

Е. Б. Трейвус, И. А. Касаткин

О СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПРИ МАЛОМ ПЕРЕСЫЩЕНИИ

Скорость – основной количественный показатель кристаллического роста, традиционно интересующий минералогов [1–3].

Для кристаллов характерен, как известно, рост слоями, распространяющимися по его граням. Напомним, что при сравнительно небольших отклонениях от равновесия источники слоев – это винтовые дислокации, создающие на грани кристалла дислокационную ступеньку с последующим ее закручиванием в спираль и появлением вичинальных холмиков на грани [3]. То есть рост по дислокационному механизму является господствующим (если не единственным) при образовании кристаллов из раствора и пара в температурной области, достаточно удаленной от температуры плавления вещества. Хорошо известно, что возникновение дислокаций в кристаллах обязано напряжениям в них, вызванным химическими и механическими примесями. Так как в природных растворах примесей обоого рода всегда достаточно, то указанный механизм роста кристаллов минералов должен особенно легко осуществляться. Кроме того, развитие кристаллов в природе после момента их спонтанного образования происходит, по-видимому, именно при слабых пересыщениях на основании следующих соображений. В одних случаях кристаллов или кристаллических зерен минерала приблизительно одного размера в данном объеме пространства достаточно много. Это означает, что они появились практически одновременно, а затем быстро произошел сброс пересыщения благодаря их совместному конкурирующему росту. В других случаях имеются крупные одиночные кристаллы (например, кальцита, кварца, турмалина), хорошее качество которых могло быть обеспечено только при их очень медленном росте, т. е. при малых пересыщениях. В связи с этим в предлагаемой статье рассматривается вопрос, связанный исключительно с кинетическими закономерностями дислокационного роста при указанных пересыщениях, который имеет принципиальный интерес для понимания процесса образования кристалла, анализа и обработки экспериментальных данных. Стимулом к работе стало расхождение между теорией дислокационного роста, существующей уже около 60 лет, и опытными данными по скорости развития кристаллов, принадлежащими разным авторам. Описываемый здесь подход уже был намечен в работах [4–6], однако сделанные в них выводы были обоснованы недостаточно корректно и обстоятельно.

Основное уравнение скорости дислокационного роста граней кристаллов было предложено еще в 1951 г. [7]. В дальнейшем появились его уточненные варианты (см., например, [8]). Простейший вывод зависимости скорости дислокационного роста от пересыщения дан в [9, 10]. Во всех случаях авторы [7–10] приходили к заключению о квадратичном законе для скорости дислокационного роста в области малых отклонений от равновесия. Поэтому представление о справедливости указанной квадратичной зависимости укоренилось [11, 12], и она используется до сих пор как единственная при обсуждении опытных данных [10, 13, 14].

И. Пригожин [15] показал, что скорость гомогенной химической реакции V в области линейной неравновесной термодинамики зависит от движущей силы этого процесса (относительного химического сродства) A/RT по уравнению $V = V_1 A/RT$, где V_1 – скорость обратной реакции при равновесии исходных и образующихся в химической реакции веществ (R – газовая постоянная, T – абсолютная температура). Очевидно, что вместо скорости обратной реакции в данном уравнении может фигурировать равновесная скорость прямой реакции. В настоящей статье теория И. Пригожина развивается в приложении к росту кристаллов, который является, как известно, примером гетерогенного химического процесса. Напомним, что относительное пересыщение в теории кристаллизации – это приближенное выражение для A/RT при малых отклонениях от равновесия.

При квадратичной зависимости скорости роста R от относительного пересыщения σ производная R по σ в начале координат, численно равная тангенсу угла наклона кривой скорости роста в этой точке, должна, очевидно, быть равной нулю. В то же время было показано [4–6], следуя И. Пригожину, что эта производная имеет ясный физический смысл: она выражает скорость молекулярного потока, идущего с кристалла или на кристалл, при рав-

новесии кристалла со средой. Таким образом, уже в [4–6] предполагалось, что следует ожидать наличия ненулевой производной скорости роста по пересыщению в нуле координат.

При дальнейшем обсуждении вопроса будем иметь в виду кристалл макроскопических размеров. Термин «макроскопический» здесь принимается в том же смысле, в каком его понимают в статистической физике: он относится к термодинамической системе, т. е. к такому объекту, размер которого существенно превосходит размеры отдельных атомов (например, на два-три порядка) и имеет, следовательно, величину, превышающую 10–100 нм.

Как и в случае «классической» теории дислокационного роста, рассмотрим вначале рост кристалла, на который не влияют примеси.

Скорость роста кристалла R равна разности между скоростью молекулярного потока, идущего на кристалл (скоростью прямой реакции) R^\uparrow , и скоростью молекулярного потока, идущего с кристалла R_\downarrow (скорости обратной реакции):

$$R = R^\uparrow - R_\downarrow. \quad (1)$$

Если бы существовал сколько-нибудь заметный обмен частицами кристаллизующегося вещества (атомами, ионами, молекулами) между гладкой поверхностью грани и окружающей средой, то грань выглядела бы неровной; а устойчивые слои на ней не наблюдались. Таким образом, слоистый рост граней и их плоский характер указывают на то, что при расчете скорости роста следует учитывать обмен частицами лишь между торцами ступеней на грани и окружающей кристалл средой.

