

# Кристаллосенсорика

И.В. Мелихов

*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119899 ГСП-3, Москва В-234, Ленинские горы, факс (095) 939-0126*

Рассмотрены явления, приводящие к зависимости скорости зарождения, роста и агрегирования кристаллов от концентрации и состояния микропримесей в пересыщенной среде. Описаны способы повышения чувствительности кристаллизации к наличию микропримесей. Приведены данные о диагностических системах, позволяющих выявить сверхмалые количества примесей по их влиянию на кристаллизацию.

Библиография – 210 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	249
II. Сущность кристаллосенсорности	249
III. Теория	250
IV. Основные закономерности	250
V. Способы повышения чувствительности	254
VI. Диагностические системы	255
VII. Заключение	257

## I. Введение

Известный факт влияния примесей на кристаллизацию в последние годы стимулировал развитие нового научного направления – кристаллодиагностики примесных веществ. Кристаллодиагностика подразумевает обнаружение, идентификацию, определение количества и состояния молекулярных и коллоидных примесей в жидкой или газовой средах по их влиянию на кристаллизацию специально подобранных веществ – кристаллизантов. В настоящее время кристаллодиагностика используется во многих лабораториях мира. Она имеет свою теорию, методологию поиска и убедительные успехи в определении сверхмалых количеств примесей (вплоть до тысяч и даже сотен молекул). Таким образом, можно утверждать, что уже заложены основы специальной области знаний о чувствительности кристаллизации к присутствию микрокомпонентов, т.е. кристаллосенсорики.

Развитие кристаллосенсорики обусловлено двумя обстоятельствами. Одно из них – неожиданно резкое влияние, оказываемое микрокомпонентами на кристаллизацию,<sup>1–3</sup> что стимулировало теоретические исследования и привело к глубокому пониманию роли микрокомпонентов. Второе – непрерывное усиление интереса к поведению микрокомпонентов в связи с экологическими задачами.<sup>4, 5</sup> Только в рамках гидрохимии и химии атмосферы стало необходимым определять десятки тысяч различных ионов, комплексов, изомеров, конформеров, аэрозольных частиц, присутствующих в концентрациях до  $10^{-9}$  г/см<sup>3</sup> (см.<sup>6, 7</sup>), причем не всегда ясно, как это делать.<sup>8</sup> В некоторых случаях эти задачи удалось решить с помощью кристаллосенсорики. Так, для определения небольших количеств (20–50 атомов/см<sup>3</sup>) свинца Коган<sup>9</sup> предложил использовать пиридин-2,6-дикарбоновую кислоту. При определенных условиях можно

добиться того, чтобы при конденсации пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты из пара, содержащего атомы свинца, число частиц кислоты было равно числу атомов свинца.

В 1980 г. Энсож и Майер<sup>10</sup> нашли, что восстановление нитрата серебра формальдегидом в растворе, содержащем микроколичества белка, можно провести так, что на каждой молекуле белка вырастет один микрокристалл серебра. В результате, по числу микрокристаллов Ag можно судить о количестве белка (на уровне  $10^6$  молекул). Наконец, в 1983 г. Кучер<sup>11</sup> для обнаружения микроколичеств альдегидов в воздухе предложил применять твердый гидразин. Реакцию проводят так, чтобы количество образующихся кристаллов гидразона было пропорционально концентрации альдегидов. Подсчитывая число кристаллов гидразона, можно обнаружить альдегиды в воздухе при их концентрации до  $10^{-9}$  г/см<sup>3</sup>. Работы<sup>10, 11</sup> способствовали созданию кристаллосенсорных диагностических систем, основные сведения о которых приведены ниже.

## II. Сущность кристаллосенсорности

Экспериментально установлено, что если жидкость (газ), содержащая микрокомпонент, пересыщена по кристаллизанту, то в ее объеме образуются центры кристаллизации, которые растут, снимая пересыщение.<sup>2</sup> Если же кристаллов образовалось много, то они слипаются и срастаются в агрегаты. В присутствии микрокомпонентов эти процессы идут иначе, чем в чистой жидкости. В результате, кинетические параметры кристаллизации (индукционный период, скорость процесса, число образовавшихся кристаллов) и морфологические свойства образующихся кристаллов (размер, форма и дефектность) зависят от природы микрокомпонента.<sup>12</sup> Эта зависимость специфична. Если в системе одновременно присутствуют несколько микрокомпонентов, то, как правило, можно подобрать кристаллизант и условия кристаллизации, при которых влияние на процесс одного из микрокомпонентов будет преобладающим. При этом, варьируя условия кристаллизации, удается обеспечить селективное действие микрокомпо-

И.В.Мелихов. Доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии Химического факультета МГУ.

Дата поступления 9 декабря 1992 г.

нента либо только на образование центров нуклеации, либо на рост и агрегирование кристаллов.

Эксперименты показали также, что если микрокомпонент малорастворим и содержится в среде (жидкости или газе) в таких количествах, что она пересыщена по самому микрокомпоненту, то о количестве и состоянии последнего можно судить по кинетике его собственной кристаллизации.<sup>13</sup> Учитывая это, целесообразно выделить следующие предельные виды кристаллосенсорности.

1. Примесная нуклеационная сенсорность, т.е. способность кристаллизанта изменять скорость нуклеации в присутствии микрокомпонента.

2. Ростовая примесная сенсорность, т.е. способность кристаллизанта изменять скорость роста и рельеф поверхности кристаллов в присутствии микрокомпонента.

3. Примесная агрегационная сенсорность, т.е. изменение скорости агрегирования, размера и формы агрегатов кристаллов кристаллизанта под влиянием микрокомпонента.

4. Собственная кристаллосенсорность, т.е. способность микрокомпонента изменять кинетические параметры собственной кристаллизации и свойства кристаллов при изменении его концентрации и состояния в среде.

Сенсорность любого вида можно количественно охарактеризовать функциями  $B_j(C, \Gamma)$ . Здесь  $B_j$  – параметр кристаллизации (или свойство кристалла), чувствительный к микрокомпоненту с концентрацией  $C$  и параметрами состояния  $\Gamma$  в жидкости. Простейшими характеристиками сенсорности могут служить фактор парциальной чувствительности  $A_j$ , предел обнаружения  $\Pi$ , а также фактор общей чувствительности  $A$ :

$$A_j = B_{0j}^{-1} \left[ C \frac{\partial B_j}{\partial C} + \Gamma \frac{\partial B_j}{\partial \Gamma} \right], \quad \Pi = \lim_{B_j \rightarrow B_{0j}} C, \quad (1)$$

$$A = \sum_{j=1}^n A_j.$$

Здесь  $B_{0j}$  – значение параметра  $B_j$  в отсутствие микрокомпонента,  $n$  – число параметров кристаллизации и свойств кристаллов, вовлеченных в диагностику. К кристаллосенсорности примыкают катализ, сопровождающийся появлением твердого продукта, и фотографическая чувствительность. В первом случае кристаллизант образуется в среде по реакции, ускоряемой микрокомпонентом-катализатором. Во втором случае микрокомпонент образуется в результате фотохимической реакции.<sup>14</sup> Этим оба случая отличаются от кристаллосенсорности, при которой микрокомпонент и кристаллизант присутствуют в среде изначально.

### III. Теория

В основе теоретических исследований кристаллосенсорики лежат модели конденсации, роста кристаллов и агрегирования коллоидов в среде без примесей (фоновые модели) и при участии микрокомпонента (рабочие модели). Среди моделей преобладают макрокинетические. В них зарождение и рост кристаллов представлены кинетическими коэффициентами, которые требуется определять экспериментально.<sup>15–18</sup> Разработаны также модели, в которых кинетические коэффициенты расшифровываются через параметры молекуллярного движения в среде и на поверхности кристаллов.<sup>19, 20</sup>

Базовой моделью является модель конденсации в разреженном слабопересыщенном паре (растворе) в присутствии примеси и газа-носителя, отводящего тепло конденсации, учитывающая образование кластеров молекул кристаллизанта и примеси, их укрупнение за счет присоединения свободных молекул или других кластеров.<sup>21–26</sup> В базовой модели обычно допускается наличие критического размера, ниже которого кластеры квазиравновесны. Вероятность

появления кластеров определяется свободной энергией их образования, которую рассчитывают квантовохимическими методами,<sup>27, 28</sup> а также определяют путем обобщения данных молекуллярной динамики и метода Монте-Карло.<sup>29–31</sup>

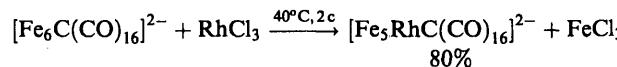
При моделировании роста кристаллов учитывают процессы самоадсорбции и адсорбции примесей, поверхностной диффузии, поверхностного кластерирования<sup>32–35</sup> и взаимодействия со ступенями роста.<sup>36–38</sup> Моделирование агрегирования включает модели последовательного присоединения одиночных микрокристаллов к агрегатам,<sup>39–41</sup> равновесного развала агрегированной фазы на фрагменты<sup>42–45</sup> и объединения агрегатов.<sup>46–50</sup> Получили развитие численное моделирование агрегирования и фрагментации методами кластерной динамики и Монте-Карло,<sup>51–55</sup> а также аналитические решения кинетических уравнений баланса популяций агрегатов.<sup>56–60</sup> При этом более распространены фоновые модели, а рабочие модели охватывают лишь небольшой круг веществ. Таким образом, возможность прогнозирования влияния свойств примеси и кристаллизанта на скорость кристаллизации в настоящее время минимальна.

