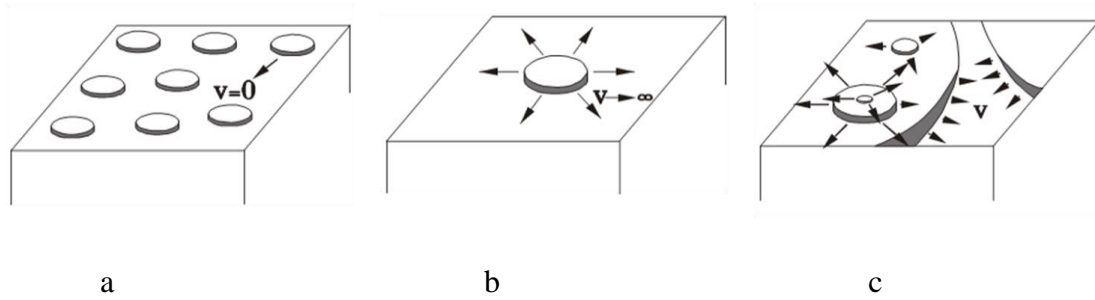


Slika 9. Ugrađivanje izgrađivačke jedinice oblika paralelopipeda

U zavisnosti od brzine pomjeranja stepenika nukleusa  $v$ , moguća su tri modela rasta dvodimenzionalnom nukleacijom:

- mononukleusni (kada se dvodimenzionalni nukleus širi po površini sa  $v = \infty$ )
- polinukleusni (kada se dvodimenzionalni nukleus širi po površini sa  $v = 0$ )
- model višestruke nukleacije

U slučaju mononukleusnog modela (slika 10a) novi nukleus nastaje tek pošto se prethodni potpuno raširi po kristalnoj pljosni. Da bi kristal rastao pri maloj brzini prostiranja nukleusa, brzina formiranja nukleusa mora biti velika. Tada nukleusi prekrivaju cijelu kristalnu pljosan (slika 10b).



Slika 10. Model rađanja i prostiranja nukleusa

Radi objašnjenja da je i konačna vrijednost brzine  $v$  moguća, uveden je model rađanja i prostiranja nukleusa, takozvani B+S model (od birth and spread [54]). Prema ovom modelu nukleusi se formiraju i prostiru po cijeloj pljosni, a novi nukleusi nastaju na prethodnim (slika 10c). Postoji i tzv. "nukleus na nukleus" ili NaN (nuclei above nuclei) [55, 56], prema kome se takođe pretpostavlja da se nukleusi generišu i prostiru konačnom brzinom.

Normalna brzina rasta  $R$  pljosni površine  $A$  formirane dvodimenzionalnom nukleacijom brzinom  $J$ , data je sljedećom relacijom za polinukleusni model kada je  $A^{1/2} < (v/J)^{1/3}$ :

$$R = hAJ . \quad (32)$$

U slučaju modela višestruke nukleacije kada je  $A^{1/2} > (v/J)^{1/3}$ , normalna brzina rasta je:

$$R = hJ^{1/3}v^{2/3} , \quad (33)$$

gdje je  $h$  - visina stepenika nukleusa, a  $v$  - tangencijalna brzina stepenika po pljosni.



### 2.3. Džeksonov $\alpha$ faktor i ivična slobodna energija

Kompjuterske simulacije rasta kristala su pokazale da rast kristala zavisi od Džeksonovog  $\alpha$  faktora [57 - 59] koji se definiše kao potencijalna energija u kristalnoj "krišci" orijentacije (hkl) podijeljenoj sa  $N_a kT$ . Ovaj faktor karakteriše fizičko stanje na pljosni iste orijentacije. Za slučaj rasta kristala iz rastvora [60], Džeksonov  $\alpha$  faktor se definiše na sljedeći način:

$$\alpha = \frac{\xi L_d}{N_a kT} = \frac{z_{1p}}{z_1} \frac{L_d}{N_a kT} \quad (34)$$

gdje su:  $N_a$  - Avogadrov broj,  $\xi$  - anizotropijski faktor,  $z_{1p}$  - broj najbližih susjeda u ravni paralelnoj kristalnoj pljosni,  $z_1$  - broj najbližih susjeda unutar kristala i  $L_d$  - toplota rastvaranja (transformacija čvrstih blokova u fluidne).

U nekim slučajevima Džeksonov  $\alpha$  faktor se može poistovjetiti sa entropijskim  $\alpha$  faktorom [60].  $\alpha$  faktor definisan jednačinom (37), jednak je Džeksonovom faktoru samo u aproksimaciji potpunog kvašenja, odnosno kada su apsolutne vrijednosti vezivnih energija između izgrađivačkih jedinica od kojih je jedna u kristalu, a druga u fluidu i izgrađivačkih jedinica u fluidu jednake. Ako je interakcija između čvrstih i tečnih blokova jača od interakcije između fluidnih blokova, stvarno  $\alpha$  je manje, a u suprotnom slučaju je veće od Džeksonovog  $\alpha$  faktora.

Za određenu kristalnu pljosan (hkl), entropijski  $\alpha$  faktor se definiše kao [61]:

$$\alpha_{hkl} = \frac{\xi_{hkl} L_t}{N_a kT}, \quad (35)$$

gdje je  $L_t$  - toplota topljenja, a  $\xi_{hkl}$  - anizotropijski faktor, koji po Hartman - Perdokovoj teoriji [62] iznosi:

$$\xi_{hkl} = E_1 / E_2, \quad (36)$$

gdje je  $E_1$  - ukupna vezivna energija u "krišci" orijentacije (hkl), a  $E_2$  - ukupna energija kristalizacije, obe obračunate po jednoj izgrađivačkoj jedinici.

Pljosni sa velikim vrijednostima  $\alpha_{hkl}$  su hrapave i rastu brže, dok su pljosni sa malim vrijednostima  $\alpha_{hkl}$  ravne i rastu sporije. U toku rasta kristala, hrapave pljosni brže rastu i nestaju iz forme rastućih kristala. Za razliku od njih, ravne pljosni su veoma stabilne i uglavnom određuju formu kristala, odnosno njegov habitus. Poznavanje vrijednosti  $\alpha_{hkl}$  omogućava određivanje forme kristala [63, 64].

U zavisnosti od vrijednosti  $\alpha$  faktora mogu se definisati tri aproksimativna režima rasta kristala [65]:

1. Ako je  $\alpha < 3,2$ , interfaza je veoma hrapava i može se pokazati da ne postoji energetska barijera za rast kristala pri malim presićenjima;
2. Kada je  $3,2 < \alpha < 4,0$  pljosan je ravnija i sa smanjivanjem presićenja smanjuje se mogućnost površinske nukleacije;
3. Kada je  $\alpha > 4,0$  pljosan je atomski ravna. Tada će rast kristala biti moguć samo ako postoji stalan izvor stepenika (npr. zavojna dislokacija).

Slobodna ivična energija po jedinici dužine stepenika  $\gamma_1$  i slobodna ivična energija po jednom molekulu u stepeniku  $\gamma$  predstavljaju važne parametre koji karakterišu rast [hkl] pljosni kristala zavise od fizičkog stanja površine kristala i okružujuće sredine, gustine stepenika i rastojanja između njih [66]. Ovi parametri kontrolišu mehanizam rasta kristala.

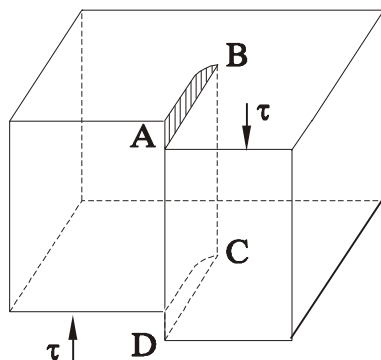
Pokazano je da postoji veza između ivične slobodne energije po jednoj izgrađivačkoj jedinici  $\gamma$  i  $\alpha$  faktora [67]. U blizini apsolutne nule važi odnos:

$$\alpha \approx \gamma/kT. \quad (37)$$

Ako je  $\alpha_r$  Džeksonov faktor na temperaturi hrapavljenja, onda na temperaturama iznad apsolutne nule, između  $\gamma$  i  $(\alpha - \alpha_r)$ , gdje je  $\alpha_r$  Džeksonov factor na temperature hrapavljenja, postoji takva zavisnost da sa porastom  $\gamma$  raste i  $(\alpha - \alpha_r)$  i obrnuto. Slobodna ivična energija po jedinici dužine stepenika zavisi od oblika molekula rastvarača i smanjuje se sa povećanjem koncentracije i smanjenjem temperature rastvora [68]

## 2.4. Zavojne dislokacije

Da bi rast kristala bio mjerljiv, a pri tom da kristal nema veći broj defekata i primjesa, neophodna je relativno velika koncentracija rastvora [69], ali takođe je ustanovljeno da kristali rastu i pri presićenju od samo 1% [70].



Slika 11. Nastajanje zavojne dislokacije

Zavojna linija izlazi na površinu kristala na mjestu koje se naziva dislokaciona tačka ili izvor dislokacije. Stepjenik koji se javlja na mjestu gde dislokacija izlazi na površinu kristala ne može da iščezne u toku rasta, jer površina kristala sa dislokacijom ima oblik atomski ravne helikoide [71]. Zbog toga zavojna dislokacija, koja izađe na površinu kristala, predstavlja neprekidan izvor stepenika na kristalnoj pljosni. Zavojna dislokacija nastaje smicanjem jednog dijela kristala u odnosu na drugi, djelovanjem određenog tangencijalnog napona  $\tau$  duž datog kristalografskog pravca. Formiranje dislokacije se može shvatiti kao prosijecanje kristala po ravni ABCD i smicanje u istoj ravni (slika 11). Linija zavojne dislokacije AC odvaja smaknutu od nesmaknute oblasti.

Zbog prisustva zavojne dislokacije pojavljuje se deformacija kristalne rešetke u blizini dislokacione linije. Deformisanost kristalne rešetke, kao posljedica prisustva dislokacija, mjeri se tzv. Burgersovim vektorom. U slučaju postojanja zavojnih

dislokacija, ovaj vektor ima pravac dislokacione linije, smjer od unutrašnjosti kristala i intenzitet jednak koraku helikoide. Burgersov vektor je uvijek jedan od vektora translacije rešetke i zbog toga može imati vrijednosti cjelobrojnih umnožaka parametara kristalne rešetke.

Zavojne dislokacije mogu biti desne (pozitivne) i lijeve (negativne). Dislokacije istog znaka se odbijaju, a suprotnog privlače. Dve dislokacije suprotnog znaka koje izlaze na površinu kristala na rastojanju većem od kritičnog radijusa  $\rho_c$  formiraće spiralni brežuljak sličan onom koji formira jedna dislokacija (slika 12a). Aktivnost ovakvog para dislokacija približno je jednaka jedan, pa je i brzina rasta kristala ista kao u slučaju jedne dislokacije.

U toku rasta kristala, stepenik koji je stvoren zavojnom dislokacijom ostaje vezan za dislokacionu tačku i rotira oko nje. Pri određenim vrijednostima presićenja, sve tačke stepenika po kristalnoj pljosni kreću se istom brzinom. To znači da će dio stepenika koji je bliži dislokacionoj tački imati veću ugaonu brzinu, odnosno da će za isto vrijeme napraviti veći broj obrtaja. Ovo mu omogućava brži rast u odnosu na periferni dio. Stepenik se savija sve dotle dok mu krivina u centru ne postane jednaka kritičnom radijusu [53]. Tada brzina tog dijela stepenika postaje jednaka nuli. Nakon toga spirala nastavlja stacionarno da rotira ne mijenjajući više oblik. Ovakav proces uslovljava nastajanje spiralnog brežuljka oko dislokacione tačke (slika 12). Postojanje ovog brežuljka je i eksperimentalno potvrđeno [72 - 75].

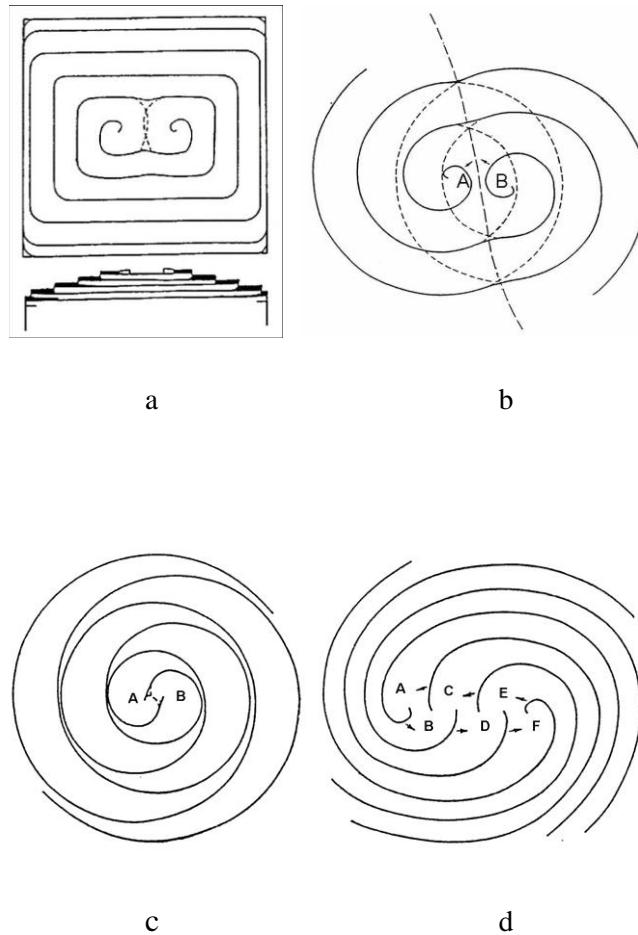
Ako je brzina tangencijalnog pomijeranja stepenika po kristalnoj pljosni izotropna, spiralni brežuljak ima oblik konusa (dislokaciona spirala je zaobljena, bliska okrugloj). Ako postoji anizotropija tangencijalne brzine (ako postoje singularni minimumi brzine u određenim smjerovima), tada se spirala sastoji od pravolinijskih dijelova (postaje poligonizovana), a spiralni brežuljak dobija oblik piramide.

Spirale postaju poligonizovane za velike vrijednosti  $\alpha$  faktora [76 - 78].

Međusobno djelovanje spirala rasta obrazovanih udruživanjem različitih dislokacija odražava se na brzinu rasta kristala. Brzina rasta kristala zavisi od ugaone brzine rotacije dislokacione spirale. Aktivnost dislokacione grupe  $\varepsilon$  definiše se kao

odnos ugaone brzine spirale koju formira dislokaciona grupa i ugaone brzine koju bi imala jedinična dislokacija pod istim uslovima rasta.

Par dislokacija istog znaka na velikom međusobnom rastojanju takođe generiše brežuljak (slika 12b) sličan kao u slučaju jedne dislokacije sa aktivnošću bliskoj jedinici. Ako je rastojanje između dislokacija mnogo manje od  $\rho_c$ , broj stepenika na pljosni kristala postaje dvostruko veći (slika 12c), a aktivnost ovakvog para dislokacija je skoro dva. Kao posljedica ovoga i brzina rasta kristala je dvostruko veća nego u slučaju jedne dislokacije. Aktivnost para dislokacija na rastojanju poredivim sa  $\rho_c$  je između jedan i dva.



Slika 12. Nastanak spiralnog brežuljka

Dislokaciona grupa koja se sastoji od  $m$  nekompenzovanih dislokacija, generiše sistem spirala sa  $m$  grana (slika 12d). Aktivnost grupe dislokacija iznosi [50]:

$$\varepsilon = \frac{m}{1 + \frac{L_0}{9.5\rho_c}}, \quad (38)$$

gdje je  $2L_0$  parametar grupe. Ako su dislokacije raspoređene po liniji, dužina  $L_0$  će predstavljati sumu  $(m-1)$  rastojanja između dislokacija.

Ako izvor stepenika sadrži dislokacije različitog znaka, odnosno par koji čine pozitivna i negativna dislokacija, kretanje stepenika se ne javlja pri uslovu  $d < 2\rho_c$  i nema rasta. Mogućnost kretanja imaju stepenici koji spajaju dislokacije različitog znaka na rastojanju većem od  $2\rho_c$  i u ovom slučaju će se formirati spiralni brežuljci slični onima koji se formiraju samo u slučaju jedne dislokacije. Grupa dislokacija sa najvećom aktivnošću naziva se dominantna dislokaciona grupa zato što njene spirale prekrivaju ostale dislokacije, pa je rast kristalne pljosni određen njenom aktivnošću.

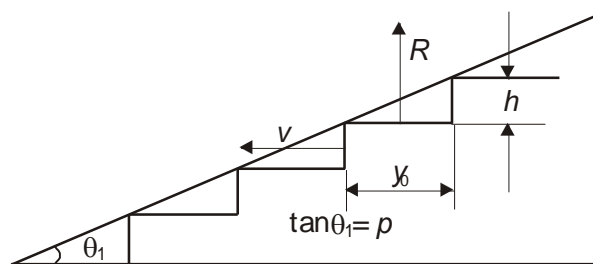
## 2.5. Spiralni rast kristala

Stepenici na rastućim pljosnima kristala postoje zahvaljujući zavojnim dislokacijama. Ako se pretpostavi da mnoštvo stepenika visine  $h$  i međusobnog rastojanja  $y_0$ , formira spiralni brežuljak nagiba  $p = h/y_0$  prelazi preko rastuće pljosni tangencijalnom brzinom  $v$  (slika 13), tada se normalna brzina rasta  $R$  može izraziti kao:

$$R = hv/y_0 = pv, \quad (39)$$

gdje je rastojanje  $y_0$  povezano sa kritičnim radijusom  $\rho_c$  kao:

$$y_0 = 19\rho_c = 19\gamma\Omega/kT\sigma. \quad (40)$$



Slika 13. Šematski prikaz spiralnog brežuljka sastavljenog od mnoštva stepenika

U ovom slučaju nagib  $p$  ima čisto geometrijski smisao, gdje povezuje brzinu pomjeranja stepenika  $v$  i normalnu brzinu rasta  $R$  određenu grupom dislokacija oko koje stepenici rotiraju.

Nagib  $p$  zavisi od aktivnosti izvora dislokacija [79, 80]:

$$p = \frac{mh}{19\rho_c + 2L_0} \quad (41)$$

Ova jednačina važi i za poligonizovane spirale [78,81].

## 2.6. Model površinske i zapreminske difuzije

Da bi izgrađivačka jedinica iz rastvora došla u prelome u stepenicima, postoje dva načina:

- rastvor - kristalna pljosan - stepenik - prelom,
- rastvor - prelom.

Prvi način odgovara rastu kristala površinskom difuzijom, a drugi, rastu zapreminskom difuzijom. U praksi, rast kristala se odvija kombinovano površinskom i zapreminskom difuzijom. Istovremeno razmatranje oba procesa je komplikovano, pa se u teorijama rasta kristala obično pretpostavi jedan način stizanja izgrađivačkih jedinica u prelome stepenika. Srednji slobodni put izgrađivačkih jedinica po kristalnoj pljosni  $\lambda_s$  i proces desolvatacije izgrađivačkih jedinica uslovljavaju zastupljenost površinske i zapreminske difuzije u procesima rasta kristala iz rastvora.

Ako je srednji slobodni put izgrađivačkih jedinica po kristalnoj pljosni  $\lambda_s$  mali, postoji mala vjerovatnoća da jedinica adsorbovana na pljosan stigne do stepenika i preloma u njemu, prije nego se ponovo vrati u rastvor. Ovo je slučaj kada izgrađivačka jedinica direktno ulazi u prelome u stepeniku, pri čemu će u rastu kristala dominirati zapreminska difuzija. U suprotnom slučaju, kada je  $\lambda_s$  veliko, izgrađivačke jedinice imaju mogućnost da difundujući po površini kristala stignu u prelome u stepeniku, pa u ovom slučaju površinska difuzija ima kontrolu u procesu rasta kristala.

Kretanje izgrađivačke jedinice od rastvora ka prelomu je praćeno desolvatacijom. U slučaju površinske difuzije desolvatacija se odvija postepeno i vezana je za savladavanje određenih energetske barijere. U slučaju zapreminske difuzije, kada izgrađivačka jedinica direktno dolazi u prelom, potrebna je desolvatacija izgrađivačke jedinice u samom prelomu što iziskuje savladavanje velike energijske barijere. Koji će od ova dva procesa biti dominantan u rastu kristala iz rastvora zavisi od prirode kristalizirajuće supstancije, rastvarača i uslova rasta.

Za model površinske difuzije [11, 12, 36, 60], brzina pomjeranja stepenika  $v$  i normalna brzina rasta pljosni  $R$  date su sljedećim jednačinama:

$$v = 2\sigma(\lambda_s/b)\beta\Lambda\beta_1^* \tanh(y_0/2\lambda_s), \quad (42)$$

i

$$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right). \quad (43)$$

Parametri  $C^*$  i  $\sigma_1$  su definisani na sljedeći način:

$$C^* = \frac{\beta\Lambda\Omega N_0}{b} \beta_1^*, \quad (44)$$

i

$$\sigma_1 = \frac{9,5\gamma\Omega}{kT\lambda_s}, \quad (45)$$

gdje  $N_0$  predstavlja koncentraciju izgrađivačkih jedinica na površini.



Jednačina (42) predstavlja opšti izraz za brzinu pomjeranja stepenika  $v$ , uz uslov da je srednje rastojanje između preloma stepenika  $x_0$  mnogo manje od difuzionog rastojanja na površini  $\lambda_s$  ( $x_0 \ll \lambda_s$ ). Kinetički koeficijent stepenika  $\beta_1^*$  dat je relacijom (53). Kada je  $y_0 \gg \lambda_s$ , odnosno kada je  $\sigma \ll \sigma_1$ , tada je brzina pomjeranja stepenika:

$$v = 2\sigma(\lambda_s/b)\beta \Lambda \beta_1^*, \quad (46)$$

a brzina rasta pljosni:

$$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_1}. \quad (47)$$

Međutim, kada je  $y_0 \ll \lambda_s$ , odnosno  $\sigma \gg \sigma_1$ , tada je:

$$v = \sigma(\lambda_s/b)\beta \Lambda \beta_1^*, \quad (48)$$

i

$$R = C^* \sigma. \quad (49)$$

Iz ovoga se vidi da je zavisnost brzine rasta kristala od presićenja parabolična za veoma mala i linearna za veoma velika presićenja rastvora.

