

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Милица М. Милојевић

**УТИЦАЈ МАГНЕТНОГ ПОЉА НА
РАСТ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ
ХЛОРАТА**

Докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

Milica M. Milojević

**INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON
THE GROWTH OF SODIUM
CHLORATE CRYSTALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Ментор:

Др Андријана Жекић, редовни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

Чланови комисије:

Др Сунчица Елезовић-Хацић, редовни професор
Универзитет у Београду, Физички факултет

Др Бранислава Вучетић, доцент
Универзитет у Београду, Физички факултет

Др Драгана Маливук Гак, ванредни професор
Универзитет у Бањој Луци, Природно-математички факултет

Кандидат:

Датум одбране: _____

Извод

Резултати истраживања утицаја слабог магнетног поља индукције (55 ± 3) mT на раст малих кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$, из водених раствора, биће представљени и дискутовани у овој докторској дисертацији. Главни фокус истраживања био је на проучавању могућег утицаја магнетног поља на брзине раста кристала, њихове расподеле, као и на механизме и параметре раста. Такође, проучавана је зависност највероватнијих брзина раста кристала од њихових почетних величина. Добијени резултати су дискутовани у контексту актуелних теоријских модела. Експериментални део истраживања реализован је у Лабораторији за раст кристала Физичког факултета, Универзитета у Београду.

У реализованом истраживању спроведена су два типа експеримената, са кристалима нуклеисаним и раслим без магнетног поља, као и у присуству поља. У оба типа експеримената, кристали су нуклеисани и расли на температури $T = (28.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ из раствора засићених на температури T_0 у опсегу од $(30.0 - 32.0) ^\circ\text{C}$. Ови услови одговарали су релативном пресићењу раствора σ у опсегу од $(0.89 - 1.78)\%$. Нуклеација и раст кристала одвијали су се у ћелији за кристализацију, делу експерименталне поставке дизајниране тако да је на њеним супротним бочним странама, нормално на ток раствора, било могуће постављање неодијумских магнета који су генерисали магнетно поље правца нормалног на ток раствора. Поље се могло сматрати хомогеним у ограниченом делу ћелије, тако да је проучаван само узорак нуклеисан и растао у том делу. Оптички микроскоп и камера омогућили су континуирано праћење раста кристала током четири сата трајања сваког експеримента. Током првих 45 минута, кристали су фотографисани сваких 15 минута, а након тога сваких 30 минута. Накнадном обрадом фотографија измерене су промене величина кристала дуж два нормална $\langle 100 \rangle$ правца, што је омогућило одређивање брзина раста кристала у овим правцима.

Резултати проучавања утицаја спољашњег магнетног поља на брзине раста кристала показали су да применом магнетног поља долази до благог повећања средњих брзина раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$. Просечна релативна промена у средњој брзини раста износила је 10.8%. Анализа могућих ефеката које је примењено магнетно поље могло да има на брзине раста кристала указала је на његов термални ефекат, који одговара релативном повећању температуре засићења раствора за 0.55, 0.62, 0.92, 1.03 и 1.29 %. Ова повећања температуре одговарају пресићењима раствора од 0.96, 1.20, 1.46, 1.70 и 1.97 %, по реду.

Показано је да термодинамички ефекат магнетног поља не може бити одговоран за повећање средњих брзина раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$, јер је процењена разлика равнотежних температура у присуству магнетног поља и без њега реда 10^{-4} K, сувише мала, да би изазвала било какав значајан ефекат. Магнетохидродинамички ефекат могао би бити механизам који доводи до повећања брзине раста проучаваних кристала. Међутим, сам ефекат није могао бити измерен с обзиром да су кристали нуклеисани и расли у раствору са проводљивошћу мањом од 200 mS/cm, брзином кретања јона око 0.05 mm/s и магнетном проводљивошћу дијамагнетних узорака ≈ 1 .

Магнетна диполна интеракција и градијент магнетног поља не могу бити одговорни за веће брзине раста кристала натријум хлората раслих у магнетном пољу, док утицај таласног механизма не може бити у потпуности искључен. Рендгенска структурна анализа монокристалних узорака показује да кристали нуклеисани и расли у пољу можда имају нешто већи параметар решетке. Наиме, два од три анализирана кристала, нуклеисана и расла у пољу, имала су нешто већу константу решетке.

Резултати истраживања утицаја спољашњег магнетног поља на механизме раста проучаваних кристала, анализом зависности средње брзине раста од релативног пресићења

раствора, показују да кристали нуклеисани и расли у магнетном пољу, као и без њега, расту преко сложеног дислокационог извора. Израчунате вредности параметара раста указују на то да магнетно поље повећава вредност коефицијента померања степеника у моделу површинске дифузије, као и у моделу раста преко кооперирајућих завојних дислокација.

Модел кооперирајућих завојних дислокација омогућава описивање линеарне зависности између максималне брзине раста кристала и њихове почетне величине. Гранична вредност почетне величине кристала већа је за кристале који су расли у магнетном пољу, што је вероватно последица малих пресићења на којима се одвијао раст. Већа вредност нагиба предложене линеарне зависности у присуству магнетног поља последица је мање вредности константе раста у једначини која описује раст кристала преко групе завојних дислокација.

Кључне речи: натријум хлорат, раст кристала из раствора, магнетно поље, механизми раста кристала

Научна област: Физика

Ужа научна област: Физика кондензоване материје

Abstract

The results of the research on the impact of a weak magnetic field induction (55 ± 3) mT on the growth of small sodium chlorate crystals in the $\langle 100 \rangle$ direction, from aqueous solutions, will be presented and discussed in this doctoral dissertation. The main focus of the research was on studying the potential impact of the magnetic field on the growth rates of crystals, their distributions, as well as the mechanisms and parameters of growth. Additionally, the dependence of the most probable growth rates of the crystals on their initial sizes was analyzed. The obtained results are discussed in the context of current theoretical models. The experimental part of the research was conducted in the Laboratory for crystal growth of the Faculty of Physics, University of Belgrade.

In the conducted research, two types of experiments were carried out: with crystals nucleated and grown without a magnetic field, as well as in the presence of the field. In both types of experiments, the crystals were nucleated and grown at a temperature of $T = (28.0 \pm 0.1)$ °C from solutions saturated at a temperature T_0 in the range of $(30.0 - 32.0)$ °C. These conditions corresponded to a relative supersaturation of the solution, σ , in the range of $(0.89 - 1.78)$ %. Nucleation and crystal growth took place in a crystallization cell, part of the experimental setup designed so that on its opposite sides, normal to the flow of the solution, it was possible to place neodymium magnets that generated a magnetic field in a direction normal to the flow of the solution. The field could be considered homogeneous in a limited part of the cell, so only the sample nucleated and grown in that part was studied. An optical microscope and camera allowed continuous monitoring of crystal growth during the four-hour duration of each experiment. During the first 45 minutes, the crystals were photographed every 15 minutes, and after that every 30 minutes. Through post-processing of the photographs, the changes in the crystal sizes along two normal $\langle 100 \rangle$ directions were measured, which enabled the determination of the growth rates of the crystals in these directions.

The results of the study on the impact of the external magnetic field on the growth rates of crystals showed that the application of the magnetic field leads to a slight increase in the average growth rates of sodium chlorate crystals in the $\langle 100 \rangle$ direction. The average relative change in the average growth rate was 10.8%. The analysis of possible effects that the applied magnetic field could have on the growth rates of the crystals indicated its thermal effect, which corresponds to a relative increase in the saturation temperature of the solution 0.55 %, 0.62 %, 0.92 %, 1.03 %, and 1.29 %. These temperature increases correspond to supersaturations of the solution of 0.96 %, 1.20 %, 1.46 %, 1.70 %, and 1.97 %, respectively.

It has been shown that the thermodynamic effect of the magnetic field cannot be responsible for the increase in the average growth rates of sodium chlorate crystals in the $\langle 100 \rangle$ direction, as the estimated difference in equilibrium temperatures in the presence of the magnetic field and without it is on the order of 10^{-4} K, which is too small to cause any significant effect. The magnetohydrodynamic effect could be a mechanism leading to the increase in the growth rate of the studied crystals. However, this effect could not be measured, since the crystals were nucleated and grown in a solution with a conductivity lower than 200 mS/cm, an ion drift velocity of about 0.05 mm/s, and a magnetic permeability of the diamagnetic samples ≈ 1 .

Magnetic dipole interaction and the magnetic field gradient cannot be responsible for the higher growth rates of sodium chlorate crystals grown in a magnetic field, while the influence of the wave mechanism cannot be completely excluded. X-ray structural analysis of monocrystalline samples shows that crystals nucleated and grown in the field may have a slightly larger lattice parameter. Specifically, two out of three analyzed crystals, nucleated and grown in the field, had a slightly larger lattice constant.

The results of the research on the impact of the external magnetic field on the growth mechanisms of the studied crystals, through the analysis of the dependence of the average growth rate on the relative supersaturation of the solution, show that crystals nucleated and grown in the magnetic field, as well as without it, grow through a complex dislocation source. The calculated growth parameter values indicate that the magnetic field increases the value of the step motion coefficient in the surface diffusion model, as well as in the model of growth through cooperating screw dislocations.

The model of cooperating screw dislocations enables the description of the linear relationship between the maximum growth rate of crystals and their initial size. The threshold value of the initial crystal size is higher for crystals that grew in a magnetic field, which is probably a result of the low supersaturation at which the growth occurred. The higher value of the slope of the proposed linear relationship in the presence of the magnetic field is a consequence of the lower value of the growth constant in the equation that describes crystal growth through a group of screw dislocations.