## IV. Основные закономерности

### 1. Механизм нуклеационной сенсорности

Чтобы кристаллосенсорность проявилась, нужно в диагностируемой среде создать пересыщение по кристаллизанту. В пересыщенной среде молекулы(ионы) кристаллизанта и микрокомпонента объединяются в кластеры, которые расстут за счет присоединения одиночных молекул и слияния кластеров друг с другом.<sup>61–72</sup> Частоты присоединения и отрыва молекул от кластеров нерегулярно меняются при их укрупнении (при общей тенденции к уменьшению частоты отрыва с укрупнением кластера<sup>64</sup>). Как правило, среди кластеров имеется такой, у которого частота присоединения меньше, а отрыва – значительно больше, чем у более крупных или мелких форм. Например, в водных щелочных растворах солей Fe(III) таким рубежным кластером является тетramer [Fe(OH)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>,<sup>65</sup> а в растворах 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида – пентамер.<sup>72</sup> При увеличении числа молекул в кластере до  $n = 500–1000$  возможна их перегруппировка в объеме; при этом структура кластера приближается к типичной для макрокристаллов.<sup>61</sup> После перегруппировки объемные свойства кластера почти не отличаются от свойств массивного тела.<sup>62, 63</sup>

В среде, содержащей микрокомпонент, образуются гетерокластеры, включающие как молекулы кристаллизанта, так и молекулы микрокомпонента. Они укрупняются и перегруппировываются иначе, чем гомокластеры, состоящие из молекул кристаллизанта. Это было показано экспериментально и расчетным путем.<sup>73–79</sup> В частности, для гетерокластеров характерны реакции обмена. Например,



Количественных данных о кинетике укрупнения гетерокластеров почти нет. Косвенно о ней судят по частоте появления микрокристаллов. При этом допускается, что рубежные кластеры укрупняются до микрокристаллов "мгновенно". Из скорости образования микрокристаллов можно сделать вывод, что в некоторых случаях гетерокластеры формируются на много порядков быстрее, чем гомокластеры. Обнаружены десятки водных растворов, в которых микрокристаллы не появляются в отсутствие примеси даже за сутки, но образуются сразу же после ее введения.<sup>2</sup> Так, например, в водных растворах примесь PbCl<sub>2</sub> ускоряет образование микрокристаллов K<sub>4</sub>MnCl<sub>6</sub> более, чем в 10<sup>6</sup> раз.

Точные измерения показали, что число микрокапель воды, образующихся в умеренно пересыщенном паре, со-

держащем ионизованные молекулы воздуха, пропорционально числу таких молекул, причем частота появления капель по крайней мере на три порядка больше, чем в отсутствие ионов.<sup>76, 77</sup> Аналогично действуют атомарные и молекулярные примеси. Так, если в поток особо чистого насыщенного пара пиридин-2,6-дикарбоновой (дипиколиновой) кислоты ввести атомарный Pb в количестве 10–100 атомов/см<sup>3</sup>, смесь охладить и через некоторое время измерить концентрацию капель кислоты, то можно обнаружить,<sup>9</sup> что при значительном охлаждении пара каждый атом Pb дает начало одной капле кислоты (рис. 1). В смеси разреженного пара Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (10<sup>3</sup>–10<sup>18</sup> молекул/см<sup>3</sup>) и слабопересыщенного пара диоксиэтилсебационата (ДЭС) капли ДЭС также зарождаются исключительно на молекулах Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>.<sup>78</sup> Это означает, что в данном случае частота образования рубежных гетерокластеров в 10<sup>5</sup> раз больше, чем гомокластеров.

Во всех упомянутых случаях гетерокластеры развиваются столь быстро, что каждая молекула микрокомпонента "обрастает" кристаллизантом и превращается в микроскопическую каплю или кристалл до появления заметного количества гомокластеров кристаллизанта рубежного размера. В этих случаях кристаллы "декорируют" молекулы микрокомпонента. Декорирование молекул имеет место и при кристаллизации Ag в растворах крупномолекулярных аминокислот и белков.<sup>10</sup> Так, если в раствор ДНК или белка ввести AgNO<sub>3</sub>, а затем восстановитель (формальдегид), то микрокристаллы Ag зарождаются и растут только на молекулах белка.<sup>81–83</sup> Эти микрокристаллы прочно скреплены с белком и при электрофоретической сепарации последнего следят за ним.<sup>10</sup> Видимо, AgNO<sub>3</sub> и формальдегид связываются белком аналогично солям Cu(II), Ni(II)<sup>84, 85</sup> и небольшим органическим молекулам.<sup>86</sup> В связанном состоянии AgNO<sub>3</sub> и формальдегид взаимодействуют между собой с накоплением Ag на междоменных участках белковых молекул.<sup>87</sup>

Однако случаи полного преобладания гетерокластеров над гомокластерами встречаются редко. Чаще первые и вторые развиваются с соизмеримыми скоростями, в результате чего микрокомпоненты влияют на нуклеацию слабее и при значительно больших концентрациях.

Экспериментально установлено,<sup>88–94</sup> что микрокомпоненты действуют на нуклеацию селективно. Они могут замедлять и ускорять процесс, причем часто аналогичные соединения влияют по-разному.<sup>88</sup> В частности, на процесс кристаллизации металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Au, Ru, Rh, Pt, Pd, Re, Sn, Te, In, Cd, Bi, Pb) из водных растворов в условиях восстановления их солей, например борогидридом, оказывают влияние органические вещества.<sup>89, 90</sup> Азот- и серосодержащие соединения (роданиды, полисульфиды, дитионаты,

тиокарбамид, дитиокарбаматы, тиоаминокислоты, дитионы, тиазины) снижают скорость нуклеации при концентрациях 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>, в то время как другие вещества влияют только при концентрациях 10<sup>-2</sup>–10<sup>-1</sup> моль/дм<sup>3</sup>. При этом ингибиторы действуют неаддитивно, усиливая влияние друг друга.<sup>91</sup>

Как показала обработка данных работы,<sup>94</sup> при кристаллизации Ni скорость нуклеации  $B_N$  зависит от концентрации С примеси в соответствии с формулой

$$B_N = B_{N0} [1 - a(C/C_r)^{1/2}]^{-1}, \quad (2)$$

где  $B_{N0}$  – скорость нуклеации в отсутствие примеси,  $a$  – эмпирический параметр,  $C_r$  – пороговая концентрация.

Для примеси алкилдиметиламина  $a = -1$ ,  $C_r = (3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; для метионина, цистеина, тиокарбамида, 5-нитробензилимидазола и бромидов тетраалкиламмония  $a = -1$ ,  $C_r = 10^{-5}–10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, причем  $C_r$  не зависит от длины алкильной цепи в молекулах тетраалкиламмония; для цетилпиридинийхлорида  $a = 1$  и  $C_r = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Из формул (1) и (2) следует, что предел обнаружения указанных примесей по их влиянию на нуклеацию (при минимальном значимом отличии  $B_N$  от  $B_{N0}$  в 5%) равен  $\Pi = 2.5 \cdot 10^{-3} C_r = 10^{-8}–10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Фактор же чувствительности нуклеации к данным примесям равен  $A_N = -0.5a(C/C_r)^{1/2}(B/B_{N0})^2$ , если влияние примесей характеризуется только их концентрацией, т.е.  $\Gamma = 0$ .

Скорость нуклеации зависит также от присутствия коллоидной примеси. Известны водные растворы, в которых нанометровые примесные частицы ведут себя как гигантские кластеры, поглощающие кристаллизант и быстро превращающиеся в кристаллы. В работах<sup>95–97</sup> показано, что если в солянокислом растворе PdCl<sub>2</sub> и SnCl<sub>2</sub> (0.1–1.0 г/л) погрузить пластину полистирола, а затем после промывания водой перенести ее в раствор NiCl<sub>2</sub> с восстановителем, то на ней образуются никелевые полусферы, которые легко выявляются и измеряются. При этом имеют место следующие процессы. В исходном солянокислом растворе идет реакция  $SnCl_2 + PdCl_2 = Pd + SnCl_4$ , в результате которой коллоид Pd выделяется на поверхности полистирольной пластины в виде частиц размером 0.3–1 нм. При промывании частицы Pd с поверхности не удаляются и после перенесения пластины в раствор NiCl<sub>2</sub> укрупняются за счет выделения Ni. Через некоторое время каждая коллоидная частица Pd превращается в никелевую полусферу, которая столь велика, что ее можно легко измерить. За это время новые частицы никеля на поверхности не успевают зародиться, так что скорость нуклеации определяется исключительно частицами палладия. Аналогичная картина наблюдалась и при кристаллизации Cu и ряда других металлов.<sup>89</sup>

## 2. Ростовая сенсорность

Влияние микрокомпонента на рост кристаллов зависит от соотношения энергий взаимодействия молекул кристаллизанта, микрокомпонента и растворителя. Если микрокомпонент взаимодействует с растворителем сильнее, чем с кристаллизантом, то главная причина влияния состоит в ускорении роста из-за высаливания кристаллизанта. При соизмеримых энергиях взаимодействия доминирует влияние через образование сольватных комплексов "примесь–кристаллизант", что может как ускорять, так и замедлять рост. Если же примесь взаимодействует с кристаллизантом сильнее, чем с растворителем, то происходит адсорбционная блокировка поверхности примесью, как правило, тормозящая рост. Анализу этих эффектов посвящено очень большое число исследований (см., например, 37, 98–120). Однако общей зависимости скорости роста от концентрации и состояния примеси выявить пока не удалось. Эксперименты

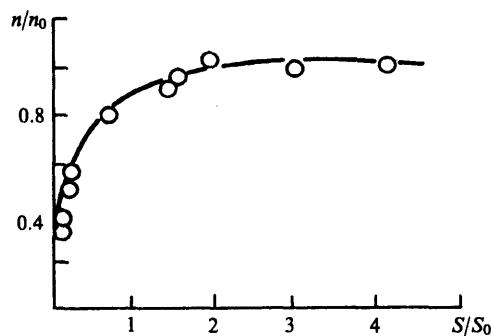


Рис.1. Зависимость числа капель дипиколиновой кислоты в паре от его пересыщения.<sup>9</sup>  $n$  и  $n_0$  – число капель и атомов Pb в единице объема пара,  $S = (\frac{C}{C_\infty} - 1)$  – пересыщение пара,  $C_\infty$  – концентрация кислоты в насыщенном паре,  $S_0$  – реальное пересыщение

показали,<sup>105–107</sup> что рост кристаллов многих солей в слабо пересыщенных растворах, содержащих микропримесь, описывается изотермой

$$B_G = B_{G0} \left[ Q + \frac{1 - Q}{1 + C/C_v} \right], \quad (3)$$

где  $B_G$  и  $B_{G0}$  – нормальные скорости роста кристаллов с примесью и без нее,  $Q$  – уровень максимально возможного снижения скорости роста под влиянием примеси,  $C_v$  – эмпирический параметр, зависящий от пересыщения. Из соотношений (1) и (2) следует, что

$$\Pi = \frac{C_v b}{1 - Q - b}, \quad A_N = \frac{Q - 1}{(1 + C/C_v)^2} \frac{C}{C_v}, \quad (4)$$

где  $b$  – минимальное значимое относительное отклонение  $B_G$  от  $B_{G0}$ . Согласно формулам (4), скорость роста чувствительна к примеси при концентрации порядка  $C_v$ . При меньших концентрациях примеси слишком мало, а при больших – слишком много для того, чтобы ее добавление изменило  $B_G$ .