Faktor  $\beta$  je određen razmjenom između preloma i adsorbovanih izgrađivačkih jedinica. Kada je ova razmjena spora tada je  $\beta < 1$ . Međutim, kada je razmjena između njih brza,  $\beta = 1$ . Vrijednost  $\Lambda$  zavisi od odnosa rastojanja površinske difuzije  $\lambda_s$  i srednjeg rastojanja između preloma  $x_0$ . Kada je  $x_0 \ll \lambda_s$ ,  $\Lambda = 1$ . Suprotno, kada je  $x_0 \geq \lambda_s$ ,  $\Lambda < 1$ . Navedeni slučajevi odgovaraju malom presićenju kada je  $y_0 > \lambda_s$ . Na velikim presićenjima, kada je  $y_0 \ll \lambda_s$ , važi da je  $\beta \approx 1$  i  $\Lambda \approx 1$  za  $x_0 \ll \lambda_s$  i  $\sigma_s \geq 0$ .

Retardacioni faktor  $\beta_1^*$  opisuje uticaj preloma u stepeniku, a retardacioni faktor  $\Lambda$  uticaj gustine stepenika. Ovi parametri složeno zavise od relativnog presićenja  $\sigma$ . Na malim presićenjima, kada je  $y_0$  veoma veliko i kada važi uslov  $y_0 \gg \lambda_s$  jednačina (46) svodi se na jednačinu (52) i  $v \propto \sigma$ . Na velikim presićenjima, kada važi uslova  $y_0 \ll \lambda_s$ , jednačina (46) ne predviđa zavisnost  $v$  od  $\sigma$ .

Prema modelu direktnog pripajanja [51, 80, 85], brzina stepenika data je jednačinom:

$$v = \Omega c_0 \beta_1 \sigma, \quad (50)$$

dok je normalna brzina rasta pljosni:

$$R = C \sigma^2, \quad (51)$$

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

Prema jednačini (51), brzina rasta pljosni  $R$  srazmjerna je  $h/\gamma$ .

Oblik jednačina (43) i (51) za brzinu rasta pljosni  $R$  je u suštini ista za male vrijednosti presićenja  $\sigma$  kada je  $\sigma \ll \sigma_1$  i kada je  $\tanh(\sigma_1/\sigma) = 1$ . Kinetički koeficijenti  $\beta_1^*$  i  $\beta_1$  takođe imaju isti oblik.

Prema modelu zapreminske difuzije pretpostavlja se da je difuzija izgrađivačkih jedinica u zapremini sredine sporija nego njihova difuzija na površini i pripajanje u prelome. Prema gustini preloma u stepenicima razvijena su dva modela zapreminske difuzije:

- a) model za slučaj kada je rastojanje između preloma u stepeniku veliko tako da se difuzino polje širi oko preloma i na površini [31],
- b) slučaj kada je rastojanje između preloma na stepenicima malo Černov [85].

### 2.6.1. Dvodimenzionalna nukleacija sa površinskom difuzijom

Jednačine za normalnu brzinu rasta kristala  $R$  bazirana na površinskoj difuziji i direktnom pripajanju izgrađivačkih jedinica se razlikuju u izrazima za brzinu pomjeranja stepenika  $v$  i brzinu nukleacije  $J$  za ova dva slučaja. BCF jednačina za brzinu pomjeranja stepenika [31, 82] je oblika:

$$v = 2\sigma(\lambda_s/b)\beta_1^*, \quad (52)$$

gdje  $\beta_1^*$  predstavlja kinetički koeficijent za stepenik dat relacijom:

$$\beta_1^* = b\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{deh}}}{kT}\right), \quad (53)$$

gdje su:  $\lambda_s$  - difuziono rastojanje na površini,  $b$  - veličina izgrađivačke jedinice duž  $y$  - ose,  $\nu$  - frekvencija vibracija atoma na površini,  $\Delta G_{\text{deh}}$  - energija potrebna za dehidrataciju izgrađivačke jedinice u toku njenog pripajanja u kristal na određenom presićenju  $\sigma$ .

Brzina nukleacije definisana kao broj formiranih nukleusa u jedinici vremena po jedinici površine [83] predstavlja funkciju presićenja i temperature i data je sljedećom jednačinom:

$$J = C_1 \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^*}{kT}\right). \quad (54)$$

Parametri koji figurišu u prethodnoj jednačini su sljedeći:

$$C_1 = (2/\pi)n_1^2 D_s (\Omega/h)^{1/2} \quad (55)$$

i slobodna energija koja odgovara formiranju stabilnog nukleusa kružnog oblika kritičnog radijusa  $\rho_c$  na idealnoj površini:

$$\Delta G_p^* = \pi h \gamma \Omega / kT \sigma, \quad (56)$$

$\Omega$  - specifična molekularna zapremina izgrađivačke jedinice,  $D_s \approx h(8kT/\pi m_1)^{1/2}$  - koeficijent površinske difuzije ( $m_1$  - masa adsorbovane izgrađivačke jedinice),  $\gamma$  - slobodna površinska energija i  $n_1 = hc_0 \exp(-E_{\text{ad}}/kT)$  - koncentracija adsorbovanih izgrađivačkih jedinica na površini, odnosno njihov broj po jedinici površine ( $E_{\text{ad}}$  - energija adsorpcije izgrađivačke jedinice na površini).

Koristeći izraze (52) i (54), jednačine (37) i (38) dobijaju sljedeći oblik, i to za polinukleusni model:

$$R = hAC_1\sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT), \quad (57)$$

a za model višestruke nukleacije:

$$R = h(2\lambda/b)^{2/3} \beta_1^{*2/3} C_1^{1/3} \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT). \quad (58)$$

Prema polinukleusnom modelu, brzina rasta  $R$  opada sa površinom rastućeg kristala.

### 2.6.2. Dvodimenzionalna nukleacija direktnim pripajanjem izgrađivačkih jedinica

Brzina pomjeranja stepenika može se napisati u sljedećem obliku [84]:

$$v = \Omega c_0 \beta_1 \sigma, \quad (59)$$

a brzina nukleacije u obliku:

$$J = C_2 \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT), \quad (60)$$

gdje su  $C_2 = \pi h n_1 c_0 \beta_1$  - konstanta, a  $\beta_1 = b v \exp(-W_a/kT)$  - kinetički koeficijent za stepenike.  $W_a$  predstavlja energiju aktivacije za pripajanje izgrađivačkih jedinica u prelome na stepenicima. Kinetički koeficijenti  $\beta_1$  i  $\beta_1^*$  ne moraju biti jednaki.

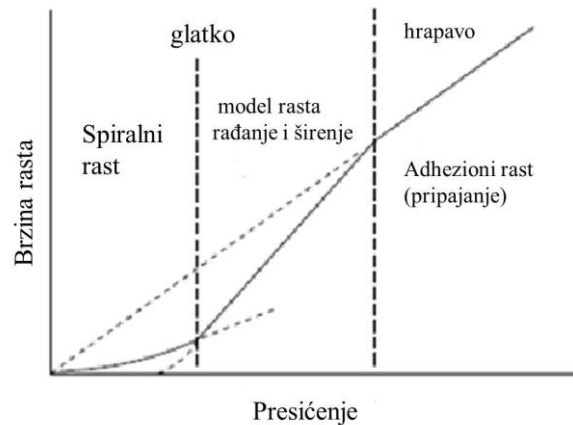
Zamjenom izraza (31) i (32) u jednačine (37) i (38), dobijaju se sljedeći izrazi, i to za polinukleusni model:

$$R = hAC_2\sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT), \quad (61)$$

i za model višestruke nukleacije:

$$R = h(\Omega c_0)^{2/3} C_2^{1/3} \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT). \quad (62)$$

Oba modela, model polinukleusnog rasta i model višestuke nukleacije, predviđaju eksponencijalnu zavisnost normalne brzine od presićenja i to oblika  $R \propto \sigma^{1/2}$  ili  $R \propto \sigma^{5/6}$  za velika presićenja. Međutim, u modelu višestruke nukleacije se može očekivati da vrijednost eksponenta dostigne i 1/2 kroz doprinos površine A.



Slika 14. Modeli rasta u funkciji presićenja

Ako je površina kristala hrapava model rasta će biti pripajajućeg tipa, a u slučaju da je površina kristala glatka, rast će se odvijati ili preko modela rađanja i širenja ili preko modela spiralnog rasta. Površina će se transformisati od glatke u hrapavu ako postoji dovoljno velika pokretačka sila, odnosno dovoljno veliko presićenje (slika 14). Na malim presićenjima, površina kristala je glatka, pa u tom slučaju dominira spiralni rast kristala. Nakon postizanja kritičnog presićenja za 2D nukleaciju, model rađanja i širenja preuzima glavnu ulogu u rastu kristala. Na dovoljno velikim presićenjima, gdje je površina hrapava, preovladava model pripajanja izgrađivačkih jedinica.

## 2.7. BCF model

Zavojna dislokacija koja izađe na površinu kristala, ne može da iščezne i predstavlja neprekidan izvor stepenika na kristalnoj pljosni. BCF teorija rasta kristala se zasniva na modelu kontinuiranog stepenika, koga formiraju zavojne dislokacije na kristalnim pljosnima [36]. Ova teorija se odnosi na rast kristalnih površina koje imaju

veliki entropijski  $\alpha$  faktor ( $\alpha > 4$ ), pri čemu su stepenici koje stvaraju zavojne dislokacije paralelni i ekvidistantni, što je približno tačno samo na velikoj udaljenosti od dislokacione tačke. Sljedeća pretpostavka ove teorije se odnosi na ugradnju izgrađivačkih jedinica, gdje se pretpostavlja da je ona kontrolisana površinskom difuzijom, a uticaj zapreminske difuzije se zanemaruje. Originalna BCF teorija je razvijena za opisivanje rasta kristala iz gasovite faze.

Prema BCF modelu, ako je debljina nemješajućih difuznih slojeva na površini  $\delta$  i ako je presićenje veliko, brzina premještanja stepenika u grupi paralelnih stepenika iznosi:

$$v = 2\pi D\beta' c_0 \sigma(x_0)/x_0, \quad (63)$$

gdje su:  $D$  - konstanta zapreminske difuzije rastvora,  $\beta'$  - novi retardacioni faktor za ulazak izgrađivačkih jedinica u prelome i  $\sigma(x_0)$  - presićenje dato sljedećim izrazom:

$$\sigma(x_0) = \sigma \left[ 1 + \left( \frac{2h\pi(\delta - y_0)}{x_0 y_0} \right) + \left( \frac{2y_0}{x_0} \right) \ln \left( \frac{y_0}{x_0} \right) \right]^{-1}. \quad (64)$$

Tada je normalna brzina rasta pljosni:

$$R = C_3 \sigma \sigma(x_0), \quad (65)$$

gdje je:

$$C_3 = \frac{\pi\beta' D n_0 h k T}{9.5 x_0 y_0}, \quad (66)$$

a  $n_0$  koncentracija izgrađivačkih jedinica daleko od površine kristala.

Oblik zavisnosti brzine rasta kristala od presićenja rastvora zavisi od stepena presićenja. Najčešće se presićenje rastvora poredi sa takozvanim kritičnim presićenjem koje se definiše izrazom:

$$\sigma_c = \frac{19\gamma\Omega x_0}{2\pi h\delta k T}. \quad (67)$$

Za mala presićenja rastvora  $\sigma \ll \sigma_c$ , kada je  $y_0 \gg 2\pi h\delta/x_0$  zavisnost je parabolična:

$$R = C_4 \sigma^2, \quad (68)$$

gdje je  $C_4 < C_3$  ( $C_4$  odgovara konstanti  $C$  u jednačini (54)), pri čemu  $R$  praktično ne zavisi od  $\delta$ .

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

$$R = C_5 \sigma, \quad (69)$$

gdje je :

$$C_5 = Dn_0\Omega/\delta. \quad (70)$$

Ovdje je normalna brzina rasta  $R$  inverzno proporcionalna debljini nemješajućih difuznih slojeva na površini  $\delta$ .

Korektnost BCF teorije se najadekvatnije može provjeriti posmatranjem rasta spirala mononukleusne visine. Mononukleusne spirale su na kristalima minerala raslih pod hidrotermalnim slovima [86] i na kristalima alkohola i parafina [87]. BCF teorija se takođe provjerava poređenjem eksperimentalno dobijenih zavisnosti  $R = R(\sigma)$  i teorijskih pretpostavki. Potrebno je naglasiti da je originalni BCF rad [36], teorijski rad, napisan jezikom matematičke i teorijske fizike, za čiju provjeru u trenutku objavljivanja nije postojalo mnogo eksperimentalnih podataka.

## 2.8. Černovljev model

Postoje mnogobrojne adaptacije BCF teorije za rast kristala iz rastvora.

Prema ovom modelu brzina pomjeranja stepenika je data sljedećom jednačinom:

$$v = \Omega c_0 \beta_1 \sigma(y_0), \quad (71)$$

gdje je  $\beta_1$  kinetički koeficijent za pomjeranje stepenika.

Presićenje je definisano kao:

$$\sigma(y_0) = \sigma \left\{ 1 + (\beta_1 h / \pi D) \ln \left[ (y_0 / h) \sinh(\pi \delta / y_0) \right] \right\}^{-1}, \quad (72)$$

a normalna brzina rasta pljosni:

$$R = \frac{\beta_1 \Omega c_0 h \sigma^2}{\sigma^* \delta \left\{ 1 + (\beta_1 h / \pi D) \ln \left[ (\sigma^* \delta / \sigma h) \sinh(\sigma / \sigma^*) \right] \right\}}, \quad (73)$$

gdje je kritično prelazno presićenje:

$$\sigma^* = \frac{19 \gamma \Omega}{\pi k T \delta}. \quad (74)$$

Kada je presićenje  $\sigma \ll \sigma^*$ , iz jednačine (75) slijedi:

$$R = B \sigma^2 \quad (75)$$

gdje je  $B$  konstanta data jednačinom

$$B = \frac{h \beta_1 \Omega c_0}{\sigma^* \delta \left\{ 1 + (\beta_1 h / \pi D) \right\}}. \quad (76)$$

Normalna brzina rasta pljosni  $R$  je inverzno proporcionalna  $\delta$ .

Kada je  $\sigma \gg \sigma^*$ ,

$$R \approx D \Omega c_0 \sigma / \delta. \quad (77)$$

Dakle,  $R$  je proporcionalno  $\sigma$ , a obrnuto proporcionalno  $\delta$ .

Iz jednačina (63) i (71) uočava se da brzina pomjeranja stepenika kontinualno opada sa smanjenjem rastojanja između stepenika  $y_0$ .



## 2.9. Rast preko grupe udružujućih zavojnih dislokacija

Grupa zavojnih dislokacija ravnomjerno raspoređenih duž linije dužine  $L_0$ , učestvujući u rastu, formira oko dislokacionog izvora brdašce nagiba  $p$  sa ukupnim Burgersovim vektorom  $mh$  na pljosni zauzimajući oblast parametra  $2L_0$  [11, 12, 31, 60, 80].

Izraz u imeniocu jednačine (43) predstavlja rastojanje između stepenika. Nagib  $p$  nelinearno zavisi od presićenja  $\sigma$ , jer je  $\rho_c \propto 1/\sigma$ . Kada se  $\rho_c$  zamjeni u jednačinu (41) dobija se nova jednačina:

$$\frac{1}{p} = \frac{2L_0}{mh} + \frac{19\gamma\Omega}{mh^2kT\sigma}, \quad (78)$$

iz koje se uočava linearna veza između  $1/p$  i  $1/\sigma$ .

Normalna brzina rasta pljosni se definiše kao:

$$R = pv = \frac{mhv}{19(\gamma\Omega/kT\sigma) + 2L_0}, \quad (79)$$

gdje je  $v$  dato jednačinama (42), (59), (63) i (71) za BCF i Chernovljev model. Jednačina (64) se može transformisati u sljedeći oblik:

$$\frac{\sigma^2}{R} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{mh\Omega N_0\beta_1'} + \frac{2L_0\sigma}{mh\Omega N_0\beta_1'}, \quad (80)$$

gdje se pojavljuje i kinetički koeficijent  $\beta_1'$ . Međutim, on je u suštini jednak koeficijentima  $\beta_1^*$  ili  $\beta_1$  u ova dva slučaja.

Za jediničnu dislokaciju koja formira stepenik jedinične visine,  $L_0 = 0$ . Tada se jednačine (67) i (41) redukuju na odgovarajuće izraze date za modele površinske difuzije, direktnog pripajanja izgrađivačkih jedinica i zapreminske difuzije.  $p$  i  $v$  strogo linearno rastu sa presićenjem  $\sigma$ .

Brzina rasta pljosni može biti izražena tzv. stepenim zakonom:

$$R \propto \sigma^n, \quad (81)$$

gdje je  $n = 1$  i  $n = 2$  na relativno malim i velikim presićenjima  $\sigma$ , respektivno.

Aktivnost složenog dislokacionog izvora data je relacijom:

$$\varepsilon = \frac{p}{h/y_0} = \frac{m}{1 + 2L_0/19(\gamma h/kT\sigma)}. \quad (82)$$

Odavde slijedi da je aktivnost  $\varepsilon$  u suštini konstantna i jednaka  $m$  samo u slučaju kada je  $1 \gg 2L_0/19(\gamma h/kT\sigma)$ , odnosno kada  $L_0 \rightarrow 0$  ili  $\sigma \rightarrow 0$ . U opsegu malih presićenja  $\sigma$  moguća je idealna parabolična zavisnost samo za jediničnu dislokaciju sa  $L_0 = 0$ . Kada je  $L_0 > 0$ , aktivnost dislokacionog izvora opada sa porastom  $\sigma$  i zavisi od vrijednosti  $L_0$ . Eksponent  $n$  može imati vrijednost manju od 2 zahvaljujući uticaju površinske ili zapreminske difuzije kao i kada je  $L_0 > 0$ .

## GLAVA 3

### DISPERZIJA BRZINA RASTA KRISTALA

#### 3.1. Uvod

Način ugrađivanja izgrađivačkih jedinica na kristalne pljosni tj. mehanizam rasta kristala, zavisi od spoljašnjih uslova. Ranije je rečeno, da se na temperaturama iznad temperature hrapavljenja rast odvija kontinualno po cijeloj hrapavoj pljosni kristala, dok se na nižim temperaturama rast odvija tangencijalnim pomjeranjem stepenika po kristalnoj pljosni koji mogu nastati razvijanjem zavojnih dislokacija ili dvodimenzionalnom nukleacijom. Međutim, uočeno je da kristali rasli pod istim makroskopskim uslovima (temperatura, relativno presićenje i hidrodinamika rastvora) mogu da imaju veoma različite brzine rasta. Postoje kristali koji veoma brzo rastu, dok drugi ne rastu uopšte. Ova pojava je poznata kao disperzija brzina rasta (DBR) kristala.

#### 3.2. Uzroci disperzije brzina rasta kristala

Brzine rasta kristala zavise od mehanizma po kome se odvija rast. Nameće se zaključak da i varijacije u brzini rasta zavise od istog. Postoje mnogi pokušaji objašnjenja ovog fenomena kako sa stanovišta teorije zasnovane na rezultatima istraživanja strukture i rasta kristala, tako i sa stanovišta klasične dislokacione teorije rasta kristala.

##### 3.2.1. Nesavršenosti kristalne rešetke

Idealni kristal se može opisati preko trodimenzionalnog periodičnog aranžmana čvorova rešetke sa jednim atomom ili grupom atoma koji su pridruženi svakom čvoru rešetke i zovu se motivi. Sva odstupanja od navedenog se nazivaju nesavršenostima kristalne rešetke ili defektima kristalne rešetke. U praksi ne postoji idealan kristal. Svi realni kristali sadrže nesavršenosti koji mogu biti tačkasti, linijski, površinski ili zapreminski defekti, koji remete lokalno pravilni aranžman atoma [87]. Prisustvo

defekata kristalne rešetke može značajno modifikovati osobine kristala. Termin defekt, ili nesavršenost, se generalno koristi za opisivanje bilo koje devijacije od pravilnog rasporeda čvorova rešetke.

Kada je odstupanje od periodičnog aranžmana rešetke lokalizovano na samo nekoliko atoma, onda se takav defekt zove tačkastim. Međutim, ako se defekti šire preko mikroskopskog regiona kristala, zovu se nesavršenosti rešetke.

Nesavršenosti rešetke mogu da se podijele na linijske defekte, površinske defekte i zapreminske defekte. Svi atomi u idealnoj rešetki zauzimaju tačno definisane položaje (ignorišući termičke vibracije).

U kristalu su moguća dva tipa tačkastih defekata:

- a) unutrašnji (Intrinsic defects): vakancija i intersticija,
- b) spoljašnji (Extrinsic defects).

Vakancija se formira uklanjanjem jednog atoma iz njegovog sjedišta. Intersticija se formira unošenjem atoma na mjesto koje nije čvor rešetke. Defekt koji nastaje pri premještanju atoma iz sopstvenog u intersticijski položaj poznat je kao Frenkelov defekt. Kada se atom sa sopstvenog položaja premješta u neki položaj u rešetki na površini kristala, nastaje Šotkijev defekt.

Spoljašnje defekte predstavljaju atomi nečistoća (primjesa) u kristalnoj rešetki koji mogu da zauzmu dva položaja: a) atom rešetke je zamijenjen atomom nečistoće i b) atom nečistoće se smjestio negdje između atoma rešetke.

Linijski defekti ili dislokacije su linijske nesavršenosti koje mogu da se kreću. Razlikuju se dva tipa dislokacija: ivična i zavojna dislokacija. O dislokacijama je već bilo riječi u glavi 2.

Površinski defekti predstavljaju postojanje dvodimenzionalne neregularnosti u kristalima koje nastaju okupljanjem linijskih defekata u ravni. Utisnuta ravan između dva gusto pakovana regiona je jedan tip površinskog defekta kao i granice zrna. Pod granicom zrna (grain boundaries) se podrazumijeva granica koja razdvaja dva kristalita različite kristalografske orijentacije u mikro ili nanokristalnom materijalu.

Zapreminske defekte predstavljaju šupljine, ili djelovi druge faze u kristalu.

