

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 выявлять 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. кристаллосенсорности.

Развитие кристаллосенсорности обусловлено двумя обстоятельствами. Одно из них – неожиданно резкое влияние, оказываемое микрокомпонентами на кристаллизацию,¹⁻³ что стимулировало теоретические исследования и привело к глубокому пониманию роли микрокомпонентов. Второе – непрерывное усиление интереса к поведению микрокомпонентов в связи с экологическими задачами.^{4, 5} 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/см³ (см.^{6, 7}), причем не всегда ясно, как это делать.⁸ В некоторых случаях эти задачи удалось решить с помощью кристаллосенсорности. Так, для определения небольших количеств (20–50 атомов/см³) свинца Коган⁹ 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 Майер¹⁰ нашли, что восстановление нитрата серебра формальдегидом в растворе, содержащем микроколичество 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. Кучер¹¹ 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/см³. Работы^{10, 11} 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.² 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.¹² 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, удастся 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.¹³ 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 Γ в жидкости. Простейшими характеристиками сенсорности могут служить фактор парциальной чувствительности A_j , предел обнаружения Π , 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, ускоренной микрокомпонентом-катализатором. Во втором случае микрокомпонент образуется в результате фотохимической реакции.¹⁴ Этим оба случая отличаются от кристаллосенсорности, при которой микрокомпонент и кристаллизант присутствуют в среде изначально.

III. Теория

В основе теоретических исследований кристаллосенсорности 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.^{15–18} Разработаны также модели, в которых кинетические коэффициенты расшифровываются через параметры молекулярного движения в среде и на поверхности кристаллов.^{19, 20}

Базовой моделью является модель конденсации в разреженном слабонерасыщенном 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.^{21–26} В базовой модели обычно допускается наличие критического размера, ниже которого кластеры квазиравновесны. Вероятность

появления кластеров определяется свободной энергией их образования, которую рассчитывают квантовохимическими методами,^{27, 28} а также определяют путем обобщения данных молекулярной динамики и метода Монте-Карло.^{29–31}

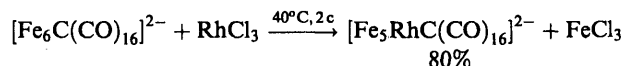
При моделировании роста кристаллов учитывают процессы самоадсорбции и адсорбции примесей, поверхностной диффузии, поверхностного кластерирования^{32–35} и взаимодействия со ступенями роста.^{36–38} Моделирование агрегирования включает модели последовательного присоединения одиночных микрокристаллов к агрегатам,^{39–41} равновесного развала агрегированной фазы на фрагменты^{42–45} и объединения агрегатов.^{46–50} Получили развитие численное моделирование агрегирования и фрагментации методами кластерной динамики и Монте-Карло,^{51–55} а также аналитические решения кинетических уравнений баланса популяций агрегатов.^{56–60} 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 растут за счет присоединения одиночных молекул и слияния кластеров друг с другом.^{61–72} Частоты присоединения и отрыва молекул от кластеров нерегулярно меняются при их укрупнении (при общей тенденции к уменьшению частоты отрыва с укрупнением кластера⁶⁴). 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 тетрамер $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_4$,⁶⁵ а в растворах 1,1'-дизтил-2,2'-цианинхлорида – пентамер.⁷² При увеличении числа молекул в кластере до $n = 500–1000$ возможна их перегруппировка в объеме; при этом структура кластера приближается к типичной для макрокристаллов.⁶¹ После перегруппировки объемные свойства кластера почти не отличаются от свойств массивного тела.^{62, 63}

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.^{73–79} В частности, для гетерокластеров характерны реакции обмена. Например,⁸⁰



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.² Так, например, в водных растворах примесь PbCl_2 ускоряет образование микрокристаллов K_4MnCl_6 более, чем в 10^6 раз.

