

УДК 548.5

**СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ  
ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ В  
КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ПРИ УЧЁТЕ  
СОЛЬВАТАЦИИ ЧАСТИЦ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ  
ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ**

О.Д. Линников

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91  
linnikov@mail.ru*

Предпринята попытка учесть влияние процесса сольватации частиц растворённого вещества на зарождение и рост кристаллов при кристаллизации из растворов в классической термодинамической теории нуклеации. Получен ряд интересных соотношений между энергиями активации процессов зарождения и роста кристаллов. Проведено сопоставление с опубликованными литературными данными.

Согласно классической термодинамической теории образования новой фазы [1-5], гомогенное зародышеобразование является флуктуационным процессом. Его скорость определяется концентрацией критических зародышей, возникших в объёме метастабильной материнской фазы, и частотой присоединения к ним частиц кристаллизующегося вещества [3, 5]:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n_c^* \quad (1)$$

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$$A_c = \frac{4}{3} \pi R_c^2 \sigma \quad (3)$$

где  $J$  – скорость объёмного зародышеобразования (в объёме пара, газа, расплава или раствора),  $c^{-1}m^{-3}$ ;  $Z$  – неравновесный фактор Зельдовича;  $\omega$  – частота, с которой частицы кристаллизующегося вещества присоединяются к зародышам критического размера, превращая их в стабильно растущие центры кристаллизации,  $c^{-1}$ ;  $n_c^*$  – концентрация критических зародышей новой фазы (зародышей, находящегося в равновесии с пересыщенной материнской фазой),  $m^{-3}$ ;  $n^*$  – концентрация частиц кристаллизующегося вещества в пересыщенной материнской фазе,  $m^{-3}$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $A_c$  – работа образования критического зародыша новой

фазы,  $Dж$ ;  $R_c$  – радиус критического зародыша новой фазы,  $м$ ;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение),  $Дж / м^2$ .

Приведённые выше уравнения справедливы для кристаллизации из паровой и газовой фазы. При кристаллизации в молекулярных расплавах, в отличие от кристаллизации в паровой или газовой фазе, по-видимому, необходимо учитывать энергетический барьер, связанный с преодолением частицами кристаллизующегося вещества связывающих их межмолекулярных сил. Вследствие этого формула (2) должна быть преобразована к виду:

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (4)$$

где  $E_D$  – энергия активации процесса диффузии частиц кристаллизующегося вещества в объёме конденсированной среды,  $Дж/моль$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Дж/(К \cdot моль)$ .

Если образующийся зародыш новой фазы имеет форму сферы с радиусом  $R_c$ , то при кристаллизации в расплаве множитель  $\omega$  в уравнении (1) определяется выражением [2, 5]:

$$\omega = 4\pi R_c^2 K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (5)$$

где  $K_n$  – коэффициент пропорциональности, включающий в себя стерический фактор (вероятность подходящей ориентации частиц кристаллизующего в момент столкновения с зародышем) и ряд других неучтённых факторов;  $a$  – длина диффузионного скачка частицы кристаллизующегося вещества,  $м$ ;  $f_0$  – частота тепловых колебаний частиц кристаллизующегося вещества,  $с^{-1}$ .

Радиус критического зародыша может быть найден по уравнению Гиббса – Томпсона [3-5]:

$$R_c = \frac{2\sigma \cdot \Omega}{k_B N_A T \ln\left(\frac{n^*}{n_0}\right)} \quad (6)$$

где  $\Omega$  – объём одного моля вещества зародыша,  $м^3/моль$ ;  $n_0^*$  – равновесная концентрация частиц кристаллизующегося вещества в материнской фазе при данной температуре,  $м^{-3}$ ;  $N_A$  – число Авогадро,  $моль^{-1}$ .

С учётом формул (1) – (6) для скорости зародышеобразования в молекулярном расплаве можно получить уравнение:

$$J = \frac{16Z\pi af_0 K_n \sigma^2 \Omega^2 \cdot (n^*)^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{n^*}{n_0} \right)} \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) \exp \left( -\frac{16\pi N_A \sigma^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{n^*}{n_0} \right)} \right) \quad (7)$$

где  $R = k_B N_A$ ;  $E_1$  – энергия активации процесса зародышеобразования в объёме конденсированных сред, Дж/моль. Как видно, для расплавов  $E_1 = 2E_D$ .