Disperzija brzine rasta kristala može se objasniti preko različitih naprezanja u pojedinačnim kristalima, koji rastu pod istim spoljašnjim uslovima. Naprezanja u kristalima su posljedica mozaičnosti kristalne strukture kao mjere integralne neuređenosti u strukturi kristala. Kristal bez naprezanja se uzima kao referentni sistem. Takav kristal se nalazi u stanju koje odgovara minimalnoj slobodnoj energiji. Naprezanje kristala se karakteriše energijom naprezanja, koja mora biti uzeta u obzir i dodata unutašnjoj energiji kristala. Prema tome, energija naprezanja povećava (slobodnu) energiju. Kristali sa više defekata su više napregnuti i pri tome imaju veći hemijski potencijal. Pokretačka sila za rast takvih kristala je manja, pa oni rastu manjom brzinom od manje defektnih kristala. U toku primarne nukleacije ili u toku refacetiranja pri sekundarnoj nukleaciji [88, 89], formiraju se mnogobrojni defekti kristalne strukture. Kristali nastali sekundarnom nukleacijom (odlamanjem od kristala - roditelja) imaju oštećen habitus. U toku rasta ovakvih nukleusa, nestaju ravni koje brzo rastu i kristal dobija ravnotežni habitus. Zbog oštećenja površine kristala, novonarasli dijelovi imaju mnogo strukturnih defekata. Pokazano je da se rast novih slojeva kristala zbog toga odvija usporeno [90].

Veličina koja karakteriše defektnost kristala naziva se mozaičnost i predstavlja mjeru ukupne neuređenosti kristalne rešetke.

Postoji nekoliko fizičkih modela koji povezuju mozaičnost sa fenomenom DBR [91]:

- a) model tačkastih defekata,
- b) model raspodjele dislokacija,
- c) model granica zrna i
- d) model zapreminskih naprezanja u kristalu.

Kao posljedica prisustva tačkastih defekata (vakancija i intersticija) raspoređenih po zapremini kristala javlja se elastično naprezanje. Elastično naprezanje utiče na hemijski potencijal.

Frankova mreža predstavlja trodimenzionalni kubični skelet u kome svaka ivica  $l$  predstavlja dislokacionu liniju. U opštem slučaju, svaka dislokacija je ivično/zavojnog tipa.

Rezultati Ristića sa saradnicima [91] i Mitrovića sa saradnicima [92] ukazuju na to da su kristali izgrađeni od malih blokova koji su jedan u odnosu na drugi blago dezorijentisani, odnosno da imaju tzv. mozaičnu strukturu. Tačke Laueovog difraktograma zbog ovakve strukture postaju radijalno izdužene za razliku od difraktograma savršenog pojedinačnog kristala. Geometrijska razmatranja [93] povezuju ovo izduženje sa mozaičnošću ( $\eta$ ) koja predstavlja efektivnu devijaciju u orijentaciji X - zraka pri prolasku kroz kristal. Mozaičnost je, prema tome, indirektna mjera srednje dezorijentacije između mozaičkih blokova u kristalu, pri čemu mozaična struktura kristala predstavlja trodimenzionalnu mrežu niskougona granica zrna.

U modelu zapreminskog naprezanja vrijedi pretpostavka da je kristal izgrađen od malih, napregnutih kockica bez formiranja dislokacija na granicama zrna. Ovaj model pretpostavlja postojanje promjena elastičnog naprezanja u cijelom kristalu sa nekom karakterističnom talasnom dužinom  $l$ , malom u poređenju sa dimenzijama kristala.

Najvjerovatniji uzrok postojanja razlika u brzinama rasta različitih kristala, kao i fluktuacija brzina rasta pojedinačnih kristala, prema BCF teoriji, je različit broj dislokacija u nukleusu [9, 94]. Značajne razlike u linijskim brzinama rasta različitih kristala Rošelske soli [95, 96] i  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [97, 98] rasli pod istim spoljašnjim uslovima, ukazuju na to da DBR zavisi od velikog broja slučajnih faktora. Razlike u linijskim brzinama različitih kristala se često objašnjavaju razlikama u dislokacionoj strukturi ekvivalentnih kristalografskih pljosni, uslovljenih gustinom, znakom i orijentacijom zavojnih dislokacija, mogućnostima udruživanja rastućih spirala, itd. [95, 96, 99 - 103].

U prilog klasičnoj teoriji idu istraživanja disperzije brzina rasta sekundarno nukleisanih kristala natrijum hrom stipse (odlomljenih od kristala - roditelja) [104]. Pokazano je da rast novonastalih dislokacija, nastalih u toku sekundarne nukleacije, zavisi od njihove gustine koja je uslovljena načinom otkidanja sekundarnih nukleusa.

Istraživanja brzina rasta kalijum aluminat kristala su pokazala da disperzije brzina kod te supstancije nisu posljedica postojanja različitog broja dislokacija u sektorima rasta [105]. Takođe je ustanovljeno [88] da se na osnovu gustine dislokacija ne mogu predvidjeti brzine rasta ili objasniti disperzije brzina rasta.

Opisana četiri modela [99] primijenjena su na eksperimentalne podatke Ristića sa saradnicima [103]. Pokazano je da model tačkastih defekata i model trodimenzionalne mreže nisu pogodni za opisivanje datih eksperimentalnih podataka, dok Frankova dislokaciona mreža i model granica zrna daju dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima.

### 3.3. Eksperimentalni dokazi zavisnosti brzine rasta kristala od mozaičnosti

Postoji nekoliko radova koji pokazuju zavisnost brzine rasta kristala od njegove mozaičnosti. Istraživanja [105] pokazuju da pojedini kristali proteina i zeolita poslije nekog vremena prestaju da rastu, te da su ti kristali defektniji i napregnutiji od kristala koji nastavljaju da rastu. Takođe, istraživanja rasta mljevenih (potencijalno napregnutih) i ne mljevenih kristala natrijum hrom stipse, pokazuju da napregnuti kristali rastu sporije od nenapregnutih [106]. Ristić sa saradnicima [91] je proučavao rast malih kristala natrijum hlorata. Rezultati pokazuju da elastična naprezanja u kristalima imaju najveću ulogu u disperziji brzina rasta. Rast ovako malih kristala kontroliše ukupno naprezanje kristalne rešetke, a ne samo broj i vrsta dislokacija [91, 105]. Ovdje je pokazano da pri sekundarnoj nukleaciji kristala, nastalih odlamanjem od kristala - roditelja, povećanje broja dislokacija dovodi do povećanja brzine rasta, što je u suprotnosti sa rezultatima Ristića i saradnika [91]. To znači da porast broja dislokacija nije doveo do srazmernog povećanja naprezanja kristalne rešetke i smanjenja brzine rasta kristala.

Ispitivanjem uticaja istežanja kristala na brzinu njihovog rasta potvrđena je uloga naprezanja kristalne rešetke, odnosno mozaičnosti u disperziji brzina rasta [89, 91, 105]. Kod natrijum hlorata je uočeno da udvostručavanje naprezanja dovodi do smanjenja brzine rasta na pola, dok njegovo smanjenje povećava vrijednost brzine do prvobitne vrijednosti. Povećanje brzine rasta sa smanjenjem naprezanja je

karakteristično za elastične materijale u koje spada i natrijum hrom stipsa. Natrijum nitrat [105] spada u grupu plastičnih materijala za koje je karakteristična vremenska zavisnost smanjenja brzine sa istezanjem. Smanjenje naprezanja dovodi do povećanja brzine rasta do vrijednosti veće od brzine prije naprezanja. Ova pojava se objašnjava nastajanjem, prilikom istezanja, novih dislokacija u plastičnim materijalima, koje izlaskom na pljosan postaju novi centri rasta što dovodi do povećanja brzine rasta. Dakle, istezanje kristala ima dvostruki uticaj na brzinu rasta, dovodi do smanjenja brzine usljed naprezanja i do povećanja brzine usljed formiranja novih dislokacija.

Malo rastvaranje kristala Rošelske soli i ponovan rast istih kristala ne dovode do značajne promjene brzine njihovog rasta, iako bi se to moglo očekivati prema dislokacionoj teoriji [107]. Mitrović [96] je pokazao da slojevi kristala rasli posle ovakvog rastvaranja imaju dislokacionu strukturu nezavisnu od dislokacione strukture kristala. Opravdanje za ovakvo ponašanje autor je pronašao u nekoj vrsti memorisanja od strane kristala mozaičnosti koju je imao prije rastvaranja.

Mjerenjem naprezanja kristalne rešetke može se ustanoviti veza između brzine rasta kristala i mozaičnosti [91, 92]. Kristali sa više napregnutim rešetkama rastu sporije, a samo naprezanje rešetke uzrokuje promjene brzine [104].



## GLAVA 4

### KRISTALOGRAFIJA NATRIJUM HLORATA

#### 4.1. Uvod

U ovom dijelu disertacije biće riječi uopšteno o dielektričnim materijalima te pojavama koje ih prate, kao i o kristalografiji natrijum hlorata.

#### 4.2. Opšte osobine dielektričnih materijala

Dielektrični materijali su izolatori sa specifičnom otpornošću od  $10^6 - 10^{18} \Omega\text{m}$ . Elektronski procjep je veći od 3,5 eV i na temperaturi apsolutne nule elektroni su isključivo u valentnoj zoni. Čak i na sobnoj temperaturi provodna zona je praktično bez elektrona. Na najveći broj relevantnih dielektričnih osobina utiče sama struktura materijala, odnosno karakteristike osnovnih molekula i način njihovog uređivanja. Sposobnost polarizacije je od osnovnog značaja za ponašanje dielektričnih materijala.

Kod materijala kod kojih su prisutni polarni molekuli, spoljašnje električno polje djelimično uređuje postojeće permanentne dipole u toku vremenskog perioda reda veličine  $10^{-9}$  s. Pošto toplotne oscilacije smanjuju ovu uređenost, može se zaključiti da se tzv. orijentacijska uređenost povećava sa porastom jačine spoljašnjeg električnog polja i snižavanjem temperature.

Kod materijala kod kojih su prisutni samo nepolarni molekuli, uređenost ne može direktno da utiče na efekte polarizacije. Međutim, spoljašnje električno polje ovdje razdvaja centre pozitivnih i negativnih naelektrisanja i na taj način indukuje dipole u dielektriku. Ovakva polarizacija se naziva i deformacionom, jer je elektronska polarizacija izazvana deformacijom elektronskog oblaka. Ona nema trajni karakter, tj. nakon prestanka djelovanja spoljašnjeg električnog polja nestaje u kratkom periodu reda veličine  $10^{-16}$  s.

Pored ove dvije vrste polarizacije, postoji još i jonska polarizacija koja se javlja kod jonskih kristala.

Dielektrični materijali se mogu grubo podijeliti na pasivne i aktivne. Kod pasivnih dielektrika postoji linearna zavisnost polarizabilnosti od jačine električnog polja, dok kod aktivnih to nije slučaj. Pored naziva aktivni dielektrici, koristi se još i naziv nelinearni dielektrici i pokazuju značajnu zavisnost dielektrične propustljivosti od električnog polja. Najčešće se dijele na rutilnu keramiku, feroelektrike, piroelektrike, piezoelektrike i elektrete.

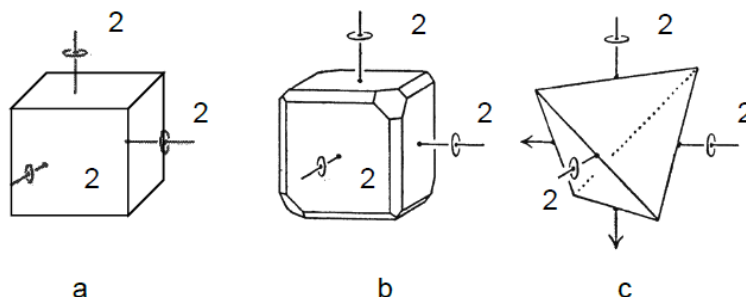
Dielektrični materijali se takođe mogu podijeliti i prema električnoj polarizaciji, kao i prema tipu međučestičnih veza.

#### 4.3. Kristalografija natrijum hlorata

Natrijum hlorat je optički aktivan [108] piezo i feroelektrik [109], koji se karakteriše kubičnom elementarnom ćelijom prostorne grupe  $P2_13$ . Kristalna rešetka je jonska i izgrađena je od natrijumovih i hloratnih jona.

Kristali natrijum hlorata rasli iz vodenih rastvora najčešće imaju prostu kubičnu formu (slika 15a) sa kubičnim pljosnima  $\{100\}$  i holohedralnom simetrijom  $m3m^1$ . Ponekad se na ivicama kocke formiraju dodatne  $\{110\}$  i  $\{210\}$  pljosni, a na uglovima dodatne tetraedalne  $\{111\}$  pljosni (slika 15b). Kod takvih sistema ispoljava se simetrija atomskog uređenja tipična za enantiomorfnu klasu 23. Prisustvo određenih primjesa u rastvoru dovodi do formiranja i rasta pravilnih tetraedara simetrije  $\bar{4}3m$  (slika 15c) [110].

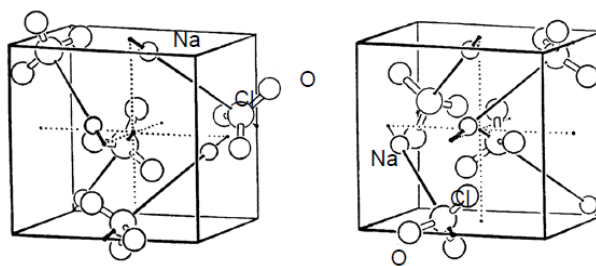
Na formiranje određene forme kristala utiču mnogobrojni unutrašnji i spoljašnji faktori. Unutrašnji faktori se odnose na kristalnu strukturu, prisustvo dislokacija i drugih defekata u njoj, dok su spoljašnji faktori određeni spoljašnjim uslovima pod kojima se vrši kristalizacija (temperatura, presićenje, hidrodinamika rastvora) ili prisustvom nečistoća u rastvoru [110].



Slika 15. Forme kristala natrijum hlorata raslih iz vodenih rastvora

Početna proučavanja habitusa natrijum hlorata dala su rezultate koji govore da je u dobro miješanim rastvorima čiste supstancije, na visokim presićenjima i stalnoj temperaturi, morfologija kristala kubična [110]. Kasnija istraživanja su pokazala da je habitus natrijum hlorata kubičan i na niskim presićenjima a da se tetraedalne pljosni javljaju na višim presićenjima [112]. Dalja istraživanja su pokazala da je na veoma visokim presićenjima kocka jedina rastuća forma i da se dodatne  $\{110\}$ ,  $\{210\}$  i  $\{111\}$  pljosni pojavljuju sa opadanjem presićenja [113]. Pored toga je utvrđeno da smjer toka rastvora može značajno da utiče na pojavljivanje dodatnih pljosni. U eksperimentima predstavljenim u ovoj disertaciji uočena je pojava dodatnih pljosni i na nižim presićenjima.

Kod kristala natrijum hlorata sa simetrijom atomskog uređenja karakterističnom za enantiomorfnu klasu 23 (slika 15b) su prisutne četiri, od mogućih osam tetraedalnih pljosni, što znači da su brzine njihovog rasta znatno manje od brzina rasta preostale četiri [110]. Uzrok ove razlike se može objasniti pomoću poznatog atomskog uređenja (slika 16). Hloratni jon  $\text{ClO}_3^-$  ima piramidalnu formu sa atomom hlora u vrhu i atomima kiseonika kao jednakostraničnom trougaonom bazom ove piramide.

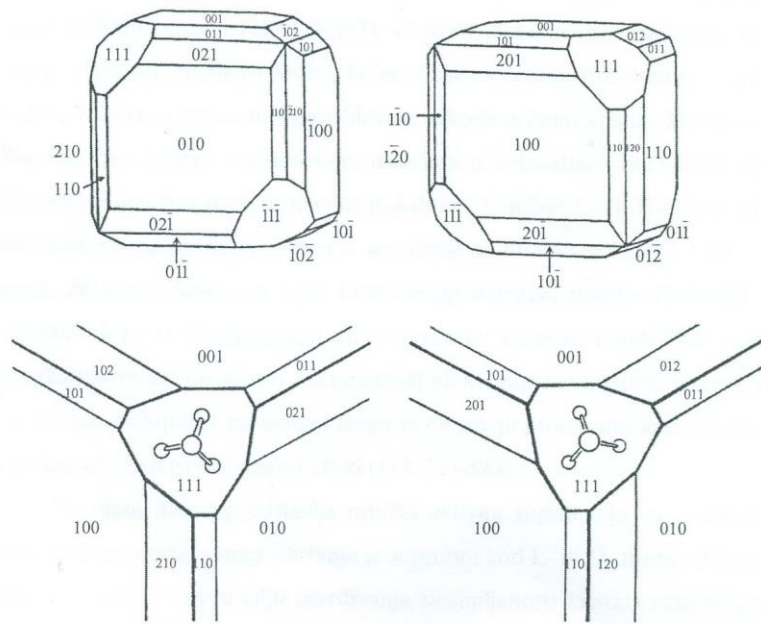


Slika 16. Atomsko uređenje natrijum hlorata

Zbog moguće četiri različite orijentacije, uređenje piramidalnih jona u  $\{111\}$  pljosni nije detaljno razmatrano. Ovdje se vidi da su u četiri tetraedalne pljosni piramidalni joni sa svojim bazama okrenuti u polje prema vani (ali nijedan sa egzaktno suprotnim orijentacijama), dok su u druge četiri pljosni vrhovi jona okrenuti u polje. Kao posljedica razlika u površinskim silama u pomenutim grupama od po četiri pljosni i brzine rasta su različite toliko da se jedan skup od osam pljosni nikada ne pojavljuje u habitusu kristala.

Kristali natrijum hlorata rasli u obliku kocke ili pravilnog tetraedra imaju ravni simetrije. Kristali rasli u formi prikazanoj na slici 17 pokazuju unutrašnju simetriju nižeg nivoa od one u prostom tetraedru.

Ako bi se ivica kocke zasjekla, dobijaju se  $\{110\}$  i  $\{210\}$  pljosni, ali je samo dvanaest od mogućih dvadeset četiri pljosni ovog tipa prisutno. Pljosni se nalaze po jedna na svakoj ivici kocke, tako da je na pojedinačnim kristalima prisutna  $(210)$  pljosan, ali nije i  $(120)$ . Kristal ima trostruke ose simetrije (četiri dijagonale kocke) što je karakteristično za kristale koji pripadaju kubičnom sistemu, dvostruke ose karakteristične za tetraedar, ali nema ravni simetrije zbog nepotpunog skupa  $\{210\}$  pljosni.



Slika 17. Dva ekvivalentna, ali ne i identična tipa kristala, kod kojih su  $\{210\}$  pljosni sa suprotnih strana  $\{110\}$  pljosni

Dva tipa kristala prikazana na slici 17 su dvije različite forme, međusobno ogledalski simetrične i nazivaju se enantiomornim formama. Ova osobina se naziva hiralnost i predstavlja postojanje ogledalski simetričnih (L - lijevo i D - desno orijentisanih) strukturnih formi. Kao fenomen se ispoljava u 11 klasa simetrije (1, 2, 222, 4, 422, 3, 32, 6, 622, 432 i 23) različitih kristalografskih sistema [110, 113 - 117]. U ovim klasama simetrije elementi simetrije su ose rotacije. Pored natrijum hlorata, kvarc, šećer, vinska kiselina, Rošelska so i epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) su takođe primjeri kristala koji formiraju enantiomorfne forme.

Spontanom narušenjem hiralne simetrije mogu se proizvesti nejednake količine L - ili D - formi [118]. Ova pojava ima značajnu ulogu u farmakologiji, jer se toksičnost i terapijski efekti suprotnih strana enantiomera lekova značajno razlikuju i ne smiju se proizvoditi kao miješani, već samo kao čisti, jedinstveni enantiomeri [113, 119 - 121]. Ova pojava je ispitivana i kod natrijum hlorata [113, 122]. Natrijum hlorat predstavlja optički aktivnu supstanciju jer obrće ravan polarizacije svetlosti, a smjer obrtanja je suprotan kod L - ili D - forme. Narušenje hiralne simetrije se javlja pri kristalizaciji natrijum hlorata iz rastvora, pa se na osnovu toga može utvrditi zastupljenost kristala različitog tipa [123].

## GLAVA 5

### UREĐAJ ZA PROUČAVANJE KINETIKE RASTA KRISTALA I EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

#### 5.1. Uvod

U ovom dijelu rada će biti opisan eksperimentalni uređaj korišten za posmatranje malih kristala natrijum hlorata, kao i za mjerenje linijskih brzina rasta u pravcu  $\langle 100 \rangle$ .

#### 5.2. Pripremanje rastvora

U eksperimentima su korišteni rastvori pripremani od natrijum hlorata 99% čistoće. Hemikalija je rastvarana u destilovanoj vodi u staklenoj posudi na temperaturi oko  $50^{\circ}\text{C}$ , uz intenzivno miješanje rastvora. Nakon zagrijavanja i rastvaranja rastvorka, radi uspostavljanja ravnoteže, pripremljeni rastvor je držan tri dana na ravnotežnoj temperaturi  $T_0 = (31,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ .

Ovako dobijeni zasićeni rastvor je do početka mjerenja čuvan u hermetički zatvorenoj boci smještenoj u termostat čime je spriječeno isparavanje i promjena koncentracije rastvora.

Za izračunavanje relativnog presićenja rastvora, koristi se ranije navedena formula (7):

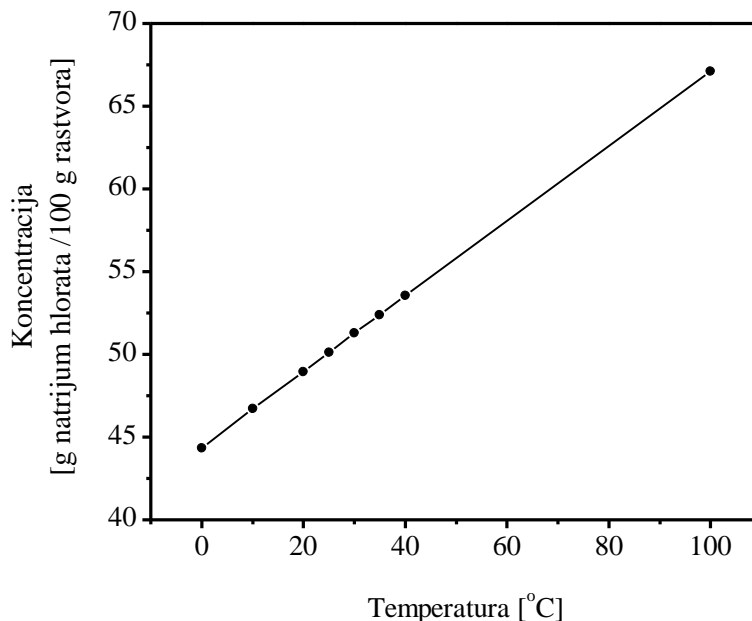
$$\sigma = \frac{c - c_0}{c_0},$$

gdje je  $c_0$  koncentracija zasićenog rastvora na datoj temperaturi.