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

державшем ионизованные молекулы воздуха, пропорционально числу таких молекул, причем частота появления капель по крайней мере на три порядка больше, чем в отсутствие ионов.^{76, 77} 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/см³, смесь охладить и через некоторое время измерить концентрацию капель кислоты, то можно обнаружить,⁹ что при значительном охлаждении пара каждый атом Pb дает начало одной капле кислоты (рис. 1). В смеси разреженного пара Fe₂(CO)₉ (10³–10¹⁸ молекул/см³) и слабонасыщенного пара диоксизтилсебацоната (ДЭС) капли ДЭС также зарождаются исключительно на молекулах Fe₂(CO)₉.⁷⁸ Это означает, что в данном случае частота образования рубежных гетерокластеров в 10⁵ 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.¹⁰ Так, если в раствор ДНК или белка ввести AgNO₃, а затем восстановитель (формальдегид), то микрокристаллы Ag зарождаются и растут только на молекулах белка.^{81–83} Эти микрокристаллы прочно скреплены с белком и при электрофоретической сепарации последнего следуют за ним.¹⁰ Видимо, AgNO₃ и формальдегид связываются белком аналогично солям Cu(II), Ni(II)^{84, 85} и небольшим органическим молекулам.⁸⁶ В связанном состоянии AgNO₃ и формальдегид взаимодействуют между собой с накоплением Ag на междоменных участках белковых молекул.⁸⁷

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,^{88–94} что микрокомпоненты действуют на нуклеацию селективно. Они могут замедлять и ускорять процесс, причем часто аналогичные соединения влияют по-разному.⁸⁸ 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.^{89, 90} Азот- и серосодержащие соединения (роданиды, полисульфиды, дитионаты,

тиокарбамид, дитиокарбаматы, тиаминокислоты, дитиолы, тиазины) снижают скорость нуклеации при концентрациях 10⁻⁴ – 10⁻³ моль/дм³, в то время как другие вещества влияют только при концентрациях 10⁻² – 10⁻¹ моль/дм³. При этом ингибиторы действуют неаддитивно, усиливая влияние друг друга.⁹¹

Как показала обработка данных работы,⁹⁴ при кристаллизации Ni скорость нуклеации B_N зависит от концентрации C 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/дм³; для метионина, цистеина, тиакарбамида, 5-нитробензилимидазола и бромидов тетраалкиламмония $a = -1$, $C_r = 10^{-5}$ – 10^{-4} моль/дм³, причем C_r не зависит от длины алкильной цепи в молекулах тетраалкиламмония; для цетилпиридинийхлорида $a = 1$ и $C_r = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

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/дм³. 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^{95–97} показано, что если в солянокислый раствор PdCl₂ и SnCl₂ (0.1–1.0 г/л) погрузить пластину полистирола, а затем после промывания водой перенести ее в раствор NiCl₂ 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 $\text{SnCl}_2 + \text{PdCl}_2 = \text{Pd} + \text{SnCl}_4$, 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 NiCl₂ 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.⁸⁹

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. Анализ 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

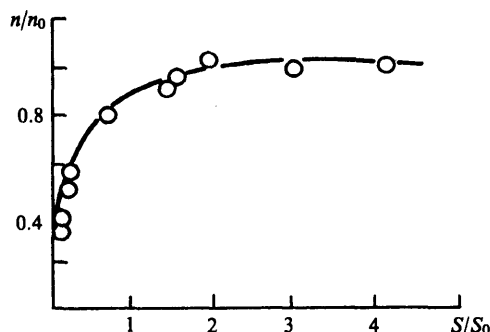


Рис. 1. Зависимость числа капель дипиколиновой кислоты в паре от его пересыщения: n и n_0 – число капель и атомов Pb в единице объема пара, $S = (C/C_\infty - 1)$ – пересыщение пара, C_∞ – концентрация кислоты в насыщенном паре, S_0 – реперное пересыщение

показали,¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ 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^{37, 105-110} показывают, что для многих, а возможно, и для всех кристаллизантов можно подобрать такие примеси (суперингибиторы), что $Q \rightarrow 0$. Например, для кальция суперингибитором служит гидроксизетилен-1,1'-дифосфовая кислота при $C_v = 10^{-8}$ моль/дм³,¹⁰⁵ для гипса – триэтилендиаминтетраметилфосфовая кислота при $C_v = 10^{-6}$ моль/дм³, а для KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – CrCl_3 при $C_v = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.^{109, 110}