Данные работ<sup>37, 105–110</sup> показывают, что для многих, а возможно, и для всех кристаллизантов можно подобрать такие примеси (суперингибиторы), что  $Q \rightarrow 0$ . Например, для кальцита суперингибитором служит гидроксиэтилен-1,1'-дифосфоновая кислота при  $C_v = 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>,<sup>105</sup> для гипса – триэтиленидиаминетраметиленфосфоновая кислота при  $C_v = 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, а для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  –  $\text{CrCl}_3$  при  $C_v = 5 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.<sup>109, 110</sup>

Важным случаем ингибиования за счет адсорбционной блокировки является, по-видимому, "цианидное торможение" роста кристаллов  $\text{AgHal}$  цианидами железа и кобальта в условиях приготовления фотографических эмульсий.<sup>111</sup> Ускорение роста кристаллов примесью описано в работах.<sup>112–114</sup>

Если кристалл растет по механизму послойного роста, то к примеси чувствительны не только нормальная скорость роста, т.е. скорость нарастания грани по нормали к поверхности, но и параметры рельефа граней кристалла.<sup>98–114</sup> При послойном росте на поверхности кристалла последовательно отлагаются слои кристаллизанта.<sup>37</sup> Эксперименты показали, что молекулы микрокомпонента, попавшие на торцы ступеней, образованных слоями роста, могут препятствовать присоединению к ним молекул кристаллизанта (отравление ступеней). Кроме того, адсорбированная примесь может образовывать на гранях "молекулярный частокол", препятствующий распространению слоев вдоль грани (стопорное торможение роста<sup>98–101</sup>). Это приводит к примесной чувствительности рельефа граней. В работах<sup>109, 110</sup> показано, что крутизна холмов роста на гранях растущих кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  не менее чувствительна к присутствию  $\text{CrCl}_3$ , чем нормальная скорость роста (рис. 2). При низких пересыщениях из-за сложного рельефа граней кристаллы растут крайне медленно. Их рост становится заметным только при пересыщении, превышающих некоторое рубежное значение  $S_r$ . Обработка данных работ<sup>109, 110</sup> показала, что для кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  рубежное пересыщение  $S_r$  равно

$$S_r = S_0 [1 + 1.1C/C_k], \quad (5)$$

где  $S_0$  – рубежное пересыщение в чистом растворе,  $C$  и  $C_k$  – концентрации  $\text{CrCl}_3$  и кристаллизанта в растворе. Из соотношений (1) и (5) следует, что если в качестве диагностического признака использовать рубежное пересыщение, то в случае хрома можно достичь предела обнаружения  $\Pi = 9.1 \cdot 10^{-7} b C_k$ . При минимальном значимом отклонении  $b = 0.05$ , достигнутом в работе,<sup>109</sup>  $\Pi = 4.5 \cdot 10^{-8} C_k$ . Еще более низких пределов можно достичь, если выбрать кристаллизант так, что рост кристаллов будет происходить через образование промежуточных поверхностных соединений, в которые входит примесь. Установлено, что кристаллы металлов растут быстрее под влиянием комплексов "примесь–кристаллизант", переносящих электрон.<sup>115</sup> Например,

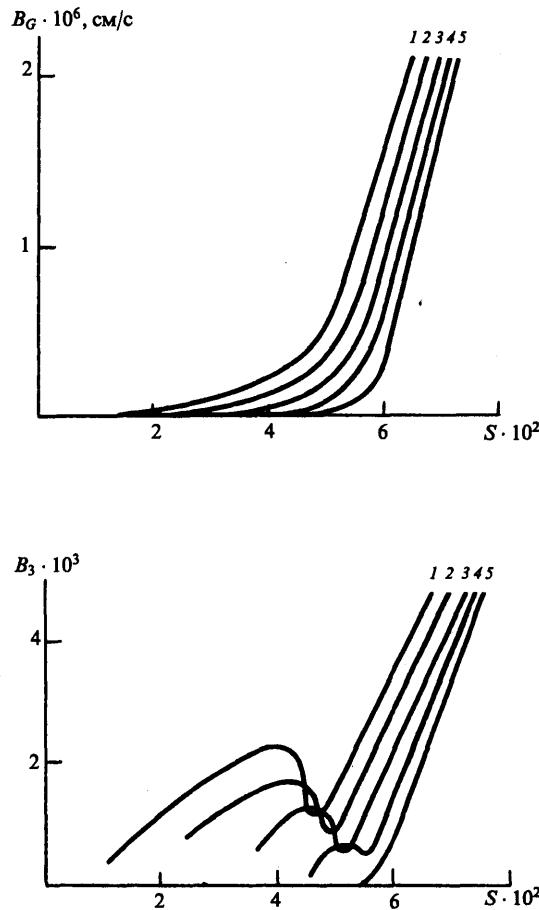
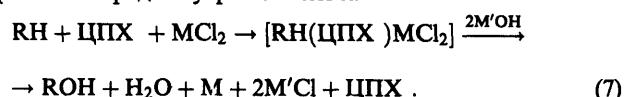


Рис.2. Зависимость параметров роста кристалла  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  от пересыщения  $S$  при разном содержании  $\text{CrCl}_3$  в растворе.<sup>109, 110</sup>  $B_G$  – нормальная скорость роста,  $B_3$  – крутизна холмов роста. Содержание микрокомпонента: 1 – 0; 2 – 1.5; 3 – 3.3; 4 – 4.5; 5 – 6 ppm

кристаллы ряда металлов в растворах своих хлоридов  $\text{MCl}_2$  в присутствии щелочи  $\text{M}'\text{OH}$  и восстановителя RH растут в результате реакции<sup>83, 116</sup>



Восстановитель и хлорид, адсорбируясь на гранях кристаллов, взаимодействуют между собой. Образующиеся в результате реакции атомы M' объединяются в поверхностные кластеры, а затем в ультрамикрокристаллы, складывающиеся в слои, аналогично тому, как это происходит при послойном росте.<sup>117–119</sup> В отсутствие примеси реакция (6) идет медленно. Однако если кристалл, например Cu или Ni, перед ростом в течение 40 с обработать  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствором дигидриденийхлорида (ЦПХ), то его рост ускорится в несколько раз из-за протекания реакций с переносом заряда внутри комплекса



В реакции (7) ЦПХ выступает как катализатор, и можно найти условия наибольшей чувствительности роста кристаллов к этой примеси.

Микрокомпонент, как правило, селективно действует на грани с разным молекулярным рельефом. В результате этого микрокомпоненты меняют габитус кристаллов. На габитус кристаллов  $\text{NaCl}$ , растущих в водном растворе при низких пересыщениях, из всех растворимых хлоридов влияют только  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{HgCl}_2$ .<sup>120</sup> При этом  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$  вызывают появление граней (111) вместо обычных

(100) при  $\Pi = 5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> соответственно, а их аналог  $HgCl_2$  приводит к появлению граней (110).<sup>120</sup>

### 3. Агрегационная чувствительность

Образование агрегатов кристаллов чаще всего обусловлено их столкновениями друг с другом. Так, при столкновениях кристаллы могут слипнуться, а затем срастись.<sup>121–133</sup> Основные проявления примесного влияния на эти процессы таковы.

1. Примесные электролиты смешают порог коагуляции, как правило, в соответствии с теорией Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).<sup>129</sup> Низкомолекулярные электролиты меняют свойства двойного электрического слоя и, как следствие, конфигурацию агрегатов и радиальную функцию распределения кристаллов в объеме агрегатов.<sup>134, 135</sup> Обычно это проявляется при концентрации электролита  $C > 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.<sup>129, 136</sup>

2. Большинство микропримесей влияет на агрегацию из-за специфической адсорбции.<sup>134</sup> Например, при осаждении Ni из водного раствора  $NiCl_2$  борогидридом, образующиеся микрокристаллы Ni (размер 2–25 нм) объединяются в сферические агрегаты размером 100–200 нм, если в растворе присутствует оксид алкилметиламина ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), и размером 20–50 нм в присутствии 2-меркаптобензимидазола или 6-метил-2-тиоурацила ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). В чистом же растворе или в присутствии 6-метилурацила ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) микрокристаллы практически не агрегируют.<sup>137</sup>

При кристаллизации  $BaSO_4$  из водного раствора (37°C,  $pH \sim 7$ )<sup>128</sup> в присутствии 1-гидрокси-1,1'-дисульфоновой кислоты размер агрегатов уменьшается в три раза уже при концентрации примесей  $C = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, а при кристаллизации  $AgI$  в присутствии  $C_8H_{17}OC_6H_4(OCH_2CH_2)_xOH$  ( $x = 10 \div 70$ )<sup>138</sup> тот же эффект достигается при  $C = 10^{-7} \div 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>. Если размер примесных молекул достаточно велик, то одна такая макромолекула примеси может адсорбироваться сразу на нескольких кристаллах.<sup>139, 140</sup> Это было замечено<sup>141</sup> при флокуляции латексов СКС-30АРК и полистирола в присутствии полиэтиленимина ( $M = 4500$ ) при концентрации последнего  $C = 4 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>. Такой род адсорбции выявлен также в водных золях Au и Ag с размером микрокристаллов около 50 нм.<sup>142</sup> В этих золях агрегаты из  $10 \div 10^5$  микрокристаллов образуются уже через несколько минут после добавления гомо- и сополимерных азакраун-эфиров ( $M = 55000$ ), взятых в концентрации  $C = 5 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, независимо от кислотности золя. Измерения показали, что микрокристаллы золя имели отрицательный заряд, а макромолекулы были положительно заряжены в кислой среде и не имели заряда в щелочной среде. Соизмеримость действия полимера в кислой и щелочной средах указывает на малую роль нейтрализации заряда микрокристаллов при их скреплении друг с другом. Причина их скрепления заключается в специфичности адсорбции. Напротив, в золях  $SiO_2$ , S,  $FeOOH$ ,  $As_2S_3$  и  $CuFe(CN)_6$  краун-эфиры вызывают агрегацию только в кислой среде из-за нейтрализации заряда микрокристаллов. В итоге в щелочной среде краун-эфиры действуют только на микрокристаллы Ag и Au. Этот факт открывает новые диагностические возможности краун-эфиров.