Koncentracija rastvora soli natrijum hlorata izražena je u g supstancije/100 g rastvora. Koncentracija  $c$  je računata prema empirijskoj formuli

$$c = 44,8 + 0,226t \text{ (}^{\circ}\text{C)}. \quad (83)$$

Zavisnost koncentracije od temperature  $t$  je predstavljena na slici 18.



Slika 18. Zavisnost koncentracije  $\text{NaClO}_3$  od temperature

### 5.3. Uređaj za nukleaciju i posmatranje rasta kristala $\text{NaClO}_3$

Na slici 19 je prikazana šema uređaja za pripremanje, čuvanje i proučavanje rasta malih kristala  $\text{NaClO}_3$ . Za izvođenje eksperimenata korištena su dva termostata T i  $T_s$ . Oni obezbjeđuju temperature rasta i zasićenja rastvora. Unutar termostata  $T_s$  nalazi se staklena boca sa zasićenim rastvorom koji kroz plastično crijevo  $C_1$  odlazi u ćeliju za kristalizaciju K, a odatle kroz crijevo  $C_2$  natrag u bocu sa rastvorom. Na termostat T su priključena crijeva  $C_3$  i  $C_4$ , kroz koja struji termostatirana voda na temperaturi rasta. S obzirom da je u crijevo  $C_3$  bio uvučen dio crijeva  $C_1$ , proticanje termostatirane vode obezbjeđuje sniženje temperature tekućeg rastvora, pa se rastvor u trenutku ulaska u ćeliju za kristalizaciju nalazi na temperaturi rasta. Putem crijeva  $C_4$ , termostatirana voda iz termostata T struji do ćelije za kristalizaciju što obezbjeđuje sniženje temperature rastvora u samoj ćeliji na temperaturu rasta.

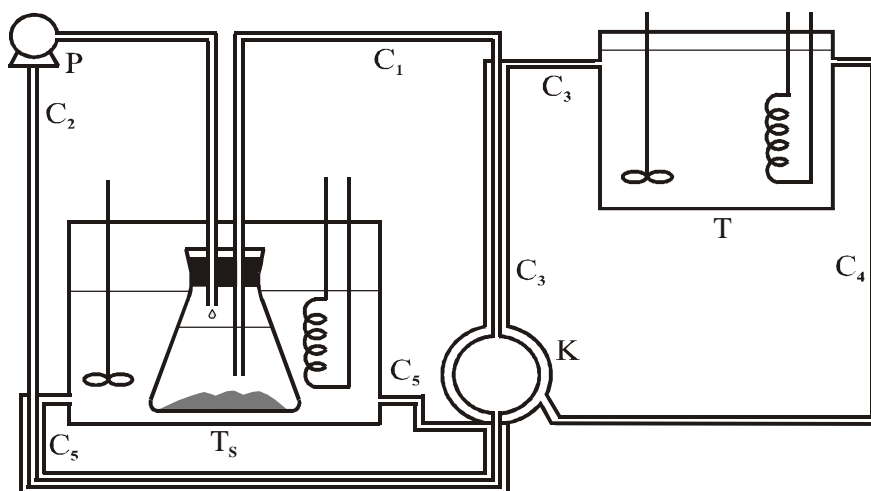
S obzirom da je sistem zatvoren, potrebno je uvesti i crijevo  $C_5$  u koje je uvučen dio odvodnog crijeva  $C_2$ , da bi rastvor koji se ponovo vraća u bocu ponovo bio na

temperaturi zasićenja. Peristaltička pumpa P obezbjeđuje proticanje rastvora kroz crijeva  $C_1$  i  $C_2$ .

Protok rastvora kroz crijeva iznosi oko 0,5 ml/s, što odgovara brzini kretanja rastvora od 8 i 25 mm/s kroz ulazno crijevo  $C_1$  i izlazno crijevo  $C_2$ , respektivno. Protok termostatisane vode iznosi oko 10 l/min, što odgovara brzini termostatisane vode na ulaznom crijevu  $C_3$  od 0,7 m/s i izlaznom crijevu  $C_5$  od 1,2 m/s. Brzina proticanja rastvora na dnu ćelije za kristalizaciju je oko 0,05 mm/s, a pri vrhu ćelije 0,5 mm/s. Intenzivniji protok rastvora bi pomjerao kristale pa čak i odnio iz ćelije za kristalizaciju. Osnovni problem ovakve postavke eksperimenta je spontana nukleacija kristala u crijevima  $C_1$  i  $C_2$ , pa su dimenzije crijeva  $C_3$ ,  $C_4$  i  $C_5$  prilagođavane uslovima eksperimenta. Tako dio crijeva  $C_1$  oko kojeg teče hladna termostatisana voda ima dužinu od 120 cm, a dio crijeva  $C_2$  oko kojeg teče topla termostatisana voda 80 cm. Na ovaj način se obezbjeđuje stabilnost temperature u kristalizacionoj ćeliji sa greškom  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ , pa samim tim i odgovarajuća stabilnost presićenja rastvora.

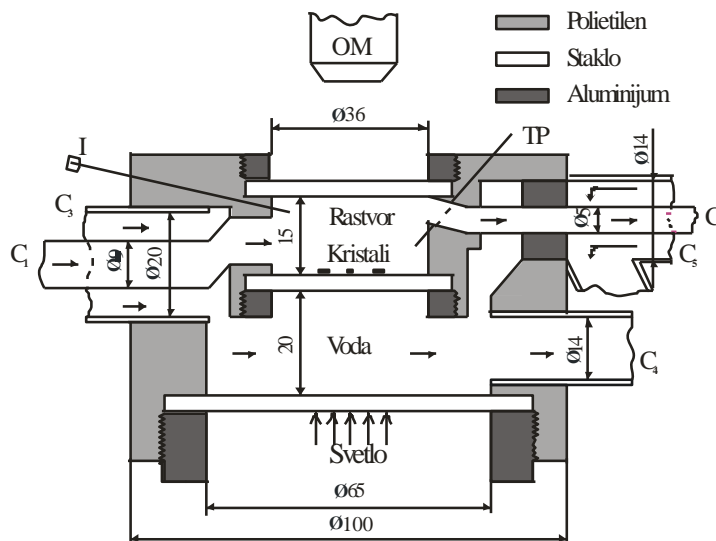
Ćelija za kristalizaciju je šematski predstavljena na slici 20. Ćelija je najvećim dijelom napravljena od pleksiglasa, a sastoji se od dvije odvojene komore, unutrašnje i spoljašnje. Unutrašnja komora u kojoj se odvija rast kristala odvojena je od spoljašnje ćelije i atmosfere staklenim pregradama i slojem pleksiglasa. Unutrašnja komora, zapremine oko 15 ml, spojena je plastičnim crevom  $C_1$  unutrašnjeg prečnika oko 9 mm, sa termostatisanim rastvorom. Odozdo i sa bočnih strana, unutrašnju komoru okružuje spoljašnja koja je plastičnim crevima  $C_3$  i  $C_4$  spojena sa termostatom T. Termostatisana voda obezbeđuje presićenje rastvora u ćeliji. Igla I, ugrađena kroz zid od pleksiglasa u unutrašnju komoru, omogućava ubacivanje vazduha pri nukleaciji.





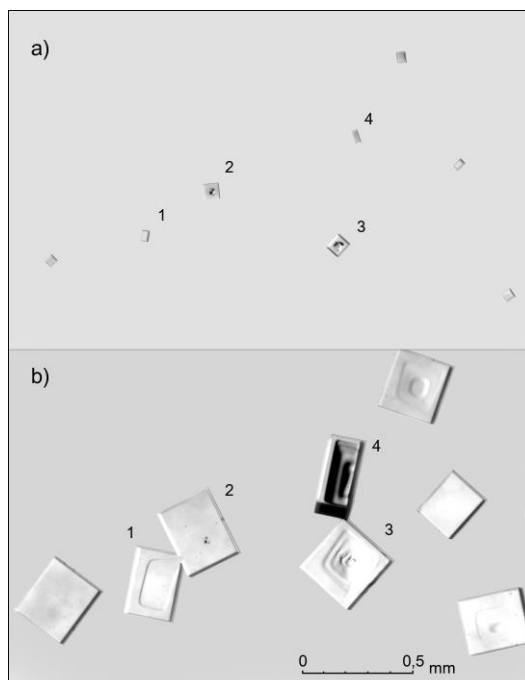
Slika 19. Eksperimentalna postavka:  $C_1$  - crijevo kroz koje protiče zasićeni rastvor,  $C_2$  - termostatirano crijevo,  $C_3$ ,  $C_4$  - crijeva kroz koja je strujala termostatirana voda na temperature rasta,  $C_5$  - crijevo kroz koje protiče termostatirana voda na temperature zasićenja, T,  $T_s$  - termostati koji obezbjeđuju temperature rasta i zasićenja, respektivno, K - ćelija za kristalizaciju, OM - optički mikroskop, P - peristaltička pumpa [124]

Nukleacija kristala u unutrašnjoj komori je vršena trenutnim zaustavljanjem protoka rastvora i ubacivanjem vazduha kroz iglu u ćeliju za kristalizaciju. Nukleacija se dešava u homogenom rastvoru bez prisustva primjesa i ranije dobijenih kristala, pa je riječ je o homogenoj primarnoj nukleaciji. Kristali se nukleišu na dnu unutrašnje komore K. Ubacivanje vazduha u ćeliju za kristalizaciju je ponavljano sve dok se na dnu ćelije nisu pojavili mali kristali koji su bili na međusobno dovoljno velikim rastojanjima kako ne bi srastali niti se sudarali u toku rasta. Većina nukleisanih kristala padne na dno ćelije, dok neke struja rastvora odnese. U slučaju nukleacije velikog broja kristala crijeva i unutrašnja komora su ispirani destilovanom vodom i eksperiment je ponavljan. U jednom eksperimentu proučavan je rast 7 do 30 kristala. Početne veličine kristala natrijum hlorata u pravcu  $\langle 001 \rangle$  bile su 0,029 - 0,210 mm.



Slika 20. Šematski prikaz ćelije za kristalizaciju [124]

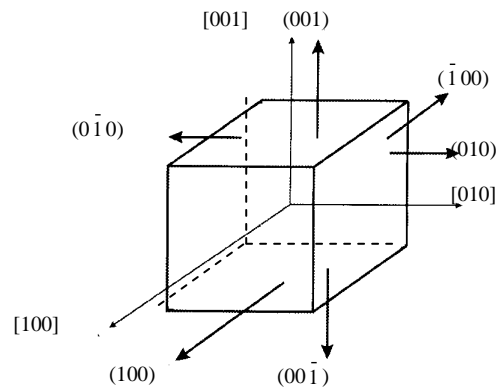
Tipičan raspored kristala u određenom dijelu ćelije za kristalizaciju na početku i na kraju eksperimenta predstavljen je na slici 21. U analizi podataka izbačeni su kristali koji su srasli tokom eksperimenta (kristali 1 i 4 na slici 21).



Slika 21. Prikaz dijela ćelije za kristalizaciju: a) na početku eksperimenta, b) na kraju eksperimenta [124]

Za posmatranje rasta kristala koristi se optički mikroskop OM, Nikon SMZ800, koji je postavljen neposredno iznad ćelije za kristalizaciju. Na optički mikroskop je priključena kamera Luminera, Infinity 1.

Na slici 22 je dat šematski prikaz najčešćeg "normalnog" habitusa kristala natrijum hlorata. Najveći broj kristala nukleisanih u ovim ekperimentima imao je "normalan" habitus. U formi kristala natrijum hlorata dominiraju kubične  $\{100\}$  pljosni, ali su ponekad prisutne i  $\{110\}$ ,  $\{210\}$  i  $\{111\}$  pljosni. U realizovanim eksperimentima je posmatran rast  $\{100\}$  pljosni kristala. Proučavani kristali su ležali na dnu ćelije na jednoj od šest  $\{100\}$  pljosni ekvivalentnih po simetriji, tako da su mjerene promjene rastojanja između naspramnih pljosni normalnih na nju.



Slika 22. Normalni habitus kristala natrijum hlorata

#### 5.4. Eksperimentalna procedura

Realizovana su dva tipa eksperimenata. Prvi tip podrazumijevao je proučavanje promjena u brzinama rasta malih kristala natrijum hlorata u eksperimentima koji su trajali do 24 h. Eksperimenti ovog tipa će u daljem tekstu biti nazivani dugim eksperimentima. Drugi tip eksperimenata podrazumijevao je proučavanje ponašanja

malih kristala natrijum hlorata, raslih na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja rastvora.

#### 5.4.1. Proučavanje promjena u brzinama rasta kristala natrijum hlorata u dugim eksperimentima

Analiza rezultata ranijih istraživanja [124, 125] ukazivala je da se u prvih nekoliko sati rasta brzine kristala mijenjaju. Da bi se ova pojava i njeni uzroci istražili realizovano je 12 eksperimenata prvog tipa, od čega 5 koji su trajali oko 24 sata. U realizovanim eksperimentima proučavan je rast 66 kristala natrijum hlorata iz vodenih rastvora zasićenih na temperaturi  $T_0 = (30,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . Temperatura rasta je bila  $T = (28,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , što je odgovaralo relativnom presićenju rastvora 1,3 %.

Da bi se izbjegle nekontrolisane promjene uslova rasta kristali su nukleisani na temperaturi rasta. U toku eksperimenata povremeno su se dešavale poteškoće kao što su nukleacija i akumulacija kristala u crijevima kroz koja je tekao rastvor, kao i sudaranje i srastanje kristala unutar ćelije. Ovi problemi su naročito otežavali realizaciju eksperimenata koji su trajali oko 24 sata. Radi korektnosti rezultata, u analizu nisu uzimani u obzir kristali koji su se u toku eksperimenata sudarali ili međusobno srastali, što je predstavljalo gotovo 2/3 proučavanih kristala u toku dugih eksperimenata.

Mjerene su promjene u dužini kristala u pravcu  $\langle 100 \rangle$  u toku vremena. U toku prvih tri do četiri sata rasta kristala vremenski interval u toku kojeg su mjerenja realizovana bio je 20 minuta, dok je na kraju eksperimenata bio 90 minuta.

#### 5.4.2. Proučavanje ponašanja malih kristala natrijum hlorata raslih na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja

U eksperimentima drugog tipa kristali natrijum hlorata su rasli iz vodenih rastvora pripremanih prema proceduri detaljno opisanoj u paragrafu 5.2. Rastvori su zasićeni na temperaturi  $T_0 = (31,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ , dok se nukleacija odvijala na

$T_n = (29,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , a rast kristala na temperaturi  $T$ . Relativno presićenje rastvora i koncentracija su računati prema formulama (7) i (64).

Nukleacija i rast kristala se odvijao u ćeliji za kristalizaciju opisanoj u paragrafu 5.3. U ovim eksperimentima rast kristala je posmatran pet do sedam sati.

Nakon nukleacije kristala na temperaturi  $T_0$ , temperatura rastvora je snižena na  $T = (28,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ . Na ovoj temperaturi kristali su rasli oko 30 minuta. Nakon toga, temperatura rastvora je povećana na  $30,5^\circ\text{C}$ , a zatim sa korakom od  $0,1^\circ\text{C}$  lagano na  $30,8^\circ\text{C}$ . Na svakoj od navedenih temperatura kristali su rasli oko 30 minuta. Na temperaturi  $T = (30,80 \pm 0,02)^\circ\text{C}$  neki od posmatranih kristala su počeli da se rastvaraju, dok su pojedini nastavili rast. Uočeno je i postojanje kristala koji su zaustavili rast na toj temperaturi. Ovakvo ponašanje kristala, istovremeni rast i rastvaranje, posmatran je oko 60 minuta. Nakon toga, temperatura rastvora je polako snižavana u koracima od  $0,1^\circ\text{C}$  na temperaturu  $T = (30,50 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ . Brzina grijanja i hlađenja na temperaturama između  $30,5^\circ\text{C}$  i  $30,8^\circ\text{C}$  je oko  $0,025^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Radi proučavanja uticaja predistorije rasta na daljnje ponašanje kristala na temperaturama rasta bliskim temperaturi zasićenja rastvora, realizovano je pet eksperimenata. Ukupno 40 proučavanih kristala je djelimično rastvoreno, a zatim refacetirano, nakon čega je proučavan rast/rastvaranje kristala. Dakle, nakon nukleacije i rasta kristala na temperaturi od  $28^\circ\text{C}$ , kristali su blago rastvoreni na temperaturi  $31,5^\circ\text{C}$ , a zatim refacetirani na  $30,5^\circ\text{C}$ . Nakon ovih procesa posmatrano je ponašanje kristala na temperaturi  $T = (30,80 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ .

U ovim eksperimentima linijska brzina rasta kristala u pravcu  $\langle 100 \rangle$  računata je metodom najmanjih kvadrata.

## GLAVA 6

### METODIKA OBRADJE PODATAKA

#### 6.1. Uvod

U ovoj glavi biće opisana metodika obrade rezultata mjerenja, određivanje linijskih brzina rasta kristala, početnih, intermedijalnih i stabilizovanih, te statistika obrade rezultata.

#### 6.2. Određivanje linijske brzine rasta kristala

Eksperimenti, čiji će rezultati biti prikazani u tezi, realizovani su po proceduri opisanoj u Glavi 6. Optičkim mikroskopom opremljenim kamerom Luminera posmatran je rast kristala, dok je u određenim vremenskim intervalima svaki od posmatranih kristala fotografisan što je omogućilo naknadnu analizu rasta svakog od njih. Analiza i mjerenje promjena veličine kristala u pravcu  $\langle 100 \rangle$  realizovano je pomoću softverskog paketa Infinity Analyze, verzija 4.4.

Radi detaljnije analize i jasnog predstavljanja rezultata eksperimenata prvog tipa uvedeni su pojmovi početne, intermedijalne i stabilisane brzine rasta proučavanih kristala. Početna brzina rasta je računata korištenjem podataka prva dva mjerenja promjena veličina kristala u prvih dvadeset do trideset minuta rasta kristala. Intermedijalne brzine su računate korištenjem podataka tri mjerenja promena veličina kristala, tri sata od početka mjerenja jer su do tada završene značajne promjene u brzinama rasta većine posmatranih kristala. Stabilisane brzine računate korištenjem tri mjerenja promjena veličina kristala jedanaest sati nakon početka mjerenja jer su četiri od dvanaest realizovanih eksperimenata trajali oko petnaest sati. Pet eksperimenata je trajalo oko dvadeset i četiri sata. Značajna disperzija brzina rasta je primjećena u svim etapama eksperimenata.

U eksperimentima drugog tipa u kojima je proučavan rast kristala natrijum hlorata na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja rastvora proučavano je 175 kristala, pri čemu su mjerene njihove veličine u pravcu  $\langle 100 \rangle$  i računata srednja linijska

brzina rasta. Eksperimenti su realizovani na različitim presićenjima rastvora. Značajna disperzija u brzinama rasta/rastvaranja primjećena je kod proučavanih kristala iako su rasli pod istim makroskopskim uslovima (relativno presićenje, temperatura, hidrodinamika rastvora). Brzine rasta/rastvaranja proučavanih kristala mjerene su sa procjenjenom greškom od 2 nm/s. Zbog toga se kristali čija je brzina rasta između -2 nm/s i 2 nm/s smatraju nerastućim, sa brzinama rasta većim od 2 nm/s kao rastući, dok se oni sa brzinama manjim od -2 nm/s smatraju kristalima koji se rastvaraju. Važan parametar koji ukazuje da se radi o kristalima koji se rastvaraju jeste zaobljavanje ivica kristala. Naime, kristali koji su imali zaobljene ivice, a njihove brzine su se nalazile unutar greške mjerenja su takođe bili smatrani kristalima koji se rastvaraju.

### 6.3. Disperzija linijskih brzina rasta kristala

Disperzija brzina rasta kristala, odnosno pojava da različiti kristali iste supstancije rastu različitim brzinama pod istim spoljašnjim makroskopskim uslovima, proučavana je veoma mnogo. Disperziju je moguće opisati različitim funkcijama raspodjele u zavisnosti od vrste supstancije. U zavisnosti od uslova rasta, brzine rasta mogu da budu u rasponu od nula pa do brzina koje su i nekoliko puta veće od srednje brzine rasta. Opisivanje disperzija brzina rasta odgovarajućom raspodjelom je od izuzetnog značaja jer se korištenjem parametara raspodjele u jednačinama koje opisuju kinetiku rasta kristala može predvidjeti distribucija veličina kristala u industrijskim kristalizatorima. Određivanje fizičkog smisla parametara distribucije je od izuzetnog značaja za provjeravanje i dalje razvijanje teorija rasta kristala.

Disperzija brzina rasta kristala je određena statističkim parametrima i funkcijama distribucije koje najbolje fituju eksperimentalne podatke.

### 6.4. Funkcije distribucije

Osamdesetih godina prošlog vijeka, smatralo se da disperzija u brzinama rasta kristala može opisati samo sa jednom distribucijom ili eventualno dvije distribucije iste vrste. Međutim, disperzija brzina rasta kristala se može dobro opisati i sa dvije

distribucije različitog tipa [95, 96]. Koja će distribucija više odgovarati, zavisi od uslova rasta.

Disperzija brzina rasta kristala se može opisati i distribucijom sa više od jednog maksimuma [126]. Da bi se disperzija brzina rasta opisala distribucijom sa više maksimuma koriste se višestruke funkcije distribucije. Najjednostavnija je višestruka normalna distribucija, koja predstavlja linearnu kombinaciju konačnog broja komponenti normalne distribucije [127, 128].

Normalna distibucija se definiše kao:

$$f(R) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{R} - R)^2}{2s^2}\right), \quad (84)$$

gdje je  $R$  linijska brzina rasta,  $\bar{R}$  aritmetička sredina linijskih brzina rasta,  $s$  standardna devijacija,  $\pi$  - Ludolphov broj.

Za slučaj  $n$  - tostruke normalne raspodjele, koja predstavlja linearnu kombinaciju  $n$  normalnih raspodjela, gustina vjerovatnoće data je sljedećom jednačinom:

$$f(R) = \sum_i^n p_i \varphi(R, \bar{R}_i, s_i), \quad \sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad s_i > 0, \quad (85)$$

a

$$\varphi(R, \bar{R}_i, s_i) = \frac{1}{s_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\log^2\left(\frac{R}{\bar{R}_i}\right)}{2 \log^2 s_i}\right), \quad (86)$$

gdje je  $\varphi(R, \bar{R}_i, s_i)$  gustina vjerovatnoće za normalnu raspodjelu sa srednjom vrijednošću  $\bar{R}_i$  i standardnom devijacijom  $s_i$ .  $p_i$  je vjerovatnoća da brzina rasta  $R$  odgovara  $i$  - toj komponenti linearne kombinacije normalnih raspodjela.