Важным случаем ингибирования за счет адсорбционной блокировки является, по-видимому, "цианидное торможение" роста кристаллов AgHal цианидами железа и кобальта в условиях приготовления фотографических эмульсий.¹¹¹ Ускорение роста кристаллов примесью описано в работах.¹¹²⁻¹¹⁴

Если кристалл растет по механизму послыонного 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.⁹⁸⁻¹¹⁴ При послыонном росте на поверхности кристалла последовательно отлагаются слои кристаллизанта.³⁷ 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 образовать на гранях "молекулярный частокот", препятствующий распространению слоев вдоль грани (стопорное торможение роста⁹⁸⁻¹⁰¹). Это приводит к примесной чувствительности рельефа граней. В работах^{109, 110} показано, что крутизна холмов роста на гранях растущих кристаллов KH_2PO_4 не менее чувствительна к присутствию 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 пересыщениях, превышающих некоторое рубежное значение S_r . Обработка данных работ^{109, 110} показала, что для кристаллов KH_2PO_4 рубежное пересыщение S_r равно

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

где S_0 – рубежное пересыщение в чистом растворе, C и C_r – концентрации 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 $\Pi = 9.1 \cdot 10^{-7} b C_r$. При минимальном значимом отклонении $b = 0.05$, достигнутом в работе,¹⁰⁹ $\Pi = 4.5 \cdot 10^{-8} C_r$. 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.¹¹⁵ Например,

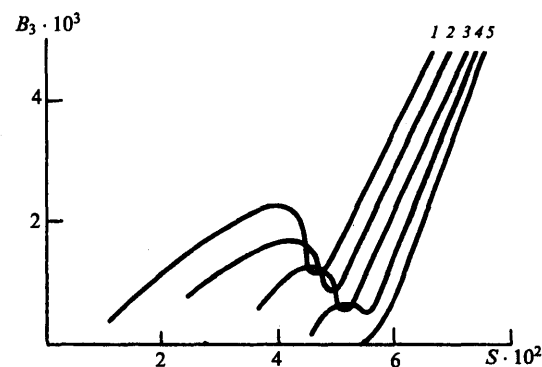
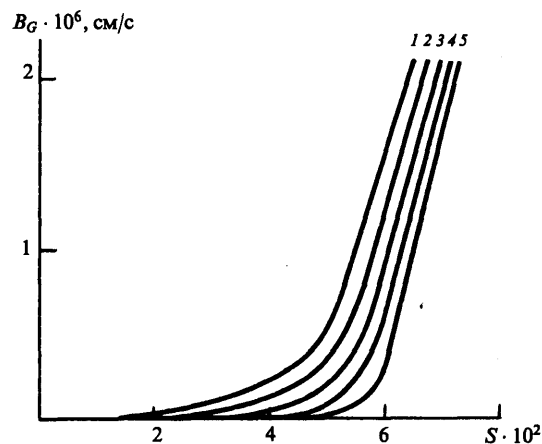
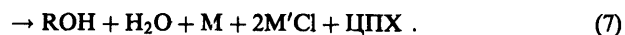
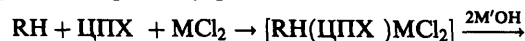


Рис.2. Зависимость параметров роста кристалла KH_2PO_4 от пересыщения S при разном содержании CrCl_3 в растворе.^{109, 110} B_G – нормальная скорость роста, B_3 – крутизна холмов роста. Содержание микрокомпонента: 1 – 0; 2 – 1.5; 3 – 3.3; 4 – 4.5; 5 – 6 ppm

кристаллы ряда металлов в растворах своих хлоридов MCl_2 в присутствии щелочи $\text{M}'\text{OH}$ и восстановителя RH растут в результате реакции^{83, 116}