Keywords: sodium chlorate, crystal growth, magnetic field, crystal growth mechanisms

Scientific field: Physics

Specialized scientific field: Condensed matter physics

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски део.....	3
2.1. Кристална супстанца.....	3
2.2. Кристалографија.....	6
2.3. Опште особине натријум хлората.....	8
2.3.1. Општи кристалографски подаци.....	8
2.3.2. Добијање, физичке и хемијске особине натријум хлората.....	9
2.3.3. Примена натријум хлората.....	10
2.4. Формирање кристала.....	11
2.4.1. Елементи класичне теорије нуклеације.....	11
2.4.2. Елементи двостепене нуклеације.....	15
2.5. Преглед модела раста кристала из раствора.....	16
2.5.1. Особине раствора.....	17
2.5.2. Површина кристала.....	18
2.5.3. Адхезивни раст.....	18
2.5.4. Слојевити раст.....	21
2.5.4.1. Раст дводимензионалном нуклеацијом.....	22
2.5.4.2. Раст преко завојних дислокација.....	27
2.5.4.3. Кратак преглед ранијих истраживања механизма раста кристала натријум хлората.....	34
2.6. Утицај магнетног поља на раст кристала.....	35
2.6.1. Кратак преглед ранијих истраживања утицаја магнетног поља на раст кристала.....	35
2.6.2. Ефекти магнетног поља на раст кристала из раствора.....	36
2.6.2.1. Утицај магнетног поља на оријентацију кристала.....	36
2.6.2.2. Утицај магнетног поља на водоничне везе.....	37
2.6.2.3. Термодинамички ефекат.....	37
2.6.2.4. Магнетохидродинамички ефекат.....	38
2.6.2.5. Таласни механизам.....	39
2.6.2.6. Ефекат магнетне диполне интеракције.....	39
2.6.2.7. Ефекат градијента магнетног поља.....	39

2.6.2.8. Деформација кристалне решетке.....	40
3. Експериментални део.....	41
3.1. Експериментална поставка.....	41
3.2. Прикупљање и обрада експерименталних података.....	44
3.2.1. Припремање раствора.....	44
3.2.2. Експериментална процедура.....	45
3.2.3. Вејбулова расподела.....	46
3.2.4. Квалитет фитовања	46
4. Резултати и дискусија проучавања утицаја магнетног поља на раст кристала натријум хлората.....	47
4.1. Експериментални резултати.....	47
4.2. Дискусија.....	51
4.2.1. Термални ефекат магнетног поља.....	51
4.2.2. Термодинамички ефекат.....	53
4.2.3. Магнетнохидродинамички ефекат.....	53
4.2.4. Магнетна диполна интеракција, градијент магнетног поља и таласни механизам.....	53
4.2.5. Утицај магнетног поља на параметре кристалне решетке.....	54
5. Резултати и дискусија проучавања утицаја магнетног поља на кинетику раста кристала натријум хлората из водених раствора	56
5.1. Зависност брзине раста кристала од пресићења раствора.....	56
5.2. Утицај магнетног поља на расподеле брзина раста кристала натријум хлората из водених раствора.....	62
6. Закључак.....	68
Листа симбола.....	70
Литература.....	76
Биографија аутора.....	83
Изјава о ауторству.....	84
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	85
Изјава о коришћењу.....	86

1. Увод

Раст кристала из раствора има значајну улогу у савременим истраживањима. Резултати истраживања добијених у овој области омогућавају контролисану производњу кристалних материјала који су од суштинског значаја у индустријама попут електронске и фармацеутске. Наиме, кристали формирани из раствора често имају специфична својства, укључујући оптичка, електрична и механичка, која су кључна у развоју нових технологија. Истраживања у физици раста кристала такође доприносе разумевању међумолекулских интеракција и фазних прелаза, што може допринети дизајнирању нових материјала.

Магнетно поље може имати утицај на процес раста кристала из раствора, нарочито у случајевима где су укључени материјали који показују магнетна својства. Као последица деловања поља могу се појавити промене у оријентацији и структури кристала, с обзиром да магнетно поље може утицати на кретање и расподелу наелектрисаних честица у раствору. Ове промене могу утицати на динамику раста кристала, укључујући и брзину њиховог раста. Такође, магнетно поље може довести до формирања кристала са специфичним магнетним својствима, посебно значајних за развој електронских технологија.

Недостатак довољно јасних објашњења механизма деловања магнетног поља на раст кристала из раствора оставља ово поље истраживања у савременој науци и даље атрактивним. Као скроман допринос, у овој докторској дисертацији биће представљени и дискутовани резултати истраживања утицаја спољашњег магнетног поља на раст кристала натријум хлората из водених раствора.

Дисертација се састоји од шест делова. Након првог, уводног дела, следи теоријски, други део дисертације који обухвата неколико тема. На почетку је дат осврт на опште особине кристалних супстанци као и на њихову класификацију. Након тога је дат преглед кристалографских, физичких и хемијских особина натријум хлората, као и његова могућа примена. Следи представљање основних теорија нуклеације (класична и двостепена), класичних модела раста кристала (адхезивни, дводимензионални и модели спиралног раста) и преглед резултата досадашњих истраживања механизма раста кристала натријум хлората из раствора. На крају овог дела дат је и преглед резултата релевантних истраживања утицаја магнетног поља на раст кристала из раствора, као и његови могући ефекти.

У трећем делу дисертације представљена је експериментална поставка за проучавање раста кристала без и у спољашњем магнетном пољу. Описана је процедура реализације експеримената, методика обраде експериментално добијених података, као и статистичка обрада резултата мерења.

Резултати проучавања утицаја магнетног поља на брзине раста кристала натријум хлората раслих из водених раствора приказани су у четвртом делу дисертације. Добијени резултати су дискутовани према могућим механизмима деловања магнетног поља, као што су термални, термодинамички, магнетохидродинамички, магнетна диполна интеракција, градијент магнетног поља и таласни механизам.

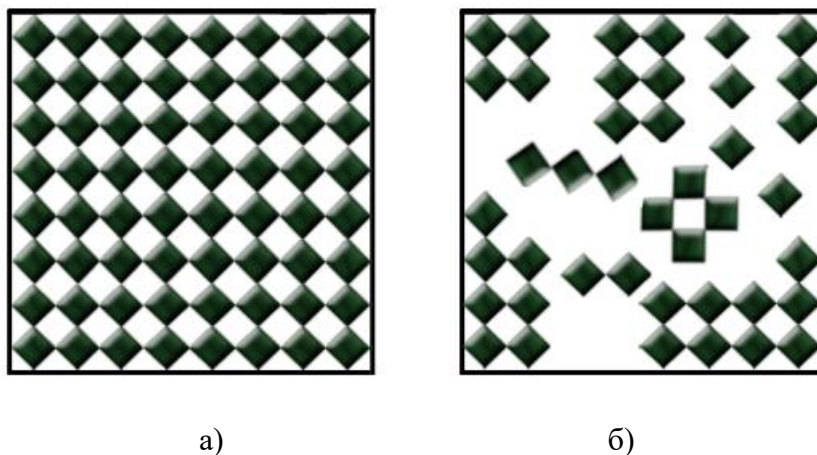
У петом делу дисертације су представљени резултати истраживања утицаја спољашњег магнетног поља на расподеле брзина раста кристала натријум хлората из водених раствора, на параметре раста, као и на зависност највероватнијих брзина раста кристала од њихових почетних величина. Резултати су дискутовани у складу са различитим теоријским моделима.

У последњем, шестом делу дисертације, у форми закључка, сумирани су добијени резултати. Такође, указано је на могуће правце даљих истраживања процеса раста кристала у магнетном пољу на које упућују резултати приказани у овој дисертацији.

2. Теоријски део

2.1. Кристална супстанца

Супстанца у чврстом агрегатном стању може се јавити у једном од два облика, у кристалном и у аморфном. Под аморфним чврстим супстанцама се подразумевају оне које имају кратकोдометну уређеност. Између изграђивачких јединица (атома, јона, молекула итд.) постоје јаке хемијске везе које одређују узајамни положај ових честица у узорку, али не постоји правилно понављање изграђивачких образаца у све три димензије, односно не постоји транслациона симетрија [1]. Кристални облик супстанце карактерише дугодометна уређеност, тј. изграђивачке јединице се периодично понављају у све три димензије по целој запремини кристала. Између изграђивачких јединица постоје јаке хемијске везе, у односу на које може да се изврши класификација кристала на: ковалентне, јонске, металне, молекулске и кристале са мешовитим типом веза. На слици 1 је дат шематски приказ уређености изграђивачких јединица код идеалног кристала и аморфног чврстог тела.



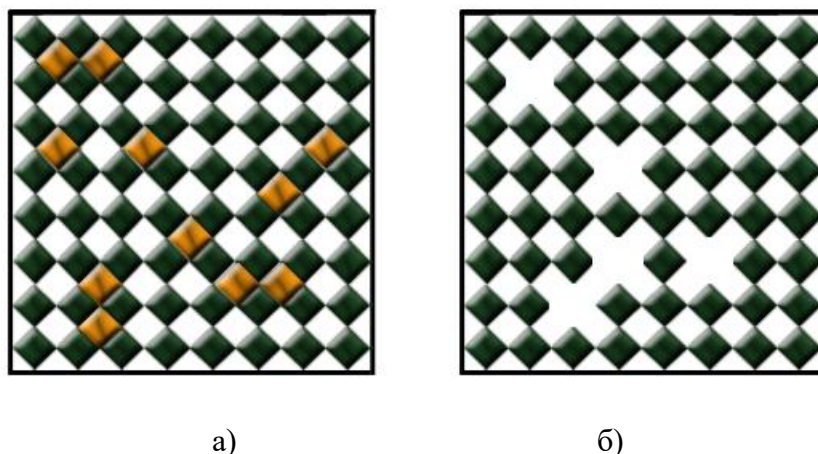
Слика 1. Шематски приказ: а) идеалног кристала и б) аморфног чврстог тела.

Структура кристала може се описати помоћу прости периодичне решетке у чијим се чворовима или у елементарном паралелопипеду налазе изграђивачке јединице [2]. Кристали који се налазе у природи или који су добијени у лабораторији неизбежно садрже извесан број различитих неправилности, односно дефеката. Најчешће врсте дефеката које се срећу код кристала могу се сврстати у неку од следећих категорија: тачкасти дефекти (дефекти димензије нула), линијски (једнодимензионални) дефекти, површински (дводимензионални) и запремински (тродимензионални) дефекти [3].

У тачкасте дефекте спадају интерстиције, вакансије и дефекти у виду нечистоћа. Вакансије настају када изграђивачка јединица напусти кристал, односно не заузме предвиђени положај у кристалној решетки. Положај који је она требало да заузме остаје упражњен и назива се вакансија. У стању термалне равнотеже неизбежно је присуство одређеног броја вакансија у кристалу, чиме се повећава ентропија система [4]. Број присутних вакансија зависи од температуре и повећава се са њеним порастом.

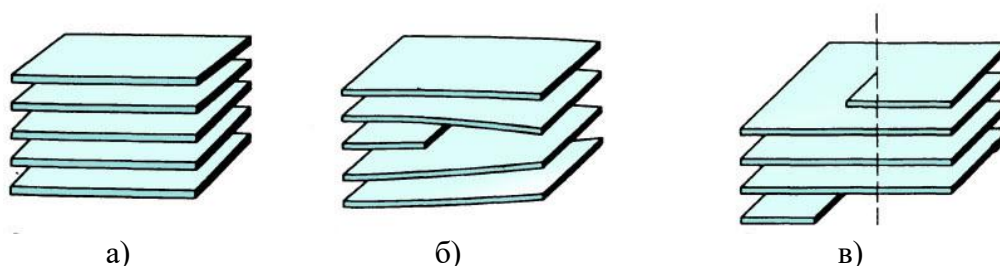
Интерстиције настају када изграђивачка јединица заузима положај непредвиђен одређеним типом кристалне решетке. Интерстициони положај могу заузимати изграђивачке јединице које су типичне за дати кристал, али и страни атоми или јони, па се у том случају говори о интерстицијским нечистоћама. Посебан случај интерстиција и вакансија се среће

код јонских кристала. Када у јонским кристалима позитивно наелектрисан јон, катјон, напусти своје чворно место како би кристал као целина остао неутралан, могу се десити два случаја: катјон може заузети интерстицијски положај и тада се говори о дефектима Френкеловог типа, или заједно са катјоном и анјон може напустити кристал, и тада настају дефекти Шоткијевог типа. Сваки тип тачкастих дефеката утиче на равнотежни положај осталих изграђивачких јединица чиме се нарушава тродимензионална периодичност у кристалу. На слици 2 је приказан изглед два типа тачкастих дефеката: интерстиција и вакансија.