При переходе от расплавов к водным (и неводным) растворам солей следует учесть, что в растворах растворённое вещество находится в виде гидратированных (сольватированных) молекул и ионов. Поэтому присоединение молекул или ионов растворённого вещества к критическому зародышу (да и само возникновение критического зародыша) будет возможно только после их частичной (или полной) дегидратации (десольватации). Таким образом, в уравнениях (4) и (5), по-видимому, необходимо ввести новые дополнительные экспоненциальные множители, учитывающие этот потенциальный барьер:

$$n_c^* = n^* \exp \left( -\frac{A_c}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{E_D}{RT} \right) \exp \left( -\frac{E_{ds}}{RT} \right) \quad (8)$$

$$\omega = 4\pi R_c^2 K_n n^* a f_0 \exp \left( -\frac{E_D}{RT} \right) \exp \left( -\frac{E_{ds}}{RT} \right) \quad (9)$$

где  $E_{ds}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц растворённого вещества при переходе их из объёма жидкой фазы в твёрдую, Дж/моль.

Если учесть также, что  $n^* = [C] \cdot 10^3 \cdot N_A$ , где  $[C]$  – молярная концентрация (моль/л) пересыщенного раствора кристаллизующегося вещества, то получим уравнение описывающее, скорость гомогенного зародышеобразования в растворах солей:

$$J = \frac{16 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 K_n \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) \exp \left( -\frac{16\pi N_A \sigma^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (10)$$

где  $E_1 = 2(E_D + E_{ds})$ .

Рассмотрим теперь процесс гетерогенного зародышеобразования на инородной и собственной подложках. В этом случае в соответствии с принятыми допущениями формула (8) принимает вид:

$$n_{cs}^* = n_s^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{DS}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsad}}{RT}\right) \quad (11)$$

где  $n_{cs}^*$  – концентрация критических зародышей на поверхности подложки,  $m^{-2}$ ;  $n_s^*$  – концентрация частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на поверхности подложки,  $m^{-2}$ ;  $E_{DS}$  – энергия активации процесса поверхностной диффузии частиц кристаллизующегося вещества вдоль поверхности подложки, Дж/моль;  $E_{dsad}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц кристаллизующегося вещества при их присоединении к критическому зародышу из адсорбированного слоя на поверхности подложки, Дж/моль. В первом приближении можно принять, что

$$n_s^* = K_{na} \cdot n^* \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsa}}{RT}\right) \quad (12)$$

где  $K_{na}$  – коэффициент пропорциональности;  $E_{dsa}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц кристаллизующегося вещества при их адсорбции на поверхности подложки (при переходе из объёма жидкой фазы на поверхность подложки), Дж/моль. Очевидно, что  $E_{ds} = E_{dsa} + E_{dsad}$ .

При зародышеобразовании на инородной подложке зародыш имеет форму не шара, а шарового сегмента. Если критический зародыш образуется путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества прямо из объёма раствора, то в соответствии с принятыми допущениями уравнение (9) примет вид:

$$\omega_S = 2\pi R_c^2 (1 - \cos\theta) K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right) \quad (13)$$

При образовании критического зародыша за счёт присоединения частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на подложке

$$\omega_S = 2\pi R_c \sin\theta \cdot K_n n_s^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_{DS}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsad}}{RT}\right) \quad (14)$$

Тогда после соответствующих подстановок можно получить уравнения, описывающие скорость гетерогенного зародышеобразования на чужеродной подложке в растворе:

$$J_S = \frac{8 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 (1 - \cos\theta) K_n K_{na} \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)}\right) \quad (15)$$

$$J_s = \frac{4 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 \sin \theta \cdot K_n K_{na}^2 \sigma \Omega N_A^2 [C]^2}{RT \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_3}{RT} \right) \exp \left( -\frac{16 \pi N_A \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (16)$$

где  $E_2 = 2(E_D + E_{ds}) + E_{DS}$  – энергия активации процесса поверхностного зародышеобразования при образовании критического зародыша путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества из объёма раствора, Дж/моль;  $E_3 = 2(E_D + E_{DS} + E_{ds})$  – энергия активации процесса поверхностного зародышеобразования при образовании критического зародыша за счёт присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества, адсорбированных на подложке, Дж/моль;  $\sigma_{ef}$  – эффективная удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup> [3-6].