Восстановитель и хлорид, адсорбируясь на гранях кристаллов, взаимодействуют между собой. Образующиеся в результате реакции адатомы M объединяются в поверхностные кластеры, а затем в ультрамикрорекристаллы, складывающиеся в слои, аналогично тому, как это происходит при послыонном росте.¹¹⁷⁻¹¹⁹ В отсутствие примеси реакция (6) идет медленно. Однако если кристалл, например Cu или Ni , перед ростом в течение 40 с обработать 10^{-3} моль/дм³ раствором дегилпиридинийхлорида (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 NaCl , растущих в водном растворе при низких пересыщениях, из всех растворимых хлоридов влияют только CdCl_2 , MnCl_2 , PbCl_2 , ZnCl_2 и HgCl_2 .¹²⁰ При этом CdCl_2 и ZnCl_2 вызывают появление граней (111) вместо обычных

(100) при $P = 5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ соответственно, а их аналог $HgCl_2$ приводит к появлению граней (110).¹²⁰

3. Агрегационная чувствительность

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

1. Примесные электролиты смещают порог коагуляции, как правило, в соответствии с теорией Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).¹²⁹ Низкомолекулярные электролиты меняют свойства двойного электрического слоя и, как следствие, конфигурацию агрегатов и радиальную функцию распределения кристаллов в объеме агрегатов.^{134, 135} Обычно это проявляется при концентрации электролита $C > 10^{-3}$ моль/дм³.^{129, 136}

2. Большинство микропримесей влияет на агрегацию из-за специфической адсорбции.¹³⁴ 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/дм³), и размером 20–50 нм в присутствии 2-меркаптобензимидазола или 6-метил-2-тиоурацила ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). В чистом же растворе или в присутствии 6-метилурацила ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) микрокристаллы практически не агрегируют.¹³⁷

При кристаллизации $BaSO_4$ из водного раствора (37°C, $pH \sim 7$)¹²⁸ в присутствии 1-гидрокси-1,1'-дисульфоновой кислоты размер агрегатов уменьшается в три раза уже при концентрации примесей $C = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а при кристаллизации AgI в присутствии $C_8H_{17}O_6N_4(OCH_2CH_2)_xOH$ ($x = 10 \div 70$)¹³⁸ тот же эффект достигается при $C = 10^{-7} \div 10^{-8}$ моль/дм³. Если размер примесных молекул достаточно велик, то одна такая макромолекула примеси может адсорбироваться сразу на нескольких кристаллах.^{139, 140} Это было замечено¹⁴¹ при флокуляции латексов СКС–30АРК и полистирола в присутствии полиэтиленimina ($M = 4500$) при концентрации последнего $C = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³. Такой род адсорбции выявлен также в водных золях Au и Ag с размером микрокристаллов около 50 нм.¹⁴² В этих золях агрегаты из 10^4 – 10^5 микрокристаллов образуются уже через несколько минут после добавления гомо- и сополимерных азакраун-эфиров ($M = 55000$), взятых в концентрации $C = 5 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, независимо от кислотности золь. Измерения показали, что микрокристаллы зольей 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.¹⁴³ Поэтому обросшие примесные молекулы быстро укрупняются до массивных тел, по числу которых можно судить о числе примесных молекул. Реальность такой картины показана в работе,¹⁴⁴ где описано присоединение

множества микрокристаллов гидроксиапатита к молекуле ДНК. В качестве центров агрегации могут выступать клетки бактерий.^{145, 146} В присутствии биологически активных примесей бактерии присоединяют микрокристаллы селективно и по-разному.^{146–148} Например, клетки *Bacillus sp* IAC7 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/дм³), грамицидина D (10^{-6} моль/дм³) или пентахлорфенола ($5 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³) приводит к удалению значительной части микрокристаллов с поверхности клеток. При возрастании концентрации этих примесей на порядок микрокристаллы удаляются полностью.¹⁴⁶ 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 $Ca(H_2PO_4)_2$.^{149–151} 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. 3.¹⁵² 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 $d^2 n > q$, где q – минимальное заполнение поверхности новыми элементами рельефа, обеспечивающее их однозначную идентификацию.¹⁵⁰ При длительности экспонирования t и укрупнении элементов рельефа со скоростью $B_G = B_{G0}C/C_k$ при $d = B_G t$ имеем