Слика 2. Шематски приказ: а) интерстиција и б) вакансија.

Друга група дефеката која је скоро увек присутна у кристалима су линијски дефекти. Два најчешћа типа оваквих дефеката су ивичне и завојне дислокације. Ивичне дислокације представљају додатну полураван изграђивачких јединица која је уметнута између паралелно постављених равни идеалног кристала. Постојање ивичних дислокација чини кристал подложнијим пластичним деформацијама смицања. На слици 3 је приказан распоред кристалних плjosни код: а) идеалног кристала, б) кристала са ивичном дислокацијом и в) кристала са завојном дислокацијом.



Слика 3. Распоред кристалних равни код: а) идеалног кристала, б) кристала са ивичном дислокацијом, в) кристала са завојном дислокацијом.

Завојна дислокација настаје када се један део кристала помери у односу на други услед смицања. Дужина за коју су делови кристала међусобно померени јасно је одређена у сваком кристалу и представља међураванско растојање недеформисаног кристала. Завојне дислокације у кристалу могу представљати извор степеника који омогућава раст кристала.

Различити су узроци настанка дислокација и они зависе од начина добијања кристала. Уколико је кристал настао растом из мањег кристала - клице, онда ће током раста наследи дислокације које су постојале у клици. Настанак дислокација може бити и последица

релаксације унутрашњег напона узрокованог нагомиланим тачкастим дефектима, честицама нечистоћа, термалним контракцијама итд. [5].

Поменути тачкасти и линијски дефекти су примитивног карактера те се у реалним кристалима срећу далеко сложенији типови дефеката, који представљају комбинацију два или више поменутих. У дводимензионалне, односно површинске дефекте спадају грешке слагања атомских слојева, грешке на границама зрна, домена и сл., док се у тродимензионалне обично сврставају макроскопски дефекти као што су поре, инклузије итд. [3,5].

2.2. Кристалографија

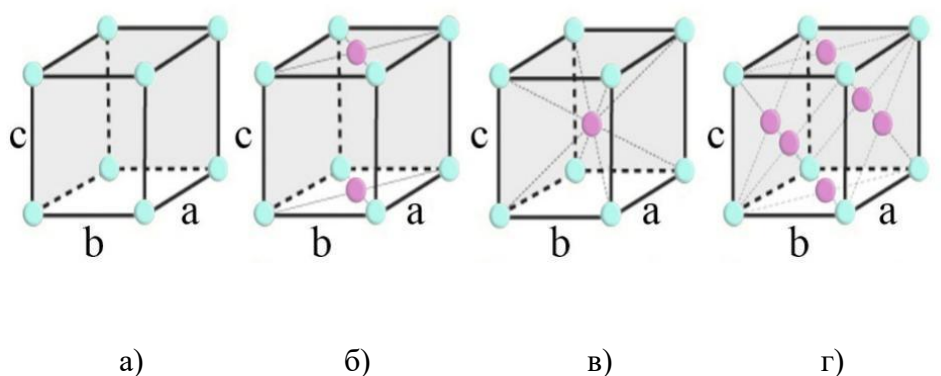
Кристалографија се као посебна научна дисциплина превасходно бави описивањем уређења материје у кристалним чврстим телима. Сваки монокристал карактерише одређена врста симетрије. У зависности од елемената симетрије које поседује, кристал се сврстава у једну од 230 просторних група. Просторна група кристала у потпуности описује симетрију кристала. Обично се елементи симетрије могу сврстати у једну од две групе, микроскопску или макроскопску, зависно од тога на којој се део кристалне решетке односе.

Макроскопски елементи симетрије односе се на целу просторну решетку и обухватају следеће просте елементе симетрије: транслацију, рефлексiju у односу на тачку (инверзија), рефлексiju у односу на раван (огледалска симетрија) и ротацију око замишљене осе (осна симетрија).

Код кристала постоји пет типова оса симетрије у зависности од тога колики је угао обртања и то су осе првог, другог, трећег, четвртог и шестог реда (оса првог реда значи да је угао обртања $360^\circ/1=360^\circ$). Комбиновањем простих елемената симетрије добијају се сложени елементи (нпр. комбинацијом ротације и инверзије добија се ротациона инверзија).

Микроскопски елементи симетрије се односе на изграђивачке честице (атоме, јоне, молекуле итд.) и обухватају транслацију, ротацију и рефлексiju (у односу на тачку и раван). Комбинацијом свих макроскопских елемената симетрије добијају се 32 класе симетрије. Ове класе симетрије омогућавају даље груписање у седам кристалних система и то: кубични, тетрагонални, хексагонални, орторомбични, моноклинични и триклинични.

У претходном делу текста је описана симетрија могућих просторних решетки. Да би се описала кристална решетка неопходно је просторној решетки приписати изграђивачке јединице. Примећено је (Браве 1850) да у односу на начин организовања изграђивачких јединица постоји 14 типова просте кристалне решетке. Према томе где се налазе изграђивачке јединице, односно чворови кристалне решетке, извршена је следећа подела: примитивна, базно центрирана, површински центрирана и запремински центрирана. На слици 4 је ради илустрације дат приказ орторомбичне елементарне ћелије са различитим распоредом изграђивачких јединица.



Слика 4. Орторомбична елементарна ћелија са различитим распоредом изграђивачких јединица: а) примитивна, б) базно центрирана, в) запремински центрирана и г) површински центрирана.

На слици 4 се може приметити да се у случају примитивне решетке чворови налазе у рогљевима паралелоипеда. Код базно центриране решетке постоје два додатна чвора у

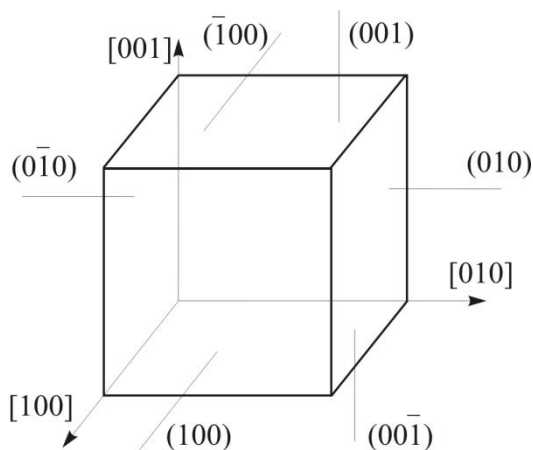
односу на примитивну решетку и они се налазе у пресеку дијагонала база елементарног паралелоипеда. Запремински центриране решетки имају само један додатни чвор у односу на примитивну решетку и он се налази у пресеку просторних дијагонала елементарног паралелоипеда. Површински центрирана решетка има додатне чворове који се налазе у пресеку дијагонала база, као у случају базно центриране решетки, али и додатне чворове који се налазе у пресеку дијагонала бочних страна. Укупно 14 Бравеових ћелија чине: кубична примитивна, кубична запремински центрирана, кубична површински центрирана, триклинична примитивна, моноклинична примитивна, моноклинична базно центрирана, орторомбична примитивна, орторомбична површински центрирана, орторомбична запремински центрирана, орторомбична базно центрирана, тетрагонална примитивна, тетрагонална запремински центрирана, хексагонална примитивна и ромбоедарска примитивна ћелија. Занемарујући изоморфне форме, постојање 32 класе симетрије и 14 Бравеових решетки даје 230 различитих група симетрије.

Код такозваних структурних прелаза долази до промене форме кристалне решетки. Због техничке примене један од највише проучаваних структурних прелаза је онај који се дешава код гвожђа услед деловања повишеног притиска, при чему кубична запремински центрирана решетка прелази у хексагоналну [6,7].

2.3. Опште особине натријум хлората

2.3.1. Општи кристалографски подаци

Кристал натријум хлората је неоргански јонски кристал у чијој се решетки налазе позитивни натријумови јони (Na^+) и негативни хлоратни јони (ClO_3^-). Спада у просторну групу $P2_13$, што значи да има примитивну ћелију (P), припада класи 23 и једини елемент симетрије је ротација у односу на осу (оса симетрије 2_1) [8,9]. Када кристали натријум хлората настају и расту у процесима који се одвијају брзо, натријум хлорат кристалише у форми са кубичном елементарном ћелијом ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c = 6.5758 \text{ \AA}$), при чему се јављају само $\{100\}$ пљосни, без пљосни виших индекса [8,9]. На слици 5 је приказан кубични хабитус натријум хлората са означеним одговарајућим кристалографским правцима и пљоснима. Уколико је процес кристализације спор, натријум хлорат кристалише у форми у којој се могу јавити и пљосни виших индекса, $\{110\}$, $\{120\}$ и $\{111\}$ [10-12].

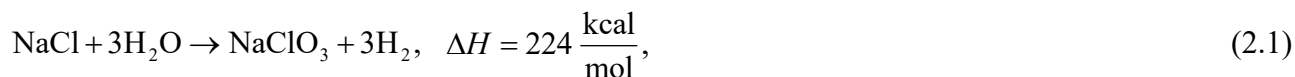


Слика 5. Кубични хабитус натријум хлората.

На промену хабитуса кристала могуће је утицати и додавањем одређених примеса, па је у случају додавања примеса калијум сулфата примећено да кристали натријум хлората који су расли из воденог раствора мењају хабитус и уместо типичног кубичног, расту у тетраедарском (са $\{111\}$ пљоснима) и ромб-додекаедарском (са $\{110\}$ пљоснима) хабитусу [13]. Такође, Ристић и сарадници су утврдили утицај примесе NaS_2O_6 на морфологију кристала натријум хлората, као и њену граничну вредност од 70 ppm при којој долази до формирања $\{111\}$ пљосни [12].

2.3.2. Добијање, физичке и хемијске особине натријум хлората

Натријум хлорат се индустријски најчешће добија електролизом концентрованог неутралног воденог раствора натријум хлорида у ћелијама без дијафрагме. Ово је врло сложен процес који се састоји из више корака. Поједностављени приказ ове реакције је [14]:



где је ΔH - промена енталпије реакције. Ова реакција је ендотермна, при чему се улаже око 224 kcal енергије за производњу једног мола ове соли [15]. Комплетан процес добијања натријум хлората је веома енергетски захтеван. У производњи је потребно уложити око 5 kWh електричне енергије како би се произвео један килограм супстанце.

Како би се умањили трошкови производње у процесу електролизе се користе аноде са облогама од одабраних метала (нпр. титанијума) уместо мање енергетски повољних графитних анода [14]. Процес производње је врло осетљив на промене температуре и киселости околине, те је неопходно строго контролисати услове ради постизања високе ефикасности реакција.