Za analizu disperzija brzina rasta u našim eksperimentima korištene su normalne i višestruko normalne distribucije. Naime, ranije je pokazano da one mnogo



bolje opisuju disperzije brzina rasta kristala od do tada često korišćenih log-normalne i gama distribucije [129].

Gotovo u svakom od realizovanih eksperimenata osim kristala koji rastu pod datim uslovima se pojavljuju i nerastući kristali. Kada se proučava veliki broj kristala povećava se vjerovatnoća pojavljivanja kristala koji rastu veoma velikim brzinama. To za posljedicu ima i pojavljivanje većeg broja maksimuma u raspodjeli brzina rasta kristala [130, 131]. Kristali čije se brzine rasta nalaze na početku raspodjele (kristali koji ne rastu ili rastu malim brzinama), kao i brzine koje se nalaze na kraju distribucije, ne pripadaju nijednom maksimumu pa se isključuju iz fitovanja.

## 6.5. Korelaciona analiza

Korelaciona analiza obuhvata određivanje koeficijenta korelacije  $r$ , koji predstavlja mjeru neslaganja između eksperimentalno dobijenih i teorijskih vrijednosti (vrijednosti dobijenih primjenom odgovarajućih jednačina). Vrijednost koeficijenta korelacije nalazi se u opsegu između  $-1$  i  $+1$ , pa su vrijednosti dobijene teorijskim proračunom i eksperimentalnim putem nekorelisane ako je  $r=0$  djelimično korelisane ako je  $0 < r < 1$  i korelisane  $r = +1$ , djelimično antikorelisane ako je  $-1 < r < 0$  i antikorelisane za  $r = -1$ . Opšta osobina koeficijenta korelacije je da ima malu statističku stabilnost, tj. da je za tačno određivanje (procjenu) potrebno izvršiti veliki broj mjerenja. Vrijednosti koeficijenata korelacije se mogu porediti za različite funkcionalne zavisnosti. Linearnoj jednačini odgovara linearni koeficijent korelacije. Linearni koeficijent korelacije između veličina  $x$  i  $y$  definisan je jednačinom [128]:

$$r = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,est} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (87)$$

gdje su:  $\bar{y}$  - srednja vrijednost izmjerenih veličina  $y$ ,  $y_i$  - izmjerene vrijednosti, koje odgovaraju vrijednostima  $x_i$ ,  $y_{i,est}$  - vrijednost  $y$  dobijena iz linearne jednačine

$y_{i,est} = a_0 + a_1 x_i$ , i  $n$  - broj izmjerenih parova  $(x_i, y_i)$ . Parametri  $a_0$  i  $a_1$  predstavljaju odsječak na  $y$  - osi i nagib, po redu, određeni metodom najmanjih kvadrata.

Linearni koeficijent korelacije je korišten za utvrđivanje korelacije između:

1. početne brzine rasta i početne veličine kristala,
2. brzine rasta poslije refacetiranja i brzine rasta istog kristala prije rastvaranja i
3. brzina rasta/rastvaranja i veličine kristala.

## GLAVA 7

### PROMJENE BRZINA RASTA NATRIJUM HLORATA U VREMENSKI DUGIM EKSPERIMENTIMA

#### 7.1. Uvod

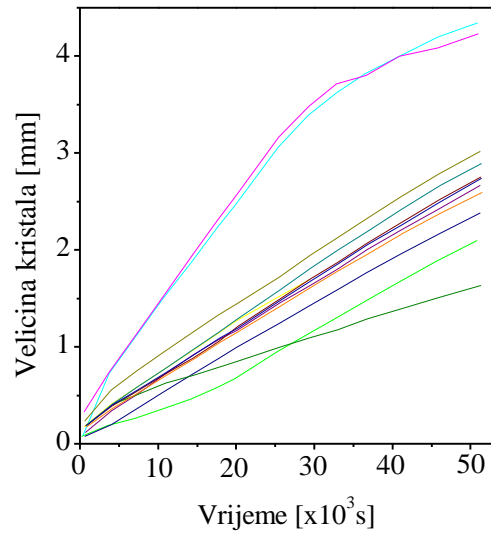
U ovoj glavi će biti predstavljeni i diskutovani rezultati eksperimentalnih mjerenja linijskih brzina rasta malih kristala natrijum hlorata u pravcu  $\langle 100 \rangle$  u vremenski dugim eksperimentima [124]. Rastvori su pripremani prema proceduri detaljno opisanoj u paragrafu 5.2. U svim eksperimentima rastvori su zasićeni na temperaturi  $(31,00 \pm 0,02) \text{ }^\circ\text{C}$ , pri čemu je koncentracija rastvora  $0,51386 \text{ kg NaClO}_3/\text{kgH}_2\text{O}$ .

#### 7.2. Početna, intermedijalna i stabilisana brzina rasta

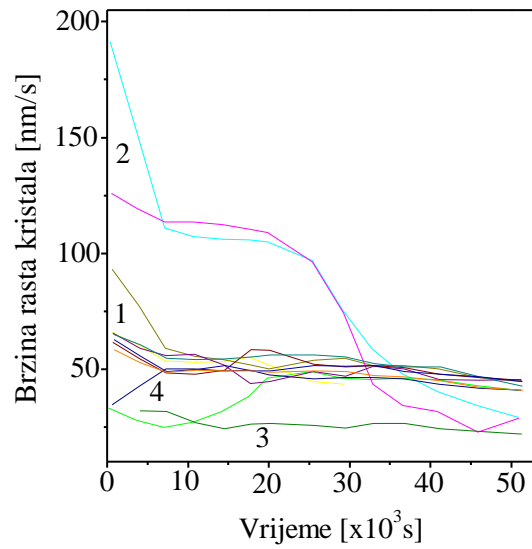
U eksperimentima je posmatran rast 66 kristala natrijum hlorata, odnosno rast kristala u 132  $\langle 100 \rangle$  pravca. Kristali su nukleisani u ćeliji za kristalizaciju koja je detaljno opisana u glavi 5. U svakom eksperimentu je posmatran rast između 7 i 30 kristala, početnih veličina u opsegu  $0,02 - 0,87 \text{ mm}$ . Po završetku eksperimenata koji su trajali i do 24 sata, veličina kristala je bila u opsegu  $0,18 - 6,81 \text{ mm}$ .

Iako su svi kristali rasli pod istim makroskopskim uslovima rasta (relativno presićenje i hidrodinamika rastvora) primjećene su značajne disperzije njihovih brzina rasta. Većina posmatranih kristala je doživjela promjene u brzinama u prvih tri do četiri sata rasta. Rezultati 8 eksperimenata koji su trajali oko 15 sati upućuju na kontinualni spori pad brzina pri čemu je taj pad bio u granicama greške mjerenja brzina rasta za nekolicinu kristala [124]. Na slici 23a prikazana je zavisnost brzina rasta malih kristala natrijum hlorata u pravcu  $\langle 100 \rangle$  od vremena u jednom od realizovanih tzv. dugih eksperimenata. Tipične promjene u brzinama rasta istih kristala prikazane su na slici 23b. Radi preglednosti grafici koji se odnose na isti kristal predstavljeni su istom bojom.

a)



b)



Slika 23. a) Veličina kristala i b) brzina rasta kristala u  $\langle 100 \rangle$  pravcu u funkciji vremena. Isti kristal je na oba grafika predstavljen istom bojom [124]

Uočeno je pet karakterističnih tipova promjene u brzinama rasta proučavanih kristala i to:

Tip 1. Većina mjerenih brzina se smanjila u početnom periodu rasta od dva do četiri sata. Te brzine se nisu promijenile do kraja eksperimenata (u granicama greške mjerenja).

Tip 2. Jedanaest veoma velikih početnih brzina rasta su se smanjivale, i nakon dva do četiri sata dostigle vrijednost koja se nije mijenjala nekoliko narednih časova trajanja eksperimenata. Nakon toga, vrijednost brzina rasta je dostigla stabilisanu vrijednost.

Tip 3. Sedam brzina rasta se nije promjenilo tokom cijelog eksperimenta (u granicama greške mjerenja).

Tip 4. Pet brzina rasta je imalo porast u prvih nekoliko sati eksperimenta i zadržalo tu vrijednost do kraja.

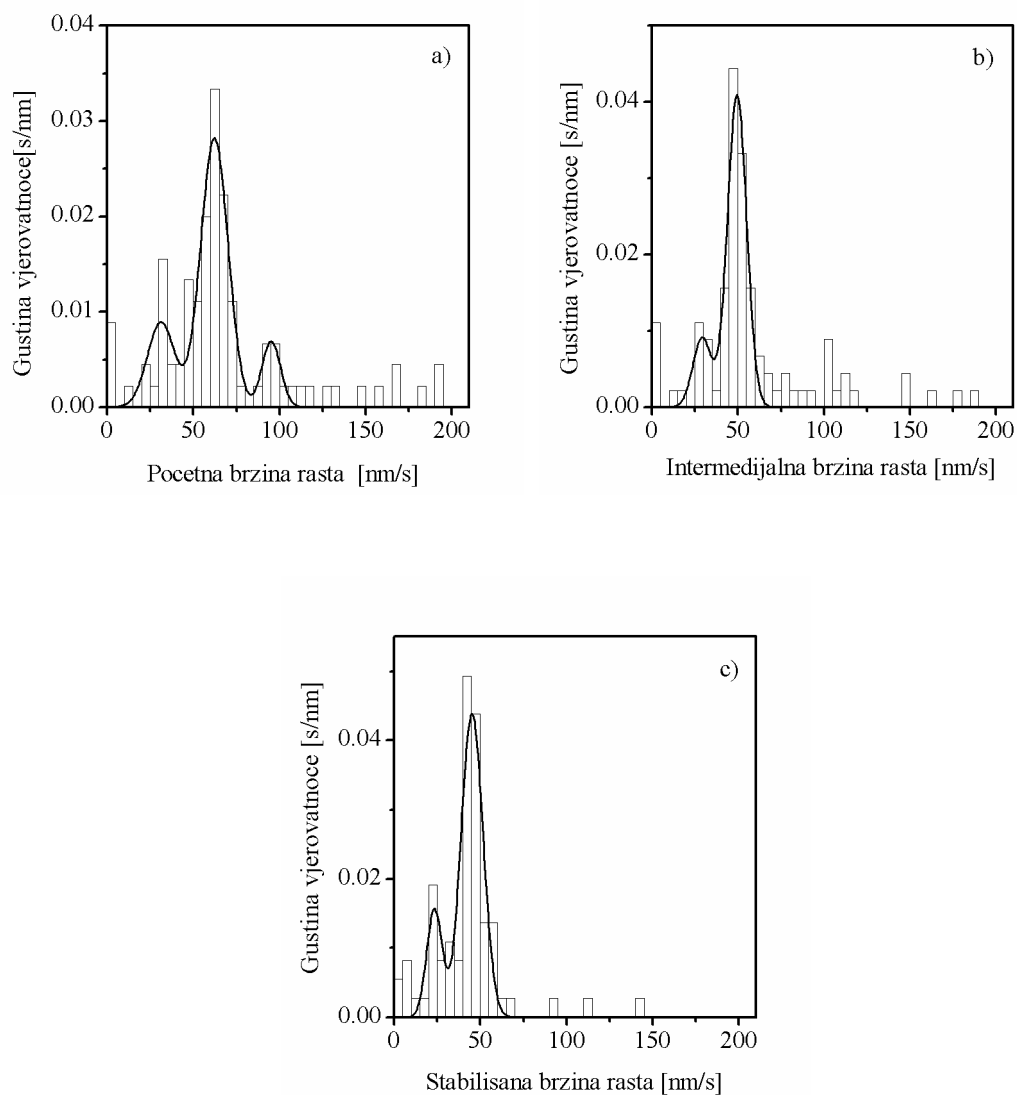
Tip 5. Jedan od posmatranih kristala je prestao da raste u jednom pravcu, a tri kristala nisu uopšte rasla (mjenjala svoju veličinu tokom trajanja eksperimenta).

Na slici 23b su predstavljena i označena prva četiri tipa promjene u brzinama rasta kristala natrijum hlorata.

Zbog uočenih promjena uvedena su tri tipa brzina i to početne, intermedijalne i stabilisane brzine. Početne brzine su računane korišćenjem eksperimentalnih podataka dobijenih mjerenjem promjena veličina proučavanih kristala u prvih 20 - 30 minuta rasta (prve dvije eksperimentalne tačke). Intermedijalne brzine, kao i stabilisane brzine su računane iz tri eksperimentalno dobijena podatka izmjerenih promjena veličina kristala, nakon tri i jedanaest sati rasta, respektivno.

Na slici 24 su prikazani histogrami koji predstavljaju disperzije brzina rasta kristala natrijum hlorata u različitim fazama eksperimenta (periodima rasta). Prikazana je disperzija početnih, intermedijalnih i stabilisanih brzina rasta. Da bi se opisala disperzija brzina rasta, podaci su fitovani višestrukom normalnom raspodelom [126,128, 129, 132]. Sa histograma se može vidjeti da neke brzine na početku i na kraju

distribucije ne pripadaju ni jednom maksimumu. One su izuzete iz procedure fitovanja. Distribucije su takođe prikazane na slici 24. Statistički podaci omogućili su dobro definisanje 3, 2 i 2 maksimuma distribucija početnih, intermedijalnih i stabilisanih brzina rasta, respektivno.



Slika 24. Histogrami koji opisuju disperzije: a) početnih, b) intermedijalnih i c) stabilisanih brzine rasta kristala natrijum hlorata [124]

U tabeli 1 dati su parametri koji opisuju disperzije početnih, intermedijalnih i stabilisanih brzina rasta kristala. Brzine  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  odgovaraju prvom, drugom i trećem maksimumu, respektivno.

Tabela 1. Parametri koji opisuju distribuciju brzina rasta kristala natrijum hlorata

Brzina rasta	$R_1$ (nm/s)	$R_2$ (nm/s)	$R_3$ (nm/s)
Početna	$31 \pm 2$	$62,2 \pm 0,7$	$95 \pm 3$
Intermedijalna	$29 \pm 2$	$49,5 \pm 0,5$	-
Stabilisana	$24 \pm 2$	$45,0 \pm 0,4$	-

U tabeli 2 dati su parametri koji opisuju promjenu u brzinama rasta natrijum hlorata, pri čemu su  $\bar{R}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  i vrijednosti početnih, intermedijalnih i stabilisanih brzina, po redu.

Tabela 2. Srednja početna, intermedijalna i stabilisana brzina rasta

Pravac	$\bar{R}_1$ (nm/s)	$\bar{R}_2$ (nm/s)	$\bar{R}_3$ (nm/s)
<100>	$68 \pm 4$	$59 \pm 4$	$41 \pm 2$

Da bi se dodatno analizirao trend u promjenama brzina rasta, izvedena su dva dodatna eksperimenta na manjim presićenjima. U tim eksperimentima, kristali su rasli na temperaturi ( $29,00 \pm 0,01$ ) °C iz rastvora zasićenog na 31 °C, i relativnom presićenju 0,9 %.

U realizovanim eksperimentima je pručavan rast 12 i 15 kristala, odnosno 23 i 30 brzina, po redu. Dobijeni rezultati pokazuju da su promjene u brzinama rasta slične promenama na relativnom presićenju rastvora 1,3 %. Brzina rasta kristala opada u prvoj fazi eksperimenta, ali u kraćem vremenskom periodu nego na presićenju od 0,9 %.

### 7.3. Stabilnost presićenja, temperature rastvaranja i refacetiranja u dugim eksperimentima

Da bi se testirala stabilnost presićenja, temperature rastvaranja i refacetiranja u dugim eksperimentima, realizovani su posebni kontrolni eksperimenti.

U prvom tipu eksperimenata kristali su rasli jedan sat, a u drugom pet sati. U oba eksperimenta, nakon navedenih perioda, temperatura u ćeliji za kristalizaciju je lagano povećavana u koraku od  $0,05 \text{ }^{\circ}\text{C/h}$  do  $(30,90 \pm 0,02) \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a zatim u koracima od  $0,02 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do temperature  $(31,04 \pm 0,02) \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon toga, temperatura je postepeno snižavana u istim koracima dok nije primjećeno refacetiranje kristala. Svaka od dostignutih temperatura je održavana oko 45 minuta. Rastvaranje svih kristala je primjećeno na temperaturi  $(31,00 \pm 0,02) \text{ }^{\circ}\text{C}$  (temperatura zasićenja rastvora). Refacetiranje kristala se desilo na temperaturi  $(30,98 \pm 0,02) \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Isti rezultati su dobijeni i za eksperimente koji su trajali jedan sat i za eksperimente koji su trajali pet sati. S obzirom da su u ovim kontrolnim eksperimentima uočeni kristali koji imaju neobično ponašanje, izvedeni su novi eksperimenti čiji će rezultati biti predstavljeni u glavi 8 ovog rada.

Da bi se testirala stabilnost makroskopskih uslovi rasta (ne samo presićenja) izvedeni su dodatni eksperimenti. U tim eksperimentima, kristali su nukleisani i rasli na temperaturi rasta oko 24 sata. Oko 10 sati nakon početka rasta, u ćeliju za kristalizaciju su ubacivanjem mjehurića vazduha nukleisani novi kristali. U oko 1/3 eksperimenata, raspored novonukleisanih i prethodno nukleisanih kristala u ćeliji je bio takav da je omogućavao rast svih kristala narednih 11 sati bez njihovog međusobnog sudaranja i srastanja. Promjene u brzinama novonukleisanih kristala bile su slične prvobitno nukleisanim kristalima.

### 7.4. Diskusija

Iz prethodno predstavljenih rezultata proučavanja promena u brzinama rasta malih kristala natrijum hlorata može se zaključiti da dominira prvi tip promjena. U izvedenim eksperimentima pojavilo se nekoliko kristala koji su rasli velikim početnim brzinama, ali su sa susjednim kristalima srastali veoma brzo, stoga njihov rast nije bilo



moguće pratiti do kraja eksperimenta. Može se pretpostaviti da ti kristali ne bi zadržali tu početnu brzinu svih 15 sati trajanja eksperimenta.

Rezultati eksperimenata ukazuju na to da uočene promjene u brzinama rasta ne zavise od makroskopskih uslova rasta. Analizom rezultata dolazi se do sledećih zaključaka [124]:

- 1) Većina izmjerenih brzina rasta kristala (80 – 90 %) značajno se smanjuje u početnom periodu zbog uslova rasta i prirode samih supstancija. Vrlo je vjerovatno da se te brzine, nakon početnog perioda lagano smanjuju (sve promjene su u granicama greške mjerenja).
- 2) Oko 10 % kristala je imalo veoma velike početne brzine. Te brzine su opadale u početnom periodu rasta i dostigle relativno velike vrijednosti intermedijalnih brzina, kojima su kristali rasli u nekoliko narednih sati. Nakon toga brzine su se polako smanjivale.
- 3) Manje od 10 % brzina je poraslo u prvom dijelu eksperimenata i nije se kasnije mijenjalo.
- 4) Postojalo je i neuobičajeno ponašanje kristala, tj. pojavili su se nerastući kristali koji su ostali takvi tokom cijelih eksperimenata. Takođe, uočeni su i kristali kojima je brzina rasta tokom eksperimenta opala na nulu, iako je presićenje rastvora bilo stabilno a susedni kristali rasli [125, 126, 130, 131, 133].
- 5) Može se pretpostaviti da brzine većine kristala vjerovatno opadaju nakon 15 sati rasta.

Značajan pad u brzinama rasta, većinom u početnoj fazi eksperimenata, uočen je za više od 90% proučavanih kristala. Mogući razlozi za to su smanjenje presićenja rastvora u dugim eksperimentima, opadanje mas - transfer koeficijenta, prisustvo nečistoća (primjesa), prelaz dominantne dislokacione grupe sa najvećom aktivnošću sa jedne na drugu pljosan kristala, promjene na površini kristala i naprezanje kristalne rešetke.

#### 7.4.1. Presićenje rastvora

Rezultati eksperimenata u kojima su kristali rasli jedan sat i pet sati, a zatim rastvarani na istim uslovima i nakon toga refacetirani, potvrđuju stabilnost makroskopskog presićenja rastvora, u granicama greške mjerenja. Takođe, rezultati realizovanih kontrolnih eksperimenata u kojima je proučavan rast i prvobitno i naknadno nukleisanih kristala pokazuju da obe grupe kristala rastu na sličan način, i potvrđuju slične promjene u brzinama njihovog rasta u prvih nekoliko sati trajanja eksperimenata. Oba tipa eksperimenata su potvrdila da su makroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju bili stabilni tokom rasta kristala. Dakle, može se zaključiti uzrok promjenama u brzinama rasta kristala u početnoj fazi realizovanih eksperimenata sigurno nisu promjene presićenja rastvora. Ovo potvrđuje da su promjene u brzinama rasta kristala nezavisne od makroskopskih eksperimentalnih uslova rasta [124].

#### 7.4.2. Promjene mas - transfer koeficijenta

Mas - transfer koeficijent predstavlja konstantu brzine difuzije koja se odnosi na promjenu koncentracije kao pokretačke sile. Koristi se za određivanje transfera mase između faza koje se ne mješaju. Mas - transfer koeficijenti se mogu procijeniti iz različitih teorijskih jednačina, a zavisi od osobina supstancija i načina protoka rastvora. Na izbor najadekvatnijeg modela utiče materijal, odnosno sistem koji se proučava, te sredina u kojoj se date promjene posmatraju.

Prema modelu zapreminske difuzije, ukupni mas - transfer koeficijent opada za vrijeme rasta kristala, jer je inverzno proporcionalan veličini kristala, što za posljedicu može imati opadanje brzine rasta [132]. Prema ranijim rezultatima istraživanja modela integracije izgrađivačkih jedinica u kristale natrijum hlorata [11] može se pretpostaviti da kristali proučavani u eksperimentima opisanim u ovoj glavi rastu prema modelu površinske difuzije. Rezultati realizovanih eksperimenata potvrđuju ovu pretpostavku. Naime, koeficijent linearne korelacije između početnih brzina rasta i početne veličine kristala je 0,52. Bolja korelacija je uspostavljena u eksperimentima u kojima je posmatran veći broj kristala i iznosi 0,55 [127]. Ova mala pozitivna vrijednost ukazuje

na to da brzina rasta kristala raste sa veličinom kristala, što je u suprotnosti sa modelom zapreminske difuzije. Ovaj zaključak koji važi za korelaciju između početnih veličina i početnih brzina rasta, može se proširiti na rast jednog kristala. Naime, početne veličine kristala se razlikuju više od 40 puta, što je više od razlike između krajnje i početne veličine jednog kristala. Na osnovu toga se može zaključiti da promene u mas transferu nisu od značaja kao uzrok promjena u brzinama rasta proučavanih kristala [124].