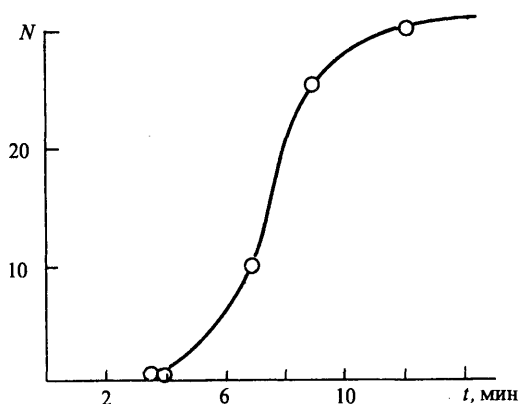


Рис. 3. Темп зарождения микрокристаллов циклофосфата натрия при обезвоживании $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$.¹⁵² Влажность воздуха 26%; температура 40°C; N – число микрокристаллов на гранях (100) исходного монокристалла ($F = 3 \text{ мм}^2$)

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

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

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

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

где ρ – содержание микрокомпонента в единице объема продукта реакции.

Если для осуществления реакции требуется большая энергия активации, то процесс локализуют, нагревая коллектор. Так, при пиролизическом восстановлении тетраоксида кремния (энергия активации 330 кДж/моль) или циркония водородом продукт количественно собирают на нагретых стенках реактора.^{157, 158} При пиролизе метилхлорсилана в потоке водорода, куда введена раскаленная вольфрамовая проволока, наблюдается выделение SiC с выходом 60–80%.^{159, 160} Аналогично получают TiC, NbC, HfC, BN, TiN и TiB₂.¹⁵⁸ Интересный прием локализации описан в работе.¹⁶¹ Установлено, что если в поток пара SiCl₄ в газе-носителе H₂ ввести монокристалл Si, нагретый до 1200 К, и на поверхность монокристалла нанести каплю расплавленного Au, то SiCl₄ восстанавливается на поверхности капли с растворением образующегося кремния в золоте. При этом капля пересыхает 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 SiCl₄ из пара. На остальной же поверхности монокристалла восстановление протекает пренебрежимо медленно. Данный прием был применен для кристаллизации множества микрокомпонентов на коллекторах различной природы.¹⁶¹

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.^{162–165} Фотолитическую кристаллизацию Cd из пара CdR₂ на кремниевой подложке удалось вызвать предварительной обработкой подложки паром CdR₂ и кратковременным облучением ее лазерным лучом ($\lambda = 193 \text{ нм}$).^{166, 167} 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.¹⁶⁸ Авторы облучали слой микрокристаллов AgVg ионным пучком Ag⁺, 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⁺, Ag₂⁺ или Ag₃⁺ микрокристаллы не восстанавливались. При облучении же пучком Ag₄⁺ 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.^{89–90} Например, при кристаллизации Ni на полистироле центрами кристаллизации выступали частицы Pd размером 0.3–1 нм или Ag размером 3–8 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.⁹⁴ Вблизи порога мицеллообразования, судя по данным,⁹⁴ оксид снижает скорость роста кристаллов Ni от 1.7 ± 0.2 до $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ нм/с}$. Видимо, микрокристаллы основное время пребывают в объеме мицелл и первое значение скорости характеризует внемицеллярный, а второе – внутримицеллярный рост.

V. Способы повышения чувствительности

Кристаллодиагностику целесообразно проводить в условиях минимального значения B_{00} , 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.^{169–174} Поэтому, диагностируя примеси, снижают пересыщение до уровня, при котором время диагностики значительно меньше индукционного периода. Индукционный период t_0 измеряли многократно.^{2, 169–174} Результаты этих измерений можно обобщить формулой

$$t_0 = K N_0 S^{-n} \frac{RT^2}{H} M \frac{d \ln C_{\kappa}}{dT} \exp \left(\frac{E}{RT} \right), \quad (10)$$

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,^{2, 169, 173} параметр K увеличивается при переходе от безводных веществ к кристаллогидратам и от солей одновалентных металлов к солям многовалентных металлов, т.е. по мере усложнения состава кристаллизанта. У Cu(NO₃)₂·3H₂O, Na₂S₂O₃·5H₂O, MnCl₂·4H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O 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. Нарращивание 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.¹⁷⁵ Тогда кристаллы, зародившиеся до снижения пересыщения, укрупняются до легко определяемых размеров без изменения их числа. В работах^{176, 177} ультрамикрокристаллы металлов наращивали в пересыщенных парах цинка. Оказалось, что скорость наращивания можно менять, заряжая ультрами-