3. Если размер примесной макромолекулы значительно превышает размер микрокристаллов, то она может служить центром агрегации. В этом случае микрокристаллы "облепляют" примесную молекулу и срастаются в крупный агрегат значительно раньше, чем образуются гомокластеры микрокристаллов. Частота присоединения микрокристаллов к крупным агрегатам, как правило, значительно больше, чем к мелким.<sup>143</sup> Поэтому обросшие примесные молекулы быстро укрупняются до массивных тел, по числу которых можно судить о числе примесных молекул. Реальность такой картины показана в работе,<sup>144</sup> где описано присоединение

множества микрокристаллов гидроксиапатита к молекуле ДНК. В качестве центров агрегации могут выступать клетки бактерий.<sup>145, 146</sup> В присутствии биологически активных примесей бактерии присоединяют микрокристаллы селективно и по-разному.<sup>146–148</sup> Например, клетки *Bacillus sp 1AC7* в щелочном водном коллоидном растворе Au за один час могут извлечь почти все микрокристаллы Au. Введение в раствор 2,4-динитрофенола ( $C = 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>), грамицидина D ( $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) или пентахлорфенола ( $5 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>) приводит к удалению значительной части микрокристаллов с поверхности клеток. При возрастании концентрации этих примесей на порядок микрокристаллы удаляются полностью.<sup>146</sup> Очевидно, коллоидный раствор Au с бактериями может служить агрегационным сенсором на присутствие пентахлорфенола, при этом предел обнаружения очень низкий.

### 4. Собственная кристаллосенсорность

Если микрокомпонент вступает в топохимическую реакцию с кристаллами кристаллизанта, то его можно обнаружить по изменению рельефа поверхности кристаллов. Например, при внесении кристалла фторапатита в поток воды, содержащей небольшие количества  $H_3PO_4$ , на его поверхности появляются ямки травления, а позднее в них образуются микрокристаллы  $Ca(H_2PO_4)_2$ .<sup>149–151</sup> При контакте монокристалла циклофосфата  $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$  с влажным воздухом на гранях кристалла появляются микрокристаллы безводного циклофосфата, число которых меняется, как показано на рис. 3.<sup>152</sup> Скорость зарождения кристаллов циклофосфата чувствительна к содержанию воды в воздухе.

Монокристаллы фторапатита и гексагидрата циклофосфата также могут служить сенсорами на присутствие примесей. Такие сенсоры будут иметь повышенную чувствительность к микрокомпоненту, если их длительно экспонировать в потоке диагностируемой среды, а их рельеф выявлять микроскопическим методом. Тогда малость концентрации микрокомпонента будет компенсироваться длительностью экспонирования и малыми размерами выявленных элементов рельефа. Изменения в рельефе выявляются однозначно, если размер  $d$  новых элементов превышает разрешение микроскопа, а их число  $n$  достаточно велико. Это требование можно выразить условием  $d^2n > q$ , где  $q$  – минимальное заполнение поверхности новыми элементами рельефа, обеспечивающее их однозначную идентификацию.<sup>150</sup> При длительности экспонирования  $t$  и укрупнении элементов рельефа со скоростью  $B_G = B_{G0}C/C_k$  при  $d = B_G t$  имеем

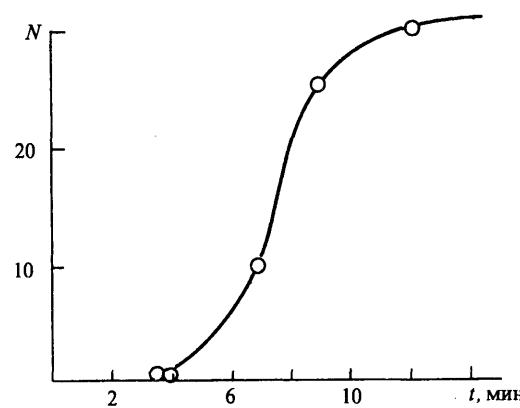


Рис.3. Темп зарождения микрокристаллов циклофосфата натрия при обезвоживании  $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ .<sup>152</sup> Влажность воздуха 26%; температура 40°C;  $N$  – число микрокристаллов на гранях (100) исходного монокристалла ( $F = 3 \text{ мм}^2$ )

$$\Pi = (q/n)^{1/2} C_k / B_{G0} t, \quad (8)$$

где  $C_k$  – растворимость кристаллизанта. Обычно новые элементы рельефа зарождаются на активных центрах поверхности, так что число  $n$  зависит от совершенства структуры монокристалла.<sup>153–156</sup> Для монокристаллов с развитой дислокационной структурой  $n = 10^8\text{--}10^{10} \text{ см}^{-2}$ , так что при типичных значениях  $q = 10^{-6}$  и  $B_{G0}t = 1 \text{ см}$  можно ожидать предела обнаружения  $\Pi = (10^{-8}\text{--}10^{-7})C_k$ .

Другой способ выявления микрокомпонента состоит в локализации его кристаллизации на поверхности специально подобранных коллекторов и извлечении на эту поверхность микрокомпонента из возможно большего объема среды.<sup>157–161</sup> При извлечении из объема  $V$  на коллектор с поверхностью  $F$  масса микрокомпонента на поверхности равна  $\rho d^3 n F = CV$ . Поэтому при выполнении условия  $d^2 n > q$  имеем

$$\Pi = \rho q^{3/2} \frac{F}{n^{1/2} V}, \quad (9)$$

где  $\rho$  – содержание микрокомпонента в единице объема продукта реакции.

Если для осуществления реакции требуется большая энергия активации, то процесс локализуют, нагревая коллектор. Так, при пиролитическом восстановлении тетрахлорида кремния (энергия активации 330 кДж/моль) или циркония водородом продукт количественно собирают на нагретых стенках реактора.<sup>157, 158</sup> При пиролизе метилхлорсилана в потоке водорода, куда введена раскаленная вольфрамовая проволока, наблюдается выделение SiC с выходом 60–80%.<sup>159, 160</sup> Аналогично получают TiC, NbC, HfC, BN, TiN и TiB<sub>2</sub>.<sup>158</sup> Интересный прием локализации описан в работе.<sup>161</sup> Установлено, что если в поток паров SiCl<sub>4</sub> в газе-носителе H<sub>2</sub> ввести монокристалл Si, нагретый до 1200 К, и на поверхность монокристалла нанести каплю расплавленного Au, то SiCl<sub>4</sub> восстанавливается на поверхности капли с растворением образующегося кремния в золоте. При этом капля пересыщается по Si, и на поверхности ее контакта с монокристаллом происходит кристаллизация. В результате, на монокристалле образуется нитевидный нарост, на вершине которого расположена капля Au, собирающая SiCl<sub>4</sub> из пара. На остальной же поверхности монокристалла восстановление протекает пренебрежимо медленно. Данный прием был применен для кристаллизации множества микрокомпонентов на коллекторах различной природы.<sup>161</sup>

## 5. Селективность действия микрокомпонента

Появление возбужденных и ионизованных форм микрокомпонента приводит к изменению скорости кристаллизации. Это проявляется в ускорении кристаллизации под воздействием внешнего ионизирующего облучения.<sup>162–165</sup> Фотолитическую кристаллизацию Cd из пара CdR<sub>2</sub> на кремниевой подложке удалось вызвать предварительной обработкой подложки паром CdR<sub>2</sub> и кратковременным облучением ее лазерным лучом ( $\lambda = 193 \text{ нм}$ ).<sup>166, 167</sup> Если подложку предварительно не обрабатывать паром, а только облучать, то Cd не кристаллизуется. Если после обработки паром подложку облучить лучом фигурного сечения, то Cd кристаллизуется только на облученной части подложки и его микрокристаллы локализуются на островке, форма которого совпадает с сечением луча. Очевидно, что центрами кристаллизации Cd в этом случае служат радикалы или ионы, адсорбированные на подложке.

Селективность действия металлических кластеров из 2–10 атомов обнаружена в работе.<sup>168</sup> Авторы облучали слой микрокристаллов AgBr ионным пучком Ag<sup>+</sup>, а затем обрабатывали восстановителем и определяли, сколько микрокристаллов восстановилось до серебра. Пучок формировался в масс-спектре и состоял из одинаковых

кластеров, разогнанных до энергии 8 эВ/атом. Плотность пучка и экспозиция были такими, чтобы на каждый микрокристалл приходилось не менее 10 кластеров. Оказалось, что после облучения пучком ионов Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> или Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> микрокристаллы не восстанавливались. При облучении же пучком Ag<sup>+</sup> или пучками более крупных кластеров, микрокристаллы восстанавливались на 80% и более.

При кристаллизации металлов по реакции (6) в широком интервале пересыщений центрами кристаллизации являлись только ультрамикрокристаллы других металлов, имеющие определенные размеры.<sup>89–90</sup> Например, при кристаллизации Ni на полистироле центрами кристаллизации выступали частицы Pd размером 0.3–1 нм или Ag размером 3–80 нм.

Оксид алкилдиметиламина не влияет на кристаллизацию Ni, если находится в растворе в молекулярной форме (до порога мицеллообразования) и резко тормозит процесс в мицеллярной форме.<sup>94</sup> Вблизи порога мицеллообразования, судя по данным,<sup>94</sup> оксид снижает скорость роста кристаллов Ni от  $1.7 \pm 0.2$  до  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ нм/с}$ . Вероятно, микрокристаллы основное время пребывают в объеме мицелл и первое значение скорости характеризует внамицеллярный, а второе – внутримицеллярный рост.