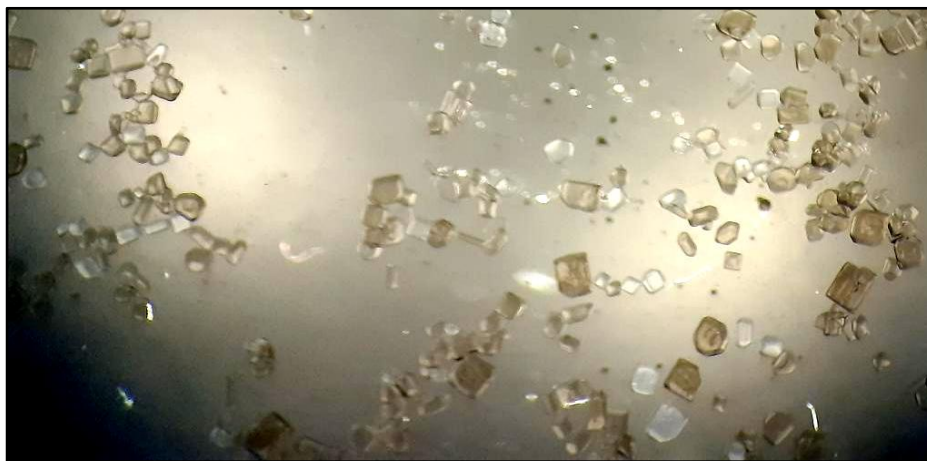
Натријум хлорат је хигроскопан, упија воду из околног ваздуха уколико се са њим нађе у контакту. Добро се раствара у води, метанолу, глицеролу, течном амонијаку и многим другим растварачима. Насупрот томе, растворљивост у етанолу је врло ниска.

У магнетном пољу кристали натријум хлората показују дијамагнетне особине, са измереном вредношћу магнетне суцептибилности од $-34,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [16]. У воденим растворима вредност ове константе је за око 5% мања, па водени раствори натријум хлората имају магнетну суцептибилност од $-36,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [16].

Кристал натријум хлората је оптички активан, иако молекули натријум хлората нису хирални. Ово је случај код свих кристала који су хирални као последица структурног уређења (натријум хлорат, натријум бромат, кварц, сахароза и сл.). У процесу кристализације, кристали натријум хлората могу да кристалишу у два енантиомерна облика који обрћу раван линеарно поларизоване светлости, један у десно (у смеру кретања казаљке на сату), а други у лево (у смеру супротном смеру кретања казаљке на сату). Остале физичке особине два облика ове соли су непромењене. Оптичка активност кристала може се уочити оптичким микроскопом са поларизатором (слика 6).

Због свог једноставног кристалографског облика и приступачности, кристали натријум хлората се често користе у експериментима за изучавање селективне енантиомерности, односно за проучавање начина селективног добијања жељеног енантиомерног облика кристала.

Уколико се кристализација врши без спољашњих утицаја, нема појаве префериране хиралности, односно јавља се подједнак број лево и десно оријентисаних кристала. Много је напора уложено како би се утицало на добијање једне енантиомерне форме. За сада су најбољи резултати остварени додавањем хиралних примеса у раствор (нпр. Д-манитол и Д-сорбитол) [17]. Проблем са појединим покушајима селективне кристализације циљног добијања само једне енантиомерне форме јесте што се добија једна, али не одређена форма. Тако је могуће да се у једној серији експеримената добије више лево оријентисаних кристала, у другој десних, али без могућности да се унапред одреди која ће форма бити добијена. Уколико би постојала могућност добијања кристала у жељеној форми то би могло имати великог утицаја на добијање биолошки важних једињења.



Слика 6. Пример лево и десно оријентисаних кристала натријум хлората посматраних оптичким микроскопом са поларизатором.

2.3.3. Примена натријум хлората

Експериментално је показано да је натријум хлорат ефикасан за третирање бактерије *Salmonella* код свиња [18,19]. У овим експериментима је коришћена мешавина натријум хлората, натријум нитрата и натријум лактата. Бактерија *Salmonella* садржи одређену подврсту ензима нитрата редуктазе који редукује нитрате до нитрита, односно хлорате до хлорита. Хлорити су токсични за бактеријске ћелије и доводе до њихове смрти. Бактерије које се нормално налазе у дигестивном тракту животиња као и ћелије сисара немају ову особину, па овим процесом остају неоштећене. Слични експерименти су успешно извођени и на живини [20,21]. Третмани натријум хлоратом су се такође показали ефикасним за третирање соја бактерије *Escherichia coli* O157:H7. Иако је *Escherichia coli* присутна у дигестивном тракту људи и неких животиња овај посебан сој доводи до хеморагичног колитиса који може довести до смртог исхода. Механизам деловања натријум хлората у овом случају је исти као и код бактерије *Salmonella*. За сада су експерименти успешно изведени на говедима [22].

Натријум хлорат се користи и као неселективни хербицид. Тренутно постоји више од педесет хербицида који садрже натријум хлорат као активан састојак [23]. Биљке апсорбују натријум хлорат преко корена и листова. Када се користи као фолијарни спреј, хлоратни јони продиру у кутикулу и изазивају смрт ћелије. Основни механизам деловања је ремећење дисања ћелија листова и повећавање активности каталазе [24]. Натријум хлорат се још користи и за избелјивање папира, у пиротехници (за експлозиве), у процесима пречишћавања воде и сл.

Представља безбедну супстанцу за рад. За људе је отрован уколико се удахне или прогута у већим количинама. Механизми којим неповољно утиче на човеково здравље нису сасвим јасни, али верује се да доводи до оштећења црвених крвних зрнаца тако што оштећује њихове мембране [25]. Утицај натријум хлората на квалитет и број црвених и белих крвних зрнаца проучаван је у експерименту током 2011. године у ком су свиње старости десет недеља путем воде уносиле различите количине ове супстанце (0-500 mg по килограму телесне масе) [26]. На заморцима који су уносили највеће количине ове супстанце примећен је значајни пад броја црвених и белих крвних зрнаца, као и смањење њихове запремине. Каснијом хистопатолошком анализом су примећена оштећења бубрега и јетре. Такође је примећено да се код говеда која су пасла траву третирану хербицидима на бази натријум хлората јављају учестали случајеви обољења *methaemoglobinaemia*. Код људи до случајне

интоксикације може доћи преко биљака. Смртни исходи од тровања натријум хлоратом су врло ретки. Процењује се да је смртна доза за одраслу особу 5-10 g [27], мада су забележени и случајеви уноса далеко већих количина супстанце које су успешно лечене [28,29].

2.4. Формирање кристала

Кристализација је процес настајања кристала из метастабилне фазе (раствора, растопи или из гаса). Кристализацију чини више фаза од којих су најзначајније нуклеација и раст кристала. Процес кристализације обично почиње када се промене услови у којима се налази почетна, метастабилна фаза.

Први корак при настајању кристала је појава у којој се у почетној, родитељској фази спонтано формира нова термодинамичка фаза - фаза потомка.

Након нуклеације следи раст кристала који представља увећање новонасталих нуклеуса у оквиру метастабилне родитељске фазе. У новој фази изграђивачке честице имају нижу слободну енергију него у родитељској. Покретачки фактор неопходан за кристализацију одређен је променом термодинамичких параметара (температуре, притиска или концентрације раствора) односно деловањем неког спољашњег фактора.

2.4.1. Елементи класичне теорије нуклеације

Класична теорија нуклеације феноменолошки описује процес настанка кристала. Прва битна претпоставка ове теорије је да при хомогеној нуклеацији настају сферни нуклеуси полупречника r .

Хомогена нуклеација је тип нуклеације у коме систем који је на почетку био у стању термодинамичке равнотеже, променом спољашњих параметара (нпр. снижењем температуре) прелази у метастабилно стање. Метастабилно стање је нестабилно и у њему се систем може налазити бесконачно дуго уколико се не појави нека пертурбација нпр. термална, која ће иницирати прелаз у стабилно стање.

Код хомогене нуклеације прелаз у стабилно стање се у потпуности одвија унутар метастабилне родитељске фазе, без присуства честица нечистоћа или додира са граничним површинама система у којима се врши нуклеација. Када је посредни раст кристала из раствора, то би значило да је раствор идеално чист и да се састоји само од растварача и растворене супстанце, без било каквих нечистоћа или примеса. Нуклеуси се тада формирају у течностној фази, а не на контактаној површини раствора и кристализационе ћелије [30]. Хомогени тип нуклеације је обично доминантан на високим пресићењима [31]. Насупрот овоме је хетерогена нуклеација у којој су центри нуклеације стране честице тј. нечистоће. Овакав тип нуклеације је доминантан на нижим пресићењима [31].

Наредна битна претпоставка класичне теорије нуклеације је да су запремински и површински термодинамички параметри који описују нуклеусе нанометарских димензија исти као и они којима се описују макроскопски кристали, односно да не зависе од величине кристалног тела [32]. Такође се претпоставља да је граница између две фазе равна, тзв. капиларна апроксимација, као и да се прелаз врши директно из једне фазе у другу. Покретачка сила за нуклеацију, односно промена Гибсове слободне енергије ΔG може се представити изразом [33]:

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma_i, \quad (2.2)$$

где је N - број изграђивачких јединица (атома, молекула и сл.) који улазе у изградњу нуклеуса. Може се изразити преко јединичне запремине изграђивачке јединице, v_0 [33]:

$$N = \frac{4\pi r^3}{3v_0}. \quad (2.3)$$

Величина γ_i је специфична енергија граничне површине две фазе и дефинише се као рад уложен за стварање јединичне граничне површине, а $\Delta\mu$ је позитивна промена хемијског потенцијала и представља разлику хемијских потенцијала фазе родитеља и фазе потомка [31]. Она представља енергију коју систем прими или отпусти када се у њега угради нова изграђивачка јединица. У зависности од тога који је прелаз у питању ова величина се представља различитим изразима. Код настанка кристала, важни су прелази из гасовите у чврсту и из течне у чврсту фазу. Уколико се прелаз врши из гасовите фазе у чврсту, хемијски потенцијали фаза се могу изразити као [34]:

$$\mu_1 = \mu_e + kT \ln \left(\frac{p}{p_e(T)} \right) \quad (2.4)$$

и

$$\mu_2 = \mu_e + v_0(p - p_e(T)), \quad (2.5)$$

где су: μ_1 и μ_2 - хемијски потенцијали гасовите и чврсте фазе, по реду, а μ_e - равнотежни хемијски потенцијал ове две фазе, T - апсолутна температура, p и p_e - актуелни и равнотежни притисак две фазе на датој температури, по реду, а k - Болцманова константа. Уз апроксимацију $v_0 p_e \ll kT$, која је у случају ових прелаза скоро увек испуњена, разлика хемијских потенцијала постаје [34]:

$$\Delta\mu(p, T) = kT \ln \left(\frac{p}{p_e(T)} \right). \quad (2.6)$$

Када се разматра прелаз из течне у чврсту фазу, посматрају се две различите могућности: прелаз из растопа у чврсту фазу, односно прелаз из раствора у чврсту фазу. У случају када је течна фаза растоп, разлика хемијских потенцијала се може изразити као [34,35]:

$$\Delta\mu(T) = \Delta s_e \Delta T, \quad (2.7)$$

где је Δs_e - разлика ентропија две фазе. Ова формула важи уз услов да је $\Delta T \ll \frac{2T_e \Delta s_e}{\Delta c_{p,e}}$, где је

$c_{p,e}$ - топлотни капацитет при константном притиску. Овај услов је скоро увек испуњен при прелазима оваквог типа.