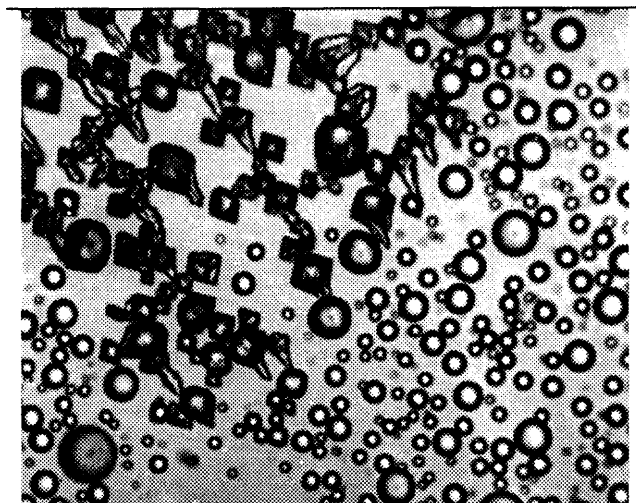


Рис.4. Эстафетная кристаллизация расплава *n*-броманилина, диспергированного в воде ($\times 20$)¹⁸¹

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 наблюдали в слое аморфного порошка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, когда при нагревании около каждого первичного кристалла формировалась группа вторичных кристаллов,^{178, 179} а также при использовании водной эмульсии расплава гексахлор-*m*-кислоты.¹⁸⁰ На рис. 4 представлен результат бесконтактной кристаллизации расплава *n*-броманилина, диспергированного в воде и переохлажденного на 30°C.¹⁸¹ 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 AgBr, облученных светом, образуются ультрамикрорекристаллы Ag скрытого изображения. При обработке слоя раствором восстановителя происходит укрупнение ультрамикрорекристаллов.^{182–185} При малом отрицательном окислительно-восстановительном потенциале раствора каждый ультрамикрорекристалл разрастается на весь объем кристалла AgBr, в котором он зародился, но не переходит на соседние кристаллы.¹⁸² При большом же отрицательном потенциале каждый первичный ультрамикрорекристалл выходит за рамки материнского кристалла, достигает границ соседних кристаллов и вызывает их восстановление. В результате, каждый микрорекристалл оказывается окруженным гроздьей вторичных кристаллов.¹⁸³

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

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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, K_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.^{187–190} 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.¹⁹¹

VI. Диагностические системы

К настоящему моменту разработан ряд систем на основе нуклеационной и ростовой сенсорности. Подготовлены условия для использования агрегационной сенсорности.^{192, 193}