В теории слоистого роста кристаллов в основе вывода кинетических уравнений лежит представление об интенсивном обмене частицами между торцами ступеней на гранях кристалла и раствором [9]. В случае наличия в кристалле винтовых дислокаций дислокационные ступени сохраняются на его гранях, очевидно, и при наступлении термодинамического равновесия. Следовательно, при равновесии должны сохраняться существенные обменные молекулярные токи между ступенями и средой кристаллизации. То есть скорости упомянутых токов R^\uparrow и R_\downarrow не могут быть нулевыми в равновесных условиях при наличии дислокационных ступеней.

Так как ступень, начинающаяся на дислокации, доходит до ребра кристалла (если она не замыкается на дислокации другого знака и если обе дислокации не располагаются близко друг к другу), то она тоже имеет макроскопическую длину. Молекулярный обмен между подобной ступенью и окружающей кристалл средой на удалении от дислокации не зависит от того, что один ее конец (или оба конца) фиксирован(ы) в точке выхода дислокации на поверхность кристалла. Когда концентрация кристаллизующегося вещества в растворе выше, чем равновесная, приток молекулярных частиц к ступени начинает превышать их отток, и ступень начинает распространяться по грани кристалла. Таким образом, перемещение ступени макроскопической длины по грани кристалла является «безразличным» к тому, что она кончается на дислокации. В дальнейшем имеется в виду ее стационарное развитие в форме макроскопически круговой или полигональной.

Будем исходить также из следующих положений:

1) скорость продвижения ступени определяется ее величиной вдали от выхода дислокации, т. е. скоростью перемещения прямолинейной ступени;

2) возрастание пересыщения ведет к увеличению суммарной длины (плотности) ступеней, приходящихся на единицу площади грани, в результате все большего и большего закручивания дислокационных ступеней в спираль, как и принято в дислокационной теории роста. При этом закон увеличения плотности ступеней при повышении пересыщения нам неизвестен, и его выявление остается за рамками нашего рассмотрения.

С учетом сказанного скорость прямой реакции определяется уравнением

$$R^\uparrow = kc = k_b Bc, \quad (2)$$

где k – кинетический коэффициент прямой реакции, отнесенный к единице площади грани; k_b – кинетический коэффициент, отнесенный к единице длины ступени на грани; B – плотность ступеней; c – концентрация кристаллизующегося вещества в растворе. Уравнение (2) следует из основного постулата химической кинетики, декретирующего связь между скоростью химической реакции и концентрацией реагирующего вещества. Понятно, что в более точной теории в этом уравнении должна фигурировать не концентрация, а термодинамическая активность растворенного вещества.

На грани кристалла могут быть либо все ступени атомарной высоты, либо спектр ступеней – от атомарных до кратных им по высоте, в зависимости от мощности дислокаций, которые их образуют. Причем обычны ступени, кратные моноатомным по высоте, но остаю-

щиеся близкими к атомарным по своей толщине. Частоты присоединения и отрыва атомных частиц, т. е. и кинетический коэффициент k_b , должны быть разными для ступеней неодинаковой высоты. Потому при наличии набора ступеней различной высоты в уравнении (2) предполагается некий усредненный по всем ступеням коэффициент k_b .

В общем случае кинетический коэффициент k должен зависеть от пересыщения раствора – в первую очередь благодаря возрастанию плотности ступеней V и изменению энергии активации процесса. При достаточно высокой плотности ступеней возникают также «конкуренция» между ними за вещество и слияние атомарных ступеней в более крупные. Это тоже должно отражаться на величине указанного кинетического коэффициента. Потому запишем его следующим образом:

$$k = k_0 + f_k(\sigma). \quad (3)$$

Здесь k_0 – кинетический коэффициент при равновесии кристалла со средой, $f_k(\sigma)$ – вклад в кинетический коэффициент, возникающий при условиях неравновесия твердой фазы с раствором, представленный в виде функции от относительного пересыщения σ . Роль отмеченных выше различных факторов в их влиянии на параметр $f_k(\sigma)$ и характер зависимости этого параметра от пересыщения в дальнейшем не рассматриваются, так как в рамках нашего подхода они не имеют значения. Величина пересыщения σ вычисляется по хорошо известному уравнению

$$\sigma = \frac{c - c_0}{c_0}. \quad (4)$$

В (4) c и c_0 – концентрация пересыщенного и насыщенного раствора соответственно.

Для скорости обратной реакции также можно написать уравнение, аналогичное (2). Однако по аналогии с выражением (3) сразу отнесем скорость обратной реакции к единице площади грани и представим ее в виде соотношения

$$R_{\downarrow} = R_{\downarrow 0} + f_R(\sigma), \quad (5)$$

где $R_{\downarrow 0}$ – скорость обратной реакции при равновесии; $f_R(\sigma)$ – вклад в скорость обратной реакции, возникающий при отклонении от равновесия, в его зависимости от величины пересыщения.