У случају фазног прелаза из раствора у чврсту фазу разликују се два случаја. У првом случају честице растворене супстанце не дисосују на јоне у растварачу и разлика хемијских потенцијала се може изразити преко активности раствора a_r [34,35]:

$$\Delta\mu = kT \ln \left(\frac{a_r}{a_{re}(T)} \right), \quad (2.8)$$

где су: a_r - тренутна, а a_{re} - равнотежна активност раствора.

Уколико се ради о растворима довољно малих концентрација, хемијски потенцијал се чешће изражава преко концентрације раствора c [34,35]:

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{c}{c_e(T)}\right), \quad (2.9)$$

где су: c - тренутна концентрација раствора, c_e - равнотежна концентрација раствора на датој температури T .

Уколико растворна супстанца дисосује на јоне у коришћеном растварачу, у изразу за разлику хемијских потенцијала морају се уврстити активности јона који улазе у раствор, што се своди на:

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{\Pi}{\Pi_e(T)}\right), \quad (2.10)$$

где су: $\Pi = a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots a_n^{v_n}$ - производ растворљивости, $\Pi_e = a_{1e}^{v_1} a_{2e}^{v_2} \dots a_{ne}^{v_n}$ - равнотежни производ растворљивости, a_i - актуелна активност i - те врсте јона у раствору, a_{ie} - равнотежна активност i - те врсте јона у раствору, v_i - број i - те врсте јона у молекулу [35].

У изразу (2.2) којим је дефинисана промена Гибсове слободне енергије примећује се да постоје два члана различитих доприноса; први смањује Гибсову слободну енергију, а други је повећава, при чему оба зависе од полупречника нуклеуса. Који ће од чланова у једначини бити доминантан зависи од величине полупречника нуклеуса, па је за његове мале вредности доминантан први члан, а за велике други. Из услова $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0$ добија се максимална вредност полупречника нуклеуса r^* :

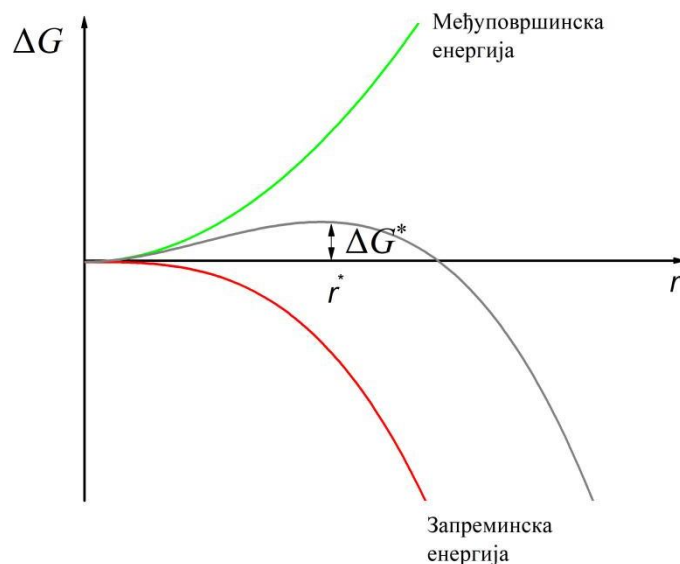
$$r^* = \frac{2\gamma v_0}{\Delta\mu}. \quad (2.11)$$

За дату вредност полупречника нуклеуса разлика Гибсове слободне енергије има максималну вредност ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v_0^2}{3\Delta\mu^2}. \quad (2.12)$$

Остваривање енергетски повољних услова за нуклеацију у оквиру родитељске фазе је насумичан и редак догађај. Просечна вредност енергија почетне фазе на одређеној температури и притиску је константна током времена, али се дешавају флукуације чиме се остварују услови за нуклеацију [36].

На слици 7 је шематски представљена зависност промене слободне енергије од полупречника нуклеуса [30]. График црвене боје представља зависност промене запреминске енергије граничног слоја родитељске фазе и фазе потомка од полупречника нуклеуса. График зелене боје илуструје зависност површинске енергије нуклеуса од његовог полупречника, а сиви зависност укупне промене Гибсове слободне енергије од полупречника новонасталог нуклеуса.



Слика 7. Зависност слободне енергије од полупречника нуклеуса [30].

Аналогно са Аренијусовом једначином за брзину хемијске реакције може се изразити брзина настајања нових нуклеуса по јединици запремине, J [35]:

$$J = B \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v_0^2}{3kT\Delta\mu^2}\right), \quad (2.13)$$

где је B - кинетички коефицијент који је сразмеран густини центара нуклеације. Вредност овог коефицијента се значајно разликује у зависности од тога да ли се ради о хомогеној или хетерогеној нуклеацији, па је могуће по реду величине одредити којом врстом нуклеације су формиран нуклеуси [37].

Класична теорија нуклеације формулисана је и развијана почетком 20. века. Примена и провере на различитим системима показали су да има велике мањкавости. Извођење експеримената којима се проучава нуклеација кристала веома је захтевно. Параметре нуклеације није могуће прецизно контролисати ни мерити јер јако брзо флукутирају током времена и унутар запремине почетне фазе. Новонастали нуклеуси су димензија од једног до неколико хиљада молекула, што веома отежава њихово благовремено детектовање. Теоријски радови су због тога далеко чешћи. Општи закључак експерименталних радова, показује да ова теорија добро предвиђа облик зависности брзине нуклеације од времена, али ваљаност процене брзине значајно зависи од избора супстанце и температуре [31].

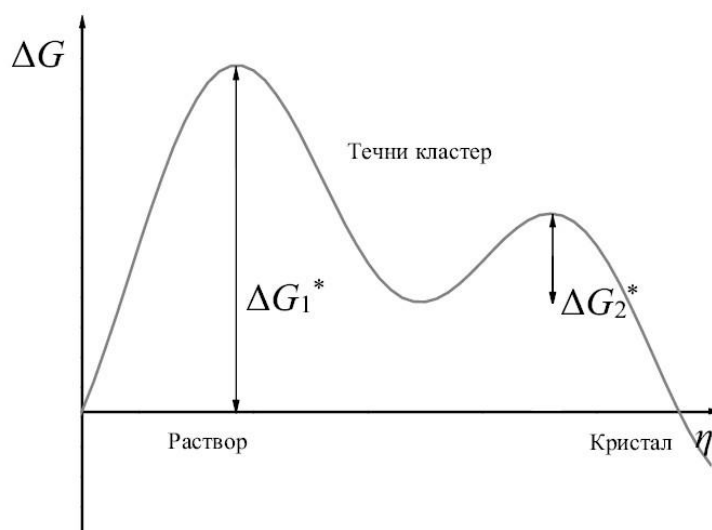
2.4.2. Елементи двостепене нуклеације

Друга значајна теорија којом се објашњава процес нуклеације је теорија двостепене нуклеације. За разлику од претходне теорије, овде се прелаз из почетне у крајњу фазу реализује у две етапе. У првој етапи унутар почетне фазе формирају се агрегати (кластери) чија је концентрација далеко већа од концентрације околне средине. У другој етапи ови интерфазни кластери се додатно уређују чиме се постиже коначна кристална форма. Израз за промену Гибсове слободне енергије између почетне и крајње фазе може се записати у облику:

$$\Delta G = \Delta G_1^* + \Delta G_2^*, \quad (2.14)$$

где су: ΔG_1^* - промена слободне енергије која одговара формирању интермедијалне фазе, ΔG_2^* - промена слободне енергије прелаза интермедијалне у коначну кристалну фазу.

У овом моделу, промена слободне енергије не зависи искључиво од величине нуклеуса, већ се у обзир мора узети унутрашња структура односно степен уређености кластера тј. нуклеуса [38]. На слици 8 је приказана зависност промене слободне енергије од нуклеационе координате η , која описује карактеристике нуклеуса (величину и унутрашњу уређеност).

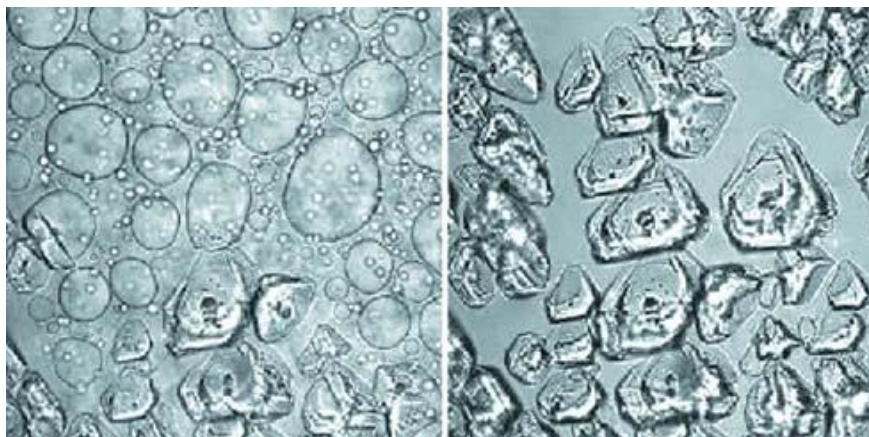


Слика 8. Зависност промене Гибсове слободне енергије од нуклеационе координате [38].

Постоји доста експерименталних поткрепљења ове теорије. Најчешће се у извођењу експеримената као моделске супстанце користе протеини (превасходно лизозим) и колоиди, због великих димензија што омогућава лакше праћење тока експеримента.

Израз за брзину нуклеације има сложенији облик него у претходном случају, јер поред услова под којима се нуклеација одвија (притисак, температура, концентрација) и димензија, морају се у обзир узети и параметри који карактеришу кристалинност фазе. Пошто је процес двостепен, на брзину доминантно утиче спорија етапа. У овом случају то је друга етапа процеса, односно прелаз из течног кластера велике густине у кристалну форму.

Течни кластери одређених супстанци су стабилни, па их је могуће јасно уочити и анализирати. На слици 9 су приказани течни кластери глукозе у почетном стадијуму формирања чврсте фазе (слика 9а) и формирани кристали (слика 9б).



а)

б)

Слика 9. Течни кластери молекула глукозе: а) почетак формирања чврсте фазе и б) формирани кристали [39].