1. Система слежения за концентрацией карбонилсодержащих веществ

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

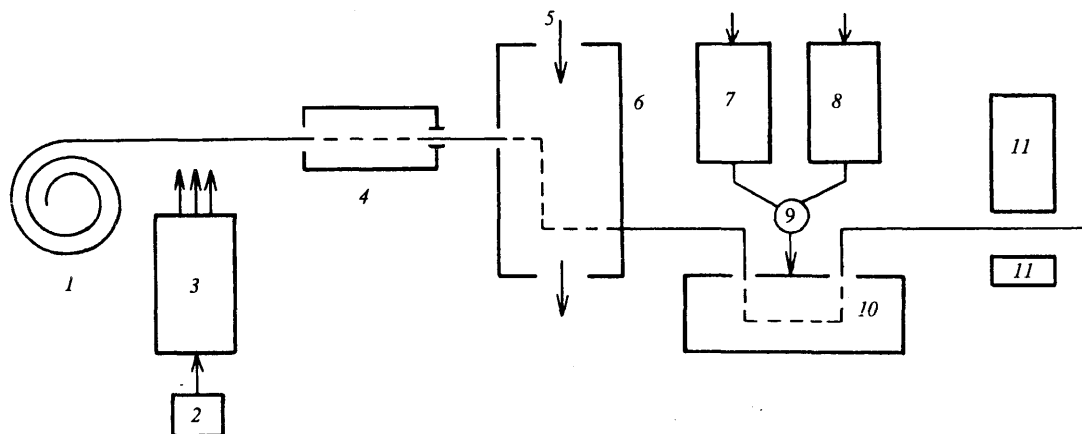


Рис.5. Система слежения за концентрацией формальдегида в среде: 1 – полимерная пленка; 2 – метанольный раствор гидразина *n*-гидроксibenзойной кислоты; 3 – генератор аэрозоля; 4 – камера сушки; 5 – поток газа (жидкости), содержащей формальдегид; 6 – экспозиционная камера; 7 – водный раствор формальдегида;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

моль/дм³. 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, кетозифоров, кетокислот и других карбонилсодержащих веществ в газах и растворах. Найдено ¹¹ 40 реагентов, обеспечивающих предел обнаружения карбонилсодержащих веществ $P = 10^{-7}$ моль/дм³.

2. Система визуализации пептидов

Система визуализации пептидов ^{81, 82} позволяет выявить и определить содержание белка до 10^{-10} г. На стеклянную пластину наносят слой полиакрилового геля ¹⁹⁴ и во входную часть слоя вводят раствор белка, затем обрабатывают слой 0.1%-ным раствором AgNO_3 и (после промывки) раствором формальдегида (0.01–0.1%). При этом на молекулах белка зарождаются и растут микрокристаллы серебра, окрашивающие белок. ⁸² Слой подвергают электрофорезу, регистрируя зону локализации белка методом микрофотометрирования. Иногда до обработки нитратом серебра слой пропитывают 0.01%-ным раствором KMnO_4 , в результате чего молекулы белка окрашиваются также микрокристаллами диоксида марганца. ⁸¹ 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 Ag обрабатывают смесью ферроцианида и бромиды калия для перевода серебра в AgBr . Затем AgBr переводят в сульфид обработкой тиомочевинной, содержащей радионуклид ³⁵S с высокой удельной радиоактивностью. ^{195, 196} В этом случае зоны локализации обследуют методом авторадииографии, что снижает предел обнаружения белка на порядок. ⁸³ Предполагается, что усовершенствование системы может значительно снизить и этот предел. ⁸²

3. Ростовые системы

Основой систем наблюдения за ростом кристаллов (рис. 6) является узел непрерывной регистрации скорости роста и рельефа растущих граней. ^{26, 197} Для β -метилнафталина скорость роста определяли по изменению интерференционной окраски кристаллов, это дало возможность выявить отложение слоев толщиной 2 нм. ¹⁹⁸ Использование интерферометра Майкельсона 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. ¹⁹⁹ Фазово-контрастная и отражательная микроскопии в сочетании с высокочувствительными телекамерами и контрастными видеосуилителями дали возможность следить *in situ* за отложением мономолекулярных слоев на гранях кристаллов иодида кальция, бифталата калия и нитрата бария. ^{200–202} Если же одновременно использовать методы эллипсометрии и малоуглового рассеяния синхротронного рентгеновского излучения, то удастся выявить влияние примеси на состав и кристаллическую структуру слоев. ²⁰³

4. Авторадииографическая система обнаружения крупномолекулярных веществ

Система обеспечивает введение в молекулу диагностируемого вещества радионуклидов ³H, ³⁵S, ³²P и ³³P методом изотопного обмена или другими способами. ^{204–206} Меченое вещество вводят в контакт со слоем ядерной фотоэмульсии. Эмульсию проявляют и наблюдают в электронном микроскопе. ^{207, 208} Такая система была использована, ^{209, 210} например, для обнаружения ДНК в водных растворах с пределом обнаружения $P = 10^{-12}$ моль/дм³. При этом каждая молекула ДНК проявлялась в поле зрения микроскопа как округлое скопление микрокристаллов серебра диаметром 0.4 мкм.

