

УДК 541.17+548.5

## РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В КИНЕТИКЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

© 1992 г. *Трейбус Е.Б.*

Обобщены экспериментальные данные по влиянию растворителя на кинетику роста кристаллов. Критически рассмотрены распространенный подход к анализу этих данных, основанный на представлении о существенном вкладе в процесс кристаллообразования в растворах механизма вероятностно-беспорядочного присоединения частиц к кристаллической поверхности (механизма нормального роста), и способы оценки этого вклада. Сделан вывод, что роль такого механизма преувеличена. Изложена теория, позволяющая оценивать эффекты среды применительно к послойному гранному росту кристаллов.

Библиография – 52 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1224
II. Экспериментальные данные и их трактовка в рамках механизма нормального роста .....	1224
III. Анализ экспериментальных данных в рамках послойного механизма роста.....	1233

## I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема влияния растворителя на кристаллизацию привлекает внимание по ряду причин. Замена растворителя является полезным приемом при изучении механизмов химических реакций в растворах, в частности при изучении роста кристаллов. Установление закономерностей в данной области имеет также прикладное значение ввиду существующей тенденции к расширению круга растворителей (органических жидкостей, расплавов металлов, неорганических солей и оксидов), используемых для выращивания кристаллов из растворов. Вопрос о выборе растворителя важен для химической технологии в разных ее областях (переработка нефтяного сырья, производство минеральных удобрений, реактивов, медикаментов и пр.) в связи с необходимостью интенсификации процесса кристаллизации, желанием получить более глубокий выход продукта, изменить форму кристалликов в продукте в нужном направлении. В частности, от этой формы зависит слеживаемость вещества, эффективность его отделения от маточного раствора, медикаментозное действие и пр. Обзор работ в этой области опубликован за рубежом более десяти лет назад [1]. В отечественной литературе аналогичные публикации отсутствуют.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ТРАКТОВКА  
В РАМКАХ МЕХАНИЗМА НОРМАЛЬНОГО РОСТА

Влияние растворителя на форму кристаллов, т.е. на соотношение скоростей роста разных их граней, было известно еще в начале нашего века. Так, отмечалось влияние растворителя на облик кристаллов мочевины, серы и др. [2]. Указанные факты связывались в то время, согласно [3], с изменением поверхностного натяжения разных граней, так как незадолго перед этим был обоснован известный принцип Гиббса–Кюри о минимуме поверхностной энергии равновесного кристалла. Сейчас выяснено, что

указанный принцип к неравновесным формам кристаллов неприменим. Как трансформировалась к настоящему времени идея о роли поверхностной энергии в кинетике роста кристаллов, будет ясно из дальнейшего изложения.

Орлов [3] установил усложнение огранки кристаллов NaOH при переходе от водного раствора к формамидному, а также при переходе к раствору в смеси воды с некоторыми оксикислотами. Согласно его точке зрения, форма кристаллов меняется, если между растворенным веществом и растворителем происходит активное химическое взаимодействие. Признаки этого он видел в большой диэлектрической постоянной формамида, в особенностях строения использованных им растворителей. Специфическое взаимодействие с разными гранями кристалла комплексов из кристаллообразующих частиц с частицами растворителя, имеющих в различных растворах неодинаковое строение, приводит, согласно [3], к изменению облика кристалла. Эта работа, по-видимому, была первой, в которой указывалось на возможную роль при кристаллизации изменения структуры раствора при смене растворителя.

Уэллс [4] указал на значение специфического взаимодействия растворителя с разными гранями кристалла, он иллюстрировал это примером с резорцином. Некоторые из противоположных граней кристаллов данного вещества отличаются строением. Грани, характеризующиеся выходом гидроксильных групп, блокируются, по мнению Уэллса, молекулами воды, что приводит к преимущественному развитию этих граней при образовании кристаллов резорцина. Бензол как неполярный растворитель такую избирательную адсорбцию не проявляет; в его растворе кристалл развивается в противоположных направлениях симметрично.

В последующих работах развиваются или подтверждаются обе указанные идеи. Авторы статьи [5] установили, что в растворе в неполярных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), а также в ацетоне кристаллы салола имеют форму, соответствующую их виду симметрии  $2/m$ . При использовании полярных растворителей ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) внешняя симметрия понижается до 22. Указанный факт связывается [5] со строением растворов: в неполярных растворителях молекулы салола ассоциированы, в полярных — такой ассоциации нет. Однако, каким образом это связано с внешней огранкой кристалла, неясно. Идея о специфической адсорбции растворителя развивается в работе [6], авторы которой объяснили образование новой грани на кристаллах  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  в метанольном растворе эпитаксией на этой грани комплексного соединения  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Эпитаксия подтверждается близостью рисунков расположения атомов в плоскостях срастающихся граней кристаллов  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  и  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Таким образом, в сущности в [6] было выдвинуто положение о том, что специфическая адсорбция растворителя происходит при наличии эпитаксиальных соотношений между гранями кристаллизующего вещества и молекулами растворителя (соединение с ним — частный случай); масштабы размерного соответствия — важное условие, существенный признак степени специфической адсорбции растворителя. Заметим, что, по-видимому, впервые идею об избирательной эпитаксиальной адсорбции растворителя на разных гранях одного кристалла и ее роли в особенностях их роста высказал Петров [7]. Затем эта идея была прямо подтверждена [8] результатами изучения образования кристаллов льда на разных гранях кристаллов бромата натрия.

Такова краткая предыстория вопроса, на которой необходимо остановиться, в частности, потому, что в обзоре [1] нет упоминания работ отечественных ученых.

Согласно Берковичу-Йеллену [9], полярные грани предпочтительно адсорбируют молекулы полярных растворителей, а неполярные сольватируются молекулами неполярных растворителей. Особенно резко влияние растворителя должно отражаться на кристаллах тех веществ, разные грани которых существенно отличаются полярностью. Под полярностью грани понимается степень контрастности ее электростатического рельефа, количественно характеризующаяся разностью положительных и отрицательных пиков на карте электростатического потенциала этой грани. В работе [9] приведены такие карты для разных граней кристаллов бензамида,

бензойной кислоты,  $\alpha$ -глицина, Е-циннамида, янтарной кислоты; даны значения максимумов положительных и отрицательных потенциалов. Автору в рамках своей гипотезы удалось качественно объяснить формы кристаллов указанных веществ, полученных из разных растворов. Несомненно, что эта гипотеза способствует продвижению в понимании проблемы и обладает определенной предсказательностью. Вместе с тем в ней игнорируется важность размерных соответствий.

По [10], при кристаллизации гексаметиламина (противоопухолевый препарат) из полярных сред анизотричность кристаллов возрастает с увеличением пересыщения. Кристаллы, образующиеся в полярных средах, менее чувствительны к изменению пересыщения. Спектроскопические характеристики растворов этого вещества в растворителях обоего типа не отличаются. На примере кристаллизации двух органических соединений [10] показано, что относительно хорошо развитые изометрические кристаллы образуются из растворов, отличающихся идеальной растворимостью. В других растворах возникают игольчатые кристаллы. Указанные работы представляют собой попытки поиска общих закономерностей влияния растворителя на рост кристаллов.

Количественно оценена сольватация разных граней растворителем для кристаллов сахарозы в водном растворе по изменению их поверхностного натяжения [12].

Для всех работ вплоть до середины 1960-х годов, как и для многих более поздних, в том числе и упомянутых выше, характерен качественный подход, отсутствие контроля за пересыщением и температурой опытов. В лучшем случае отмечалось, при каком пересыщении – большим или малом – проводились опыты, температура указывалась ориентировочно. Результаты подобных работ сомнительны, так как они могут быть связаны не с влиянием растворителя, а с указанными выше факторами. Кроме того, такие данные не всегда воспроизводимы. Впервые количественные измерения скоростей роста в разных растворах при точно контролируемых условиях описаны в 1967 г. [13]. Установлено, что скорости роста кристаллов глицерилтрипальмитата и глицерилтристеарата (измеренные по одному направлению в кристалле), существенно выше в растворе  $\text{CCl}_4$ , чем в растворе глицерилтриолеата, что согласуется с заметно большей растворимостью указанных тристеаридов в первом растворителе, чем во втором. Авторы исследования [13] не отметили этой закономерности. Между тем в дальнейшем оказалось, что она является основной.