2.5. Преглед модела раста кристала из раствора

Након формирања стабилних нуклеуса, када постоје услови за даљу уградњу изграђивачких јединица, долази до раста кристала. Предложене су бројне теорије које објашњавају како и зашто кристали расту из различитих фаза. Уколико се мењају спољашњи услови кристали исте супстанце могу расти различитим механизмима. Један од таквих примера је раст кристала лизозима при различитим концентрацијама раствора (0.44 – 3.5) % који је праћен снимањем површинске топографије помоћу електронског микроскопа. Уочено је да кристали расли из мање концентрованих раствора расту онако како предвиђа спирални модел раста, док кристали расли из раствора веће концентрације расту дводимензионалним моделом [40].

Ниједна од до сада предложених теорија не објашњава свеобухватно раст кристала у свим могућим условима. Обично се деле на теорије адхезивног (храпавог, нормалног) раста и теорије слојевитог раста. За храпаве површине кристала карактеристичан је адхезивни раст, док је за глатке карактеристичан слојевити раст, и то дводимензионални раст, уколико се ради о идеално глаткој површини без дефеката или раст преко завојних дислокација, уколико је површина кристала глатка али садржи дефекте.

Поред ове уопштене поделе модела раста кристала предложени су и бројни други модели развијени за одређени тип кристала и одређене услове раста. У овом одељку укратко ће бити представљени они којима се најчешће описује раст кристала из раствора. Многи од њих су првобитно развијани за објашњење раста кристала из гасовите фазе, међутим успешно се примењују и објашњавају процесе раста кристала и из раствора. Наиме, иако је густина раствора значајно већа од густине гаса и даље је концентрација изграђивачких јединица довољно мала да су изворни модели применљиви уз одговарајуће корекције.

2.5.1. Особине раствора

Раствор је хомогена смеша течног агрегатног стања. Раствор чине растварач - супстанца које запремински или количински има више или супстанца која током прављења раствора не мења агрегатно стање, и растворене супстанце - супстанца које има мање или која током прављења раствора мења агрегатно стање. У зависности од количине растворене супстанце која се налази у раствору, раствори се деле на незасићене, засићене и пресићене. Засићени раствори садрже максималну могућу количину растворене супстанце у датој количини растварача на одређеној температури и притиску. Незасићени раствори садрже мању количину растворене супстанце од засићених, док пресићени садрже већу количину супстанце од засићених при истим условима.

Пресићени раствори су нестабилни и прелазе у стабилно стање одговарајућом променом температуре, притиска, киселости раствора итд. Прелазак у стабилно стање је праћен кристализацијом вишка растворене супстанце из пресићеног раствора, чиме он прелази у засићен раствор. Мера вишка растворене супстанце која се налази у пресићеним растворима се квантификује релативним пресићењем, σ , које се дефинише као:

$$\sigma = \frac{c - c_0}{c_0} = \frac{\Delta c}{c_0}, \quad (2.15)$$

где су: c - актуелна и c_0 - равнотежна концентрација раствора.

Покретачка сила за кристализацију и раст кристала потиче од пресићења и због тога је потребно одржавати пресићење константним током раста кристала ради добијања квалитетних резултата. Покретачка сила за раст кристала, ΔG_r , може се изразити као:

$$\Delta G_r = N_m (\mu_0 - \mu), \quad (2.16)$$

где су: μ - хемијски потенцијал засићеног раствора, μ_0 - хемијски потенцијал пресићеног раствора и N_m - број молекула који при константним термодинамичким условима прелазе из пресићеног у засићено стање.

Уколико је $\Delta G_r > 0$ раствор је пресићен и могући су нуклеација и раст кристала. У супротном, раствор је засићен ($\Delta G_r = 0$) или незасићен ($\Delta G_r < 0$) и кристализација и даљи раст кристала нису могући.

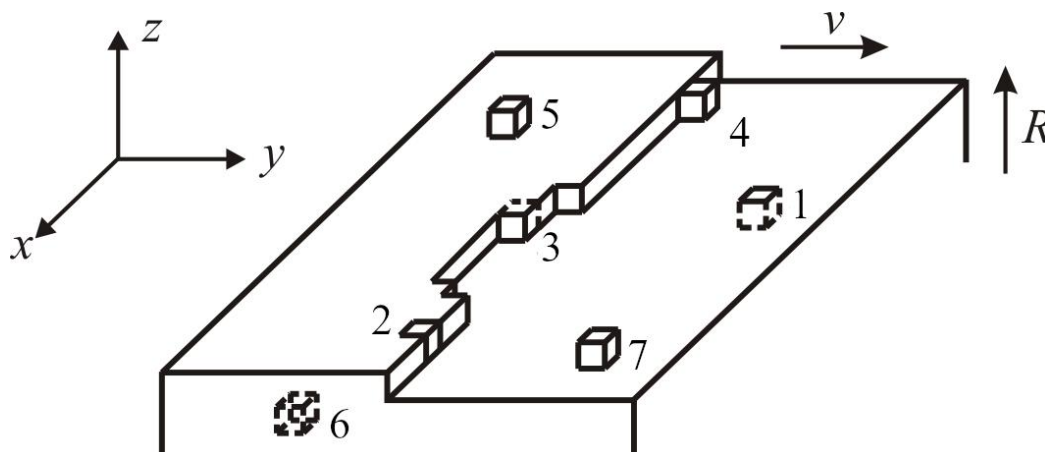
Комбиновањем једначина (2.16), (2.15) и (2.9), добија се, за разблажене растворе, следећи израз за покретачку силу:

$$\Delta G_r = -N_m kT \ln(1 + \sigma) \approx -N_m kT \sigma, \quad (2.17)$$

одакле је очигледна линеарна зависност покретачке силе од пресићења раствора.

2.5.2. Површина кристала

Слика 10 илуструје слободну површину кристала, без дефеката и примеса, окружену раствором из којег расте. На слици су обележени положаји на којима изграђивачка јединица може да се нађе на површини растућег кристала и потенцијално угради у њега. Изграђивачке јединице су представљене као коцке ивице a . Избор облика изграђивачке јединице је илустративног карактера. Положаји се међусобно разликују по потенцијалној енергији којом изграђивачка јединица располаже када се нађе у том положају и она је одређена бројем хемијских веза које ће остварити са кристалом.



Слика 10. Карактеристични положаји у којима се може наћи изграђивачка јединица на плосни кристала.

Уколико се са ω обележи потенцијална енергија која одговара једној оствареној хемијској вези изграђивачке јединице са кристалом, онда положају на плосни (положај 5) одговара потенцијална енергија ω , степенику (положај 4) енергија 2ω , а прелому степеника тзв. кинку (положај 3) одговара енергија 3ω . Вероватноћа уградње изграђивачке јединице на површину кристала је сразмерна $\exp(n\omega/kT)$, где је n - број остварених веза [41]. У складу са овим, највећу вероватноћу уградње у кристал имају изграђивачке јединице које се налазе у прелому степеника, затим на степенику, док је вероватноћа за уградњу оне која се налази на плосни, најмања.

Уопштено говорећи, вероватноћа уградње изграђивачке јединице у прелом степеника (положај 3) је значајно већа у поређењу са уградњом у друге положаје. Сходно томе, у моделима раста, неретко се само уградња у тај положај сматра растом кристала и узима у разматрање.

2.5.3. Адхезивни раст

Као што је претходно речено, да би кристал растао адхезивним растом, његова слободна површина мора да буде храпава. Овакав раст се назива и нормалним, јер уградњом изграђивачких јединица на плосан кристала, њена површина напредује у нормалном правцу. Међутим, у овом раду ће се користити термин адхезивни раст, а под термином нормалан ће се подразумевати напредовање плосни у правцу нормалном на њен почетни положај без обзира под који би се модел раста могао подвести конкретан случај који је испитиван. Овај модел не предвиђа постојање степеника као неопходног услова за раст кристала. У

присуству покретачке силе, која је у случају раста кристала из раствора одређена пресићењем, сваки положај на површини кристала је погодан за уградњу изграђивачких јединица и последично раст. Узроци храпавости кристалне површине могу бити термалне, кинематичке и кристалографске природе.

Термална храпавост је узрокована повећањем температуре и једино је могућа на температурама већим од тзв. температуре храпављења кристала, T_r . На температури храпављења изграђивачке јединице које се већ налазе у положају у степенику (положаји 2, 3 и 4 на слици 10) услед термалних вибрација напуштају своје положаје и измештају се на слободну површину кристала или у околну средину остављајући иза себе упражњено место. Појава ових празнина је енергетски повољна јер се њиховим настанком смањује линијска слободна енергија степеника у складу са једначином [42]:

$$\alpha_1 = U_1 - TS_1, \quad (2.18)$$

где су: α_1 - линијска слободна енергија степеника, U_1 - укупна енергија по јединици дужине степеника и S_1 - ентропија окружујуће средине дуж степеника. Из ове једначине следи да линијска слободна енергија опада са повећавањем ентропије. Ентропија расте са повећањем флукуација изграђивачких јединица око равнотежног положаја у степенику што за последицу има појаву моноатомских празнина. При некој вредности ентропије вредност линијске енергије постаје једнака нули што одговара јако великим флукуацијама и расипању степеника на велики број, или појединачних изграђивачких јединица или њихових група.

Израз за израчунавање α_1 зависи од тога из које се фазе врши кристализација. Први модел је настао за кристализацију из гасовите фазе, чијим се модификовањем добија одговарајући модел за кристализацију из течне фазе. Код овог модела, када се у обзир узимају само интеракције са најближим суседним изграђивачким јединицама, Chernov предлаже израз [42]:

$$\alpha_1 = N_1 \omega^* - N_1 kT \ln(1 + 2\xi), \quad (2.19)$$

где је ω^* - пораст енергије услед формирања прелома у степенику једноатомских димензија. У случају кристализације из гасовите фазе, ω^* је једнак половини енергије везе између најближих суседа, ε_1 , која се може изразити помоћу топлоте сублимације, ΔH_s , као $\varepsilon_1 = 2\Delta H_s / n$, где је n број веза са најближим суседима у кристалу. Величина N_1 је линијска густина изграђивачких јединица на степенику и може се представити као [42]:

$$N_1 = \frac{1}{a} = N_+ + N_- + N'_0, \quad (2.20)$$

где су: N_+ и N_- - број позитивних и негативних прелома атомских димензија по јединици дужине степеника, а N'_0 - линијска густина положаја где је кристална површина атомски глатка без прелома. Подела прелома на позитивне и негативне се врши према томе да ли представљају почетак или крај нове колоне изграђивачких јединица на степенику.