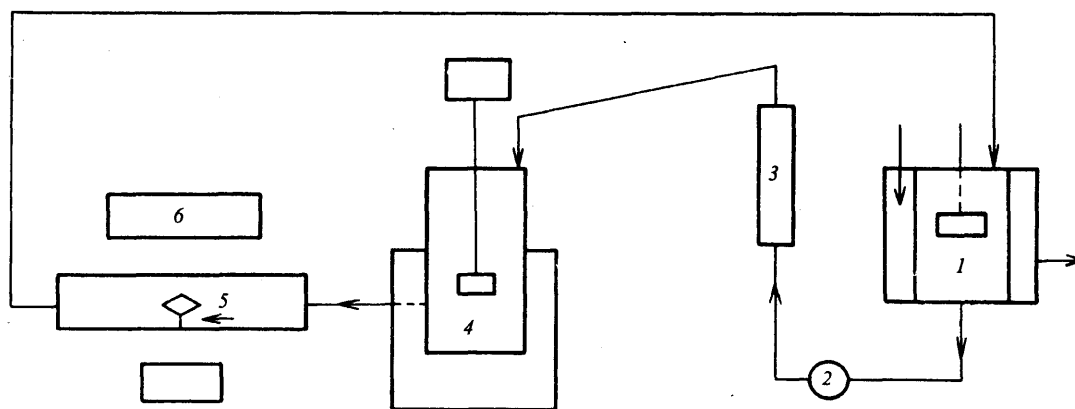


Рис.6. Система диагностики примеси по росту кристаллов: ²⁶ 1 – блок приготовления насыщенного раствора кристаллизанта; 2 – насос; 3 – расходомер; 4 – охладитель; 5 – растущий кристалл; 6 – узел слежения за свойствами кристалла *in situ*

ВII. 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/дм³. Собственная и нуклеационная сенсорность дают пределы 10^{-15} и 10^{-18} моль/дм³ 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. R.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.Ansorge, 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.Villemaux. *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.Курасов. *Коллоид. журн.*, **52**, 430 (1990)
23. И.В.Алексеева, А.С.Кабанов. *Коллоид. журн.*, **52**, 227 (1990)
24. R.Hagenloech, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 185 (1989)
25. Ю.М.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
26. S.P.Delineshev, G.Blisakov. *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.Elrden, P.Bennema, T.A.Cherepanova. *Prog. Crystal Growth Charact.*, **1**, 219 (1978)
31. Е.Н.Бродская, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **48**, 3 (1986)
32. Z.Adamczyk, M.Zembaba, B.Siwiek, 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.Осипов. *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.Lykema. *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.Doi, D.Chen. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5271 (1989)
53. A.C.Balazs, J.Y.Hu, A.P.Lentvorski, S.Lewandovski, 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.Cerreta, 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.Tanaka, H.Sajo, M.Iwasaki. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jap.*, **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. *Координац. химия*, **10**, 715 (1984)
80. S.P.Gubin. *J. Pure. Appl. Chem.*, **58**, 567 (1986)
81. W.Ansorge. *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.Matijevic, 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. P.393
100. Л.Н.Рашкович, А.А.Мкртчян, 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. P.51
106. P.G.Kotsoukos, Z.Amjad, 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.Мкртчян. *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; *Бюл. 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. P.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*. Akademie-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. P.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. P.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, Киев, 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.Težak, 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.Полякова. *Коллоид. журн.*, **53**, 822 (1991)
142. Л.А.Царькова, В.Л.Лишинский, 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. С.В.Дорожкин, А.Л.Николаев, И.В.Мелихов, Г.В.Сарпин, V.G.Bliadze. *Scanning*, **14**, 112 (1992)
151. И.В.Мелихов, В.Е.Божевольнов, 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 топочимия*. Наука и техника, Минск, 1986
156. T.Sugimoto, K.Miyake. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 335 (1990)
157. J.Nishizava, H.Nihira. In *4th Intern. Conf. Vapor. Growth and Epitaxy* (Proc. Nogoy). 1978. P.128
158. А.В.Емашев. *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, Киев, 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, Molecules, 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. P.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. химии*, **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. *Не-орган. 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.Bliznakov, 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.Lacsius. *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.Shripatt. *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.Ficher, 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.Мосюк. *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 presense 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