Найдено [14], что скорости роста кристаллов уротропина из растворов в воде, этаноле и водно-ацетоновой смеси находятся в прямой зависимости от его растворимости в этих средах. Растворимость бифенила в толуоле почти в 20 раз выше, чем в метаноле (в мольных долях). Скорость роста кристаллов бифенила из толуолового раствора также почти в 20 раз выше, чем из метанольного [15]. Кинетика роста кристаллов нитрата калия из растворов серии из пяти растворителей и четырех их бинарных смесей подчиняется той же закономерности [16]. Скорость роста кристаллов янтарной кислоты [17] при выражении растворимости в единицах молярности или молярности также прямо зависит от ее растворимости в воде и изопропанол-е, хотя при выражении растворимости в мольных долях получается обратная зависимость. Скорости роста отдельных граней кристаллов гексатриаконтана прямо пропорциональны растворимости этого парафина в гептане, декане, пентане и петролейном эфире [18].

То же самое наблюдалось относительно скоростей роста отдельных граней кристаллов стеариновой кислоты в гексане, декане, додекане и октане [18, 19]. Примером может также служить кристаллизация параксилола (табл. 1), изученная в связи с проблемой отделения осадка от маточного раствора, и мочевины (табл. 2). В обеих таблицах в качестве параметра, характеризующего скорость роста, фигурирует кинетический коэффициент  $\beta$ . В первом случае он вычислен нами из оригинальных данных, представленных в табл. 1, по отношению  $\beta = V/\sigma$ . Иначе говоря, предполагается, что скорость роста линейно зависит от пересыщения. В действительности эта зависимость нелинейна и коэффициент  $\beta$ , таким образом, немного завышен. Во втором случае коэффициент  $\beta$  определялся по уравнению:  $\beta = V/(\sigma - \sigma_{\text{кр}})$ , где

Таблица 1

Скорости роста кристаллов парахисилола  $V$  при разных относительных пересыщениях  $\sigma$  (0°C, 30 мас. % растворителя) [20]

Растворитель	$m_0$	$\sigma$	$V \cdot 10^4$ , см/с	$\beta \cdot 10^2$ , см/с
Ортохисилол	21,7	0,014	1,0	0,71
Толуол	21,7	0,012	0,7	0,58
Метакхисилол	21,8	0,009	0,6	0,67
Бензол	21,8	0,006	0,8	1,3
Этилбензол	21,9	0,002	2,2	11,0

Примечание. Концентрация насыщенного раствора  $m_0$  в единицах моляльности рассчитана нами.

Таблица 2

Термодинамические и кинетические параметры роста кристаллов мочевины (25°C) [21]

Растворитель	$m_0$	$\Delta H_{кр}$ , кДж/моль	$\alpha_2$	$\alpha_3$		$\beta \cdot 10^6$ , моль/(см <sup>2</sup> ·с)	
				(100)	(011)	[100]	[001]
Пропанол	0,52	27	7,9	3,3	5,0	0,43	1,3
Этанол	1,04	20	5,9	3,2	4,7	0,26	3,6
Этиленгликоль	7,45	12	3,6	2,4	3,5	0,38	0,89
N-Метилформамид	7,45	11	2,9	2,4	3,6	1,5	3,5
Формамид	8,79	10	3,2	2,4	3,6	0,70	8,2
Вода	20,0	12	3,2	2,4	3,7	43	140

Таблица 3

Данные, характеризующие рост В- и С-модификаций кристаллов стеариновой кислоты [22–24]

Растворитель	$m_0$ (25°C)	$\Delta H_{кр}$ , кДж/моль (25°C)		$V$ , отн.ед.		$E^*$ , кДж/моль	
		В	С	В	С	В	С
Бутанон	0,16	78	74	2,4	2,9	180	105
Октанон-2	0,37	72	67	1	1	110	73

Примечание. Энергия активации  $E^*$  для роста раствора в бутаноне найдена для грани (110) в интервале температур 13–25°C, из раствора в октаноне-2 – для интервала 16–29°C. Растворимость в единицах моляльности рассчитана нами по данным [22, 24].

$\sigma$  – общее пересыщение раствора,  $\sigma_{кр}$  – критическое пересыщение, в пределах которого грань не растет.  $\sigma_{кр}$  индивидуально для разных растворов; для водного и формамидного растворов мочевины оно равно нулю. Величина  $\alpha$  (табл. 2) рассматривается ниже.

В целом наличие корреляции между скоростью роста кристаллов и растворимостью можно считать твердо установленным, хотя есть и исключения, например, для скорости роста кристаллов стеариновой кислоты из растворов в бутаноне и октаноне-2 обнаруживается обратная зависимость (табл. 3). Отметим, что описанная закономерность противоречит старому правилу Вант-Гоффа [25, 26], согласно которому константа скорости обратно пропорциональна растворимости реагентов.

Для анализа особенностей роста кристаллов из растворов в разных растворителях используется так называемый «энтропийный фактор» ( $\alpha$ -фактор, фактор Джексона – Темкина, фактор или параметр шероховатости) [1, 27–30], введенный вначале для анализа роста кристаллов из расплава. Малые значения  $\alpha$ -фактора указывают на малые различия энергии связи частиц в кристалле и энергии связи тех же частиц с частицами растворителя или на близость энтропий кристалла и растворенного вещества. Иначе говоря, эти значения  $\alpha$ -фактора отражают сильную сольватацию граней кристалла растворителем, что характеризуется низким поверхностным натяжением границы раздела фаз. Отсюда следует, что при небольших значениях  $\alpha$  должно происходить беспорядочное равновероятное присоединение атомных частиц к поверхности кристалла в любой его точке (так называемый «нормальный» или «непрерывный» рост кристалла), следствием чего должна быть «атомарная шероховатость» грани. Заметим, что термин «атомарная шероховатость» понимают двояко: и в морфологическом, как здесь, и в энергетическом смысле. Во втором случае атомарная шероховатость – первопричина нормального роста, а не его следствие.

При некоторых промежуточных значениях  $\alpha$ , когда поверхностное натяжение грани, а следовательно, и торца атомного слоя на ней еще сравнительно невелико, возможен слоистый рост идеальной (бесдефектной) грани за счет образования на ней двумерных зародышей уже при небольших пересыщениях. Дальнейшее увеличение  $\alpha$  должно свидетельствовать о необходимости больших пересыщений для двумерного зарождения. При низких пересыщениях при этих значениях  $\alpha$  идеальная грань не должна расти вовсе. При относительно высоких величинах  $\alpha$  (больших значениях поверхностного натяжения) возможен слоистый рост, обусловленный только дислокациями в кристаллах. Роль дислокационного роста тем существеннее, чем выше  $\alpha$ . Иначе говоря, большие значения  $\alpha$  указывают на то, что грань является атомарно гладкой.

Отличие атомарно шероховатой от атомарно гладкой (сингулярной) поверхности иллюстрирует рис. 1, на котором представлены активационные барьеры по свободной энергии для перехода атомной частицы из раствора на кристалл и ее перемещения по поверхности грани в обоих случаях. Здесь же показан барьер (сплошная линия) для непосредственного перехода из раствора в кристалл, характеризуемый величиной  $\Delta G_0^*$ .

Этот барьер выше предыдущего, поскольку он сопровождается более глубокой десольватацией. Атомарно шероховатая поверхность отличается эквивалентностью всех точек присоединения атомов к ней, тождественных в отношении энергии присоединения атомов изломам на ступени на грани кристалла. Пунктирная линия на рис. 1,б указывает на барьер для диффузии по атомарно шероховатой поверхности, также достаточно высокий по сравнению с атомарно гладкой поверхностью. Между поверхностями обоих типов должны быть промежуточные случаи, поскольку предполагается, что вклад нормального механизма в процесс роста может варьироваться.

Таким образом, фазовый переход, характеризуемый низкими значениями  $\alpha$ , должны отличать высокая скорость роста при ее линейной зависимости от пересыщения, плохо ограненные, более или менее изометричные кристаллы. Повышенные скорости роста в случае нормального механизма – результат большой плотности точек роста на поверхности кристалла. При высоких значениях  $\alpha$  кристаллизация должна сопровождаться нелинейными зависимостями скорости роста от пересыщения, типичными для слоистого роста, и образованием хорошо ограненных кристаллов с более ярко выраженной анизометричностью, чем при нормальном росте, в соответствии со строением данного кристалла. Для расплавов корреляция между  $\alpha$  и особенностями роста кристаллов хорошо соблюдается.