Оба потока выражаются в единицах массы или единицах молей вещества.

Представим уравнение (1) таким образом:

$$R = R_{\downarrow} \left(\frac{R_{\uparrow}}{R_{\downarrow}} - 1 \right). \quad (6)$$

Подставим выражения (2), (3) и (5) в уравнение (6):

$$R = (R_{\downarrow 0} + f_R(\sigma)) \left(\frac{k_0 + f_k(\sigma)}{R_{\downarrow 0} + f_R(\sigma)} c - 1 \right). \quad (7)$$

При стремлении пересыщения σ к нулю обе функции f имеют своим пределом нуль. Поэтому всегда найдется такое предельное (относительно малое) пересыщение $\sigma_{пр}$, ниже которого величины, определяемые этими функциями, незначительны по сравнению с k_0 и $R_{\downarrow 0}$. Кроме того, при равновесии кристалла со средой скорости обоих молекулярных потоков равны. Итак, можно написать

$$R_{\downarrow 0} = R_{\uparrow 0} = k_0 c_0. \quad (8)$$

Таким образом, вместо соотношения (7) с учетом уравнения (8) при малых пересыщениях имеем

$$R = R_{\downarrow 0} \sigma. \quad (9)$$

Следовательно, при малых отклонениях от равновесия должна наблюдаться линейная зависимость скорости дислокационного роста кристаллов от пересыщения. При этом не имеет значения количество присутствующих на грани дислокаций или их мощность, про-

являющаяся в высоте ступеней роста. Ширина области пересыщений, в которой осуществляется линейный закон роста, должна зависеть только от соотношения между равновесными значениями молекулярных потоков R_0^1 и R_{10} и величинами «добавок» к ним f , определяемыми уравнениями (3) и (5). На практике указанную область пересыщений не всегда возможно обнаружить; т. е. уравнение (9) в этом случае всего лишь аппроксимация реальной кинетической зависимости на чрезвычайно узком интервале пересыщений вблизи точки равновесия кристалла со средой. В других случаях линейный участок кинетической кривой оказывается достаточно протяженным, и его удается зафиксировать на опыте.

Итак, согласно (9), производная скорости роста по пересыщению при дислокационном механизме образования кристаллов не равна нулю в начале координат и выражает скорость молекулярного потока, идущего на кристалл, при равновесии кристалла со средой. Соответственно она равна также скорости равновесного молекулярного потока, направленного с кристалла в окружающую его среду.

К линейной зависимости скорости дислокационного роста от пересыщения в узкой области пересыщений вблизи точки равновесия кристалл–среда можно также прийти иным путем.

Теоретическая зависимость скорости движения прямолинейной ступени атомарной высоты $v_{ст}$ от пересыщения была найдена на основании идеи о росте ступени путем одномерных зародышей [16]:

$$v_{cm} = \beta \sigma (1 + \sigma)^{1/2}. \quad (10)$$

Здесь β – параметр, который не зависит от пересыщения. Уравнение (10) было подтверждено в модельном машинном эксперименте [17, 18]. Из него следует, что при малых пересыщениях ($\sigma \ll 1$), которые нас интересуют, скорость движения ступени линейно зависит от пересыщения. При непосредственном наблюдении за движением слоев на гранях кристаллов в отсутствие заметного влияния примеси также была установлена подобная зависимость (см., например, [10]). В то же время в случае прямого эксперимента всегда имеется вероятность того, что линейный закон обусловлен не особенностями встраивания атомарных частиц в торец ступени, что отражает уравнение (10), а лимитирующим влиянием диффузии этих частиц к ступени. Однако в рамках излагаемого подхода важно лишь то, что скорость роста ступени линейно зависит от пересыщения, а по какой причине – не существенно.

Скорость роста кристаллической грани, используя выражение (10), можно представить следующим образом:

$$R = v_{ст}B = \beta \sigma (1 + \sigma)^{1/2} [B_0 + f_B(B)]. \quad (11)$$

Здесь B_0 – плотность ступеней при равновесии, а $f_B(B)$ – функция, описывающая ее изменение при отклонении от равновесия. Исходя из (11) и используя рассуждения, аналогичные изложенным выше, получим для малых отклонений от равновесия линейную зависимость

$$R = v_{ст}B = \beta B_0 \sigma. \quad (12)$$

В работах [19, 20] в результате тщательно проведенных опытов был установлен линейный закон для скорости роста октаэдрических граней кристаллов алюмокалиевых квасцов в области пересыщений раствора от 0,00003 до 0,01 (переохлаждения раствора относительно равновесной температуры не превышали 0,1–0,2 °С при поддержании температуры с точностью до 0,001 °С). Действительно, многочисленные экспериментальные точки в указанном интервале пересыщений раствора, как видно на рисунках в этих работах, хорошо ложатся на прямую линию. Указанные результаты были подтверждены в [4, 21]. Причем о дислокационном росте граней октаэдра квасцов свидетельствует неизменное присутствие на них вихреобразных пирамид, описанных неоднократно разными авторами. Дислокации были непосредственно обнаружены в кристаллах этого вещества методом рентгеновской топографии (см. соответствующую ссылку в статье [22]); в той же работе их наличие и особенности

были выявлены путем прослеживания пирамидальных ямок травления по мере протравливания граней октаэдра этого вещества.