Параметар ξ представља однос производа линијске густине прелома (позитивних и негативних) и линијске густине положаја без прелома [42].

$$\xi^2 = \frac{N_+ N_-}{N_0'^2} \quad \text{односно} \quad \xi = \exp\left(-\frac{\omega^*}{kT}\right). \quad (2.21)$$

Решавањем једначине (2.19) за $\alpha_1 = 0$ добија се:

$$\ln(1 + 2\xi) = \frac{\omega^*}{kT}, \quad (2.22)$$

односно,

$$\xi = \frac{1}{2} \text{ и } \frac{\omega^*}{kT} = \ln 2.$$

У случају кристализације из раствора или растопа потребно је модификовати израз за пораст енергије услед формирања прелома. При томе се уклањају одређена ограничења из претходног модела, па је допуштено постојање прелома који нису моноатомски. У овом моделу се претпоставља да су изграђивачке јединице у околној фази распоређене исто као и у самом кристалу [41]. Када се енергија везе између изграђивачких јединица у околној фази означи са ω_{ff} , у кристалу са ω_{ss} , а између изграђивачких јединица из околне фазе и самог кристала са ω_{sf} , пораст енергије при формирању прелома се може изразити као [42]:

$$\omega^* = \frac{(\omega_{ss} + \omega_{ff})}{2} - \omega_{sf}, \quad (2.23)$$

а линијска слободна енергија степеника као [42]:

$$\alpha_1 = N_1 \omega^* - N_1 kT \ln \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right). \quad (2.24)$$

У овом случају вредност линијске слободне енергије једнака је нули када је вредност одговарајућих параметара $\xi = \sqrt{2} - 1$, односно $\frac{\omega^*}{kT} = \ln(\sqrt{2} + 1)$. На слици 11 су приказани

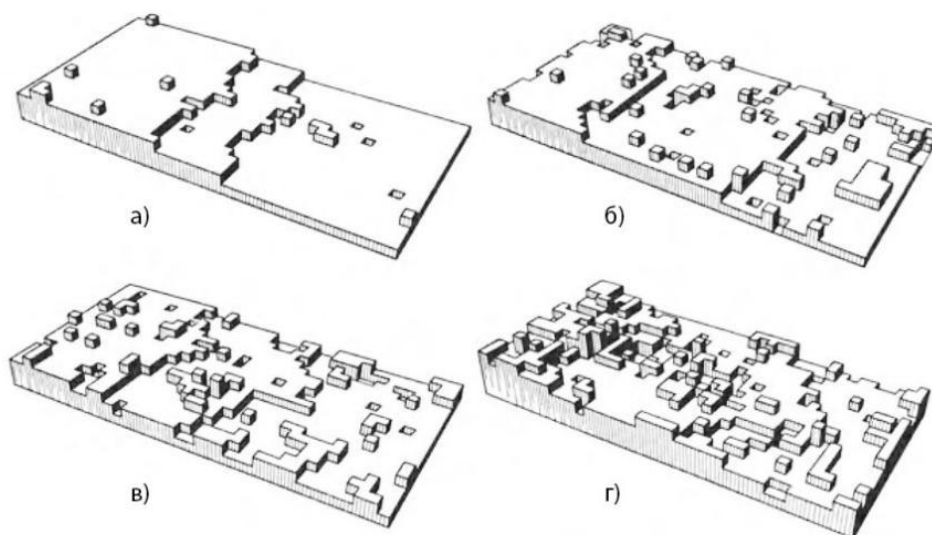
резултати компјутерске симулације изгледа површине кристала за различите вредности $\frac{\omega^*}{kT}$.

Површина кристала може постати храпава и на температурама испод температуре храпављења. Тада није посредни термално већ кинетичко храпављење. Кинетичко храпављење је појава која се уочава при одређеним вредностима пресићења раствора.

За вредности пресићења које су веће од неке критичне вредности (σ_{ca}), површина кристала постаје храпава и кристал континуално расте [43,44]. Вредност критичног пресићења се процењује према формули:

$$\sigma_{ca} = 2\pi\alpha_f^2, \quad (2.25)$$

где је α_f - бездимензиона величина и представља слободну енергију изграђивачке јединице на степенику на површини кристала.



Слика 11. Компјутерска симулација изгледа површине кристала за различите вредности $\frac{\omega^*}{kT}$:

а) $\frac{\omega^*}{kT} = 1,17$, б) $\frac{\omega^*}{kT} = 0,917$, в) $\frac{\omega^*}{kT} = 0,876$, г) $\frac{\omega^*}{kT} = 0,833$ [42].

Када је површина кристала храпава, нормална брзина раста кристала, R , зависи од разлике броја изграђивачких јединица које у јединици времена пређу из околне фазе на површину кристала, I_1 , и броја изграђивачких јединица које напусте површину кристала, I_2 . Може се изразити као [41]:

$$R = \left(\frac{a}{x_0} \right)^2 a (I_1 - I_2), \quad (2.26)$$

где је x_0 - растојање између два узастопна прелома у степенику.

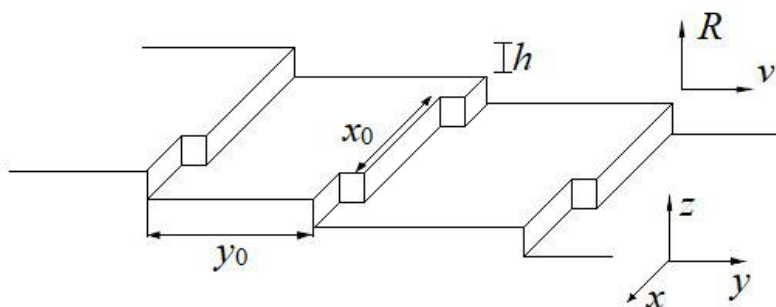
2.5.4. Слојевити раст

Слојевити раст кристала представља раст уградњом изграђивачких јединица у одговарајуће положаје који се налазе само на преломима степеника. Међутим, потешкоћу код слојевитог раста чини то што преломи у степенику нису инхерентно присутни на површинама кристала. Елементарни степеници раздвојени су атомски равним површинама на којима нема прелома у степенику.

Модели слојевитог раста разликују се према извору прелома у степенику. Могућа су два случаја: глатке површине без несавршености и глатке површине са дислокацијама. У случају идеално глатких површина, дводимензионални нуклеуси представљају извор прелома у степенику. У случају глатких површина са дефектима, извор прелома су завојне дислокације. Након што се изграђивачке јединице уграде у преломе у степенику и тиме попуне целу површину кристала, раст новог слоја се одвија на исти начин.

На слици 12 су шематски приказани основни елементи слојевитог раста кристала где су: x_0 - растојање између два узастопна прелома степеника, y_0 - растојање између степеника, R

- правац нормалне брзине раста површине кристала, v - правац брзине раста степеника, h - висина степеника [45].



Слика 12. Слободна површина растућег кристала са обележеним елементима слојевитог раста.

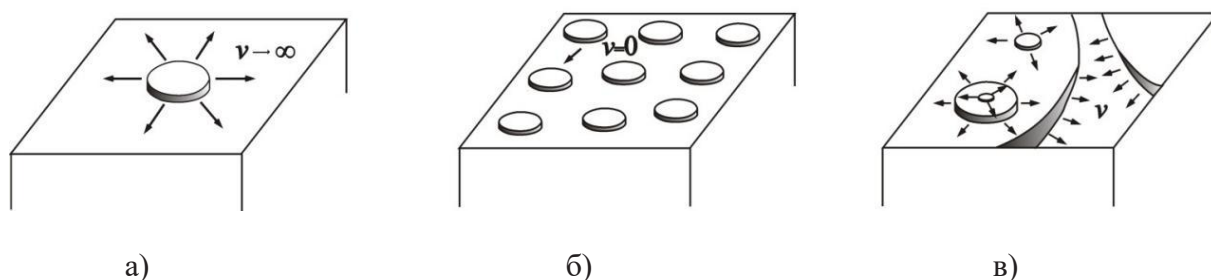
2.5.4.1. Раст дводимензионалном нуклеацијом

Најстарија теорија којом се објашњава раст кристала јесте теорија раста дводимензионалном нуклеацијом. Према овој теорији извор степеника представљају дводимензионални нуклеуси који се формирају на површини кристала.

Као и у случају формирања клице из матичне фазе, и за формирање дводимензионалних нуклеуса морају се образовати групе изграђивачких јединица критичне величине, чија је вероватноћа раста већа од вероватноће распадања. Према Мотовој теорији, полупречник критичног дводимензионалног нуклеуса се изражава као [46]:

$$r_{2D}^* = \frac{\Omega\gamma}{kT \ln(1+\sigma)} \approx \frac{\Omega\gamma}{kT\sigma}, \quad (2.27)$$

где су: Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице, а γ - слободна површинска енергија.



Слика 13. Шематски приказ дводимензионалног модела нуклеације: а) мононуклеусни, б) полинуклеусни и в) мултинуклеусни модел.

Ова теорија не даје потпуно објашњење раста кристала већ се њоме предлаже више различитих модела. Подела ових модела првенствено се врши на основу тога којом брзином новонастали степеник напредује по површини кристала, тј. колика је брзина бочног раста v . Према овом критеријуму могу се издвојити три модела, мононуклеусни, полинуклеусни и мултинуклеусни, приказани на слици 13.

У првом, мононуклеусном моделу, брзина бочног раста дводимензионалног нуклеуса је бесконачно велика. У том случају стабилан нуклеус, који прерасте у степеник, веома брзо напредује по површини кристала прекривајући је у целости. Након тога формира се нови нуклеус и тако редом, чиме се повећавају димензије кристала у правцу нормалном на његову површину.

Брзина нормалног раста је у овом случају ограничена брзином настајања дводимензионалних нуклеуса, J_{2D} , која се поједностављено може изразити као [42,47,48]:

$$J_{2D} = C_{1n} \sigma^{1/2} \exp\left[-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right], \quad (2.28)$$

где је константа C_{1n} изражена као:

$$C_{1n} = \frac{2}{\pi} n_1^2 D_s \left(\frac{\Omega}{h}\right)^{1/2}. \quad (2.29)$$

Параметри у претходним једначинама су: ΔG_{2D}^* - промена слободне енергије која одговара формирању дводимензионалног стабилног нуклеуса висине h и полупречника r_{2D}^* , Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице, D_s - коефицијент површинске дифузије и n_1 - концентрација адсорбованих изграђивачких јединица на површини кристала. Коефицијент површинске дифузије D_s се може изразити као [47,48]:

$$D_s \approx h \left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2}, \quad (2.30)$$

где је m_1 - маса адсорбованог молекула/атома.

Концентрација адсорбованих изграђивачких јединица, n_1 , на површини кристала се може изразити као [45,47,48]:

$$n_1 = hc_0 \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT}\right), \quad (2.31)$$

где су: c_0 - равнотежна концентрација засићеног раствора и E_{ad} - енергија адсорпције изграђивачке јединице на површину кристала.

Промена енергије ΔG_{2D}^* се може изразити као [45]:

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{\pi h \gamma \Omega}{kT \sigma}, \quad (2.32)$$

где је γ слободна површинска енергија.

Брзина нормалног раста кристала превасходно зависи од брзине нуклеације, али и површине пљосни A и може се изразити као [45]:

$$R = hAJ_{2D} = hAC_{ln}\sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right). \quad (2.33)$$

Пошто се на површини ствара један по један нуклеус, овај модел се назива мононуклеусни модел.

Полинуклеусни модел дводимензионалног раста

Полинуклеусни модел обухвата случајеве када је брзина напредовања нуклеуса (или степеника) једнака нули. Формирани нуклеуси се не шире уопште, па је за потпуно покривање површине неопходно формирање довољног броја нуклеуса који би заједно формирали нови слој.