## V. Способы повышения чувствительности

Кристаллодиагностику целесообразно проводить в условиях минимального значения  $B_0$ , но максимального числа и размера кристаллов, появившихся под влиянием примеси (соотношение (1)). Этого можно добиться с помощью следующих приемов.

### 1. Снижение пересыщения среды

При низких пересыщениях кристаллизация в отсутствие примесей характеризуется длительным индукционным периодом.<sup>169–174</sup> Поэтому, диагностируя примеси, снижают пересыщение до уровня, при котором время диагностики значительно меньше индукционного периода. Индукционный период  $t_0$  измеряли многократно.<sup>2, 169–174</sup> Результаты этих измерений можно обобщить формулой

$$t_0 = KN_0 S^{-n} \frac{RT^2}{H} M \frac{d \ln C_k}{dT} \exp \left( \frac{E}{RT} \right), \quad (10)$$

где  $K$  и  $n$  – эмпирические параметры,  $N_0$  – минимальное число кристаллов, которое можно гарантированно определить,  $S$  – пересыщение,  $H$  – энтальпия растворения,  $M$  – масса одного моля кристаллизанта,  $E$  – энергия активации зарождения кристаллов.

Как показано в работах,<sup>2, 169, 173</sup> параметр  $K$  увеличивается при переходе от безводных веществ к кристаллоидратам и от солей одновалентных металлов к солям многовалентных металлов, т.е. по мере усложнения состава кристаллизанта. У Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и многих других сложных кристаллизантов значение  $K$  столь велико, что их кристаллизация в отсутствие примесей не идет вплоть до очень высоких пересыщений. Эти кристаллизанты можно использовать не только при малых, но и при значительных пересыщениях.

### 2. Наращивание первичных кристаллов

Для увеличения размера кристаллов пересыщение  $S$  в среде снижают до уровня, при котором новые кристаллы практически не зарождаются, и поддерживают его на данном уровне в течение длительного времени.<sup>175</sup> Тогда кристаллы, зародившиеся до снижения пересыщения, укрупняются до легко определяемых размеров без изменения их числа. В работах<sup>176, 177</sup> ультрамикрокристаллы металлов наращивали в пересыщенных парах цинка. Оказалось, что скорость наращивания можно менять, заряжая ультрами-

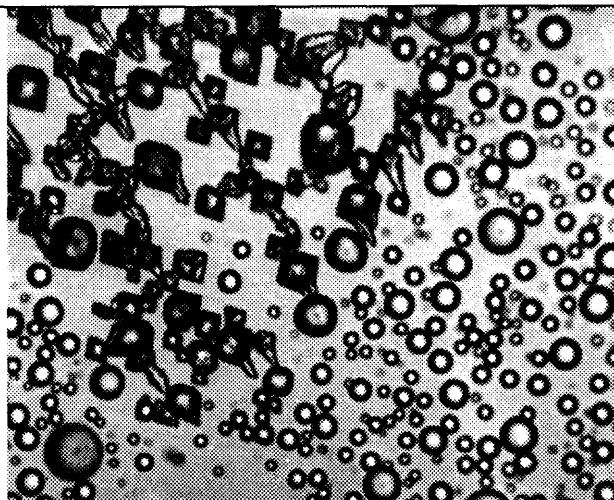


Рис.4. Эстафетная кристаллизация расплава *n*-броманилина, диспергированного в воде ( $\times 20$ )<sup>181</sup>

крокристаллы, причем при достаточно большом отрицательном заряде рост прекращался. Это открывает дополнительные возможности для управления наращиванием: его можно вызвать или прекратить, не меняя пересыщения.

### 3. Размножение кристаллов

Установлено, что единичный первичный кристалл может вызвать образование множества вторичных кристаллов по трем механизмам.

**Эстафетная кристаллизация.** Если в среду, содержащую первичный кристалл, ввести капли переохлажденного расплава кристаллизанта (аморфные его частицы), то кристалл закристаллизует капли, с которыми он вступит в контакт. Это наблюдалось в слое аморфного порошка  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , когда при нагревании около каждого первичного кристалла формировалась группа вторичных кристаллов.<sup>178, 179</sup> а также при использовании водной эмульсии расплава гексахлор-*m*-ксиола.<sup>180</sup> На рис. 4 представлен результат бесконтактной кристаллизации расплава *n*-броманилина, диспергированного в воде и переохлажденного на 30°C.<sup>181</sup> Капли расплава и первичный кристалл были нанесены на инертную подложку и не контактировали друг с другом, однако в результате дендритного нарастания первичного кристалла ветви дендрита достигали ближайших капель и закристаллизовывали их.

Установлено, что в слоях кристаллов  $\text{AgBr}$ , облученных светом, образуются ультрамикрокристаллы  $\text{Ag}$  скрытого изображения. При обработке слоя раствором восстановителя происходит укрупнение ультрамикрокристаллов.<sup>182–185</sup> При малом отрицательном окислительно-восстановительном потенциале раствора каждый ультрамикрокристалл разрастается на весь объем кристалла  $\text{AgBr}$ , в котором он зародился, но не переходит на соседние кристаллы.<sup>182</sup> При большом же отрицательном потенциале каждый первичный ультрамикрокристалл выходит за рамки материнского кристалла, достигает границ соседних кристаллов и вызывает их восстановление. В результате, каждый микрокристалл оказывается окруженным гроздью вторичных кристаллов.<sup>183</sup>

**Размножение при топохимическом процессе.** Обнаружено, что после погружения первичных кристаллов  $\text{AgBr}$  в раствор  $\text{KI}$ , насыщенный по  $\text{AgBr}$ , на вершинах этих кристаллов зарождаются микрокристаллы  $\text{AgI}$ .<sup>185</sup> Их рост сопровождается одновременным растворением прилегающих к ним участков  $\text{AgBr}$ . Однако, не достигнув и десятой доли размера материнских кристаллов, микрокристаллы отрываются от них и уходят в раствор, а на их месте формируются новые микрокристаллы  $\text{AgI}$ . В результате, каждый первичный кристалл  $\text{AgBr}$  генерирует сотни вторичных кристаллов  $\text{AgI}$ . То же имеет место при взаимодействии кристаллов фторапата со смесью серной и фосфорной кислот.<sup>186</sup>

**Кристаллические ливни.** Если суспензию первичных кристаллов интенсивно перемешать или облучить ультразвуком, то кристаллы можно разрушить на множество мелких фрагментов, которые за счет наращивания укрупняются до размера первичных кристаллов. Этот процесс наблюдался в водных суспензиях  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .<sup>187–190</sup> Ливень вторичных кристаллов образуется и при скольжении монокристалла  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  по поверхности полированной стеклянной пластины в пересыщенном растворе сульфата магния.<sup>191</sup>

## VI. Диагностические системы

К настоящему моменту разработан ряд систем на основе нуклеационной и ростовой сенсорности. Подготовлены условия для использования агрегационной сенсорности.<sup>192, 193</sup>

### 1. Система слежения за концентрацией карбонилсодержащих веществ

На рис.5 представлена система, ориентированная на концентрацию карбонилсодержащих веществ с  $C = 10^{-7} \div 10^{-4}$

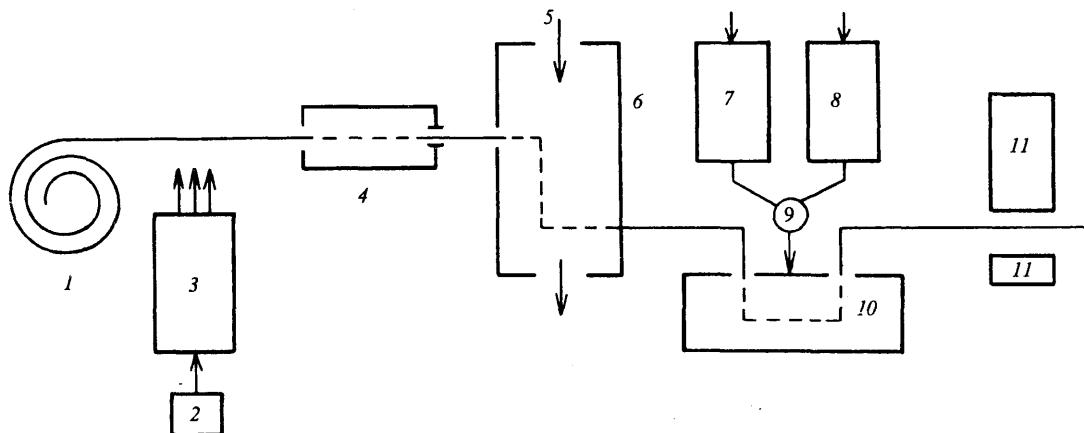


Рис.5. Система слежения за концентрацией формальдегида в среде:<sup>11</sup> 1 – полимерная пленка; 2 – метанольный раствор гидразида *n*-гидроксибензойной кислоты; 3 – генератор аэрозоля; 4 – камера сушки; 5 – поток газа (жидкости), содержащей формальдегид; 6 – экспозиционная камера; 7 – водный раствор формальдегида; 8 – водный раствор гидразида *n*-гидроксибензойной кислоты; 9 – смеситель; 10 – камера контакта пленки с пересыщенным раствором гидразона *n*-гидроксибензойной кислоты; 11 – фоторегистрирующее устройство

моль/дм<sup>3</sup>. При отладке системы на инертную пленку наносят аэрозоль раствора проявляющего реагента (соответствующего гидразида). После высушивания пленки на ней остается множество микрокристаллов реагента.