В работах П. Беннемы [19, 20] были представлены также результаты измерения скорости роста граней куба кристаллов хлората натрия в зависимости от пересыщения. Многочисленные экспериментальные точки, приведенные на кинетическом графике в его статьях, вполне могут быть описаны в области малых пересыщений (от 0,00005 до 0,0002) прямолинейной зависимостью. Используемая им для аппроксимации опытных данных кривая, соответствующая квадратичной зависимости, проходит в указанном интервале пересыщений отчетливо ниже экспериментальных точек.

Наличие ненулевой производной скорости роста по пересыщению в начале координат позволяет представить скорость роста в виде ее разложения в ряд Тейлора. Ограничимся двумя членами этого ряда:

$$R = a\sigma + b\sigma^2, \quad (13)$$

где a и b – постоянные.

Исходя из уравнения (13), экспериментальные данные удобно анализировать, представив их в координатах R/σ и σ . При этом вместо выражения (13) получим линейную зависимость

$$R/\sigma = a + b\sigma. \quad (14)$$

Таким образом, если имеет место квадратичная зависимость скорости роста от пересыщения ($a = 0$), т. е. если скорость равновесных обменных токов равна нулю, то в координатах уравнения (14) экспериментальные точки будут располагаться на прямой, исходящей из нуля координат. В случае линейной зависимости ($b = 0$) линия в указанных координатах пойдет, очевидно, параллельно оси абсцисс, отсекая отрезок конечной длины a на оси ординат. Если кинетическая зависимость не является квадратичной или линейной (оба члена последнего уравнения одновременно имеют значение), то линия экспериментальных точек будет наклонной и отсекает отрезок конечной величины на оси ординат, равный a .

Преимущество представления экспериментальных величин в параметрах уравнения (14) в том, что его коэффициенты имеют простой физический смысл. Согласно сказанному выше, $a = R^1_0 = R_{10}$. Параметр b отражает, очевидно, быстроту изменения скорости молекулярного обмена кристалл–раствор при отклонении системы от состояния равновесия. Обработка опытных данных по уравнению (14) проводилась в работах [4–6, 23, 24]. Сначала в них устанавливалась на основании экспериментальных величин кинетическая кривая (14). Далее ее экстраполировали до оси ординат, что позволило выявить наличие на ней отрезка a , не равного нулю. Таким путем было продемонстрировано отличие тангенса угла наклона кинетической кривой в начале координат от нуля на примере кристаллов алюмокалиевых квасцов [4], ряда водных и безводных сульфатов, нитратов и фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов [5, 6], солей Туттона [23]. Прямолинейная зависимость скорости роста призматических граней кристаллов эпсомита ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) от пересыщения в области малых пересыщений следует также из работы [24]. При этом с помощью рентгеновской топографии было выявлено дислокационное строение указанных граней.

Подчеркнем, что описанная экстраполяция осуществлялась в очень узкой области пересыщений, близкой к точке насыщения раствора, а именно за пределами незначительного пересыщения, до которого были доведены измерения скорости роста. Так, в опытах [4–6] измерения скорости были проведены вплоть до минимального переохлаждения раствора против точки насыщения на 0,2 °С. Переохлаждение на 0,2 °С при 25 °С соответствует, например, пересыщению: для нитрата калия – 0,0075, для нитрата натрия – 0,0017, для сульфата калия – 0,0032. И. А. Касаткин [24] при измерении скоростей роста кристаллов эпсомита достиг минимального пересыщения в 0,005. При этом колебания температуры в кристаллизационной ячейке в описываемых опытах находились в пределах 0,04–0,05 °С.