Машинное моделирование показало (см. также теоретические оценки в [31]), что шероховатость поверхности, нормальный рост и линейная зависимость скорости от пересыщения имеют место при значениях  $\alpha$  меньше критического  $\alpha_{кр} \approx 2,5$  [1] или 3 [28]. В интервале  $2,5 \leq \alpha \leq 4$  [1] (по другим оценкам – от 3 до 5 [28]) сравнительно

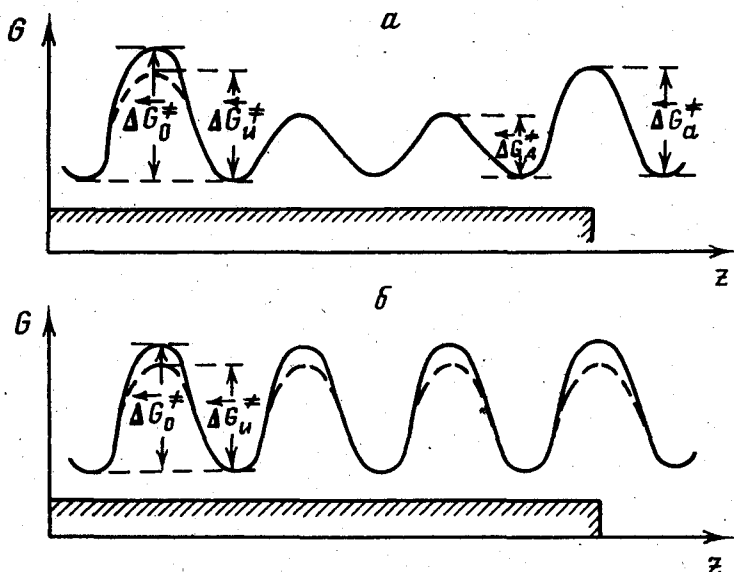


Рис. 1. Свободная энергия как функция положения атомарной частицы на поверхности кристалла (поверхность кристалла заштрихована)

$a$  – атомарно-гладкая грань ( $\alpha \gg 3$ );  $b$  – атомарно-шероховатая грань ( $\alpha \lesssim 3$ ),  $z$  – координата реакции;  $\Delta G_a^*$  – свободная энергия активации для перехода частицы из раствора в адсорбционный слой на грани (этот переход сопровождается неполной десольватацией частиц кристаллизующего вещества);  $\Delta G_d^*$  – энергия активации для поверхностной диффузии атомов;  $\Delta G_{и}^*$  – энергия активации для перехода из адсорбированного состояния на грани в излом на ступени, сопровождаемого дальнейшей частичной десольватацией (соответствующий барьер показан пунктиром)

легко образуются двумерные зародыши, зависимость скорости роста от пересыщения начинает приобретать нелинейный характер. При больших значениях  $\alpha$  в относительно широкой области пересыщений возможен рост только при наличии дислокаций, грани атомарно гладкие. Эти результаты получены при моделировании кристалла Косселя (кристалла, состоящего из кубиков с плотнейшей укладкой) и учете взаимодействия только между ближайшими соседями. Для реальных кристаллов, разнообразных по своему строению, типам химической связи и формам слагающих их частиц, величины  $\alpha$ , указывающие на тот или иной механизм кристаллизации, возможно, будут заметно варьировать.

Для вычисления критерия  $\alpha$  в случае растворов предложены уравнения

$$\alpha_1 = \zeta \frac{\Delta H_{кр}}{RT_{кр}} = \zeta \frac{\Delta S_{кр}}{R}, \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{4\gamma_{сл}}{RT_{кр}}, \quad (2)$$

$$\alpha_3 = \zeta \left( \frac{\Delta H_{лм}}{RT_{лм}} - \ln x \right). \quad (3)$$

Здесь  $\zeta$  – фактор кристаллографической анизотропии, зависящий от конкретной

грани (отношение энергии связи строительной частицы кристалла в пределах атомного слоя, параллельного данной грани, к суммарной энергии связи или, в первом приближении, отношение числа ближайших соседей в атомном слое к координационному числу);  $\Delta H_{кр}$  – теплота кристаллизации;  $\Delta S_{кр}$  – энтропия кристаллизации,  $\gamma_{сл}$  – поверхностное натяжение торца атомного слоя на данной грани кристалла,  $\Delta H_{пл}$  – теплота плавления,  $T_{кр}$  – температура кристаллизации,  $T_{пл}$  – температура плавления. Величине  $\alpha$  придавался в разных работах различный смысл [15, 17, 28]. В настоящее время в качестве  $\alpha$  преимущественно используются значения растворимости веществ в молярных долях.

Вычисления  $\alpha$  по уравнению (1) признаны ненадежными [1], хотя в случае расплавов применяется именно это выражение с использованием  $\Delta H_{пл}$  или  $\Delta S_{пл}$ . Как известно, иногда теплота, а следовательно, и энтропия кристаллизации имеют отрицательные значения, что делает вычисление  $\alpha$ -фактора по уравнению (1) бессмысленным. Для атермальных растворов, которые, хотя и значительно отличаются от идеальных, но обладают низкими значениями  $\Delta H_{кр}$ , получаются неоправданно малые значения параметра  $\alpha$ . Кроме того, уравнение (1) не отражает индивидуальную сольватацию разных граней. Расчет по уравнению (1) с использованием  $\Delta S_{кр}$  для роста кристаллов уротропина из водного раствора (по-видимому, при игнорировании знака  $\Delta S_{кр}$ , так как теплота кристаллизации уротропина из водного раствора отрицательна) дал  $\alpha = 0,9$  [27], что должно указывать на рост плохо ограниченных кристаллов. Между тем кристаллы уротропина в водном растворе образуют типичные для них правильные ромбододекаэдры, а обычный для них захват включений раствора характерен для роста в условиях «диффузионного голодания» (но не для нормального роста). Уравнение (1) стараются не использовать. В то же время нельзя отрицать наличие корреляции между скоростью роста и теплотой кристаллизации (см. табл. 2), хотя здесь могут быть и отступления.

Уравнение (2) применялось, например, в работах [21, 27, 32, 33]. Вычисления по уравнению (2) для уротропина с использованием значения поверхностного натяжения поверхности  $\gamma_{пов}$ , полученного из данных по кинетике зарождения кристаллов, и последующим переходом к  $\gamma_{сл}$ , приводит к величине  $\alpha = 0,1$  [27].

Таким образом, кристаллы уротропина в водном растворе, согласно и этим расчетам, должны быть плохо ограниченными, округлыми, что противоречит его реальной форме. В работе [32] величина  $\gamma_{сл}$  для сегнетовой соли ( $\alpha = 5,2$ ; кристалл хорошо ограничен) вычислялась на основании известной из литературы эмпирической корреляции между  $\gamma_{пов}$  и  $\Delta H_{кр}$ . Аналогичным образом определялась величина  $\gamma_{сл}$  и для кристаллов мочевины [21]. Значения  $\alpha$  (см. табл. 2) согласуются с правильной огранкой этих кристаллов. Указанная корреляция недостаточно точна для вычисления  $\alpha$ . Она теряет смысл в случае растворов с  $\Delta H_{кр} < 0$  и атермальных растворов. В работе [33] величина  $\gamma_{сл}$  для кристаллов октогена вычислялась на основании экспериментальных данных по устойчивости пересыщенных растворов. Подобные определения дают близкие к истинным значения  $\gamma_{пов}$ , однако, видимо, с недостаточной для вычисления  $\gamma_{сл}$  точностью. Кроме того, при сложной огранке кристалла и использовании данного метода получается усредненное значение  $\gamma_{пов}$  для кристалла в целом, а не для конкретной грани. Для кристаллов октогена при их образовании из раствора в диметилсульфоксиде  $\alpha = 0,26$ . При таком значении  $\alpha$  кристаллы этого вещества должны расти по нормальному механизму; быть плохо ограниченными и иметь линейную зависимость скорости от пересыщения. Между тем они имели правильную огранку и резко нелинейную зависимость скорости роста от пересыщения [33].