Особый интерес представляет гетерогенное зародышеобразование на собственной подложке. В отличие от зародышеобразования на чужеродной подложке, оно протекает путём образования не трёхмерных, а двухмерных зародышей [3-6]. В случае если образующийся критический зародыш имеет форму диска, его радиус ( $R_{cs}$ ) и работа образования ( $A_{cs}$ ) равны:

$$R_{cs} = \frac{\sigma \cdot \Omega}{RT \ln \left( \frac{n^*}{n_0} \right)} \quad (17)$$

$$A_{cs} = \frac{\pi \cdot \Omega \sigma^2 a_0}{RT \ln \left( \frac{n^*}{n_0} \right)} \quad (18)$$

где  $a_0$  – параметр кристаллической решётки кристаллизующегося вещества, м.

Как и ранее, можно предположить, что поверхностное зародышеобразование на собственной подложке может протекать двумя путями: (1) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на поверхности подложки. Соответствующие подстановки приводят к уравнениям, описывающим скорость зародышеобразования на собственной подложке:

$$J_s^* = \frac{2 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 (1 - \cos \theta) K_n K_{na} \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_2}{RT} \right) \exp \left( -\frac{a_0 \pi N_A \sigma^2 \Omega}{(RT)^2 \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (19)$$

$$J_S^* = \frac{2 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 \sin \theta \cdot K_n K_{na}^2 \sigma \Omega N_A^2 [C]^2}{RT \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_3}{RT} \right) \exp \left( -\frac{a_0 \pi N_A \sigma^2 \Omega}{(RT)^2 \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (20)$$

Уравнение (19) описывает скорость поверхностного зародышеобразования на собственной подложке при образовании критического зародыша путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества из объёма раствора, а формула (20) – при образовании критического зародыша за счёт присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества, адсорбированных на подложке.

Рассмотрим теперь процесс роста кристаллов (кинетический режим, когда диффузией можно пренебречь). В случае атомно-шероховатых граней и нормального механизма роста частицы кристаллизующегося вещества могут присоединиться к растущему кристаллу в любой точке его поверхности, и скорость роста описывается уравнением первого порядка относительно пересыщения раствора:

$$V = k_1 \exp \left( -\frac{E_4}{RT} \right) ([C] - [C_0]) \quad (21)$$

где  $V$  – линейная скорость роста грани кристалла,  $м/с$ ;  $k_1$  – коэффициент пропорциональности;  $E_4$  – энергия активации процесса роста кристаллов при нормальном механизме роста,  $Дж/моль$ .

Очевидно, что если кристаллы имеют атомно-шероховатые грани, то частицы кристаллизующегося вещества перед встраиванием в кристаллическую решётку растущего кристалла, также как и при образовании зародыша, должны сначала совершить диффузионный скачок из раствора к излому на поверхности кристалла, а затем сбросить окружающую их оболочку из молекул растворителя. Тогда следует ожидать, что

$$E_4 = E_D + E_{ds} \quad (22)$$

При дислокационном росте при низких пересыщениях раствора:

$$V = k_2 \exp \left( -\frac{E_5}{RT} \right) ([C] - [C_0])^2 \quad (23)$$

где  $k_2$  – коэффициент пропорциональности;  $E_5$  – энергия активации процесса роста кристаллов при дислокационном механизме роста,  $Дж/моль$ .

При дислокационном механизме роста встраивание частиц кристаллизующегося вещества в решётку растущего кристалла может протекать двумя путями: (1) за счёт прямого присоединения частиц

кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на поверхности кристалла при их последующей поверхностной диффузии к ступени роста на поверхности кристалла. В первом случае энергия активации процесса роста должна также описываться формулой (24) (т. е.  $E_5 = E_4$ ), а во втором, при учёте процесса поверхностной диффузии, можно получить:

$$E_5 = E_D + E_{DS} + E_{dsad} + E_{dsa} = E_D + E_{DS} + E_{ds} = E_4 + E_{DS} \quad (24)$$

Если принятые допущения верны, то можно записать следующие соотношения между энергиями активации процессов роста и зарождения кристаллов:

$$E_1 = 2E_D + 2E_{ds} = 2E_4 \quad (25)$$

$$E_2 = 2(E_D + E_{ds}) + E_{DS} = 2E_4 + E_{DS} \approx 2E_4 \quad (26)$$

Представляет интерес, далее, сравнить полученные закономерности с имеющимися в литературе экспериментальными данными по этому вопросу. К сожалению, необходимые для этого сведения мы нашли только в нескольких работах [10-14]. Так в двух наших старых работах [10, 11] было показано, что скорость гетерогенного зародышеобразования сульфата кальция на чужеродной (нержавеющая сталь) и собственной подложках лучше всего описываются уравнениями (15) и (19).