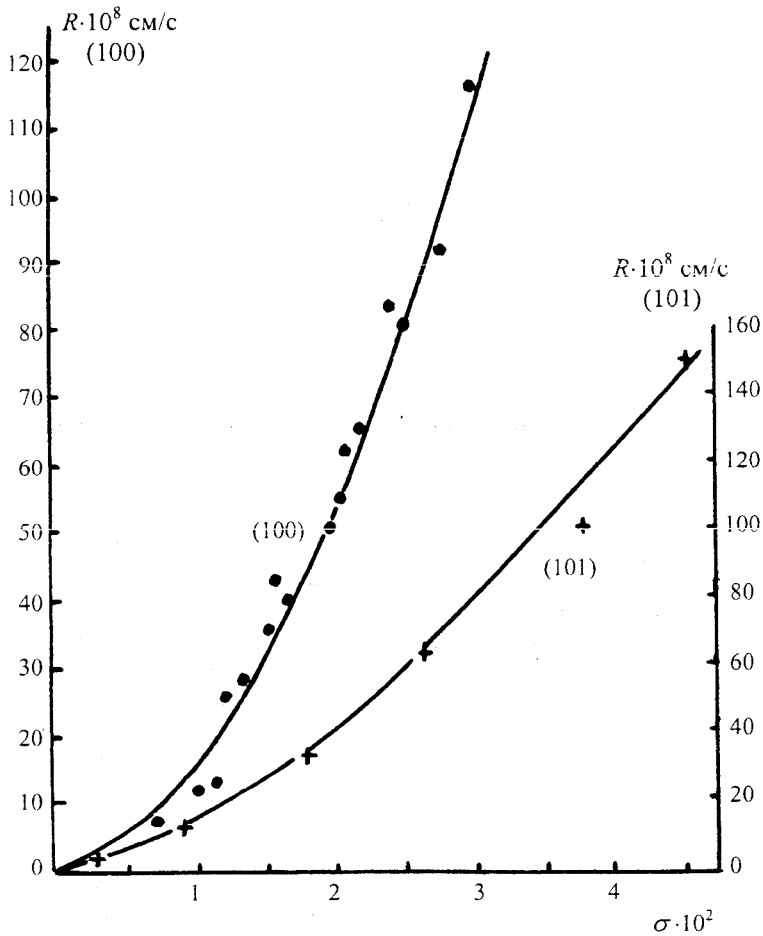


Рис. 1. Скорость роста граней кристаллов *ADP* в зависимости от пересыщения раствора. Данные для грани (100) сняты с рис. 23 из статьи [10] (они также приведены в [25]), для грани (101) – с рис. 26 [10].

Приведем некоторые новые примеры анализа экспериментальных данных, проведенного с использованием уравнения (14).

На рис. 1 представлены результаты измерения скорости роста грани призмы (100) и грани пирамиды (101) кристаллов $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (*ADP*) из водного раствора [10, 25]. В обоих случаях графики скоростей роста отличаются значительной нелинейностью, причем область пересыщений, в которой рост кристаллов отсутствует, не наблюдается (т. е. существенное влияние примеси не обнаружено). При этом было найдено [10], что рост обеих граней обязан наличию дислокации в пирамиде их нарастания. Указанные данные в силу аккуратности получения и надежности установления их дислокационного роста весьма интересны в целях анализа с рассматриваемых здесь позиций.

На рис. 2 эти же опытные результаты приведены в предлагаемых нами координатах. Как видим, они удовлетворительно описываются прямыми линиями. Далее производилась экстраполяция этих линий до вертикальной оси графика. Из рис. 2 следует, что они не устремляются в нуль координат, а отсекают на указанной оси отрезки за пределами погрешности измерений.

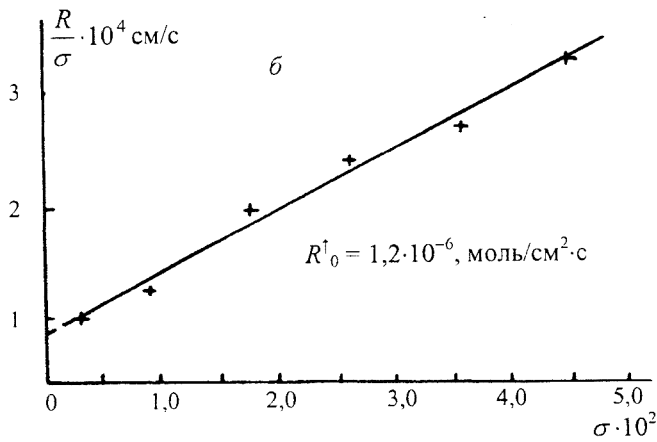
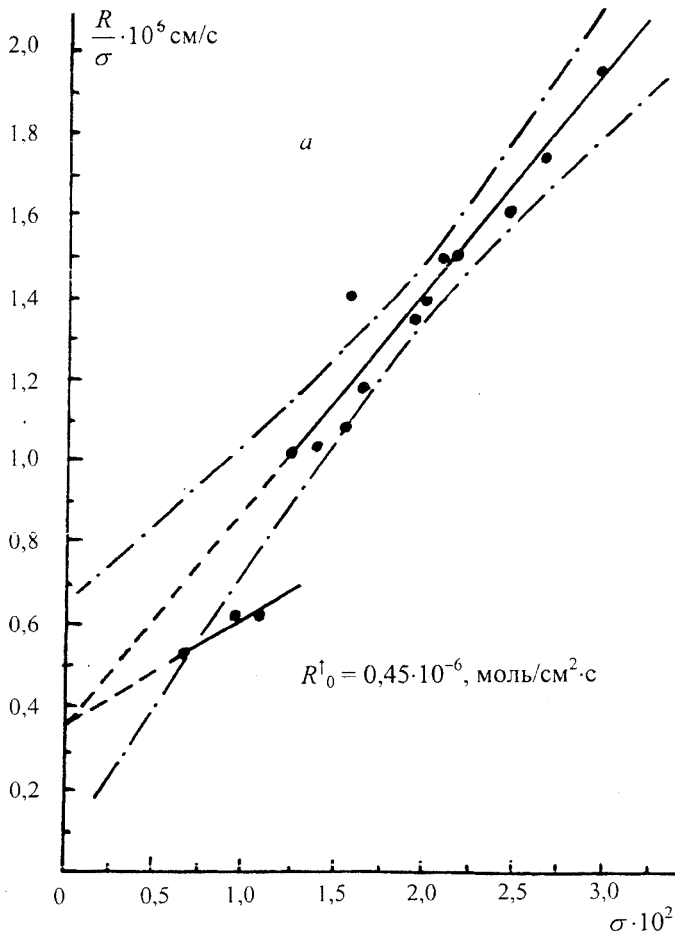