Для раствора октогена в циклогексане соответствие теории эксперименту оказалось удовлетворительным:  $\alpha = 0,6$ ; кристаллы плохо ограничены; скорость роста линейно зависит от пересыщения. Согласно [33], процесс лимитируется диффузией, очевидно, ввиду больших скоростей роста. Диффузионный лимит должен быть причи-

Таблица 4

 $\alpha$ -Фактор для кристаллов бифенила при 30°C [15]

Грань	Метанол	Толуол	$\alpha_{кр}$
(001)	7,8	6,4	2,6
(110)	4,3	3,5	2,8
(201)	3,1	2,5	2,7
(11 $\bar{1}$ )	3,5	2,9	3,4
(110)	2,7	2,2	3,0

ной указанной линейной зависимости. Однако сам факт больших скоростей роста служит доводом в пользу нормального механизма процесса.

Пересчет  $\gamma_{пов}$  на  $\gamma_{сл}$  производился в [27, 33] на основании предположения о тождественности поверхностных натяжений грани и торца атомного слоя (см. также [1]). Это можно оспаривать, учитывая различия в степени компенсации химических связей частиц, находящихся на гладкой грани кристалла и на торце атомного слоя на ней. Кроме того, при сложной огранке кристалла символ торца ступени может не совпадать с символом данной грани. Причем даже в том случае, когда кристалл ограничен одной простой формой, символ торца слоя может не соответствовать символу этой формы (например, кристалл кубический, а слой ориентирован по направлению [110]). В то же время, как известно, поверхностное натяжение торца слоя зависит от его ориентации.

Наиболее употребительным является выражение (3), по-видимому, из-за того, что по нему легче всего вычислять. Результаты вычислений противоречивы. Очевидно, что это уравнение дает тем меньшие значения  $\alpha$  для данного вещества, чем больше его растворимость. Поскольку между растворимостью и скоростью роста имеется корреляция, то систематически обнаруживается обратная корреляция между  $\alpha$ , вычисленной по уравнению (3), и скоростью роста кристалла (пример можно найти в табл. 2). Обращают на себя внимание также два следующих примера, касающихся связи  $\alpha$ -фактора с формой кристалла.

По уравнению (3) вычислялся энтропийный фактор для кристаллов бифенила при их росте из раствора в метаноле и толуоле (табл. 4), определены также значения  $\alpha_{кр}$  для разных граней. Оказалось, что грани (001) и (110), для которых  $\alpha > \alpha_{кр}$ , плоские. Грань (201), характеризуемая  $\alpha \leq \alpha_{кр}$ , отличается округлостью. Другие две грани, имеющие сравнительно высокие значения  $\alpha_{кр}$ , практически отсутствуют в огранке, что естественно ввиду их больших скоростей роста, характерных для нормального механизма процесса.

Второй пример связан с кристаллизацией нафталина [34] из растворов в дифениле и фенантрене при температурах эвтектик. Как видно из табл. 5, наибольшие значения  $\alpha$  у грани (001). Соответственно эта грань является плоской и господствует на кристаллах при всех изученных переохлаждениях раствора. Кристалл является пластинчатым по этой грани. Наименьшие  $\alpha$  отмечены для грани (201). Эта грань имеет наибольшие скорости роста и при переохлаждении  $\Delta T > \Delta T_{кр}$  приобретает округлый характер. Промежуточное значение  $\alpha$  имеет грань (110). В растворе дифенила, температура эвтектики с которым сравнительно далеко отстоит от  $T_{пл}$  нафталина,  $\Delta T_{кр}$  для (110) существенно больше, чем для грани (201). При кристаллизации из эвтектической смеси с фенантроном, температура которой близка к  $T_{пл}$  нафталина, значения  $\Delta T_{кр}$  для обеих граней близки (приближение температуры кристаллизации к  $T_{пл}$  нивелирует индивидуальные особенности разных граней).

Рост кристаллов нафталина детально изучен в работе [35]. Установлено, что округлые поверхности на них, растущие по нормальному механизму, образуются в растворах в тех растворителях, которые имеют в структуре бензольные или подобные им



Таблица 5

Параметры роста кристаллов нафталина из растворов в дифениле ( $x=0,44$ ;  $39,4^\circ\text{C}$ ) и фенантрене ( $x=0,98$ ;  $78,9^\circ\text{C}$ ) [34]

Грань	$\zeta$	Дифенил		Фенантрен	
		$\alpha$	$\Delta T_{\text{кр}}$	$\alpha$	$\Delta T_{\text{кр}}$
(001)	0,820	5,78	—	5,13	—
(110)	0,409	2,94	1,1	2,62	0,3
(201)	0,380	2,74	0,3	2,43	0,2

Таблица 6

Параметры кристаллизации янтарной кислоты [17]

Грань	$\zeta$	Вода		Изопропанол	
		$\alpha$	$v \cdot 10^6$	$\alpha$	$v \cdot 10^6$
(010)	0,67	7,8	15	8,0	1,0
(001)	0,5	5,8	4,0	6,0	0,1

Примечание. Скорость роста в см/с при  $\sigma=0,015$ .

кольца (бензол, толуол, пиридин и др.). Полногранные кристаллы образуются в растворах с использованием растворителей, молекулы которых указанные кольца не содержат, вытянуты или имеют сферическую форму (гексан, метанол, хлороформ и др.). Авторы статьи [35] считают, что в первом случае молекулы растворителя образуют на поверхности кристаллов нафталина ориентационно упорядоченный адсорбционный слой, поверхностное натяжение кристаллов в этих растворах относительно мало. Во втором случае такого упорядоченного слоя нет, поверхностное натяжение относительно велико.

Укажем на примеры несогласия результатов наблюдений с вычислениями по уравнению (3). Зависимость скорости роста от пересыщения для упоминавшихся выше триглицеридов, найденная для раствора в  $\text{CCl}_4$ , гораздо более нелинейна, чем для раствора в глицерилтриолеате, хотя для растворов в  $\text{CCl}_4$   $\alpha = 2,8$ , а в триолеате  $\alpha = 4,5$  [13]. Для растворов янтарной кислоты как в воде, так и в изопропанол (табл. 6)  $\alpha_{(010)} > \alpha_{(001)}$ , однако  $V_{(010)} > V_{(001)}$ . Отмечается изменение габитуса с табличного по (001) в водном растворе на призматический по [100] в изопропаноловом растворе, что никак не предсказывается на основании критерия  $\alpha$ . В случае янтарной кислоты указанные противоречия между теорией и экспериментом объясняются в [17, 28] как результат сольватации молекулами изопропанола торцов атомарных ступеней на гранях кристаллов. Но это лишь означает, что уравнение (3) для вычисления  $\alpha$ -фактора недостаточно удовлетворительно. Все многообразие взаимодействий вещества с растворителем учитывается в (3) только через величину растворимости, индивидуальные особенности сольватации разных граней игнорируются. Поправочный коэффициент в уравнении (3), отражающий индивидуальное взаимодействие частиц в конкретном растворе, введенный в [36], практически вычислить трудно.

Описанные данные приводят к выводу, что в целом использование  $\alpha$ -фактора в приложении к растворам проблематично. Уравнение (3) представляет интерес для вычисления ориентировочных значений  $\alpha$ . Наиболее обоснованным представляется уравнение (2), хотя практически его трудно использовать из-за сложности определения поверхностного натяжения торца атомного слоя. Подтвержден [36, 37] переход к 1232

шероховатой поверхности при некоторых небольших, но конечных  $\gamma_{ст}$ , что противоречит распространенной точке зрения [31], согласно которой условием перехода к шероховатой поверхности является обращение  $\gamma_{ст}$  в нуль. Независимо от характера строения торца (степени ее шероховатости) атомная ступень представляет собой границу раздела фаз и поэтому  $\gamma_{ст}$  не может обращаться в нуль.

Подход к анализу кристаллизации из растворов, опирающийся на использование критерия  $\alpha$ , противопоставляется в [28] подходу, основанному на непосредственном анализе сольватации грани растворителем, в [9] – подходу, основанному на анализе сольватации и ее связи с активационными барьерами. Такое противопоставление представляется необоснованным ввиду вспомогательного характера критерия  $\alpha$ . Его назначение – указывать на особенности фазового перехода на кристаллической поверхности. Если оба подхода приходят в противоречие между собой, значит, параметр  $\alpha$  вычислен по неточной формуле.

Прямые определения энергии активации при кристаллизации из разных сред немногочисленны. Установлен важный факт, что увеличение растворимости и скорости роста гексатриаконтана в ряду растворителей декан–гептан–пентан сопровождается понижением энергии активации. Она равна соответственно 205, 146 и 121 кДж/моль [28]. Повышение растворимости кристаллов стеариновой кислоты (см. табл. 3) также сопровождается уменьшением энергии активации теплоты кристаллизации.