#### 7.4.3. Prisustvo primjesa

Promjene u brzinama rasta kristala se obično objašnjavaju nasummičnim perturbacijama koncentracije primjesa u blizini površine rastućeg kristala. Povećanje koncentracije primjesa dovodi do smanjenja brzine rasta kristala [134]. Disperzija brzina rasta, nulte i negativne vrijednosti brzina rasta kristala kalcijum sulfata mogu se takođe objasniti prisustvom primjesa [135, 136]. Pokazano je da fluktuacije u brzinama rasta (001) pljosni kristala kalijum nitrata mogu biti izazvane fluktuacijama izvora dislokacija uzrokovanih primjesama [137]. Promjene u koncentracijama primjesa u početnoj fazi rasta može biti uzrok značajnoj različitosti brzina rasta kristala [124].

#### 7.4.4. Premještanje dominantnog izvora dislokacija sa jedne pljosni na drugu

Prema BCF teoriji [36, 138] brzina rasta kristala se može promjeniti, bez obzira na uslove rasta, kao rezultat premještanja dominantnog izvora dislokacija sa jedne na susjednu pljosan kristala (promjena sektora rasta) [139, 140]. Ovo može dovesti, kako do povećanja, tako i do smanjenja brzine rasta kristala, odnosno, oba procesa su jednako vjerovatna. Zbog toga premještanje dominantnog izvora dislokacija sa jedne na drugu pljosan ne može objasniti promjene u brzinama rasta kristala proučavanih u opisanim eksperimentima [124].

#### 7.4.5. Promjene na površini pljosni

Na slici 24 se može uočiti da kristali koji rastu veoma velikim početnim brzinama (veoma velika aktivnost dominantne grupe dislokacija) nestaju, kao što je i očekivano, jer dominantna grupa dislokacija ne može da odredi rast velikih pljosni kristala. Drugim riječima, razlog za postojanje tako velikih početnih brzina rasta kristala može biti veliki broj nesavršenosti na površini kristala nakon nukleacije [124].

#### 7.4.6. Efekat naprezanja kristalne rešetke

Promjene u brzinama rasta kristala u početnom stadijumu rasta može biti objašnjen pomoću naprezanja kristalne rešetke. Pokazano je da je brzina rasta kristala obrnuto proporcionalna mozaičnosti, koja predstavlja mjeru "ukupnog" naprezanja rešetke ili defekata u strukturi kristala [65, 91]. Dakle, uočene promjene mogle bi biti posljedica određenih promjena u naprezanju rešetke. Nepostojanje razlika u fizičkim osobinama kristala raslih različitim brzinama moglo bi biti posledica ujednačavanja naprezanja, što dalje dovodi do ujednačavanja brzina rasta. Obično se mjere fizičke osobine velikih kristala. Takvi kristali rastu ujednačenim brzinama za razliku od malih kristala kod kojih je uočena pojava disperzije početnih brzina. Ipak, ona nema značajan uticaj na fizičke osobine voluminoznog uzorka (*crystal bulk*).

Razlog odbacivanja promjena u brzini rasta kristala u početnim fazama eksperimenata u ranijim istraživanjima je kriterij koji se primjenjuje za model konstantnog rasta kristala (CCG model): linearni koeficijent korelacije između veličine kristala i vremena trebao bi biti veći od 0,99 [141, 142]. Neki autori koriste grublji kriterij za CCG model (0,81) [137]. Tako grub kriterij može da maskira prirodne promjene u brzini rasta [125]. Detaljnom analizom grafika na kojima je predstavljena zavisnost veličine kristala od vremena [107, 143] potvrđuje se da se neke promjene u brzinama rasta kristala (najčešće smanjenje) dešavaju upravo u početnom periodu rasta kristala pod konstantnim presićenjem. Ako je sistem zatvoren, pojava smanjenja brzina rasta kristala se može objasniti pomoću smanjenja presićenja u sistemu (ćeliji) [144]. Opisano opadanje u brzinama [125, 133] u prvih 3h rasta slično je rezultatima

predstavljenim u ovoj glavi disertacije. S obzirom da predstavljeni rezultati ukazuju na stabilnost presićenja, to implicira da promjene u brzinama rasta nisu indukovane samo promjenom presićenja. Dakle, promjene u brzinama rasta kristala su nezavisne od makroskopskih spoljašnjih uslova [124].

Disperzija brzina rasta kristala je primjećena kod mnogih supstancija [95,129, 131, 143, 144, 146] ali proučavanje evolucije brzina pripada novijim istraživanjima [125]. Mitrović sa saradnicima [125, 133] je predstavio prve rezultate detaljnog proučavanja promjena u brzinama rasta kristala natrijum hlorata u prva četiri sata rasta. Pokazano je da se brzina rasta mijenja (najčešće opada) u prva dva sata rasta. Sa slike 24 se vidi da su maksimumi intermedijalne i stabilisane brzine na nižim vrijednostima u odnosu na maksimume početne brzine. Trinaest početnih brzina i samo 2 stabilisane brzine su bile veće od 100 nm/s. Oko 55 % i čak 70 % stabilisanih brzina pripadaju drugom distribucionom maksimumu. Ranija pretpostavka da bi brzine rasta bile još više ujednačene nakon prolongiranog rasta je potvrđena ovim rezultatima. Rezultati predstavljeni u ovoj glavi pokazuju dobro slaganje sa opštom pretpostavkom da se sa povećanjem veličine kristala smanjuje brzina rasta. Može se zaključiti da disperzija brzina rasta postoji tokom cijelog perioda rasta kristala (u svakoj fazi eksperimenta). Oblik distribucije koja opisuje disperziju brzina rasta se mijenja tokom rasta. Postojanje tri (slika 24a), odnosno dva (slika 24b, c) maksimuma, pokazuje da rastući kristali natrijum hlorata koji pripadaju tim maksimumima imaju aktivnost dominantne dislokacione grupe koji se nagomilavaju oko tri, odnosno dvije vrijednosti, po redu [131, 146]. U toku rasta kristala brzina rasta kristala ima tendenciju ujednačavanja (kristali imaju zajedničku aktivnost površinskih dislokacija). Na slici 24 se vidi da kristali koji rastu velikim brzinama (veoma velika aktivnost dominantne dislokacione grupe) nestaju, kao što je i očekivano, pošto dominantna dislokaciona grupa ne može da određuje rast velikih kristalnih pljosni [147]. Iz navedenih rezultata se ne može izvesti zaključak o korelaciji između promjena u brzinama rasta kristala nezavisnih o spoljasnjim uslovima i veličine kristala, kao ni o vremenskom periodu rasta [124]. Istraživanja koja su pratila rast kristala u funkciji njihove veličine pokazuju da se brzina rasta kristala povećava sa povećanjem njihove veličine [148, 149]. Ti se rezultati odnose na posmatranje mnogo kristala istovremeno. Rezultati istraživanja prikazanih u ovoj tezi kao i ranija istraživanja pokazuju da u većini slučajeva brzina rasta kristala opada sa

povećanjem njegove veličine [124]. Veoma dugo je istraživana uticaj raznih faktora kao što su primjese, naprezanje, ultrazvuk, električno i magnetno polje na brzinu rasta kristala. Većina tih eksperimenata je izvedena na konstantnoj temperaturi i presićenju, sa dodatnim parametrom uvedenim nakon određenog perioda. Većina eksperimenata su bili relativno kratki, ne duži od nekoliko časova. Vreme rasta na konstantnim uslovima u tim eksperimentima je poredivo sa tzv. početnim periodom u kome su uočene promjene u brzinama rasta nezavisnim o makroskopskim uslovima u ćeliji.

## GLAVA 8

### RASTVARANJE KRISTALA NATRIJUM HLORATA U PRESIĆENIM VODENIM RASTVORIMA

U ovom dijelu rada biće predstavljeni i diskutovani rezultati proučavanja rasta/rastvaranja malih kristala natrijum hlorata raslih iz vodenih rastvora na temperaturama bliskim temperaturi zasićenja rastvora [150, 151].

#### 8.1. Uvod

Rezultatima eksperimenata opisanih u paragrafu 7.3., kojima je testirana stabilnost presićenja vodenih rastvora natrijum hlorata zasićenih na temperaturi  $(31,00 \pm 0,02)$  °C, pokazano je da se rastvaranje i refacetiranje kristala dešavaju na temperaturi veoma bliskoj temperaturi zasićenja rastvora, nezavisno od toga koliko dugo traje eksperiment. Pri postepenom povećavanju temperature rasta utvrđeno je da se svi proučavani kristali natrijum hlorata počinju rastvarati na temperaturi zasićenja. Tokom postepenog snižavanja temperature rasta uočeno je refacetiranje kristala na temperaturi  $(30,98 \pm 0,02)$  °C.

Među proučavanim kristalima, primjećeno je postojanje kristala sa neuobičajenim ponašanjem. Naime, tokom povećavanja temperature rasta (smanjivanja presićenja rastvora) uočeno je rastvaranje nekolicine kristala i to na temperaturi nižoj od temperature zasićenja rastvora, odnosno u presićenom rastvoru [150].

#### 8.2. Eksperimentalna procedura

Proučavani kristali su nukleisani u ćeliji za kristalizaciju detaljno opisanoj u paragrafu 5.3. Nakon nukleacije na temperaturi  $T_n = (29,0 \pm 0,1)$  °C, temperatura rastvora je snižena na  $T = (28,00 \pm 0,02)$  °C. Na ovoj temperaturi kristali su rasli oko pola sata nakon čega su im početne veličine bile u opsegu 0,029 - 0,378 mm.

Temperature rasta kristala kao i odgovarajuće vrijednosti relativnog presićenja rastvora dati su u tabeli 3.

Nakon ovog početnog perioda, temperatura rasta je povećana na 30,5 °C, a zatim u koracima od 0,1 °C, do 30,8 °C. Na temperaturi (30,80 ± 0,02) °C uočen je početak rastvaranja nekoliko kristala, dok su ostali nastavili da rastu ili su zaustavili rast. Na ovoj temperaturi rast/rastvaranje kristala je posmatrano oko jedan sat. Nakon toga, temperatura rasta je polako snižavana u koraku od 0,1 °C do temperature (30,50 ± 0,02) °C. Posmatrano je ponašanje kristala na svakoj pojedinačnoj temperaturi otprilike jedan sat. Brzine grijanja i hlađenja na temperaturama između 30,5 °C i 30,8 °C iznosile su oko 0,025 °C/min.

Pored opisanih eksperimenata, izvedeno je još 5 dodatnih eksperimenata u kojima je proučavan rast ukupno 40 kristala u kojima su kristali prvo rasli na temperaturi 28 °C, zatim blago rastvoreni (zaobljeni) na temperaturi 31,5 °C, a zatim refacetirani na temperaturi 30,5 °C. Nakon toga, proučavano je ponašanje ovih kristala na temperaturi 30,8 °C.

Metodom najmanjih kvadrata određena je srednja linijska brzina rasta kristala natrijum hlorata u pravcu <100>.

### 8.3. Rezultati

U izvedenim eksperimentima posmatran je rast/rastvaranje malih kristala natrijum hlorata u 175 <100> pravaca posmatranih na različitim presićenjima rastvora. Iako su proučavani kristali rasli pod istim makroskopskim uslovima, opažene su značajne razlike u ponašanju kristala na svim presićenjima. Istraživanja su usmjerena na kristale koji su se rastvarali u presićenim rastvorima [150]. Pojava kristala koji nisu rasli (mjenjali svoju veličinu sa vremenom) primjećena je i ranije za mnoge supstancije, uključujući i natrijum hlorat [130].

Nakon polusatnog rasta kristala na temperaturi od 28 °C, veličine kristala su bile u opsegu 0,02 - 0,50 mm, što je procijenjena optimalna veličina za dalje proučavanje.



Na toj temperaturi je postojala velika disperzija brzina rasta kristala, ali takođe je primjećeno prisustvo i nerastućih kristala.

Analiza rezultata eksperimenata pokazala je da se broj nerastućih kristala povećavao sa porastom temperature rasta do  $(30,80 \pm 0,02)$  °C. Na ovoj temperaturi uočen je početak rastvaranja nekoliko kristala, dok su ostali nastavili ili prestali da rastu. Oko 20% od ukupnog broja posmatranih kristala počelo je da se rastvara. Rast je nastavilo oko 30% kristala, dok je oko 50 % kristala prestalo da raste.

Tabela 3. Eksperimentalni uslovi i broj proučavanih kristala

$T$ (°C)	$\sigma$ (mass %)	$N$	$N_r$	$N_{nr}$	$N_{rs}$
$30,80 \pm 0,02$	0,09	175	52	87	32 (4)
$30,70 \pm 0,02$	0,13	180	25	143	4 (8)
$30,60 \pm 0,02$	0,18	109	56	52	1 (1)
$30,50 \pm 0,02$	0,22	103	76	25	0 (2)

U Tabeli 3 dati su podaci o ukupnom broju posmatranih kristala  $N$  raslih u  $\langle 100 \rangle$  pravcu rasta, na različitim temperaturama rasta  $T$ . Takođe su dati i sljedeći podaci: broj pravaca u kojim su kristali nastavili rast ( $N_r$ ), broj nerastućih pravaca, pri čemu je brzina rasta u okviru greške mjerenja  $0-2$  nm/s, ( $N_{nr}$ ), broj pravaca kristala koji su se rastvarali, gdje je brzina rastvaranja manja od  $-2$  nm/s, ( $N_{ns}$ ). Broj kristala sa zaobljenim ivicama, čije su brzine u opsegu  $-2-0$  nm/s, dati su u zagradama u posljednjoj koloni tabele. Da bi se utvrdili uslovi pod kojima svi kristali rastu, eksperimenti su nastavljani. Proučavanje ponašanja kristala je nastavljeno nakon snižavanja temperature rasta na  $(30,70 \pm 0,02)$  °C.

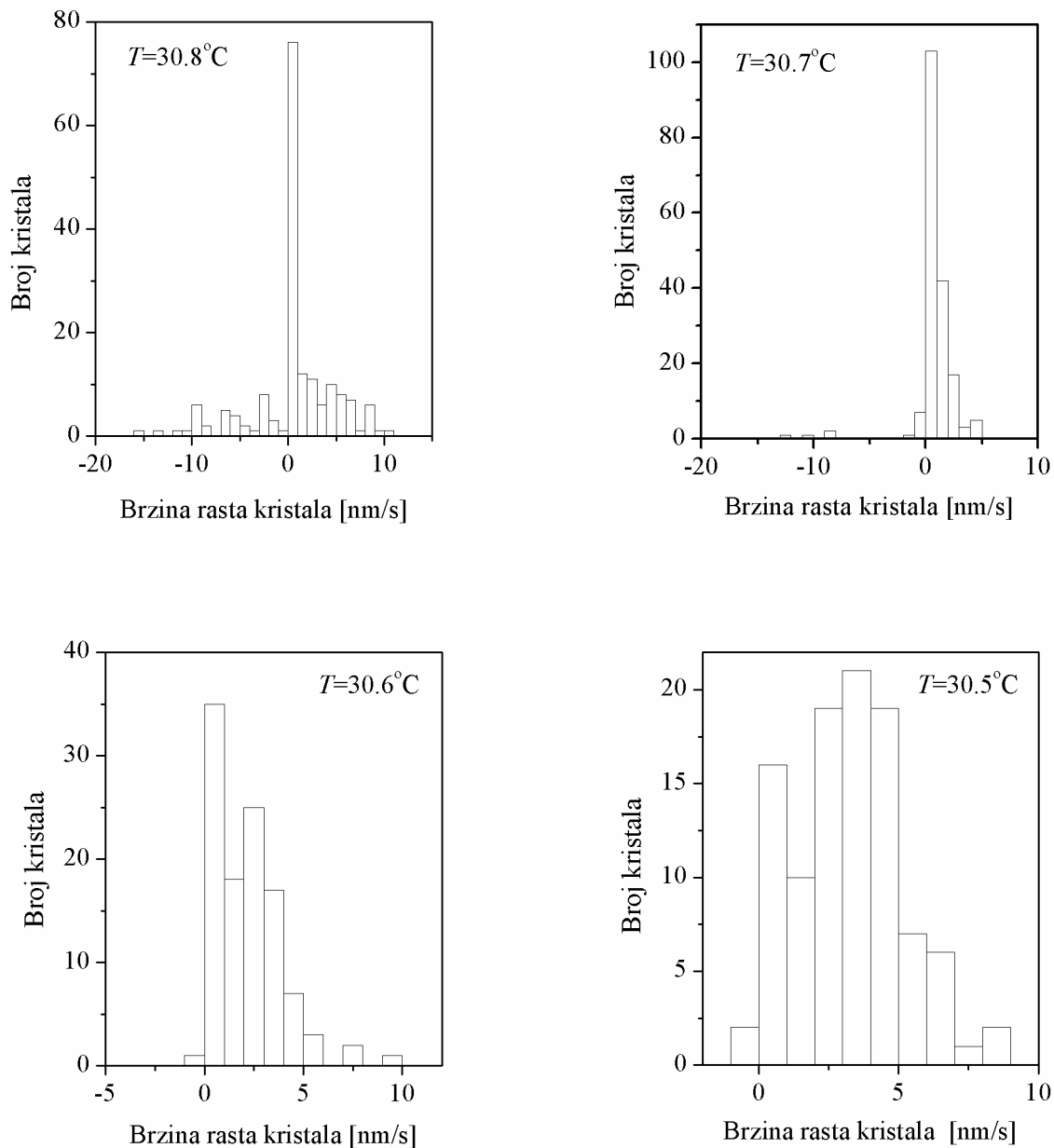
Nekoliko posmatranih kristala, koji su se rastvarali u prethodnoj fazi eksperimenta počeli su da se refacetiraju, dok je određen broj nastavio da se rastvara.

Refacetirani kristali su nastavili rast preko pljosni viših indeksa, što je i očekivano. Takođe, nekoliko kristala koji nisu rasli u prethodnoj fazi eksperimenta, na temperaturi  $(30,70 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$  su počeli rasti, dok su kristali koji su i prethodno rasli zadržali takav trend. U ovoj fazi eksperimenta, broj nerastućih kristala je smanjen, jer je nekolicina počela da raste. Na ovoj temperaturi rast kristala je proučavan oko jedan sat.

U sljedećoj fazi eksperimenta, temperatura rasta je snižena na  $(30,60 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ . U ovoj fazi eksperimenta još uvijek se, najvjerojatnije, rastvaraju dva kristala, dok se ponašanje kristala koji rastu nije promjenilo. Takođe, 52 kristala i dalje nisu rasla. Rast kristala je i na ovoj temperaturi posmatran oko jedan sat.

U posljednjoj etapi eksperimenta, temperatura rasta je snižena na  $(30,50 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ . Kristali koji su rasli i u prethodnim etapama eksperimenta, nastavili su rast, dok je uočeno postojanje još uvijek 2 kristala zaobljenih ivica, čija je brzina rasta u opsegu  $-2-0$  nm/s, pa se ti kristali mogu svrstati u kristale koji se još uvijek rastvaraju. Takođe i u ovoj etapi eksperimenta postojao je određen broj nerastućih kristala.

Radi ilustracije, na slici 25 prikazani su histogrami koji predstavljaju disperzije brzina rasta/rastvaranja na temperaturama: a)  $(30,80 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ , b)  $(30,70 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ , c)  $(30,60 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ , d)  $(30,50 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ .



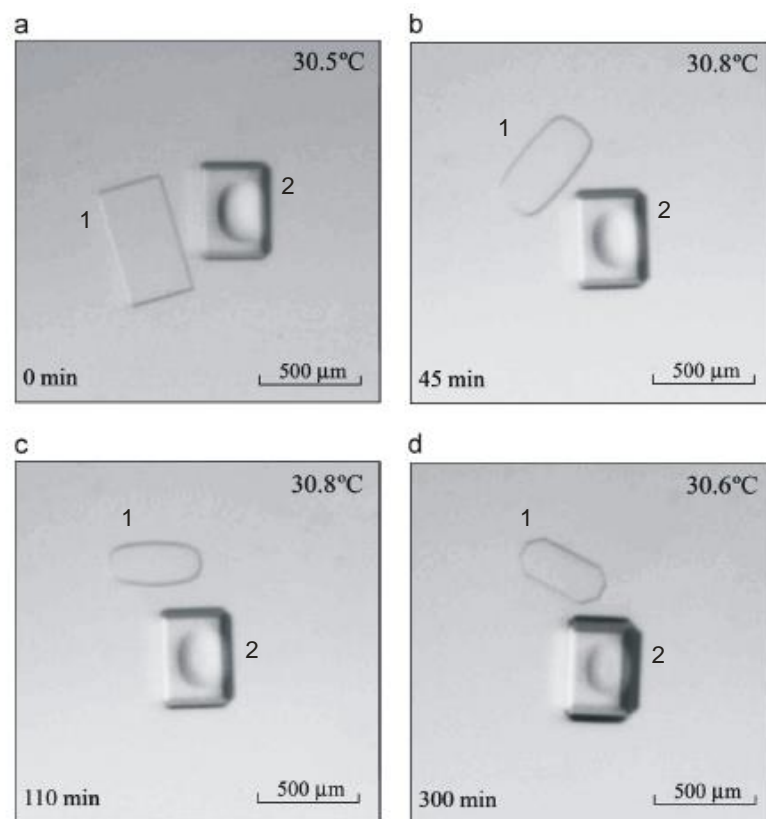
Slika 25. Histogrami koji predstavljaju disperziju brzina rast/rastvaranje [150]

Radi ilustracije uočenog fenomena, na slici 26 je prikazana evolucija rasta dva kristala (kristala koji se rastvarao i kristala koji nije rastao). Sa slike se vidi da se kristal 1 rastvara na temperaturi  $(30,80 \pm 0,02)^{\circ}\text{C}$  i da zadržava takvo ponašanje sve do temperature  $(30,60 \pm 0,02)^{\circ}\text{C}$ , kad počinje da se refacetira. Istovremeno, kristal 2, koji

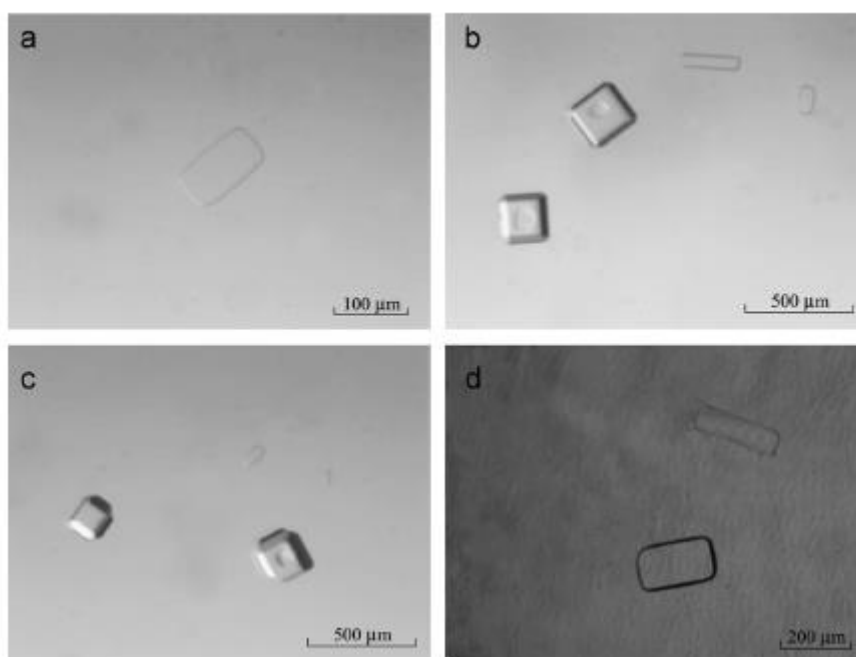
se nalazi u neposrednoj blizini kristala 1, pod istim makroskopskim uslovima, niti raste niti se rastvara, odnosno, njegova brzina rasta je na svim temperaturama 0 nm/s.