Сухая пленка служит кристаллосенсором. Она хранится вне контакта с определяемым веществом, а в стартовый момент вводится в поток анализируемого газа. После контакта с пленкой газ становится пересыщенным по продукту и на поверхности микрокристаллов реагента зарождаются ультрамикрокристаллы продукта. Количество зародившихся кристаллов тем больше, чем выше концентрация анализируемого вещества в потоке. Реагент подбирают так, чтобы скорость нуклеации была значительно меньше скорости роста ультрамикрокристаллов. Поэтому каждый зародыш разрастается на весь объем материнского микрокристалла тотчас после зарождения. Вследствие этого увеличение числа микрокристаллов продукта на пленке равно скорости нуклеации. После экспонирования в потоке пленку обрабатывают пересыщенным раствором продукта с целью наращивания ультрамикрокристаллов до размера, удобного для регистрации, причем пересыщение поддерживается на уровне, исключающем образование новых кристаллов ( $t \ll t_0$ ). После укрупнения кристаллов подсчитывают их число или определяют любое свойство пленки, зависящее от этого числа. Чувствительность системы возрастает при уменьшении размера капель аэрозоля, увеличении рабочей площади пленки и снижении уровня пересыщения при наращивании. Система была применена для обнаружения кетонов, кетоэфиров, кетокислот и других карбонилсодержащих веществ в газах и растворах. Найдено <sup>11</sup> 40 реагентов, обеспечивающих предел обнаружения карбонилсодержащих веществ  $\Pi = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

## 2. Система визуализации пептидов

Система визуализации пептидов <sup>81, 82</sup> позволяет выявить и определить содержание белка до  $10^{-10}$  г. На стеклянную пластину наносят слой полиакрилового геля <sup>194</sup> и во входную часть слоя вводят раствор белка, затем обрабатывают слой 0.1%-ным раствором  $\text{AgNO}_3$  и (после промывки) раствором формальдегида (0.01–0.1%). При этом на молекулах белка зарождаются и растут микрокристаллы серебра, окрашающие белок. <sup>82</sup> Слой подвергают электрофорезу, регистрируя зону локализации белка методом микрофотометрирования. Иногда до обработки нитратом серебра слой пропитывают 0.01%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$ , в результате чего молекулы белка окрашиваются также микрокристаллами диоксида марганца. <sup>81</sup> По положению зон локализации,

интенсивности и характеру их окраски удается диагностировать множество белков и ДНК в их смеси. Для повышения чувствительности гель после образования микрокристаллов  $\text{Ag}$  обрабатывают смесью ферроцианида и бромида калия для перевода серебра в  $\text{AgBr}$ . Затем  $\text{AgBr}$  переводят в сульфид обработкой тиомочевиной, содержащей радионуклид <sup>35</sup>S с высокой удельной радиоактивностью. <sup>195, 196</sup> В этом случае зоны локализации обследуют методом авторадиографии, что снижает предел обнаружения белка на порядок. <sup>83</sup> Предполагается, что усовершенствование системы может значительно снизить и этот предел. <sup>82</sup>

## 3. Ростовые системы

Основной системой наблюдения за ростом кристаллов (рис. 6) является узел непрерывной регистрации скорости роста и рельефа растущих граней. <sup>26, 197</sup> Для  $\beta$ -метилнафтилина скорость роста определяли по изменению интерференционной окраски кристаллов, это дало возможность выявить отложение слоев толщиной 2 нм. <sup>198</sup> Использование интерферометра Майклельсона с растущей гранью кристалла в качестве одного из зеркал позволило наблюдать за динамикой движения слоев толщиной более 10 нм, а после подключения интерферометра Маха–Цендера снизить толщину слоя до 4 нм. <sup>199</sup> Фазовоконтрастная и отражательная микроскопия в сочетании с высокочувствительными телекамерами и контрастными видеосилителями дали возможность следить *in situ* за отложением мономолекулярных слоев на гранях кристаллов иодида кальция, бифталата калия и нитрата бария. <sup>200–202</sup> Если же одновременно использовать методы эллипсометрии и малоуглового рассеяния синхротронного рентгеновского излучения, то удается выявить влияние примеси на состав и кристаллическую структуру слоев. <sup>203</sup>

## 4. Авторадиографическая система обнаружения крупномолекулярных веществ

Система обеспечивает введение в молекулу диагностируемого вещества радионуклидов <sup>3</sup>H, <sup>35</sup>S, <sup>32</sup>P и <sup>33</sup>P методом изотопного обмена или другими способами. <sup>204–206</sup> Меченое вещество вводят в контакт со слоем ядерной фотозмульсии. Эмульсию проявляют и наблюдают в электронном микроскопе. <sup>207, 208</sup> Такая система была использована, <sup>209, 210</sup> например, для обнаружения ДНК в водных растворах с пределом обнаружения  $\Pi = 10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup>. При этом каждая молекула ДНК проявлялась в поле зрения микроскопа как округлое скопление микрокристаллов серебра диаметром 0.4 мкм.

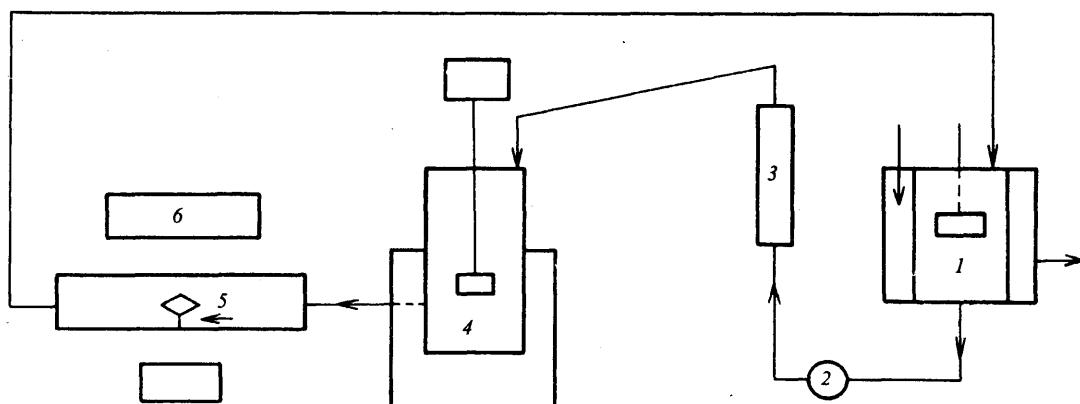


Рис.6. Система диагностики примеси по росту кристаллов: <sup>26</sup> 1 – блок приготовления насыщенного раствора кристаллизанта; 2 – насос; 3 – расходомер; 4 – охладитель; 5 – растущий кристалл; 6 – узел слежения за свойствами кристалла *in situ*

## VII. Заключение

Эксперименты показали, что кристаллосенсорика может обеспечить высокую чувствительность и селективность обнаружения примесей. Используя ростовую и агрегационную сенсорность, удается достичь предела обнаружения  $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>. Собственная и нуклеационная сенсорность дают пределы  $10^{-15}$  и  $10^{-18}$  моль/дм<sup>3</sup> соответственно. И это при том, что кристаллосенсорика только начинает развиваться: лишь закладываются ее теоретические основы, а экспериментальные данные пока разрознены и не позволяют решить основную задачу – отыскание связи кристаллосенсорности с природой примеси, кристаллизанта и растворителя. Действующие кристаллосенсорные системы скорее иллюстративны, чем научно обоснованы. В них почти не используются основные способы повышения чувствительности (скажем, размножение кристаллов) и экспериментально выявленные особенности кристаллизации (такие, как переход растущих микрокристаллов в объем мицелл или образование островков кристаллов на освещенной поверхности подложки). Вместе с тем, успехи, достигнутые в использовании кристаллосенсорных систем, вселяют уверенность в то, что в ближайшем будущем они найдут широкое применение.