В целом примеры нормального роста кристаллов из растворов единичны и относятся к органическим веществам при температурах их образования, не намного отличающихся от  $T_{пл}$ . Для кристаллов в растворе характерен гранный рост. Развитие граней происходит за счет распространения слоев по ним. Поэтому теоретическое объяснение закономерностей кристаллизации из растворов следует искать в первую очередь для слоистого гранного роста.

### III. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В РАМКАХ ПОСЛОЙНОГО МЕХАНИЗМА РОСТА

#### 1) Кинетическое уравнение для фазового перехода отдельной атомной частицы

Для описания элементарного акта процесса кристаллизации обычно применяется известное уравнение теории активированного комплекса [25, 26, 38]:

$$V = 0,5\nu k \exp(-\Delta G^*/RT) \Pi \alpha_i^{\nu_i}. \quad (4)$$

Здесь  $\nu$  – частотный множитель,  $k$  – трансмиссионный коэффициент,  $\Pi \alpha_i^{\nu_i}$  – произведение активностей исходных реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам  $\nu_i$  компонентов, участвующих в данной реакции,  $\Delta G^*$  – свободная энергия активации. Множитель 0,5 отражает возможность распада как в прямом, так и в обратном направлении активированных комплексов. Величина  $\Delta G^*$  состоит из двух слагаемых:

$$\Delta G^* = \Delta G_{ст}^* + \Delta G_{сольв}^*. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta G_{ст}^*$  – стандартная свободная энергия активации,  $\Delta G_{сольв}^*$  – энергия сольватации активированного комплекса, определяемая выражением

$$\Delta G_{сольв}^* = RT \ln \gamma^*;$$

$\gamma^*$  – коэффициент активности активированного комплекса.

Коэффициент  $k$  неизменно опускается в работах по росту кристаллов, как и величина 0,5. Вместо активностей используют концентрации. Величина  $\gamma^*$  также игнорируется. Таким образом, используют  $\Delta G_{ст}^*$ , хотя никогда это не отмечается.

Иначе говоря, рассматривают идеальную систему. Подобные упрощения при анализе кристаллизации из растворов недопустимы.  $\Delta G_{\text{ст}}^*$ , очевидно, при данных температуре и давлении не зависит от растворителя, пересыщения раствора и наличия в нем примесей. Поэтому при таком подходе безосновательно делать какие-либо предположения об изменении под действием указанных факторов активационного барьера  $\Delta G^*$ .

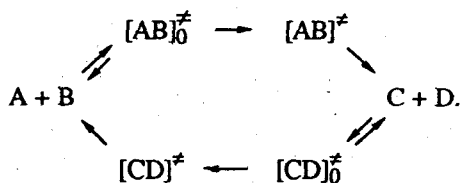
Теория активированного комплекса неоднократно критиковалась [39–43] (см. также ссылки в [26]), главным образом потому, что в ней постулируется термодинамическое равновесие такого комплекса с исходными веществами. Между тем уже в исходной теории содержались предпосылки ее дальнейшего развития. Отмечалось, что к может существенно отличаться от единицы для реакций как в газах [25, с. 280], так и в растворах [25, с. 415]. Указывалось на необходимость различения собственно активированного комплекса и его переходного состояния [25, с. 274–278]. Именно благодаря этому, согласно [25] трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность перехода через активационный барьер, отличается от единицы. В дальнейшем эта мысль получила развитие. Согласно [38], создание активированного комплекса еще не влечет за собой его немедленного распада. За этапом его образования следует этап флуктуативного перераспределения энергии внутри него, создание собственно переходного состояния, которое и обеспечивает распад в направлении реакции.

Детальная теория кинетики химических реакций в растворах, дополняющая классический подход учетом теории флуктуаций, дана в [38, 44]. Первый вопрос, который здесь возникает, – это вопрос о корректности использования в данном случае уравнения Больцмана, справедливого, как известно, лишь для систем с достаточно большим числом частиц. Относительно этого имеются следующие соображения.

Активированный комплекс при кристаллизации из растворов включает в себя сольватную оболочку, поскольку элементарный акт кристаллизационного процесса в растворах заключается в десольватации. Теория флуктуаций «нередко приводит к хорошему количественному совпадению с опытом» вплоть до размеров в 10 нм, при меньших размерах она качественно согласуется с опытом [45, с. 129]. Размер активированного комплекса, включающего сольватную оболочку, по-видимому, имеет указанный порядок величины. Способы оценки размеров подобных областей обсуждались в [40].

Уточненное кинетическое уравнение для фазового перехода отдельной атомной частицы при кристаллизации в растворах близко к тому, что дается в [38, 44] для гомогенных химических реакций в жидких средах. Оно получено следующим образом.

Химическая реакция представляется при этом в виде



Здесь  $[AB]_0^*$  – активированные комплексы, равновесные с исходными веществами А и

В;  $[CD]_0^*$  – активированные комплексы, равновесные с продуктами реакции С и D.

$[AB]^*$  и  $[CD]^*$  – их переходные состояния соответственно. Активированные комплексы в переходном состоянии термодинамически неравновесны с другими частицами. В то же время переходные состояния  $[AB]^*$  и  $[CD]^*$  неразличимы между собой, а  $[AB]_0^*$  и  $[CD]_0^*$  различимы, так как они термодинамически друг с другом неравновесны.

Активированный комплекс в переходном состоянии, включающий сольватную оболочку, рассматривается в качестве подсистемы, окружающий его раствор – системы.

По уравнению Больцмана концентрация таких подсистем

$$m^* = m_0^* \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{фл}}^*}{RT}\right), \quad (6)$$

где  $\Delta G_{\text{фл}}^*$  – разность между свободной энергией системы, содержащей 1 моль активированных комплексов в переходном состоянии, и ее свободной энергией в отсутствие указанных комплексов. Напомним, что это уравнение лежит также в основе наиболее распространенной теории кинетики зародышеобразования.

Предэкспоненциальный множитель  $m_0^*$  равен концентрации подсистем, состоящих из активированных комплексов, для которых  $\Delta G_{\text{фл}}^* = 0$ , т.е. термодинамически равновесных с исходными веществами. Химический потенциал подобных комплексов

$$\mu^* = \mu_{\text{ст}}^* + RT \ln(\gamma^* m^*), \quad (7)$$

где  $\mu_{\text{ст}}^*$  – стандартный химический потенциал активированных комплексов.

Используя (7), можно выразить  $m_0^*$  через активности исходных компонентов

$$m_0^* = K^* \frac{\Pi a_i^{v_i}}{\gamma^*}; \quad K^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ст}}^*}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $K^*$  – константа равновесия активированных комплексов.

Скорость элементарного акта реакции определяется уравнением

$$V = 0,5 \nu m^*.$$

Подставляя сюда выражение (6), с учетом (8) получим

$$V = 0,5 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{фл}}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ст}}^*}{RT}\right) \frac{\Pi a_i^{v_i}}{\gamma_0^*}. \quad (9)$$

Величину  $0,5 \exp(-\Delta G_{\text{фл}}^*/RT)$  можно трактовать как коэффициент  $\kappa$ . Способы его оценки рассматриваются в [38]. Возможности оценки  $\gamma_0^*$ , т.е.  $\Delta G_{\text{сольв}}^*$ , обсуждаются, например, в [46].

При указанном подходе свободная энергия активации

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{ст}}^* + \Delta G_{\text{сольв}}^* + \Delta G_{\text{фл}}^*. \quad (10)$$

С учетом (10) уравнение (9) принимает вид

$$V = 0,5 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \Pi a_i^{v_i}. \quad (11)$$

Это и есть интересующее нас выражение. Оно дает широкие возможности для анализа влияния на скорость процесса состава раствора (концентрации раствора, пересыщения, состава растворителя). В неравновесном процессе свободные энергии активации прямой и обратной реакций не равны:  $\Delta \overleftarrow{G}^* \neq \Delta \overrightarrow{G}^*$ . При равновесии  $\Delta \overleftarrow{G}_0^* = \Delta \overrightarrow{G}_0^*$ .