Далее, согласно [10, 11] энергия активации процесса зародышеобразования сульфата кальция на поверхности нержавеющей стали (чужеродная подложка) равна  $100,9 \pm 15,6$  кДж / моль, а на собственной подложке –  $139,4 \pm 40,8$  кДж / моль (уровень значимости 0,05). Видно, что они практически совпадают. Энергия активации процесса дислокационного роста (квадратичная зависимость скорости роста от пересыщения раствора) грани (120) кристаллов гипса составляет  $59,1 \pm 7,8$  кДж / моль (уровень значимости 0,05) [11], что также подтверждает полученное выше соотношение (26):

$$E_2 = 139,4 \pm 40,8 \approx 2E_4 = 2 \times (59,1 \pm 7,8) = 118,2 \pm 15,6 \text{ (кДж/моль)} \quad (27)$$

В работе [12] методом термодинамического цикла были рассчитаны энергии гидратации хлоридов калия и натрия в водных растворах, которые равны  $60,8 - 61,5$  кДж / моль и  $47,1 - 47,8$  кДж / моль. Экспериментальные данные по энергиям активации процессов нормального роста кристаллов хлоридов калия и натрия при спонтанной кристаллизации этих солей из водных растворов получены в работах [13, 14], они оказались равны соответственно  $61,8 - 65,2$  кДж / моль [13] и  $49,1 \pm 5,9$  кДж / моль [14]. Между тем, согласно формуле (22) энергия активации процесса роста кристаллов по нормальному механизму должна

быть приблизительно равна энергии дегидратации соли (входящую в уравнение (22) величину энергии активации процесса диффузии можно не учитывать, так как она для водных растворов имеет значение всего в несколько кДж/моль). Как видно из приведённых выше данных работ [12-14], наблюдается удивительно точное выполнение этого соотношения.

### **Библиографический список**

1. *Фольмер, М.* Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
2. *Френкель, Я.И.* Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
3. *Хирс Д.* Испарение и конденсация / Д. Хирс, Г. Паунд. – М.: Metallurgy, 1966. – 196 с.
4. *Анисимов, М.П.* Нуклеация: теория и эксперимент / М.П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 7. – С. 664-705.
5. *Чернов, А.А.* Современная кристаллография. / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. – М.: Наука, 1980. – Т. 3. – 400 с.
6. *Сангвал, К.* Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал, пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
7. *Mullin, J.W.* Crystallization / J.W. Mullin. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 4<sup>th</sup> ed., 2001. 4<sup>th</sup> ed. – 594 pp.
8. *Стрикленд-Констэбл, Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации / Р.Ф. Стрикленд-Констэбл, пер. с англ. – Л.: Недра, 1971. – 310 с.
9. *Белюстин, А.В.* О механизме роста граней октаэдра алюмокалиевых квасцов / А.В. Белюстин, И.М. Левина // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 190-191.
10. *Linnikov, O.D.* Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface / O.D. Linnikov // Desalination. – 1999. – V. 122. – P. 1-13.
11. *Linnikov, O.D.* Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 2. Kinetics of calcium sulphate surface crystal growth at its crystallization on a heat-exchange surface / O.D. Linnikov // Desalination. – 2000. – V. 128. – P. 35-46.
12. *Горощенко, Я.Г.* Расчёт энергий гидратации и диссоциации хлоридов лития, натрия и калия в водных растворах / Я.Г. Горощенко, Р.В. Куприна // ЖФХ. – 1983. – Т. 57. – № 1. – С. 54-57.
13. *Linnikov, O.D.* Spontaneous crystallization of potassium chloride from aqueous and aqueous-ethanol solutions. Part 1: Kinetics and mechanism of the crystallization process / O.D. Linnikov // Crystal Research and Technology. – 2004. – V. 39. – № 6. – P. 516-528.
14. *Linnikov, O.D.* Spontaneous crystallization of sodium chloride from aqueous-ethanol solutions. Part 1. Kinetics and mechanism of the crystallization process / O.D. Linnikov // Crystal Research and Technology. – 2006. – V. 41. – № 1. – P. 10-17.