## Литература

1. Р.Бакли. *Рост кристаллов*. (Пер. с англ.) Изд-во иностр. лит., Москва, 1954
2. Л.Н.Матусевич. *Кристаллизация из растворов в химической промышленности*. Химия, Москва, 1968
3. И.В.Мелихов. *Хим. пром-сть*, 461 (1992)
4. К.Я.Кондратьев. *Глобальный климат и его изменение*. Наука, Ленинград, 1987
5. P.Werneck. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Acad. Press, New York, 1988
6. T.Pollock. *Dioxins and Furans: Questions and Answers*. Acad. Nat. Sci., Philadelphia, 1989
7. J.H.Seinfeld. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley and Sons, New York, 1986
8. W.T.Sturges, R.M.Harrison. *Atmos. Environ.*, **23**, 1083 (1989)
9. Я.И.Коган. *Докл. АН СССР*, **197**, 121 (1971)
10. W.Anssorge, A.Maeyer. *J. Chromatogr.*, **202**, 45 (1980)
11. Пат. 4 380 587 США
12. И.В.Мелихов. *Теор. основы хим. технол.*, **22**, 168 (1988)
13. A.Nielsen. *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press, London, 1964
14. К.В.Чибисов. *Природа фотографической чувствительности*. Наука, Москва, 1980
15. A.D.Randolph, M.A.Larson. *Theory of Particulate Processes*. Acad. Press, New York, 1971
16. И.В.Мелихов. *Журн. физ. химии*, **63**, 476 (1989)
17. M.J.Haurslow. *AIChE Journal*, **36**, 1748 (1990)
18. P.Marchal, R.David, J.P.Klein, J.Villermaux. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 59 (1988)
19. S.Andrien, F.A.d'Avitaya, J.S.Pfister. *J. Appl. Phys.*, **65**, 2681 (1989)
20. A.I.Rusanov, F.M.Kuni. *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 264 (1984)
21. И.В.Мелихов. В кн. *Кристаллизация. N 2* (Тр. ИРЕА). ИРЕА, Москва, 1977. С.5
22. А.П.Гринин, Ф.М.Куни, В.Б.Курацов. *Коллоид. журн.*, **52**, 430 (1990)
23. И.В.Алексеева, А.С.Кабанов. *Коллоид. журн.*, **52**, 227 (1990)
24. R.Hagenloch, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 185 (1989)
25. Ю.М.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
26. S.P.Delimeshev, G.Blisnakov. *Cryst. Res. Technol.*, **17**, 1323 (1982)
27. Б.З.Горбунов. *Коллоид. журн.*, **52**, 653 (1990)
28. T.Hoffend, H.Price, Y.T.Tan, P.R.Baukema, A.J.Hopfinger. *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 568 (1989)
29. C.Yang, Z.Chen, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3002 (1987)
30. J.P.Eldren, P.Bennema, T.A.Cherapanova. *Prog. Crystal Growth Charact.*, **1**, 219 (1978)
31. Е.Н.Бродская, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **48**, 3 (1986)
32. Z.Adamczyk, M.Zembala, B.Siwek, P.Warszynski. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 123 (1990)
33. M.Ohara, R.C.Reid. In *Modelling Crystal Growth Rates from Solution*. Prentice-Hall Englewood Cliffs, New York, 1973. P.85
34. J.Garside. *AIChE Symp. Ser.*, **80**, 23 (1984)
35. А.В.Осинов. *Металлофизика*, **12**, 44 (1990)
36. G.H.Nancollas. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **10**, 215 (1979)
37. А.А.Чернов. В кн. *Современная кристаллизация. Т.3*. Наука, Москва, 1980. С.7
38. T.Sugimoto, K.Miyake. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 348 (1990)
39. W.R.Schowalter. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **17**, 129 (1982)
40. J.Bacon, E.Dickinson, R.Parker. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **76**, 165 (1983)
41. Ю.А.Буевич, К.С.Кувалкин. *Коллоид. журн.*, **47**, 857 (1985)
42. J.Lyklema. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **17**, 307 (1982)
43. J.Edwards, D.H.Everett, T.O'Sullivan, I.Pangalou, B.Vincent. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **80**, 2599 (1984)
44. W.Y.Shin, I.A.Aksay, R.Kikucy. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5127 (1987)
45. Ю.А.Буевич, А.О.Иванов. *Коллоид. журн.*, **53**, 436 (1991)
46. P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 187 (1986)
47. H.M.Lindsay, M.Y.Lin, D.A.Weitz. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **153** (1987)
48. M.Uwaha, Y.Saito. *J. Cryst. Growth*, **99**, 175 (1990)
49. R.Jullien. *New J. Chem.*, **14**, 239 (1990)
50. T.G.Dewey. *Chem. Phys.*, **150**, 445 (1991)
51. P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 235 (1990)
52. M.Do, D.Chen. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5271 (1989)
53. A.C.Balazs, J.Y.Hu, A.P.Lentvorski, S.Lewandowski, L.Christopher. *Phys. Rev. A*, **41**, 2109 (1990)
54. P.M.Adler. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **145** (1987)
55. E.Dickinson, C.Elvingson, S.R.Euston. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 891 (1989)
56. R.D.Vigil, R.M.Ziff. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 257 (1989)
57. В.Г.Дубровский. *Коллоид. журн.*, **52**, 243 (1990)
58. Ф.М.Куни, А.П.Гринин. *Коллоид. журн.*, **52**, 277 (1990)
59. M.M.R.Williams. *Ann. Nucl. Energy*, **17**, 161 (1990)
60. R.D.Cohen. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2133 (1990)
61. В.П.Загородников, М.Н.Варгафтик, Д.И.Кочубей, В.А.Лихолобов, В.Н.Коломийчук, А.Н.Наумочкин, А.Л.Чувилин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 849 (1989)
62. И.В.Мелихов, В.Ф.Комаров, Ю.А.Козел. *Коллоид. журн.*, **53**, 515 (1991)
63. M.A.Larson, J.Garside. *J. Crystal Growth*, **76**, 88 (1986)
64. A.Hodreau, B.Cabaud, P.Melinon. *Surface Sci.*, **106**, 125 (1981)
65. I.V.Melikhov, E.D.Kozlovskaya, L.B.Berliner, M.A.Prokofiev. *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 1 (1987)
66. I.L.Frost, D.W.Jamer. *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.*, **78**, 3223 (1982)
67. I.T.Rusli, G.L.Schrader, M.A.Larson. *J. Crystal Growth*, **97**, 345 (1989)
68. M.K.Cerretta, K.A.Berglund. *J. Crystal Growth*, **84**, 577 (1987)
69. Y.C.Chang, A.S.Meyerson. *AIChE Journal*, **32**, 1567 (1986)
70. E.L.Cussler. *AIChE Journal*, **26**, 43 (1980)
71. D.Hayes, K.H.Schmidt, D.Meisel. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6100 (1989)
72. T.Tanako, H.Sajo, M.Iwasaki. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **50**, 22 (1987)
73. S.Davis, K.J.Klabunde. *Chem. Rev.*, **82**, 153 (1982)
74. V.Akhmedov, K.J.Klabunde. *J. Mol. Catal.*, **45**, 193 (1988)
75. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик. *Успехи химии*, **59**, 1931 (1990)
76. A.W.Castleman, I.N.Tang. *J. Chem. Phys.*, **57**, 3672 (1972)
77. H.Rabeony, P.Mirabel. *J. Chim. Phys.*, **83**, 219 (1986)
78. Я.И.Коган. *Докл. АН СССР*, **161**, 388 (1965)
79. В.Е.Лопатин, Н.М.Микова, С.П.Губин. *Координат. химия*, **10**, 715 (1984)
80. S.P.Gubin. *J. Pure. Appl. Chem.*, **58**, 567 (1986)
81. W.Anssorge. *Biochem. Biophys. Methods*, **11**, 13 (1985)
82. A.Wallase, H.P.Saluz. *Nature*, **357**, 608 (1992)
83. A.Wallase, H.P.Saluz. *Analyt. Biochem.*, **203**, 34 (1992)
84. A.Dixon, J.W., B.Sarkar. *J. Biol. Chem.*, **249**, 5872 (1974)
85. S.M.Pedersen. *Biochem. Pharm.*, **35**, 2661 (1987)
86. T.J.Peters. *Adv. Protein Chem.*, **37**, 161 (1985)
87. X.M.He, D.C.Carter. *Nature*, **358**, 209 (1992)