Рис. 2. Приведенная скорость роста граней кристаллов ADP в зависимости от пересыщения раствора. а – грань (100), прямая линия – кинетическая кривая, изогнутые линии – границы доверительного интервала для основной совокупности экспериментальных точек при уровне вероятности 95%, б – грань (101).

В рассматриваемых экспериментах по ADP скорости роста измерялись вплоть до минимальных пересыщений $0,05-0,01$. Таким образом, экстраполяция указанных данных на нулевое пересыщение осуществляется в наших координатах в пределах достаточно узкой зоны пересыщений. Причем если предположить, что имеется линейный участок кривой скорости роста вблизи нуля координат, то предлагаемая экстраполяция не совсем справедлива. Мы имеем в виду то, что рисуемые нами линии на подходе к оси ординат должны загигаться кверху (выполаживаться) и отсекают на оси ординат отрезки, превышающие те, которые иллюстрирует рис. 2. Иначе говоря, в непосредственной близости от нуля координат кинетическая линия в координатах уравнения (14) должна иметь вид прямой и идти практически параллельно оси абсцисс. При увеличении пересыщения за пределы границы указанной линейной зависимости следует ожидать наличия небольшого нелинейного участка кинетической кривой. От него должен быть переход к прямой, наклонной к оси абсцисс, которая изображена на рис. 2. Именно так должны выглядеть опытные данные [19, 20] по алюмокалиевым квасцам и хлорату натрия, если их представить в наших координатах.

Как видно на рис. 2, a , опытные точки распадаются на две группы. Таким образом, объяснить погрешностью эксперимента отклонение трех точек от генеральной совокупности, как можно было сделать, рассматривая линию для грани (100) на рис. 1, нельзя. Рисунок 2, a создает впечатление, что при пересыщении $\sigma \approx 0,012$ происходит какое-то изменение в особенностях роста грани (100). Таким образом, обработка опытных данных по уравнению (14) позволяет рельефно показать качество эксперимента и выявить детали кинетики роста кристаллов, которые не улавливаются иным путем.

Относительно грани (100) кристаллов ADP авторы [25] утверждали, что скорость ее роста подчиняется квадратичному закону. Однако, как видим, на рис. 2, a линия скоростей для этой грани не следует в нуль координат, т. е. соответствия квадратичной зависимости нет.

Величины скоростей равновесных молекулярных потоков между кристаллами и раствором, указанные на рис. 2 (напомним еще раз, что их отражают отрезки на оси ординат), являются типичными [6]. Порядок значений скоростей таких потоков, рассчитанных описанным путем, должен быть близок к скорости растворения кристаллов неорганических солей в чистой воде. Скорости растворения этих кристаллов в водной среде исследовались на примере большого количества веществ [26]. Действительно, вычисленные нами скорости молекулярного обмена для ADP , как и в случае кристаллизации изученных ранее веществ, близки к скоростям растворения, найденным в [26]. Например, скорость растворения для грани ромбоэдра кристаллов натровой селитры равна $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/см²с, для грани тетраэдра кристаллов нитрата бария – $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/см²с, для грани октаэдра кристаллов алюмокалиевых квасцов – $8,4 \cdot 10^{-7}$ моль/см²с (в работе [26] скорости растворения даны в массовых единицах, пересчет на мольные единицы проведен нами).

Интересно отметить, что в случае эпсомита [24] график в координатах R/σ и σ обнаруживает нелинейность в области относительно больших пересыщений. Это означает, что для описания кинетики кристаллизации указанного вещества при таких отклонениях от равновесия уже нельзя обойтись двучленом (13), необходимо учитывать также член третьей степени.

Изучение кристаллизации эпсомита [24] свидетельствует о том, что при повышении температуры сужается интервал пересыщений, на котором имеет место прямолинейный закон для скорости роста в координатах уравнения (14). По-видимому, чем выше температура, тем быстрее нарастает молекулярный обмен ступеней с раствором при увеличении пересыщения, который описывается функциями f_k и f_R , фигурирующими в уравнениях (3) и (5). В результате роль этих вкладов в молекулярный обмен кристалла с раствором при возрастании температуры становится все более существенной в сравнении с ролью равновесных молекулярных потоков R_1^0 и R_{10} .