Analize rezultata pokazuju da postojanje kristala koji se rastvaraju u presićenim vodenim rastvorima ne zavisi od:

- 1) položaja kristala u ćeliji za kristalizaciju,
- 2) orijentacije kristala u odnosu na pravac proticanja rastvora kroz ćeliju,
- 3) međusobne udaljenosti kristala i
- 4) veličine i debljine kristala.



Slika 26. Vremenska evolucija dva tipična kristala [150]



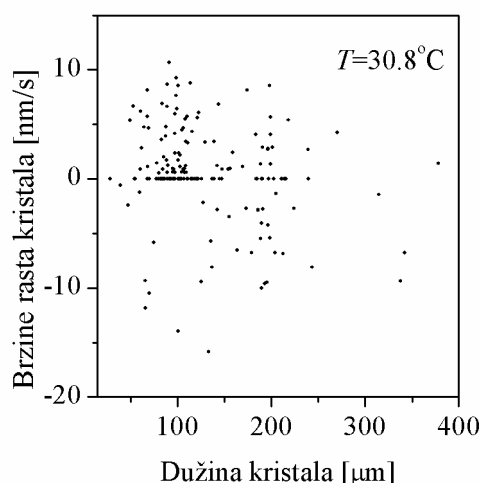
Slika 27. Ponašanje kristala koji se rastvaraju na temperaturi 30,8 °C [150]

Na slici 27 je prikazano nekoliko prethodno opisanih slučajeva rastvaranja kristala u presičenim rastvorina na temperaturi  $(30,80 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ .

Prvi slučaj 27a predstavlja kristal koji se nalazi udaljen od svojih najbližih susjeda najmanje 1 cm. U slučaju 27b i 27c mogu se vidjeti dva tanka kristala koji se rastvaraju i koji se nalaze u blizini "debelih" kristala. U slučaju 27b, manji kristal se rastvara, dok se u slučaju 27c dešava suprotno. U slučaju 27d, vide se dva relativno "debla" kristala, ali se samo deblji od njih rastvara u presičenom rastvoru.

Sa histograma na slici 25 se može vidjeti da neki od rastućih kristala imaju neočekivano smanjenje brzina rasta pri sniženju temperature sa  $(30,80 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$  na  $(30,70 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ . Dalje sniženje temperature rasta uzrokuje porast brzina rasta, kao što je i očekivano. Neočekivano smanjenje brzine rasta može biti posljedica predistorije rastvora. Taj fenomen može biti interesantan za buduća istraživanja.

Na slici 28 je prikazan grafik zavisnosti brzine rasta/rastvaranja kristala u pravcu  $\langle 100 \rangle$  od njihove početne veličine, na temperaturi rasta  $(30,80 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ .



Slika 28. Dijagram zavisnosti brzine rasta/rastvaranja od početne veličine kristala [150]

Linearni koeficijent korelacije između brzine rasta/rastvaranja na temperaturi  $(30,80 \pm 0,02)$  °C i početne veličine kristala iznosi - 0,23, što upućuje da veličina kristala nema uticaja na njihovo ponašanje, odnosno rast ili rastvaranje kristala.

Rezultati dodatnih eksperimenata u kojima je prvobitno izvršeno djelimično rastvaranje kristala na temperaturi 31,5 °C, a potom i njihovo refacetiranje na temperaturi 30,5 °C, pokazali su takođe, postojanje kristala koji su se rastvarali na temperaturi 30,8 °C. Rastvaranje i refacetiranje nisu značajno promijenili procenat kristala koji rastu, koji se rastvaraju i nerastućih kristala u blago presićenim vodenim rastvorima.

#### 8.4. Diskusija

Rezultati navedeni u prethodnom paragrafu nedvosmisleno ukazuju na istovremeno postojanje (koegzistenciju) kristala koji rastu, rastvaraju se i kristala kojima je brzina rasta 0 nm/s, odnosno koji ne rastu uopšte, na presićenjima ispod 0,18 % (temperaturama iznad 30,6 °C). Takođe je potvrđeno da kristali koji ne rastu postoje i u uslovima većeg presićenja rastvora [130].

Mogući uzroci ove pojave mogli bi biti Ostvald ripening, mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju, mikrostruktura rastućih pljosni kristala, naprezanje kristalne rešetke, Gibbs - Tomsonov efekat i prisustvo primjesa. Analiza svakog biće prezentovana u je sljedećim paragrafima.

#### 8.4.1. Ostvald ripening

Istovremni rast i rastvaranje kristala je ranije objašnjavao, između ostalog, Ostvald ripeningom [152]. Taj proces predstavlja rast veće čestice na račun manje koja se nalazi u blizini i pri tom se rastvara. Ranije je uočeno rastvaranje malih kristala  $(C_3H_7NH_3)_2CuCl_4$  u blizini većeg u zasićenom rastvoru, pri čemu je održana forma kristala [153]. U eksperimentima predstavljenim u ovoj tezi, posmatrani su kristali koji se rastvaraju a nalaze se u blizini drugog kristala (slika 26) ali i kristali koji se rastvaraju a nemaju u neposrednoj blizini susjednih kristala (slika 27a). Rezultati pokazuju i da se veći kristali rastvaraju neposrednoj blizini manjih koji rastu (slika 27b). Iz prethodno navedenog može se zaključiti da u eksperimentima opisanim u ovom radu, koegzistencija kristala natrijum hlorata koji rastu i koji se rastvaraju ne može biti objašnjena Ostvald ripeningom. Takođe, nepostojanje korelacije između srednjih brzina rasta kristala natrijum hlorata i njihovih početnih veličina (slika 28), ukazuje da Ostvald ripening ne može objasniti uočeni fenomen [150].

#### 8.4.2. Mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju

U realizovanim eksperimentima, primjećeno je da položaj kristala natrijum hlorata na dnu ćelije za kristalizaciju, njihova orijentacija u odnosu na tok rastvora, kao i njihova međusobna rastojanja nemaju uticaj na rast i rastvaranje kristala. Zbog toga, postojanje kristala koji se rastvaraju u zasićenim rastvorima ne može biti objašnjeno pomoću razlike u mikroskopskim uslovima u okolini posmatranih kristala. Nepostojanje kristala koji rastu u blago podsićenom rastvoru, takođe isključuje postojanje razlika u mikroskopskim uslovima u okolini kristala kao mogući razlog za njihovo ponašanje [150].

#### 8.4.3. Mikrostruktura rastućih pljosni kristala

Prema klasičnoj dislokacionoj teoriji rasta kristala [36], kristali sa većom aktivnošću dominantne dislokacione grupe na pljosni kristala, rastu većim brzinama. Veća aktivnost dislokacija može biti očekivana za kristale sa više strukturnih defekata. Prema toj teoriji, kristali koji ne posjeduju dislokacije ne rastu uopšte. Različite brzine rasta kristala mogu biti objašnjene preko različitih aktivnosti dominantne dislokacione grupe na pljosni preko koje kristal raste u određenom pravcu. Kristal koji ne raste može biti bezdislokacioni, ili sadrži dislokacije suprotnog znaka koje se poništavaju. Prema ovom klasičnom konceptu, rastvaranje kristala u presićenim rastvorima, posmatano u eksperimentima predstavljenim u ovom radu, ne može biti objašnjeno [150].

Istraživanja zavisnosti brzina rasta kristala od njihovih početnih veličina pokazuju značajnu zavisnost samo kada se upoređuju mikro i makrokristali. Za makrokristale čije se veličine razlikuju za faktor 2 ili 3, brzine rasta se smatraju konstantnim (Mekabeov zakon). Grafik dat na slici 28 ne upućuje na bilo kakvu zavisnost između brzine rasta/rastvaranja kristala natrijum hlorata u  $\langle 100 \rangle$  pravcu i njihovih početnih veličina. Može se primjetiti da se kristali različitih početnih veličina nalaze i među rastućim i nerastućim kristalima, ali i kristalima koji se rastvaraju u presićenim rastvorima.

#### 8.4.4. Ukupno naprezanje kristalne rešetke

Prema teoriji naprezanja kristalne rešetke [154], razlog za postojanje kristala koji rastu, ne rastu uopšte ili se rastvaraju u presićenim rastvorima može biti ukupno naprezanje kristalne rešetke. Postoje četiri moguća mehanizma koja predviđa ova teorija i to: tačkasti defekti, (nasumična) distribucija dislokacija (Frankova mreža), prisustvo granica zrna i varijacija u zapreminskom pritisku u kristalu. Ranija istraživanja [65, 91, 92, 142, 155] su pokazala da brzina rasta kristala opada sa povećanjem naprezanja rešetke. Kristali koji su veoma napregnuti rastu manjim brzinama. Smatra se da je hemijski potencijal nerastućih kristala jednak hemijskom potencijalu rastvora, pa je



pokretačka sila za rast kristala jednaka nuli i takav kristal ne raste. Slično tome, može se pretpostaviti da kristali koji se rastvaraju imaju veći hemijski potencijal od hemijskog potencijala rastvora, pa je njihova pokretačka sila rasta negativna i samim tim se kristal rastvara. Takođe, postoji tumačenje da naprezanje kristala povećava njegovu rastvorljivost, što za posledicu ima smanjenje brzine rasta kristala [156]. Pokazano je da kristali natrijum hlorata koji su bili izloženi djelovanju spoljašnje sile imaju manje brzine rasta od kristala koji su rasli pod istim uslovima ali na koje nije primjenjeno djelovanje sile. Shodno tome, može se zaključiti da postoji razlika u rastvorljivosti kristala na koje djeluje neka sila i na koje ta sila ne djeluje (kristali izloženi pritisku). Istovremeno postojanje kristala koji rastu i koji se rastvaraju može biti posljedica različitog ukupnog naprezanja kristalne rešetke koje je nastalo tokom same nukleacije kristala. Takođe, rezultati realizovanih eksperimenata pokazuju da prethodno rastvaranje i refacetiranje ne utiču značajno na rastvaranje kristala u presićenim vodenim rastvorima [150].

#### 8.4.5. Gibbs - Tomsonov efekt

Prema Gibbs - Tompsonovom efektu veoma tanki i igličasti kristali se mogu rastvarati u presićenim rastvorima [157]. Kristali u eksperimentima predstavljenim u ovoj tezi nisu igličasti. Nije primjećeno rastvaranje veoma "debelih" kristala, ali je primjećeno rastvaranje jednog relativno debelog (slika 27d). Među tankim kristalima uočeni su kristali koji rastu u toku eksperimenta, ali i oni koji se rastvaraju pod istim uslovima (slika 27b i c). Mnogi izuzetno tanki kristali su rasli, dok se u njihovoj blizini ne tako tanak kristal rastvarao. Prema tome, ovde predloženi rezultati ne mogu ni da potvrde ni da ospore Gibbs - Tompsonov efekat kao razlog za pojavu istovremenog rastvaranja i rasta kristala natrijum hlorata u presićenim vodenim rastvorima [150].

#### 8.4.6. Prisustvo primjesa

Promjene u brzinama rasta kristala se obično objašnjavaju nasumičnom promjenom koncentracije primjesa u blizini površine kristala. Disperzija brzina rasta,

nulte brzine i negativne brzine rasta kristala kalcijum sulfata objašnjene su kao posljedice uticaja primjesa [135, 136].

Prisustvo primjesa može da poveća ili smanji rastvorljivost kristala. Određena vrsta primjese može da ubrza ili uspori rast. Adsorpcija primjesa može da utiče na rast kristala tako što blokira ulazak izgrađivačkih jedinica u stepenike na pljosni kristala [158]. Adsorpcija primjese ditionata na {111} pljosni kristala natrijum hlorata na terasi između stepenika, smanjuje brzinu rasta stepenika [159].

Teško je predvidjeti uticaj primjesa na rastvorljivost kristala. Promjene u rastvorljivosti dovode do promjena u slobodnoj površinskoj energiji, što kao posledicu ima promjene u brzinama rasta kristala [81]. Primjesa koja ima rastvorljivost veću od supstancije koja kristališe povećava brzinu rasta kristala, dok primjesa sa rastvorljivošću manjom od supstancije usporava rast kristala [160].

U eksperimentima čiji su rezultati predstavljeni u ovom radu korišten je rastvor natrijum hlorata 99 % čistoće. Koegzistencija kristala koji ne rastu, rastvaraju se i rastu u toku eksperimenta može biti objašnjena pomoću adsorpcije različitog tipa primjesa u različitim kristalima. Ako bi to zaista bilo tako, onda primjesa koja se ugradila u kristale koji se rastvaraju povećava rastvorljivost natrijum hlorata, dok primjese koje su se ugradile u kristale koji rastu smanjuje rastvorljivost istih. Ova pretpostavka treba da se provjeri u narednim eksperimentima. Ako je ovo tačno, ostaje pitanje, zašto se različite primjese ugrađuju u različite kristale koji se nalaze u neposrednoj blizini pod istim makroskopskim uslovima. Razlike u ukupnoj ili površinskoj strukturi kristala (defekti, naprezanje) koji su nastali u procesu nukleacije, mogu da rezultuju drugačijim afinitetom kristala prema određenoj primjesi. Kristali u ovim eksperimentima se rastvaraju u nekoliko faza. Zbog toga, ako su primjese uzrok istovremenog postojanja kristala koji se rastvaraju i kristala koji rastu, ovaj fenomen vjerovatno zavisi od ukupnih karakteristika kristala [150].

Uspostavljanje veze između površine kristala i mogućeg afiniteta prema određenoj primjesi može biti od velikog značaja. Ako pomenuta veza postoji, pomnim odabirom odgovarajućih klica kristala, koji sadrže specifične defekte, može se povećati efikasnost ugrađivanja određene primjese u dati kristal.

## ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji predstavljeni su i diskutovani rezultati eksperimentalnih mjerenja u kojima je proučavan rast kristala natrijum hlorata raslih iz vodenih rastvora. Eksperimentalni dio rada se sastojao iz nekoliko tipova eksperimenata.

Radi konkretnijeg proučavanja brzina rasta kristala u pravcu  $\langle 100 \rangle$ , kao i disperzija brzina, realizovani su veoma dugi eksperimenti. Njihovo trajanje je dostizalo 24 sata. Primjećeno je da se u prvih dva do četiri sata realizacije eksperimenata brzine rasta proučavanih kristala značajno mijenjaju. U radu su navedene uočene tipične promjene u brzinama rasta. Radi detaljne analize linijske brzine rasta kristala u pravcu  $\langle 100 \rangle$  klasifikovane su u sledeće tri grupe: početna, intermedijalna i stabilisana brzina rasta. Analizom rezultata dolazi se do zaključaka da se 80 – 90 % brzina rasta kristala značajno smanjuje u početnom periodu rasta. Oko 10 % kristala je imalo veoma velike početne brzine, koje su zatim opadale u početnom periodu rasta i dostigle relativno velike vrijednosti intermedijalnih brzina, koje su zadržale nekoliko narednih časova, nakon čega su se opet smanjivale. Manje od 10 % brzina je poraslo u prvom dijelu eksperimenata i nije se kasnije mijenjalo. Uočeno je i postojanje kristala koji su rasli nultom brzinom tokom čitavih eksperimenata, ali i onih čije su se nenulte brzine smanjivale na nultu tokom vremena. Na osnovu rezultata, može se takođe pretpostaviti da brzine većine kristala vjerovatno opadaju nakon petnaest sati rasta.

Rezultati eksperimenata ukazuju na to da uočene promene u brzinama rasta ne zavise od makroskopskih uslova rasta. Dakle, promjene u brzinama rasta su nezavisne od makroskopskih uslova.

Diskusovani su mogući uzroci promjena u brzinama rasta proučavanih kristala i to smanjenje presićenja rastvora u dugim eksperimentima, opadanje mas - transfer koeficijenta, prisustvo nečistoća (primjesa), prelaz dominantne dislokacione grupe sa navećom aktivnosti sa jedne na drugu pljosan, promjene na površini kristala, naprezanje kristalne rešetke.

U radu su takođe predstavljene rezultati eksperimenata u kojima je proučavano ponašanje malih kristala natrijum hlorata raslih na temperaturama bliskim temperaturama zasićenja rastvora. Primjećeno je da iako su svi proučavani kristali rasli pod istim spoljašnjim makroskopskim uslovima, u blago presićenim rastvorima istovremeno egzistiraju rastući, nerastući i kristali koji se rastvaraju.

Rezultati realizovanih eksperimenata su diskutovani u skladu sa aktuelnim teorijama rasta kristala, i to klasičnom teorijom dislokacionog rasta i teorijom napreznja kristalne rešetke. Predloženi su i diskutovani mogući uzroci postojanja koegistencije rastućih, nerastućih i kristala koji se rastvaraju u presićenim vodenim rastvorima i to Ostwald ripening, mikroskopski uslovi u ćeliji za kristalizaciju, mikrostruktura rastućih pljosni kristala, napreznje kristalne rešetke, Gibbs - Thomsonov efekat i prisustvo primjesa.

Realizovani eksperimenti su doprinjeli sagledavanju i objašnjavanju uočenih pojava u fizici rasta kristala, ali i otvorili nove teme čije će proučavanje doprinjeti razvoju ove oblasti kao i teorija koje predstavljaju oslonac eksperimentima.

## LITERATURA

- [1] Lacmann, R., Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 44, G. Höhler (Ed.) Springer-Verlag, Berlin 1968, pp. 1-82.
- [2] Lacmann, R., Kinetics of Metallurgical Processes in Steelmaking, Proc. Of the Int. Conf. on Oct. 12-14, Aachen, 1970, W. Dahl, K.W. Lange, D. Papamantellos (Eds.), Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1975, p. 381.
- [3] Milchev, A.; Stoyanov, S., J. Electroanal. Chem. 72 (1976) p. 33.
- [4] Herden, A.; Mayer, Chr.; Lacmann, R., About the Metastable Zone Width of Primary and Secondary Nucleation, Chemical Engineering & Technology, Vol.24, Issue 12, pages 1248-1254, (2001).
- [5] Beckmann, W.; Behrens, M.; Lacmann, R.; Rolfs, J.; Tanneberger, U., J. Cryst. Growth 99 (1990) p. 1061.
- [6] Herden, A.; Lacmann, R.; Mayer, C.; Schröder, W., J. Cryst. Growth 130 (1993) p. 245.
- [7] Lacmann, R.; Behrens, M.; Herden, A.; Mayer, C.; Schröder, W., Industrial Crystallization 93, Proc. 12th Symp. on Indust. Crystallization, Warschau, Polen, Sept. 21-23, 1993 Z.H. Rojkowski (Ed.), Vol. 2, pp. 3-045.
- [8] J.W. Mullin, The Chem. Eng., June issue (1973) 316.
- [9] T. Kuroda, J. Crystal Growth 71 (1985) 84.
- [10] H. Schlichting, Boundary Layer Theory (Mc Graw-Hill, 1979).
- [11] P. Bennema, J. Crystal Growth 1 (1967) 278.
- [12] P. Bennema, J. Crystal Growth 5 (1969) 29.
- [13] R. Jansen-van Rosmalen, P. Bennema and J. Garside, J. Crystal Growth 8 (1;75) 342.
- [14] A. Carlson, Growth and Perfection of Crystals (Wiley, New York, 1958).
- [15] A. Seeger, Phil. Mag. 44 (1953) 1.
- [16] A.A. Chernov, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 11.
- [17] W.L. Wilcox, J. Crystal Growth 38 (1977) 73.
- [18] T. Kuroda, T. Irisawa and A. Okawa, J. Crystal Growth 42 (1977) 41.
- [19] W.F. Berg, Proc. Roy. Soc. (London) A 164 (1938) 79.
- [20] C.W. Bunn, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 132.
- [21] G.C. Krueger and C.W. Miller, J. Chem. Phys. 21 (1953) 2018.

- [22] R. Kern, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 76 (1953) 325.
- [23] S. Goldsztaub and R. Kern, Acta Cryst. 6 (1953) 842.
- [24] M. Follenius, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 82 (1959) 343.
- [25] J. Boscher, S. Goldsztaub and M. Quivy, Compt. Rend. (Paris) 255 (1962) 1133.
- [26] S. Goldsztaub, R. Itti and F. Mussard, J. Crystal Growth 6 (1970) 130.
- [27] K. Sangwal, Prog. Crystal Growth and Charact. 36 (1998) 163.
- [28] A.A. Chernov, E.I. Givargizov, H.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demjancev, A. N. Lobachev, Sovremennaja Kristalografija, tom 3 (Nauka, Moskva, 1980).
- [29] 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).
- [30] W. Kossel, Quanten Theorie und Chemie (Leipzig, 1928).
- [31] A.A. Chernov, E.I. Givargizov, H.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demjancev, A. N. Lobachev, Sovremennaja Kristalografija, tom 3 (Nauka, Moskva, 1980).
- [32] G.H. Gilmer, P. Bennema, J. Appl. Phys. 43 (1972) 1347.
- [33] J.J.M. Rijpkema, H.J.F. Knops, P. Bennema and J.P. van der Eerden, J. Crystal Growth 61 (1982) 295.
- [34] P. Bennema, J. Crystal Growth 69 (1984) 182
- [35] L. Onsager, Phys. Rev. 65 (1944) 117.
- [36] W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, Phil. Trans Roy. Soc. A 243 (1951) 299.
- [37] J.P. van der Eerden, P. Bennema and T.A. Cherepanova, Pvog. Crystal Growth Characterization 1 (1978) 219.
- [38] D.E. Temkin, v: Mehanizm i kin. krist. (Nauka i tehnika, Minsk, 1964).
- [39] D.E. Temkin, in: Crystallization Processes (Consultants Bureau, New York, 1966).
- [40] K.A. Jackson, in: Liquid Metals and Solidification (Cleveland, 1958) p. 174.
- [41] K.A. Jackson, in: Growth and Perfections of Crystals, Eds. R.H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (Wiley, New York, 1958) p. 319.
- [42] K.A. Jackson, in: Crystal Growth, Ed. H.S. Peiser (Pergamon, Oxford, 1967) p. 17
- [43] B.B. Voronkov, A.A. Chernov, Crystal Growth, Suppl. Jour. Phys. Chem. Solids (Oxford, 1967).