88. J. Nyvlt. In *Crystalline Materials: Growth and Characterization* (Eds R.Rodriguez-Clemente, C.Parici). Trans. Tech. Publ., Zurich, 1992. P.1
89. М.Шалкаускас, А.Вашкялис. В кн. *Химическая металлизация пластмасс*. Химия, Ленинград, 1985. С.53
90. В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, Т.В.Гаевская, Л.И.Степанов. *Химическое осаждение металлов из водных растворов*. Изд-во Университетское, Минск, 1987
91. В.П.Бобровская. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **28**, 354 (1983)
92. A.Henglein, T.Praske. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **82**, 471 (1978)
93. В.В.Свиридов, Т.В.Гаевская, В.П.Бобровская. *Изв. АН БССР. Сер. хим. науки*, **31** (1983)
94. Л.С.Цебульская, Т.В.Гаевская, В.В.Свиридов, Е.А.Семененко. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **34**, 31 (1989)
95. J.P.Morton, M.Schlesinger. *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 16 (1968)
96. R.L.Cohen, R.L.Meck, K.W.West. *Plating and Surf. Finish.*, **63**, 52 (1976)
97. E.Matićević, A.M.Poskanzer, P.Zuman. *Plating and Surf. Finish.*, **67**, 38 (1980)
98. Г.М.Близнаков. *Кристаллография*, **4**, 150 (1960)
99. N.Cabrera, D.A.Vermilyea. In *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, New York, 1958. Р.393
100. Л.Н.Рашкович, А.А.Мкртчан, А.А.Чернов. *Кристаллография*, **30**, 380 (1985)
101. M.H.J.Hottenhuis, C.B.Lucosius. *J. Cryst. Growth*, **94**, 708 (1989)
102. M.H.J.Hottenhuis, C.B.Lucosius. *J. Cryst. Growth*, **91**, 623 (1988)
103. I.Owezarek, K.Sangwal. *J. Cryst. Growth*, **102**, 574 (1990)
104. M.P.C.Weijnen, W.G.J.Marchel, G.M.Rosmalen. *Desalination*, **47**, 81 (1983)
105. G.H.Nancollas, S.J.Zawacki. In *Industrial Crystallization 84*. (Eds S.J.Jancic, E.J.de Jong). Elsevier, Amsterdam, 1984. Р.51
106. P.G.Kotsoukos, Z.Amajad, G.H.Nancollas. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 599 (1981)
107. J.Christoffersen, M.R.Christoffersen, S.B.Christensen, G.H.Nancollas. *J. Cryst. Growth*, **62**, 254 (1983)
108. P.G.Kotsoukos, G.H.Nancollas. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2403 (1981)
109. А.А.Чернов, Л.Н.Рашкович, А.А.Мкртчан. *Кристаллография*, **32**, 737 (1987)
110. Л.Н.Рашкович, Б.Ю.Шекунов. В кн. *Рост кристаллов. Т.18*. Наука, Москва, 1990. С.124
111. А.с. 554522 СССР; *Бол. изобр.*, **14**, 130 (1977)
112. М.Тодорова, Т.Иванова, А.Станкова. *Годишник Софийского ун-та, Хим. фак.*, **41**, 147 (1980)
113. S.Khambaty, M.A.Larson. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 160 (1978)
114. P.H.Karpinski, J.Budz, M.A.Larson. *Industrial Crystallization 84* (Eds S.J.Jancic, E.J.de Jong). Elsevier, Amsterdam, 1984. Р.85
115. Ю.С.Поляков, Г.А.Браницкий, И.В.Корчевская. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **34**, 200 (1989)
116. J.E.A.M.Meerakker. *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 395 (1981)
117. A.Masson, J.J.Metois, R.Kern. *Surface Sci.*, **27**, 463 (1971)
118. V.D.Frechette, J.C.Pulver, P.R.Rossington. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 463 (1982)
119. В.М.Иевлев, Л.И.Трусов, В.А.Холмянский. *Структурные превращения в тонких пленках*. Металлургия, Москва, 1982
120. Р.Керн. В кн. *Рост кристаллов. Т.8*. Наука, Москва, 1968. С.5
121. *Kinetics of Aggregation and Gelation* (Eds F.Family, D.P.Landau). Elsevier, Amsterdam, 1984
122. Н.Б.Урьев. *Высококонцентрированные дисперсные системы. Химия*, Москва, 1980
123. Б.И.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1987
124. И.В.Мелихов, В.Г.Печников. *Журн. физ. химии*, **44**, 2239 (1970)
125. P.Thilssen, K.Meyer, G.Heinicke. *Grundlagen der Tribochemie*. Academic-Verlag, Berlin, 1967
126. G.Barnocky. In *Disord. and Mixing: Conv. Diffus. and React. Random Mater. and Process* (Proc. NATO Adv. Study Inst. Disord. and Mixing. Cargese, Yune 15-27). 1987. Р.265
127. R.Conti, A.W.Nienow. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 543 (1980)
128. M.C.Leeden, G.M.Rosmalen. *Industrial Crystallization 84* (Eds S.J.Jancic, E.J.de Jong). Elsevier, Amsterdam, 1984. Р.325
129. Б.В.Дерягин. *Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок*. Наука, Москва, 1986
130. D.L.Feke, N.D.Prabhu. *Langmuir*, **1**, 691 (1985)
131. T.Kimura, M.Nakamura. *J. Soc. Power Technol. Jap.*, **27**, 597 (1990)
132. E.Pefferkorn, S.Stoll. *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 261 (1990)
133. M.Carpineti, F.Ferry, M.Giglio. *Phys. Rev. A*, **42**, 7347 (1990)
134. А.А.Баран. *Полимерсодержащие дисперсные системы*. Наукова думка, Київ, 1986
135. E.Dickinson. *Colloids and Surfaces*, **39**, 143 (1989)
136. A.A.Cahill, P.G.Cummins, E.J.Staples, L.Thompson. *Colloids and Surfaces*, **18**, 189 (1986)
137. Т.В.Гаевская, Н.В.Амелина, В.В.Свиридов, П.Г.Тен. *Коллоид. журн.*, **52**, 1167 (1990)
138. D.Tezak, N.Batina, B.Cosovic. *Croat. chem. acta*, **58**, 814 (1986)
139. B.Vincent. *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **4**, 193 (1974)
140. А.А.Баран, И.М.Соломенцева. *Химия и технология воды*, **5**, 120 (1983)
141. В.Н.Вережников, П.Е.Кашлинская, Т.Н.Пояркова. *Коллоид. журн.*, **53**, 822 (1991)
142. Л.А.Царькова, В.Л.Лицинский, А.А.Рахнянская, Н.В.Перцев, В.С.Пшежецкий. *Коллоид. журн.*, **53**, 709 (1991)
143. S.Kim, C.F.Zukoski. *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 198 (1990)
144. В.Кибальчиц. Дис. ... канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1980
145. Ф.Д.Овчаренко, Н.В.Перцов, З.Р.Ульберг, Л.Г.Марочко, Б.С.Коган. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, **42** (1984)
146. З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, Т.Г.Грузина, А.С.Духин, С.В.Гарбара, Н.И.Грищенко. *Коллоид. журн.*, **52**, 172 (1990)
147. D.W.Ugry. *Membranes and Transp.*, **2**, 285 (1982)
148. О.Н.Октябрьский, Г.В.Смирнова. *Биофизика*, **31**, 459 (1986)
149. И.В.Мелихов, С.В.Дорожкин, А.Л.Николаев, Э.Д.Козловская, В.Н.Рудин. *Журн. физ. химии*, **64**, 3242 (1990)
150. C.V.Dorozhkin, A.L.Nikolaev, I.V.Melikhov, G.V.Saparin, V.G.Bliadze. *Scanning*, **14**, 112 (1992)
151. И.В.Мелихов, В.Е.Божевельнов, Э.Д.Козловская, А.Л.Николаев. *Журн. физ. химии*, **64**, 3249 (1990)
152. Е.А.Продан, С.И.Пытлев. *Журн. физ. химии*, **57**, 1998 (1983)
153. R.L.Dentscher, S.Fletcher. *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 17 (1988)
154. В.В.Болдырев, М.И.Татаринцева, Т.И.Самсонова, Б.Б.Бохонов. *Докл. АН СССР*, **250**, 122 (1981)
155. Е.А.Продан. *Неорганическая топохимия*. Наука и техника, Минск, 1986
156. T.Sugimoto, K.Miyake. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 335 (1990)
157. J.Nishizawa, H.Nihira. In *4th Intern. Conf. Vapor. Growth and Epitaxy* (Proc. Nogoy). 1978. Р.128
158. А.В.Емяшев. *Газовая металлургия тугоплавких соединений*. Металлургия, Москва, 1987
159. P.Popper, I.Riley. *Proc. Britisch. Cer. Soc.*, **99** (1967)
160. Э.В.Прилуцкий. В кн. *Карбиды и сплавы на их основе*. Наукова думка, Київ, 1976. С.74
161. Е.И.Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. Наука, Москва, 1977
162. А.с. 21125 СССР (1930)
163. Пат. 23929 Япония
164. Пат. 60-96759 Япония; *Chem. Abstr.*, **103**, 164863 (1985)
165. Пат. 226907 ГДР; *Chem. Abstr.*, **104**, 91562 (1985)
166. D.J. Ehrlich, R.M.Osgood, T.F.Deutsch. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 946 (1981)
167. C.J.Chen, R.M.Osgood. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1705 (1983)
168. P.Fayet, F.Granzer, G.Hagenbart, E.Moisar, B.Pischel, L.Woste. *Ztschr. Phys. D – Atoms, Molekules, Clusters*, **3**, 299 (1986)
169. А.В.Шлыков, С.В.Горбачев. *Журн. физ. химии*, **29**, 607 (1955)
170. M.Kind, A.Mersmann. *Chem. Ing.-Tech.*, **55**, 720 (1983)
171. Y.Harano, H.Yamamoto, T.Miura. *J. Chem. Eng. Jap.*, **13**, 439 (1986)
172. J.Nyvlt, V.Sohnel, M.Matuchova, M.Broul. In *The Kinetics of Industrial Crystallization*. Elsevier, Amsterdam, 1985. Р.20.
173. Е.В.Хамский. *Пересыщенные растворы*. Наука, Ленинград, 1975
174. М.В.Товбин, С.И.Краснова. *Журн. физ. химии*, **25**, 161 (1951)
175. С.К.Рахманов, Г.А.Рагойша, Г.А.Браницкий, В.В.Свиридов. *Журн. физ. химии*, **4**, 2565 (1980)
176. J.F.Hamilton. *J. Phys.*, **38**, 181 (1977)
177. Г.А.Рагойша, В.В.Свиридов. *Журн. физ. химии*, **61**, 1433 (1987)
178. T.Kanazawa, T.Umegaki, N.Uchiyama. *J. Chem. Technol.*, **32**, 399 (1982)

179. И.В.Мелихов, Э.Д.Козловская, Л.Б.Берлинер. *Журн. физ. хим.*, **62**, 765 (1988)
180. И.В.Мелихов, В.Г.Кельнер, А.М.Пеклер. *Теор. основы хим. технол.*, **17**, 31 (1983)
181. I.V.Melikhov, A.Pamiatnikh. *J. Crystal Growth*, **102**, 885 (1990)
182. И.С.Ратнер. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **11**, 324 (1966)
183. Е.П.Сенченков, К.В.Чибисов. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **13**, 446 (1968)
184. А.П.Картужанский, Л.К.Кудряшова, В.А.Резников. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **34**, 378 (1989)
185. А.П.Картужанский, Л.К.Кудряшова, В.А.Резников. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **33**, 295 (1988)
186. И.В.Мелихов, С.В.Дорожкин, А.Л.Николаев, В.Н.Рудин. *Неорган. материалы*, **28**, 872 (1992)
187. E.Yamamoto, Y.Harano. *J. Chem. Eng. Jap.*, **13**, 393 (1980)
188. P.J.Daudey, E.J.Jong. *Industrial Crystallization 84* (Eds S.J.Jancic, E.J. de Jong). Elsevier, Amsterdam, 1984. P.15
189. A.Mersmann. *Chem. Eng. Process*, **23**, 213 (1988)
190. S.Heffels, E.J.Jong. *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 63 (1990)
191. M.Elwenspoek, P.Bennema. *Industrial Crystallization 84* (Eds S.J.Jancic, E.J.de Jong). Elsevier, Amsterdam, 1984. P.267
192. W.L.Goffe. *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 304 (1971)
193. M.Tam, P.S.Vincett. *IEEE*, N 1A-19, 766 (1983)
194. U.K.Laembi. *Nature*, **227**, 680 (1970)
195. J.R.Fyson, G.I.P.Levenson. *J. Photogr. Sci.*, **28**, 194 (1980)
196. A.Owunwanne, L.E.Wheaton, B.H.Carrol, R.E.O'Mara. *J. Appl. Photogr. Eng.*, **8**, 104 (1982)
197. G.Bilzakov, E.Kirkova. *Zh. Phys. Chem.*, **206**, 271 (1957)
198. М.И.Козловский, Г.Г.Леммлейн. *Кристаллография*, **3**, 271 (1958)
199. Л.Н.Рашкович, Б.Ю.Шекунов. *Кристаллография*, **35**, 160 (1990)
200. K.Tsukamoto. *J. Crystal Growth*, **61**, 199 (1983)
201. M.H.J.Hottenhuis, C.B.Lacasius. *J. Crystal Growth*, **78**, 379 (1986)
202. K.Tsukamoto, I.Sunagawa. *J. Crystal Growth*, **71**, 183 (1985)
203. D.Cunningham, R.J.Davey, K.J.Roberts, J.N.Sherwood, T.Sripatt. *J. Crystal Growth*, **99**, 211 (1989)
204. M.R.Evan, C.A.Read. *Nature*, **358**, 520 (1992)
205. A.P.Feinberg, B.Vogelstein. *Analyt. Biochem.*, **132**, 6 (1983)
206. D.A.Melton. *Nucleic Acids Res.*, **12**, 7035 (1984)
207. H.A.Fischer, H.Korr, H.Theile, G.Werner. *Naturwissenschaften*, **58**, 101 (1971)
208. L.A.Buchel, E.Delain, L.Bouteille. *J. Microscopy*, **112**, 223 (1978)
209. Ю.П.Сиволап, В.Д.Русов, Л.П.Хорошевская, В.М.Мосок. *Биофизика*, **25**, 921 (1979)
210. В.Д.Русов, Т.Н.Зеленцова, М.Ю.Семенов, В.И.Захаров, С.Н.Кравченко. *Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **32**, 401 (1987)

## CRYSTALLOSENSORIES

I.V.Melikhov

*Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University  
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, fax +7 (095) 939-0126*

Some phenomena causing the dependence of the nucleation speed, growth and aggregation of crystals on the concentration and the state of microdopes in supersaturated media is considered. The description is given for methods which make it possible to increase the sensitivity of crystallization towards the presence of microdopes. The data on the diagnostic systems, which are revealing the ultrasmall quantities of dope by their effect on crystallization, is presented. Bibliography – 210 references.

Received December 9, 1992