## 2) Уравнение скорости движения одиночной атомной ступени

Скорость присоединения атомных частиц к ступени монокристаллической высоты (моль/(ед.длины·с)) на основании уравнения (11) определяется соотношением

$$\bar{V}_{\text{ст}} = 0,5v \sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{RT}\right) a_i a [M], \quad (12)$$

где  $\Delta G_i^*$  – свободная энергия активации прямой реакции у атомного места роста  $i$  на ступени,  $a_i$  – активность соответствующего места (мольные доли на единицу длины). Значение индекса места составляет 1,2,3 (изолированный атом на торце ступени, атом в изломе и в гладком месте), индекс одновременно равняется числу химических связей с ближайшими частицами в плоскости грани (100) для кристалла Косселя;  $a$  – активность кристаллизующего вещества в растворе (для простоты взяли образование некристаллогидрата в отсутствие химической реакции);  $[M]$  – коэффициент, вводится для согласования размерности обеих частей уравнения (в дальнейшем опускается).

Предполагается, что высоты активационных барьеров  $\Delta G_i^*$  и концентрации мест разного сорта, т.е. и  $a_i$ , не изменяются с отклонением от равновесия. Вообще говоря это неправильно. Однако для нахождения принципиальных связей между скоростью движения ступени и важнейшими макроскопическими параметрами, ее характеризующими, это не имеет значения. Объединяя все величины в уравнении (12) кроме  $a$  в один коэффициент скорости прямой реакции  $k_{\text{ст}}$ , получим

$$\bar{V}_{\text{ст}} = \bar{k}_{\text{ст}} a. \quad (13)$$

Предполагается также, что скорость отрыва атомов от ступени  $\bar{V}_{\text{ст}}^{\leftarrow}$  постоянна и при всех пересыщениях равна скорости прямой реакции при равновесии:

$$\bar{V}_{\text{ст}} = \bar{V}_{\text{ст}}^{\leftarrow} = \bar{k}_{\text{ст}} a_0, \quad (14)$$

где  $a_0$  – активность вещества в насыщенном растворе.

Для скорости разрастания ступени  $V_{\text{ст}}$  с учетом того, что  $a/a_0 = \exp(\Delta\mu/RT)$ , где  $\Delta\mu$  – разность химических потенциалов кристаллизующего вещества в пересыщенном и насыщенном растворах, получим

$$V_{\text{ст}} = \bar{V}_{\text{ст}} - \bar{V}_{\text{ст}}^{\leftarrow} = \bar{V}_{\text{ст}}^{\leftarrow} \left( \exp \frac{\Delta\mu}{RT} - 1 \right). \quad (15)$$

Скорость обратной реакции  $\bar{V}_{\text{ст}}^{\leftarrow}$  на основании уравнения (11) записывается в виде

$$\bar{V}_{\text{ст}}^{\leftarrow} = 0,5v \sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{\bar{G}_i^*}{RT}\right) a_i, \quad (16)$$

где  $\bar{G}_i^*$  – свободная энергия активации для отрыва частиц у места сорта  $i$  при равновесии.

Из уравнения (16) следует, что скорость обратной реакции определяют величины  $\bar{G}_i^*$  и  $a_i$ . Заметим, что нас интересует рост кристаллов в небольшом интервале пересыщений раствора вблизи равновесия, который соответствует переохлаждениям раствора выше температуры насыщения в пределах 1–3°. Такие переохлаждения обычны для процессов массовой кристаллизации и выращивания монокристаллов. Изменение термодинамической движущей силы в указанной области пересыщений не превышает долей килоджоуля, поэтому предполагается незначительным по сравнению с ожидаемыми величинами активационных барьеров. Изменение положения верхней

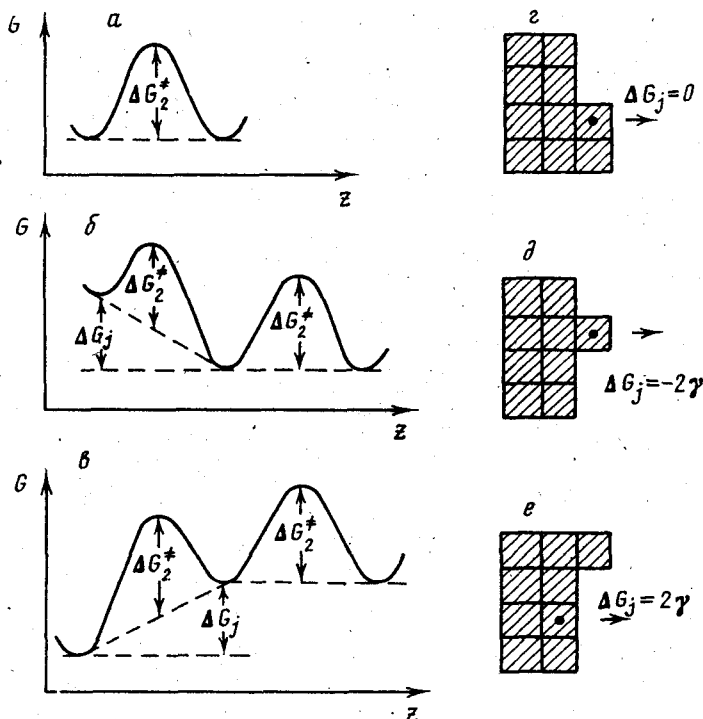


Рис. 2. Активационные барьеры по свободной энергии  $G$  (а-в) при переходе атомных частиц разного положения ( $z$ -е) из мест на ступени в раствор (слева направо) [47]  
Отрывающиеся частицы показаны точками

точки барьеров должно быть близким по величине к изменению движущей силы. Таким образом, активационные барьеры в интервале обычно используемых пересыщений должны быть практически постоянными. Концентрации мест разного сорта на ступени, а следовательно, и  $a_i$ , меняются при тех же пересыщениях в узких пределах [48]. Эти соображения положены в основу сделанного выше допущения о неизменности скорости обратной реакции.

Выразим  $a_i$  и  $\Delta G_i^*$  для атомов разного положения на ступени через соответствующую величину для атомов в изломе согласно схеме на рис. 2.

При равновесии химический потенциал частиц в растворе  $\mu_0$  равен химическому потенциалу частиц, находящихся в изломе на торце ступени [31]. Химический потенциал изолированной частицы на ступени на  $2\gamma$  превышает химический потенциал частицы в изломе (см. рис. 2) ( $\gamma$  – удельная свободная поверхностная энергия в расчете на площадь одного атома на торце ступени). Химический потенциал частицы в гладком месте, наоборот, на  $2\gamma$  меньше химического потенциала частицы в изломе, так как ее отрыв ведет к увеличению поверхностной энергии ступени (т.е. и всей системы) на  $2\gamma$ . Таким образом,

$$\mu_{\text{изл}}(\mu_2) = \mu_0; \quad \mu_1 = \mu_{\text{изл}} + 2\gamma; \quad \mu_3 = \mu_{\text{изл}} - 2\gamma. \quad (17)$$

Принимая стандартный химический потенциал частиц во всех точках ступени равным стандартному химическому потенциалу вещества в растворе, получим из уравнений (17)

$$a_2(a_{\text{изл}}) = a_0; \quad a_1 = e^{2\gamma} a_2 = e^{2\gamma} a_0; \quad a_3 = e^{-2\gamma} a_2 = e^{-2\gamma} a_0. \quad (18)$$

Заметим, что  $a_i$  связаны между собой уравнением Гиббса–Дюгема:

$$\sum_{i=1}^3 x_i d \ln a_i = 0.$$

Здесь  $x_i$  – концентрации частиц разного положения на торце ступени в долях от общего числа мест:  $\sum_{i=1}^3 x_i = 1$ .

Величины  $\overleftarrow{\Delta G}_i^*$  связаны между собой следующим образом (см. рис. 2):

$$\overleftarrow{\Delta G}_1^* = \overleftarrow{\Delta G}_2^* - \gamma; \quad \overleftarrow{\Delta G}_3^* = \overleftarrow{\Delta G}_2^* + \gamma. \quad (19)$$

Подставляя (16) в уравнение (15), получим с учетом (18) и (19):

$$V_{\text{ст}} = 0,5 \exp \left( -\frac{\overleftarrow{\Delta G}_2^*}{RT} \right) a_0 \left( 2 \operatorname{ch} \frac{3\gamma_{\text{ст}}}{RT} - 1 \right) \left( \exp \frac{\Delta \mu}{RT} - 1 \right). \quad (20)$$

Отметим следующее. Согласно (20), скорость роста ступени должна возрастать с увеличением поверхностной энергии, это, на первый взгляд, кажется парадоксальным. Но точно в такой же мере выглядит парадоксальным то, что скорость движения ступени тем больше, чем выше скорость отрыва частиц от нее по уравнению (15).