Таким образом, тезис о квадратичном виде зависимости скорости дислокационного роста кристаллов от пересыщения можно оспорить с физической точки зрения. При достаточно детальном эксперименте, описанных выше, обнаруживаются факты, этому противоречащие. Причина неточности основного кинетического уравнения дислокационного роста заключается, по нашему мнению, в следующем.

При выводе указанной квадратичной зависимости [9, 10] основополагающим является уравнение

$$R = p v_{ст}. \quad (15)$$

Здесь p – тангенс угла наклона вицинального (дислокационного) холмика на грани кристалла, образованного, напомним, ступенями роста. Тангенс угла наклона, очевидно, равен h/s , где h – высота ступени, s – расстояние между ступенями (ширина террас между ними на грани).

Обратим внимание на то, что уравнения (15) и (12) почти идентичны.

Величина расстояния между ступенями s , согласно дислокационной теории, прямо зависит от размера двумерного критического зародыша, который, как известно, стремится к бесконечности при стремлении пересыщения к нулю (т. е. $p \rightarrow 0$). Указанный закон для двумерного критического зародыша кладется далее в основу для преобразования уравнения (15) к квадратичному виду.

Заметим, что утверждение дислокационной теории о том, что $p \rightarrow 0$, не вызывает возражения, так как для него имеются экспериментальные свидетельства. Еще в 1931 г. В. Бутцлафф опубликовал результаты измерения величины угла между вицинальными плоскостями на грани октаэдра алюмокалиевых квасцов при разных пересыщениях раствора. Анализируя его данные, А. В. Шубников в 1935 г. показал [27], что этот угол стремится к нулю при уменьшении пересыщения, и пришел к выводу, что кристалл, находящийся в равновесии с раствором, вицинальных граней не имеет. То есть величина p обращается в нуль при равновесии. Ее измерения в случае кристаллов ADP [10] также указывают на то, что она стремится к нулю при уменьшении пересыщения. Имеются и другие аналогичные данные. Таким образом, обращается в бесконечность расстояние s между соседними ступенями на грани в равновесном растворе. Однако реальный кристалл имеет конечные размеры. Следовательно, всегда найдется такое пересыщение, хотя бы и незначительное, вблизи которого ширина террас станет больше размера грани или близкой к нему. Потому при указанных условиях дислокационный холмик просто перестает существовать, и в приложении к области малых пересыщений уравнение (15) теряет смысл; квадратичная зависимость скорости от пересыщения не имеет здесь места (неверна в принципе).

Оценка размеров двумерного критического зародыша (т. е., следовательно, расстояния между дислокационными ступенями) на гранях кристалла ADP была проведена в работе [28], исходя из разумных значений удельной свободной поверхностной энергии γ торца атомарной ступени ADP на этих гранях. Так, в [28] было найдено, что при $\gamma = 100$ эрг/см² и пересыщении $\sigma = 0,01$ двумерный критический зародыш достигает величины около 1000 нм. Это означает, что уже при таком (сравнительно большом) пересыщении и кристалле, близком по размеру к 1 мкм, т. е. различимым уже в оптический микроскоп, дислокационный холмик практически не существует, и уравнение (15) несправедливо.

Отдельно следует рассмотреть вопрос о применимости развиваемой здесь теории и предлагаемого метода обработки опытных данных в случае заметного влияния примесей на кинетику кристаллизации, т. е. о том, насколько общим является описываемый подход к анализу опытных данных.

Известны два основных механизма воздействия примеси на скорость роста кристалла.

Первый из них (по времени установления) – это «отравление» чужеродными атомными частицами изломов на ступенях роста, в точках которых главным образом происходит при-

соединение к кристаллу его атомарных частиц (механизм Близнакова) [6, 9]. Такой механизм приводит к уменьшению наклона кинетических кривых, т. е. к уменьшению скоростей молекулярного обмена, однако ничего принципиально нового в рамках развиваемого подхода не происходит; обработка данных по уравнению (14) остается, таким образом, в силе.

Второй механизм: неподвижно адсорбированные на грани кристалла крупные частицы примесей создают заслон («частокол Кабреры») для движения ступеней и сводят к нулю рост кристаллической грани в некоторой области пересыщений [6, 9]. Такое воздействие примеси можно рассматривать как установление равновесного обмена частицами кристаллизующегося вещества между ступенью и окружающей средой не при определенной концентрации раствора, соответствующей растворимости данного вещества, а в некоторой области пересыщений. Рост кристалла в случае указанного механизма влияния примеси отличается от случая «беспримесного роста» тем, что переход от равновесного к неравновесному молекулярному обмену между ступенью и средой кристаллизации сдвигается в область пересыщенной среды (к точке критического пересыщения). В остальном изложенные выше рассуждения должны быть применимы, только вместо «истинного» пересыщения в уравнениях (3) и (5) должна фигурировать его величина за вычетом критического пересыщения. Соответственным образом должна производиться и обработка экспериментальных данных по уравнению (14). Следует, однако, признать, что опыт применения уравнения (14) в случае заметного влияния примеси на кинетику роста пока отсутствует.