- [44] B. Mutaftschiev, in: Adsorption et Croissance Crzstalline (CNRS, Paris, 1965).
- [45] P. Cubilas, M. W. Andersen, Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications. Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation, Vol. 1.
- [46] D. Elwell, and H.J. Scheel, Crystal Growth from High-temperature Solutions, Academic Press, New York. (1975).
- [47] S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York, 1941).
- [48] H. Eyring, E.M. Eyring, Modern Chemical Kinetics (London, 1963).
- [49] Kossel, W. (1934) *Annal. Phys.*, 21, 457–480.
- [50] 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).
- [51] K. Sangwal, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 36 (1998) 163.
- [52] N.F. Mott, *Nature* 165 (1950) 295.
- [53] M. Ohara, and R. C. Ried, Modeling Crystal Growth Rates from Solution, Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, Prentice-Hall, (1973), p.272.
- [54] P. Bennema, J. Boon, C. van Leeuwen and G.H. Gilmer, *Kristall Tecnhn.* 8 (1973) 659.
- [55] W.B. Hilling, *Acta Met.* 14 (1966) 1968.
- [56] K.A. Jackson, in: *Liquid Metals and Solidification* (Cleveland, 1958) p. 174.
- [57] K.A. Jackson, in: *Growth and Perfections of Crystals*, Eds. R.H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (Wiley, New York, 1958) p. 319.
- [58] K.A. Jackson, in: *Crystal Growth*, Ed. H.S. Peiser (Pergamon, Oxford, 1967) p. 17.
- [59] P. Bennema and G.H. Gilmer, in: *Crystal Growth: An Introduction*, Ed.P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1973) p. 274.
- [60] P. Bennema and J.P. van der Eerden, *J. Crystal Growth* 42 (1977) 201.
- [61] P. Hartman, *Crystal growth an introduction* (Amsterdam, London, North-Holl. Publ. Co. ,1973).
- [62] W.T. Griffith, *J. Crystal Growth* 47 (1979) 473.
- [63] P. Hartman and P. Bennema, *J. Crystal Growth* 49 (1980) 145.
- [64] J.R. Bourne and R.J. Davey, *J. Crystal Growth* 36 (1976) 278.



- [65] M.M. Mitrović, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1989
- [66] M. Elwenspoek, P. Bennema and J.P. van der Eerden, *J. Crystal Growth* 83 (1987) 297
- [67] V.V. Podolinsky and V.G. Drykin, *J. Crystal Growth* 62 (1983) 532.
- [68] R. Lodiz, R. Parker, *Rost monokristalov* (Mir, Moskva, 1984).
- [69] M. Volmer, W. Schutze, *Zs. Physik Chem. A156*, vol 1, (1931).
- [70] F.C. Frank, *Disc Farad. Soc.*, 5, 48 (1949).
- [71] A.J. Forty. *Phil. Mag.* 43 (1952) 72.
- [72] H. Ray and A.E. Robinson, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 222 (1954) 558.
- [73] W.J. Dunning, R.W. Jackson and D.G. Mead, in: *Adsorption et Croissance Cristalline* (Cent. Nation. de la Recher. Scient. , Paris, 1965).
- [74] J.L. Torgesen and R.W. Jackson, *Science* 148 (1956) 952.
- [75] H. Muller-Krumbhaar, T.W. Burkhardt and D.M. Kroll, *J. Crystal Growth* 38 (1977) 13.
- [76] R. Kaischew, E. Budevski and J. Malinowski, *Z. Physik. Chem.* 204 (1955) 348.
- [77] E. Budevski, G. Staikov and V. Bostanov, *J. Crystal Growth* 29 (1975) 316.
- [78] L.N. Rashkovich, A.A. Mkrchan and A.A. Chernov, *Soviet Phys. Cryst.* 30 (1985) 219.
- [79] A.A. Chernov, L.N. Rashkovich and A.A. Mkrchan, *J. Cryst. Growth* 74 (1986) 101.
- [80] A.A. Chernov and L.N. Rashkovich, *J. Cryst. Growth* 84 (1987) 389.
- [81] K. Sangwal, *Kinetics and mechanisms of crystal growth*. In: *Elementary crystal growth* 4 (1994).
- [82] O' Hara and Reid, *Modelling Crystal Growth from Solution*, Prentice Hall Inc (New Jersey, 1973).
- [83] A.J. Malkin, A.A. Chernov and I.V. Alexeev, *J. Cryst. Growth* 97 (1987) 765.
- [84] A.A. Chernov, *Sov. Phys. Uspekhi* 4 (1961) 116.
- [85] H. Komatsu and I. Sunagawa, *Mineral J.* 4 (1964) 203.
- [86] A. Grassi, Thesis, Universite de Provance, France. 1973.
- [87] Lj. Miljković, *Fizika čvrstog stanja*, Niš, (1997).
- [88] U. Tannenberger, R. Lacman, A. Harden, H. Klapper, D. Schmiemann, R.A. Becker, A. Mersmann, U. Zacher, *J. Crystal Growth* 166 (1996) 1074.

- [89] R.J. Bolt, H. de Haas, M.T. Sebastian and H. Klapper, *J. Crystal Growth* 110 (1991) 609.
- [90] A.E.D.M. van der Heijden, M. Elwenspoek and J.P. van der Eerden, *J. Crystal Growth* 98 (1989) 398.
- [91] R.I. Ristić, J.N. Sherwood and K. Wojciechowski, *J. Crystal Growth* 91 (1988) 163.
- [92] M.M. Mitrović, R.I. Ristić and I. Ćirić, *Appl. Phys. A* 51 (1990) 374.
- [93] J.W. Jeffery, *Methods in X-Ray Crystallography* (Academic Press, London, 1971) p. 469.
- [94] J.M. Coulson, J.F. Richardson, *Chemical Engineering, Vol. 1, 2* (Pergamon, Oxford and Macmillan, New York, 1964).
- [95] M.M. Mitrović, *J. Crystal Growth* 85 (1987) 411.
- [96] M.M. Mitrović, B. Žižić and M.Lj. Napijalo, *J. Crystal Growth* 87 (1988) 439.
- [97] M.M. Mitrović and R.I. Ristić, *J. Crystal Growth* 112 (1991) 160-170.
- [98] M.M. Mitrović, *J. Crystal Growth* 112 (1991) 171-182.
- [99] R.J. Davey, R.I. Ristić and B. Žižić, *J. Crystal Growth* 47 (1979) 1.
- [100] A.V. Valčić, *J. Crystal Growth* 30 (1975) 129.
- [101] L.N. Natalina and E.B. Treivus, *Soviet Phys. Cryst.* 19 (1974) 389.
- [102] J. Garside, in: *Industrial Crystallization* 78, Eds. E.J. de Jong and S.J. Jančić (North-Holland, Amsterdam, 1979).
- [103] J. Garside and R.I. Ristić, *J. Crystal Growth* 61 (1983) 215.
- [104] H.L. Bhat, J.N. Sherwood and T. Shripathi, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 609.
- [105] S.J. Andrews, J.E. Hails, M.M. Harding and D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst. A* 43 (1987) 70.
- [106] J. Garside, G. Webster, R.J. Davey and A.J. Ruddick, in: *Industrial Crystallization / 84*, Eds. S. Jančić and E.J. de Jong (Elsevier, Amsterdam 1984) 459.
- [107] M.M. Mitrović, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5438.
- [108] K.S. Chandrasekaran and S.K. Mohanlal, *Pramana* 7 (1976) 152.
- [109] W.P. Mason, *Phys. Rev.* 70 (1946) 529.
- [110] C. Bunn, *Chemical Crystallography* (Clarendon Press, Oxford, 1961) pp. 21, 37, 90, 242, 318.

- [111] R.I. Ristić, J.N. Sherwood and K. Wojciechowski, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10774.
- [112] R. Kern, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 78 (1965) 497.
- [113] J. Szurgot and M. Szurgot, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 71.
- [114] W. Kleber, *An Introduction to Crystallography* (Berlin, 1970) p. 73.
- [115] F.C. Phillips, *An Introduction to Crystallography* (London, 1957) pp. 297, 303, 306.
- [116] J.W. Mullin, *Crystallization* (London, 1972) pp. 18, 182.
- [117] N.F.M. Henry and K. Lonsdale, (Eds.): *International Tables for X-Ray Crystallography* (Birmingham, 1976) p. 42.
- [118] Hegstrom and D.K. Kondepudi, *Sci. Amer.* 262 (1990) 108.
- [119] S.C. Stinson, *Chem. Eng. News* 71 (39) (1993) pp. 38, 43.
- [120] J.P. Nassalski, *Wiedza and Zycie* 5 (1994) 26.
- [121] J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolution*, (New York, 1981).
- [122] J.M. McBride and R.L. Carter, *Angew. Chem.* 103 (1991) 298.
- [123] D.P. Kondepudi, R.J. Kaufman and N. Singh, *Science* 250 (1990) 975.
- [124] A. Žekić, M.M. Mitrović, S.M. Elezović – Hadžić, D.A. Malivuk, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8726-8733.
- [125] A. M.M. Mitrović, A.A. Žekić, Z.Z. Baroš, *Chem. Phys. Lett.* 464, (2008), 38.
- [126] M.M. Mitrović, A.A. Žekić, In *Recent Research Developments in Crystal Growth*, Pandalai, S.G., Ed., Transworld Research Network: Kerala, India, 2009; pp 33-60.
- [127] M.M. Mitrović, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) 315.
- [128] B.S. Everitt, D.J. Hand, *Finite Mixture Distributions* (Chapman and Hall, London, 1981).
- [129] M.M. Mitrović, A.A. Žekić, Lj.S. Petruševski, *J. Crystal Growth* 198 (1999) 687.
- [130] M.M. Mitrović, A.A. Žekić, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 337.
- [131] M.M. Mitrović, A.A. Žekić, Z.Z. Ilić, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 312.
- [132] A. Scrutton, Grootscholten, P.A.M. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 59, (1981), 238.
- [133] M.M. Mitrović, A.A. Žekić, Z.Z. Baroš, *Chem. Phys. Lett.* 467, (2009), 299.
- [134] G. D. Botsaris, E. G. Denk, R.A. Shelden, *Krist. Techn.* 8, (1973) 769.
- [135] O.D. Linnikov, *Desalination*, 128, (2000), 35.

- [136] O.D. Linnikov, *Desalination*, 128, (2000), 47.
- [137] O. D. Linnikov, *Desalination* 1, (199) 122.
- [138] A. A. Chernov, L. N. Rashkovich, I.L. Smolskii, Yu.G. Kuznetsov, A.I. A. Mkrtchan, A. A. Malkin, In *Rost Kristallov*, Givargiyov, E. I. Ed. Nauka, Moskow, U.S.S.R, 15 (1986) 43/88.
- [139] H. Klapper, R.A. Becker, D. Schmiemann, A. Faber, *Cryst. Res. Technol.*, 37, (2002) 747.
- [140] N. Zaitseva, L. Carmen, I. Smolsky, *Crys Growth*, 241, (2002), 363.
- [141] S. Wang, A. Mersman, M. Kind, *Crys. Growth*, 99, (1990) 1104.
- [142] U. Zacher, A. Mersmann, *Journal of Crystal Growth* 147 (1995) 172.
- [143] L. D. Shiau, *Chem. Eng. Sci.* 58, (2003) 5299.
- [144] C. Sweegers, H. Meekes, W. J. P. van Enckevort, L. D. K. Hiralal, A. Rijkeboer, *Cryst. Growth Des.* 4, (2004), 185.
- [145] A. D. Randolph, E.T. White, *Chem. Eng. Sci.* 32, (1977), 1067.
- [146] C. Virone, J. H. der Horst, H. J. M. Kramer, P. J. J. Jansens, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005), e1397.
- [147] A. A. Žekić, M. M. Mitrović, *Crys. Growth* 258, (2003), 204.
- [148] M. M. Mitrović, *J. Cryst. Growth*, 139, (1994) 332.
- [149] S. Wang, A. Mersmann, *Chem. Eng. Sci.* 47, (1992), 1365.
- [150] D.A. Malivuk, A.A. Žekić, M.M. Mitrović, B. M. Misailović, *Journal of Crystal Growth*, 377 (2013) 164-169.
- [151] B. M. Misailović, D.A. Malivuk, A.A. Žekić, M.M. Mitrović, *Dissolution of Sodium Chlorate Crystals in Supersaturated Solutions*, XVIII Conference of the Serbian Crystallographic Society, Andrievlje 2011.
- [152] W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 37 (1901) 385.
- [153] F.H. Mischgofsky, *Journal of Crystal Growth* 179 (1997) 194.
- [154] A.E.D.M. van der Heijden and J.P. van der Eerden, *J. Crystal Growth* 118 (1992) 14.
- [155] J.N. Sherwood, R.I. Ristić, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 2267.
- [156] R.I. Ristić, J. N. Sherwood, T. Shripathi, *Journal of Crystal Growth* 179 (1997) 194.

- [157] P.J.C.M. van Hoof, W.J.P. van Enkevort, M. Schoutsen, *Journal of Crystal Growth* 193 (1998) 679.
- [158] J.W. Mullin, A. Amatavivadhama, M. Chakraborty, *Journal of Applied Chemistry* 20 (1970) 153.
- [159] R. Ristić, B.Yu. Shekunov, J.N. Sherwood, *Journal of Crystal Growth* 139 (1994) 336.
- [160] K. Sangwal, *Progress in Crystal Growth and Characteriyation of Materials* 32 (1996) 3.

## LISTA SIMBOLA

$A$  - površina pljosni formirane dvodimenzionalnom nukleacijom

$a$  - parametar rešetke

$a_0$  - odsječak na  $y$ -osi u linearnoj zavisnosti

$a_1$  - nagib u linearnoj zavisnosti

$a_j$  - rastojanje između izgrađivačkih jedinica

$a_t$  - toplotna difuzivnost

$b, B \equiv b\Omega c_0$  - kinetički koeficijenti kristalizacije

$b(A)$  - molalitet supstancije u rastvoru

$c, c_0, c_\infty$  - koncentracije rastvora: na datoj temperaturi, ravnotežna i daleko od kristala

$c_p$  - specifična toplota pri stalnom pritisku

$\Delta c$  - apsolutno presićenje rastvora

$C^0$  - konstanta u Wilson - Frenkelovom zakonu

$C_i$  - konstante u jednačinama za brzinu dvodimenzionalne nukleacije

$D$  - koeficijent difuzije

$D_s$  - 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

$\Delta G_{deh}$  - energija dehidratacije izgrađivačke jedinice

$\Delta G_p^*$  - slobodna energija koja odgovara formiranju stabilnog nuleusa kružnog oblika kritičnog radijusa

$\Delta G_r$  - razlika Gibbsove slobodne energije zasićenog i presićenog rastvora

$\hbar$  - Planckova konstanta podjeljena sa  $2\pi$

$h, h_s$  - visina stepenika

$J$  - brzina nukleacije

$k$  - Bolcmanova konstanta

$K_1, K_2, K_3$  - parametri u jednačini za za brzinu rasta kristala po B+S i NaN modelu

$l$  - srednja dužina mozaičnih blokova  
 $L$  - dužina kristala  
 $L_i, L_d, L_t$  - toplote: isparavanja, rastvaranja i topljenja  
 $L_0$  – parametar grupe  
 $m$  - broj dislokacija u dislokacionoj grupi  
 $m_1$  - masa adsorbovane izgrađivačke jedinice  
 $n$  - koncentracija izgrađivačkih jedinica adsorbovanih na površini kristala  
 $n_0$  - koncentracija izgrađivačkih jedinica daleko od površine kristala  
 $N$  - broj izgrađivačkih jedinica  
 $N_a$  - Avogadrov broj  
 $N_0$  - koncentracija izgrađivačkih jedinica u zasićenom rastvoru  
 $p$  - nagib spiralnog brežuljka  
 $p_i$  - vjerovatnoća  
 $P_r$  - Prandtlov broj  
 $P_s$  - spontana polarizacija  
 $q$  - naelektrisanje kristala radijusa  $r$   
 $q_d$  - gustina difuznog fluksa  
 $R, \bar{R}$  - linijska brzina i srednja linijska brzina rasta kristala  
 $R_n$  - brzina dvodimenzionalne nukleacije  
 $R_e$  - Reynoldsov broj  
 $r$  - koeficijent linearne korelacije  
 $s$  - standardna devijacija  
 $s_i, s_j$  - spinovi  $i$ -te i  $j$ -te čestice  
 $S_c$  - Schmidov broj  
 $T, T_0, T_r$  - apsolutne temperature: uopšte, ravnotežna i hrapavljenja  
 $T_n$  - temperatura nukleacije  
 $T_c$  – Kirijeva temperatura  
 $\Delta T$  - prehladenost rastvora  
 $v$  - tangencijalna brzina stepenika po 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  
 $z_1$  - broj najbližih susjeda  
 $z_{1p}$  - ukupan broj mogućih veza sa najbližim susjedima u ravni paralelnoj pljosni kristala  
 $\alpha, \alpha_{hkl}, \alpha_r$  - entropijski (Jacksonov)  $\alpha$  faktor: uopšte, za pljosan (hkl) i na temperaturi hrapavljenja  
 $\beta_1$  i  $\beta_1^*$  - kinetički koeficijenti stepenika u BCF teoriji  
 $\gamma, \gamma_1$  - ivične slobodne energije po jednoj izgrađivačkoj jedinici i po jedinici dužine stepenika  
 $\gamma_s$  - parcijalna slobodna površinska energija  
 $\gamma_{st}$  - koeficijent površinskog napona  
 $\delta_d$  - debljina difuzionog graničnog sloja  
 $\delta_t$  - debljina termičkog graničnog sloja  
 $\delta$  (A) - količinska koncentracija supstancije  
 $\varepsilon$  - aktivnost dislokacione grupe  
 $\varepsilon$  - dielektrična konstanta  
 $\varepsilon_r$  - relativna dielektrična konstanta  
 $\eta$  - koeficijent viskoznosti  
 $\chi^2$  - mjera neslaganja između eksperimentalno dobijenih i očekivanih vrijednosti  
 $\chi_t$  - toplotna provodljivost  
 $\Lambda$  - retardacioni faktor koji opisuje utučaj gustine stepenika  
 $\lambda$  - srednje rastojanje između stepenika  
 $\lambda_s$  - srednji slobodni put izgrađivačkih jedinica po pljosni  
 $\mu, \mu_0$  - hemijski potencijali nezasićenog i zasićenog rastvora  
 $\nu$  - frekventni faktor  
 $\rho$  - gustina rastvora  
 $\rho_c$  - kritični radijus dvodimenzionalnog nukleusa  
 $\sigma, \sigma_\infty$  - relativna presićenja rastvora uopšte i daleko na pljosni  
 $\sigma_1$  - konstanta u BCF jednačini za brzinu rasta kristala  
 $\sigma^*$  - kritično prelazno presićenje



$\sigma(A)$  - masena koncentracija supstancije

$\tau$  - vrijeme relaksacije

$\phi$  - energija veze između izgrađivačkih jedinica

$\omega$  - generalisana vezivna energija

$\omega(A)$  - maseni udio supstancije u rastvoru

$\Omega$  - zapremina izgrađivačke jedinice

$\pi$  - Ludolphov broj

$\xi, \xi_{hkl}$  - anizotropijski faktori: uopšte i za pljosan (hkl)

$\xi_r$  - retardaciona funkcija za ulazak izgrađivačkih jedinica u stepenik

#### Biografija:

Dragana Malivuk Gak je rođena 12. januara 1985. godine u Banjoj Luci. Osnovnu školu "Sveti Sava" je završila u Novom Gradu, prosječnom ocjenom 5,0. Gimnaziju "Petar Kočić" u Novom Gradu završila kao učenik generacije. Dobitnica je Vukove diplome za odličan uspjeh iz svih nastavnih predmeta u osnovnoj i srednjoj školi. Fiziku, nastavni smjer, na Prirodno – matematičkom fakultetu, Univerziteta u Banjoj Luci upisala je 2003. godine. Diplomirala je 2008. godine prosječnom ocjenom 9,44, kao student sa najvišom prosječnom ocjenom od otvaranja Odsjeka za fiziku. Stekla je zvanje profesor fizike. Na Odsjeku za fiziku, na Prirodno – matematičkom fakultetu zaposlena je od 2008. godine, kao asistent na predmetima Mehanika, Termodinamika, Obrada rezultata mjerenja i Metode mjerenja. U zvanje višeg asistenta izabrana je 2013. godine.

Doktorski studij na Fizičkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na Katedri za fiziku kondenzovanog stanja, eksperimentalni smjer upisala je 2008. godine. Položila sve ispite na doktorskom studiju i počela raditi na doktorskoj disertaciji 2010. godine. Tema doktorske disertacije pod nazivom: "Rast kristala natrijum hlorata u blago presićenim vodenim rastvorima" odobrena 2014. godine.

Objavila je nekoliko naučnih radova u vodećim međunarodnim časopisima, vezano za tematiku doktorske disertacije.

Mart 2015. godine

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Зрјана Милићук Јак

број уписа 212008

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Валидност кристалне полимеријум моралта у блато  
дисперзним воденим растворима

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

Потпис докторанда

У Београду, 20.02.2015. године

Зрјана Милићук Јак

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Златана Мамуџић Јак

Број уписа 212008

Студијски програм Филозофија

Наслов рада Валидација квантитативних метода у својој пресекатичким логичким рајонима

Ментор Др. Андријана Хекетић

Потписани Златана Мамуџић Јак

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 20.02.2015. године

Златана Мамуџић Јак

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Раствор кристалног хидроксида хлората у слабо преситеним воденим растворима

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

У Београду, 20.02.2015. године

Потпис докторанда

Бранислава Мамуковић Јанковић