При переходе к неравновесию и увеличению пересыщения возрастает количество изломов и одиночных атомов на ступени [48]. Следовательно, уменьшается количество атомных частиц, принадлежащих гладким участкам ступени. Это означает, что растут активности изломов  $a_2$  и одиночных частиц  $a_1$ , активность атомных частиц в гладких местах  $a_3$  уменьшается. Таким образом, наряду с повышением положения точки минимума свободной энергии для частиц в растворе, повышается или понижается положение минимума для частиц разного сорта на ступени (см. рис. 2). Можно предположить, что изменение положения минимумов для последних происходит на меньшую величину, чем для частиц, находящихся в растворе. Изменяется также положение точек максимумов свободной энергии (вершин активационных барьеров) с изменением пересыщения, однако неясно, на какую величину. Нет основания считать, что они уменьшаются на  $\Delta \mu/2$  для прямой и возрастают на  $\Delta \mu/2$  для обратной реакции, как это предполагалось в [47, 49]. Эти эффекты, как уже отмечалось выше, здесь игнорируются.

### 3) Уравнение скорости роста кристаллической грани

При образовании кристаллов из растворов источником слоев роста на гранях, как правило, являются дислокации. Двумерное зарождение в качестве господствующего возможно лишь при росте совершенных кристаллов из тщательно очищенных растворов. При кристаллизации в обычных условиях оно начинает вносить свой вклад в рост граней лишь при достаточно больших пересыщениях. Наличие дислокаций приводит к тому, что ступени на грани имеются всегда, даже при равновесии кристалла со средой. Поэтому скорость роста грани

$$V = V_{\text{ст}} B, \quad (21)$$

где  $B$  – суммарная длина дислокационных ступеней атомарной высоты на единицу

---

\*Возможность присутствия на гранях кристаллов наряду с атомарными и более крупных ступеней здесь игнорируется. Их образование за счет слияния атомарных ступеней, как и другие кооперативные явления, возникающие между ступенями, обязаны примесям и диффузионному влиянию среды. Эти факторы являются побочными для нашего рассмотрения. Кроме того, при малых пересыщениях влияние данных факторов на рост ступеней в указанном отношении проявляется сравнительно слабо.

площади грани при данном пересыщении. Подставим уравнение (20) в (21) и найдем линейное приближение уравнения (21) вблизи равновесия (т.е. первый член разложения последнего уравнения в ряд Маклорена):

$$V = 0,5 \exp \left( - \frac{\overleftarrow{\Delta G}_{изл}^*}{RT} \right) B_0 \left( 2 \operatorname{ch} \frac{3\gamma_{ст}}{RT} - 1 \right) a_0 \sigma. \quad (22)$$

Здесь  $B_0$  – плотность дислокационных ступеней при равновесии. Пересыщение  $\sigma \equiv \Delta\mu/RT$ . Введя для упрощения записи параметр  $\beta_0$ , получим, согласно (22), выражение для кинетического коэффициента  $\beta$ , определяющего тангенс угла наклона кривой скорости роста в нуле координат:

$$\beta = \beta_0 B_0 \exp \left( - \frac{\overleftarrow{\Delta G}_{изл}^*}{RT} \right) \left( 2 \operatorname{ch} \frac{3\gamma_{ст}}{RT} + 1 \right). \quad (23)$$

Параметр  $\beta$  вычисляется на практике (см. раздел II). Состав раствора, согласно полученному уравнению, влияет на скорость роста через  $B_0$ , свободную энергию активации  $\overleftarrow{\Delta G}_{изл}^*$  и удельную свободную поверхностную энергию ступени  $\gamma_{ст}$ . Плотность ступеней зависит от дефектности кристалла, которая в свою очередь определяется примесным составом раствора. Две другие величины отражают степень сольватации частиц кристаллизующего вещества растворителем в растворе и сольватацию им конкретной грани кристалла.

Таким образом, при небольших отклонениях от равновесия имеем:

$$V = \beta \frac{\Delta\mu}{RT} \equiv \beta \frac{\Delta a}{a} \equiv \beta \sigma. \quad (24)$$

Это означает, что если движущая сила представлена в виде  $\Delta\mu/RT$  (т.е.  $\Delta a/a_0$  или  $\sigma$ ), то кинетический коэффициент равен скорости обратной реакции  $\bar{V}$  при равновесии (моль/ед. площади). Если движущая сила представлена в виде разности активностей, то

$$V = \bar{k}_0 \Delta a, \quad (25)$$

где  $\bar{k}_0$  – константа скорости прямой реакции при равновесии. Таким образом,  $\beta = \bar{k}_0 a_0$ . Так как  $a_0 = \text{const}$ , независимо от растворителя, то во всех растворах для одного и того же вещества при данной температуре величины  $\beta$  и  $\bar{k}_0$  различаются лишь на постоянный множитель.

Из температурной зависимости параметра  $\beta$  устанавливается, как обычно, аррениусова энергия активации, очевидно, обратной реакции

$$d \ln \beta / d(1/T) = -\bar{E}^* / R. \quad (26)$$

Из температурной зависимости коэффициента  $\bar{k}_0$  устанавливается аррениусова энергия активации прямой реакции:

$$d \ln \bar{k}_0 / d(1/T) = -\bar{E}^* / R. \quad (27)$$

Свободная энергия активации в уравнении (23) определяется известными уравнениями

$$\overleftarrow{\Delta G}_{изл}^* = \Delta \bar{G}_{изл}^* = \Delta \bar{H}_0^* - T \Delta \bar{S}_0^* = \Delta \bar{H}_0^* - T \Delta \bar{S}_0^*, \quad (28)$$

где  $\Delta \bar{H}^*$  и  $\Delta \bar{S}^*$  – энтальпии и энтропии активации для прямой и обратной реакций. Подстрочный индекс нуль указывает на то, что данные величины относятся к условиям равновесия. Энергия активации  $\bar{E}^*$  связана, очевидно, с  $\Delta \bar{H}^*$ , а  $\bar{E}^*$  – с  $\Delta \bar{H}^*$ .

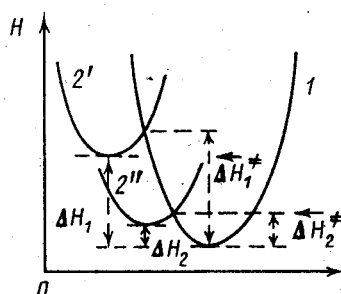
Величина  $B_0$  должна быть практически постоянной при использовании в качестве



затравок в опытах по росту из растворов в разных растворителях кристаллов данного вещества, полученных в идентичных условиях, так как плотность дислокаций в них во всех случаях будет приблизительно одинаковой. Еще лучше, если для затравок в опытах используются одни и те же кристаллы, например, как в [21]. Таким образом, влияние растворителя можно свести к изменению под его воздействием только параметров  $\Delta G^*$  и  $\gamma_{ст}$ . Указанные величины связаны с энтальпией кристаллизации. Рассмотрим сначала связь  $\Delta H^*$  с  $\Delta H_{кр}$ .

Пусть, по аналогии с потенциальными кривыми [46], линия 1 на рис. 3 будет кривой изменения энтальпии системы при изменении положения атомной частицы, принадлежащей кристаллу, вдоль координаты реакции  $z$  (в расчете на моль вещества). Очевидно, что положение минимума этой кривой не зависит от растворителя. Промежуточные стадии процесса (положение частицы на ступени на грани, в адсорбированном

Рис. 3. Энтальпия системы кристалл-раствор в зависимости от координаты кристаллизующихся частиц



состоянии на поверхности) не рассматриваем. Линия 2' – кривая изменения энтальпии системы при изменении положения частицы растворенного вещества в растворе с растворителем 1, линия 2'' – то же при изменении положения частицы в растворе с растворителем 2.  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – энтальпии фазового перехода в первом и втором случаях.  $\Delta H_1 > \Delta H_2$ . Соответственно энтальпия активации обратной реакции в первом случае больше, чем во втором. Таким образом, существует прямая корреляция между теплотой кристаллизации и энтальпией активации прямой реакции. Точно так же должна существовать прямая корреляция между теплотой процесса и энтальпией активации прямой реакции, так как  $\beta$  и  $k_0$  связаны между собой постоянным множителем. Это означает, что минимум кривой 2 на рис. 3 обязан смещаться по оси  $z$  при переходе от одного растворителя к другому (меняется радиус реакции). Если смещения кривой не предусмотреть, то энергии активации прямой и обратной реакций должны изменяться в противоположных направлениях при переходе от одной среды к другой, что невозможно.