Параметры a и b выражения (14), имеющие четкий физический смысл, следует рассматривать наряду с другими величинами, характеризующими рост кристаллов (поверхностная энергия, энергия активации и т. д.). Накопление сведений, касающихся молекулярного обмена между кристаллической поверхностью и раствором, может привести к более глубокому пониманию процесса образования кристалла и интересным обобщениям в этой области.

Summary

Треивус Е. В., Касаткин И. А. About of crystal growth rate for minor solution supersaturations.

The experimental and theoretical foundations of linear dependence of dislocation crystal growth rate on solution supersaturation in the region of minor deviation from equilibrium in contrast to common theory postulated for its quadratic character is given.

Литература

1. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов, 1961.
2. Воробьев Ю. К. Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М., 1990.
3. Краснова Н. И., Петров Т. Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб., 1997.
4. Трейвус Е. Б. Вычисление кинетического коэффициента и энергии активации роста кристаллов при малом пересыщении // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 2.
5. Трейвус Е. Б. Данные по кинетике кристаллизации $Va(NO_3)_2$ и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 1.
6. Трейвус Е. Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л., 1979.
7. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхности // Элементарные процессы роста кристаллов / Пер. с англ.; Под ред. Г. Г. Леммлейна, А. А. Чернова. М., 1959.
8. Ohara M., Reid R. C. Modeling crystal growth rates from solution. New York, 1973.
9. Чернов А. А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография / Отв. ред. Д. Е. Темкин. М., 1980. Т. 3.
10. Чернов А. А., Рашкович Л. Н., Смольский И. Л. и др. Процессы роста кристаллов из водных растворов (группа *KDP*) // Рост кристаллов. Т. 15 / Отв. ред. Е. И. Гиваргизов, С. А. Гинзберг. М., 1986.
11. Crystallization Technology Handbook / Ed. by A. Mersmann. New York; Basel, 1995.
12. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / Пер. с англ.; Под ред. А. В. Быстрицкого, Т. И. Марковой. М., 1990.
13. Alexandru H. V. *KDP* kinetics and dislocation efficiency of growth // J. Cryst. Growth. 1999. Vol. 205, N 1/2.
14. Alexandru H. V., Antiohe S. Prismatic faces of *KDP* crystal, kinetic and mechanism of growth from solution // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 258, N 1/2.
15. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / Пер. с англ.; Под ред. Н. С. Акулова. М., 1960.
16. Воронков А. А. Движение элементарной ступени посредством образования одномерных зародышей // Кристаллография. 1970. Т. 29, № 4.
17. Книзель А. А., Трейвус Е. Б. Машинное моделирование неравновесной ступени на грани кристалла Коссея // Физика кристаллизации / Отв. ред. Ю. М. Смирнов, Калинин, 1989.
18. Трейвус Е. Б., Книзель А. А. Атомарная ступень конечной длины на грани кристалла в машинном моделировании // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 10–11.
19. Bennema P. Experimental confrontation of solution crystal-growth models // Crystal Growth. Proc. of Intern. Conf. of Crystal Growth, 20–24 June 1966 / Ed. by H. S. Peiser. Oxford; Amsterdam;

New York, 1967 (Suppl. N 1 to J. of Phys. and Chem. of solids. 1967). 20. *Bennema P.* Crystal growth measurements on potassium aluminium alum and sodium chlorate from slightly supersaturated solutions // *Phys. Stat. Sol.* 1966. Vol. 17, N 4. 21. *Denk E. G., Votsaris G. D.* Mechanism of potassium alum crystal growth from solution // *J. Cryst. Growth.* 1970. Vol. 6, N 2. 22. *Касаткин А. П.* Изучение дислокационной структуры алюмокалиевых квасцов методом последовательного травления // *Кристаллография и кристаллохимия.* Вып. 2 (Учен. зап. Ленингр. ун-та. Сер. геол. наук. Вып. 14, № 377) / Отв. ред. В. А. Франк-Каменецкий. Л., 1973. 23. *Treivus E. B.* Crystallization kinetics and the rule of Brönsted // *Cryst. Res. Technol.* 1989. Vol. 24, N 3. 24. *Kasatkin I. A.* Interferometric study of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ single crystal growth kinetics from solution // *Cryst. Res. Technol.* 2002. Vol. 37, N 2–3. 25. *Рашкович Л. Н., Мкртчян А. А., Чернов А. А.* Интерференционно-оптическое исследование морфологии и кинетики роста грани (100) *ADP* из водного раствора // *Кристаллография.* 1985. Т. 30, № 2. 26. *Haussühl S., Müller W.* Zur Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser // *Kristall und Technik.* 1972. Bd 7, N 5. 27. *Шубников А. В.* Исследование вицинальных граней октаэдра квасцов в процессе роста кристаллов // Избр. труды по кристаллографии / Отв. ред. Б. К. Вайнштейн. М., 1975. 28. *Vasudevan S., Nagalingam S., Dhanasekaran R., Ramasamy P.* Studies on the two-dimensional nucleation // *Cryst. Res. Technol.* 1981. Vol. 16, N 3.

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2005 г.