Изложенная теория использована в работе [21] для объяснения описанных в разделе II закономерностей.

Известно, что возрастание свободной энергии активации благодаря увеличению энтальпии активации сопровождается обычно ее уменьшением из-за увеличения энтропии активации (так называемый «компенсационный эффект»), так как изменение энтальпии и энтропии активации, как правило, имеет одинаковый знак. Это подтверждено и в случае кристаллизации [50]. Однако роль энтальпии активации остается преобладающей. Таким образом, должна быть обратная корреляция между теплотой кристаллизации и скоростью роста, что обнаруживается на примере мочевины (см. табл. 2). Вместе с тем нельзя исключить также возможности того, что энтропия активации (точнее – член  $T\Delta S^*$ ) в уравнении (28) изменяется больше, чем энтальпия активации  $\Delta H^*$ . В результате, например, несмотря на уменьшение энергии активации, будет наблюдаться уменьшение скорости роста кристаллов. Указывается [26], что возможны также случаи, когда энтальпия и энтропия активации изменяются анти-

Теплота кристаллизации в растворах определяется известным уравнением [51], согласно которому, в первом приближении,  $\Delta H_{кр} \sim 1/m_0$ . Это объясняет наличие прямой корреляции между скоростью роста и растворимостью данного вещества в серии растворителей, описанной в разделе II.

Обратная корреляция существует между удельной свободной поверхностной энергией кристаллов и их растворимостью [52]. Таким образом, если бы роль поверхностной энергии превалировала во влиянии на рост, то возрастание растворимости вело бы, в соответствии с уравнением (22), к понижению скорости роста. Однако на опыте, как правило, наблюдается обратное. Это означает, что роль поверхностной энергии во влиянии растворителя на гранный рост кристаллов второстепенна по сравнению с ролью активационных барьеров. Особые случаи ( $\Delta H_{кр} < 0$ ) и отдельные факты понижения скорости при увеличении растворимости требуют специального исследования.

Подчеркнем, что описанное рассмотрение процесса кристаллизации ограничивается слоистым дислокационным ростом. Его признаком является образование плоскогранных кристаллов с устойчивыми центрами слоев роста на гранях. Скелетный характер роста граней не свидетельствует в пользу нормального механизма, а служит лишь признаком неравномерной диффузии вещества к граням («диффузионного голодания» из-за слишком быстрого роста). Округлость граней («антискелетный» рост) не является однозначным признаком нормального механизма роста, поскольку может быть результатом, как в известном примере с кристаллами  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , слоистого роста, тормозимого адсорбированными на гранях посторонними примесями, присутствующими в растворе в небольших количествах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Davey R.J. // Current Topics in Material Science. 1982. V. 2. P. 429.
2. Groth P. Chemische Krystallography. Leipzig. 1906–1919. B. 1–5.
3. Орлов П.П. // Изв. АН СССР. Отд. физ.-мат. наук. VII сер. 1928. № 6/7. С. 529.
4. Уэллс А. // Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. 2. М.: Издательство, 1950. С. 5.
5. Kleber W., Raidt H. // Z. phys. Chem. (Leipzig). 1963. B. 222. S. 1.
6. Ledesert M., Monier J.C. // Adsorption et Croissance cristalline. Coll. Intern. N 152. Paris, 1965. P. 537.
7. Петров Т.Г. // Кристаллография. 1964. Т. 9. С. 541.
8. Петров Т.Г., Касаткин А.П. // Там же. 1967. Т. 12. С. 735.
9. Berkovitch-Yellin Z. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8239.
10. Chan H.K., Gond I., McLachlan A.J. // J. Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 355.
11. Tanaka Y., Matsuoka M. // Ibid. 1990. V. 99. P. 1130.
12. Saska M., Myerson A.S. // Ibid. 1983. V. 61. P. 546.
13. Skoda W., Van den Tempel M. // Ibid. 1967. V. 1. P. 207.
14. Bourne J.R. // Chimia. 1978. B. 32. S. 47.
15. Human H.J., Van der Eerden J.P., Jetten L.A.M.J., Oderkerken J.G.M. // J. Crystal Growth. 1981. V. 51. P. 589.
16. Трейбус Е.Б. // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 165.
17. Davey R.J., Mullin J.W., Whiting M.J.L. // J. Crystal Growth. 1982. V. 58. P. 304.
18. Beckmann W., Lacmann R. // Chemie Ingen. Technik. 1987. B. 59. S. 82.
19. Beckmann W. // Industrial Crystallization-87. Praga, 1989. P. 481.
20. De Goede R., Van Rosmalen G.M. // J. Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 399.
21. Трейбус Е.Б.; Ким С.Ч. // 8 Всесоюз. конф. по росту кристаллов: Тез. докл. Харьков, 1992. Т. 2. Ч. 1. С. 13–14.
22. Beckmann W., Boistelle R., Sato K. // J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. P. 211.
23. Beckmann W., Boistelle R. // J. Crystal Growth. 1985. V. 72. P. 621.
24. Beckmann W., Kämmer S., Meier J., Boistelle R. // Ibid. 1986. V. 74. P. 326.
25. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Госиздатинлит, 1948. 584 с.

26. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
27. Bourne J.R., Davey R.J. // J. Crystal Growth. 1976. V. 36. P. 278, 287.
28. Davey R.J. // Ibid. 1986. V. 76. P. 637.
29. Elwenspoek M. // Ibid. 1986. V. 78. P. 353.
30. Sangwal K. // Ibid. 1989. V. 97. P. 393.
31. Чернов А.А. // Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 7.
32. Киркова Е., Теодосиева С., Теодосиев Н. // Год. Софийск. ун-т. Хим. фак. 1982(1986). Т. 76. С. 178.
33. Duverneuil P., Hiquily N., Laquerie C., Ousset R. // Industrial Crystallization-87. Praga, 1989. P. 525.
34. Подолжский В.В., Дрыкин В.Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 793.
35. Elwenspoek M., Bennema P., van der Eerden J.P. // J. Crystal Growth. 1987. V. 83. P. 297.
36. Elwenspoek M. // Molec. Phys. 1988. V. 64. P. 229.
37. Elwenspoek M., van der Eerden J.P. // J. Phys. A: Math., Gen. 1987. V. 20. P. 669.
38. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 352 с.
39. Пальм В.А. // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 75.
40. Рогинский С.З., Хаит Ю.Л. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. С. 771, 1198.
41. Simonyi M., Mayer I. // Acta chim. Acad. Sci. Hung. 1975. V. 87. P. 15.
42. Deng Gonghao // Sci. sinica. 1980. V. 23. P. 969.
43. Skinner J.L., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4913.
44. Шахпаронов М.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 529.
45. Шахпаронов М.И. // Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
46. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизмы элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.
47. Binsbergen F.L. // Kolloid-Z. und Z. Polym. 1970. B. 237. P. 289.
48. Книзель А.А., Трейвус Е.Б. // Физика кристаллизации. Калинин, 1989. С. 27.
49. Gilmer G.H., Bennema P. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 1347.
50. Трейвус Е.Б. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1088.
51. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. 200 с.
52. Bennema P., Söhnel O. // J. Crystal Growth. 1990. V. 102. P. 547.

Санкт-Петербургский университет

Дата поступления  
6.02.1992 г.

## THE SOLVENT EFFECT IN THE KINETICS OF CRYSTAL GROWTH

*Treivus E.B.*

The experimental data on the solvent effect in the kinetics of crystal growth have been summarized. The common approach basing on the concept of substantial contribution to the solution crystallization the mechanism of random attachment of particles to the surface of the crystal (the normal growth mechanism) and the methods of to estimate the latter contribution have been reviewed. The summarised data have lead the authors to conclude the exaggerated role of the mentioned mechanism. The theory discussed has allowed to evaluate the solvent effects on layered growth of spahed crystals.

The bibliography includes 52 references.