У оквиру полинуклеусног модела могућа је подела на основу покретљивости изграђивачких јединица након што су адсорбоване на површини кристала. Изграђивачке јединице које се нађу (адсорбују) на површини кристала могу се директно уградити у преломе, или се могу кретати по површини кристала пре него што се уграде у одговарајуће положаје. Ово се квантитативно изражава поређењем дужине средњег слободног пута изграђивачке јединице, λ_s , са растојањем између растућих степеника на којима се налазе преломи као потенцијална места за уградњу, y_0 [41]. На основу вредности овог односа, идентификована су два случаја и то: $\lambda_s / y_0 \geq 1$ што одговара моделу површинске дифузије, и $\lambda_s / y_0 \ll 1$ што одговара моделу директног припајања изграђивачких јединица.

Разлика у изразима за брзину нормалног раста кристала, R , у моделу површинске дифузије и моделу са директним припајањем изграђивачких јединица у кристал последица је разлике у изразу за брзину бочног раста степеника, v . У моделу површинске дифузије, када је дужина средњег слободног пута изграђивачке јединице на површини растућег кристала λ_s упоредива са растојањем између растућих степеника на којима се налазе преломи, y_0 , брзина бочног напредовања степеника, v , дата је изразом [48,49]:

$$v = 2\sigma\left(\frac{\lambda_s}{a}\right)\beta_1, \quad (2.34)$$

где су: σ - пресићење раствора, λ_s - дужина средњег слободног пута изграђивачке јединице на површини кристала, a - димензије изграђивачке јединице, а β_1 - кинетички коефицијент степеника који се може изразити као [48,49]:

$$\beta_1 = a\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{deh}}{kT}\right), \quad (2.35)$$

где су: ΔG_{deh} - енергија потребна за дехидратацију молекула/јона при његовој уградњи у кристал, а ν - вибрациона фреквенција изграђивачких јединица на површини кристала.

Брзина нормалног раста у полинуклеусном моделу се може изразити као [45]:

$$R = h\pi r_{2D}^{*2} J_{2D}. \quad (2.36)$$

Комбиновањем једначина (2.36) и (2.28), за брзину нормалног раста добија се:

$$R = h\pi r_{2D}^{*2} J_{2D} = h\pi r_{2D}^{*2} C_{1n} \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right). \quad (2.37)$$

Зависност брзине нормалног раста, R , од пресићења раствора, σ , различита је у случајевима малих и великих пресићења. На великим пресићењима је $R \propto \sigma^{1/2}$, док је на малим $R \propto \exp(-\pi h\gamma\Omega/kT\sigma)$.

Код полинуклеусног модела са директним припајањем изграђивачких јединица дужина средњег слободног пута изграђивачке јединице на површини растућег кристала, λ_s , далеко је мања од растојања између растућих степеника на којима се налазе преломи, y_0 . У овом случају, брзина нуклеације има облик [45,50]:

$$J_{2D} = C_{2n} \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right), \quad (2.38)$$

где су:

$$C_{2n} = \pi h n_1 c_0 \beta_n \text{ и} \quad (2.39)$$

$$\beta_n = a \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (2.40)$$

Параметри у претходним једначинама су: W - активациона енергија потребна за уградњу изграђивачке јединице у прелом степеника, β_n - кинетички коефицијент, а ν - фреквенција вибрација изграђивачких јединица на површини кристала.

Брзина бочног напредовања степеника, ν , у овом моделу дата је изразом [50]:

$$\nu = \beta_n \Omega c_0 \sigma. \quad (2.41)$$

Комбиновањем једначина (2.38) и (2.36), за брзину нормалног раста по овом моделу се добија израз [45,50]:

$$R = hAC_{2n} \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right). \quad (2.42)$$

Поред модела која предвиђају или јако велику брзину раста степеника или брзину раста степеника која се може занемарити постоји и трећи међумодел који предвиђа раст степеника неком коначном константном брзином различитом од нуле.

По овом моделу нуклеуси се могу формирати и на слободној површини кристала, али и на растућем степенику. Као и у претходном случају постоји подела на мултинуклеусни модел у коме је површинска дифузија ограничавајући фактор за брзину раста и модел у коме је то запреминска дифузија. Одговарајући израз за брзину нормалног раста за мултинуклеусни модел је [45]:

$$R = hJ_{2D}^{1/3} v^{2/3}. \quad (2.43)$$

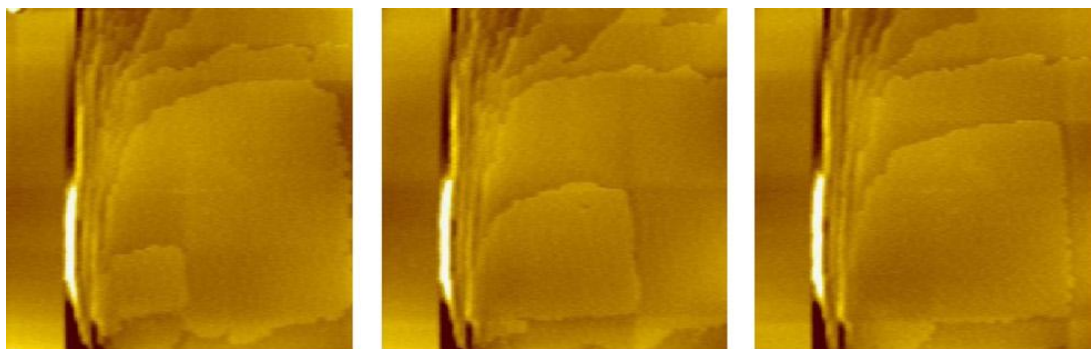
Када се у претходни израз уврсте изрази за брзину дводимензионалне нуклеације (2.28) и брзине бочног раста степеника (2.34), за брзину нормалног раста површинском дифузијом у мултинуклеусном моделу се добија следећи израз:

$$R = h \left(\frac{2\lambda}{a} \right)^{2/3} \beta_1^{2/3} C_{ln}^{1/3} \sigma^{5/6} \exp \left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{3kT} \right). \quad (2.44)$$

Комбиновањем једначина (2.38), (2.41) и (2.43), за брзину нормалног раста у мултинуклеусном моделу са директном интеграцијом изграђивачких јединица добија се израз:

$$R = h(\Omega c_0)^{2/3} C_{2n}^{1/3} \sigma^{5/6} \exp \left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{3kT} \right). \quad (2.45)$$

Постојање дводимензионалних нуклеуса је и експериментално потврђено. У одређеном опсегу пресићења, уочени су дводимензионални нуклеуси, који расту и прекривају површину растућег кристала. На слици 14 је приказана слика површине $Zn[CS(NH_2)_2]_3SO_4$ кристала добијена *in situ* микроскопијом атомских сила (*engl. atomic force microscopy*, AFM). Слика приказује раст дводимензионалних нуклеуса у временским интервалима од 73 s [51].

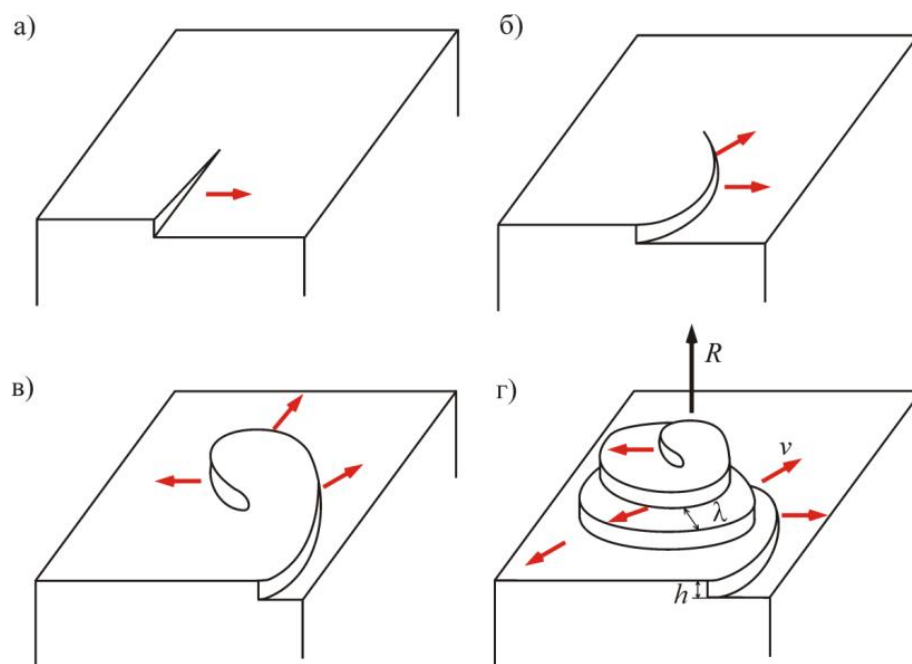


Слика 14. Раст дводимензионалних нуклеуса на површини $Zn[CS(NH_2)_2]_3SO_4$ кристала [51].

При анализи раста кристала моделом дводимензионалне нуклеације најчешће се разматрају само полинуклеусни и мултинуклеусни модели. Међутим, у расту кристала на веома ниским пресићењима раствора, ови модели су се показали као неодговарајући јер предвиђају доста мање брзине раста од експериментално добијених.

2.5.4.2. Раст преко завојних дислокација

Недостатке модела раста кристала дводимензионалном нуклеацијом на ниским пресићењима може надоместити модел раста преко завојних дислокација [45]. Настанак степеника који представљају погодно место за уградњу изграђивачких јединица на површину кристала, а самим тим и његов раст обезбеђује присуство завојне дислокације чији је настанак и развој приказан на слици 15(а-г). Као што је раније поменуто, завојна дислокација настаје смицањем једног дела кристала у односу на други. Тачка у којој се завојна дислокација појављује на површини кристала назива се извор дислокације. Око извора дислокације, на површини кристала се формира степенник који не нестаје током раста кристала јер површина кристала са дислокацијом има облик атомски равне хеликоиде [52]. Тиме је присуством дислокације на површини кристала обезбеђен непрекидни извор степеника чиме је омогућен раст кристала. Површина кристала није савршена тако да могу бити присутни дефекти различитих врста, те и завојне дислокације.



Слика 15. Раст и развој завојне дислокације на површини кристала.

Код овог модела раста није потребно формирање дводимензионалних нуклеуса, па се самим тим не мора савладати енергетска баријера неопходна за њихово настајање. То омогућава раст на ниским пресићењима. Завојне дислокације, које су извори степеника неопходних за раст кристала омогућавају самоодрживи и континуални раст кристала. Наиме, када се уградњом изграђивачких јединица прекрије површина кристала, завојна дислокација

и даље постоји само је њен извор измештен за један атомски слој у нормалном правцу у односу на површину кристала.

Постоји више модела који описују раст кристала преко завојних дислокација. Прва подела предложених модела дефинисана је најспоријим кораком у процесу преласка изграђивачких јединица из околне средине до прелома у које се уграђују. У овом процесу први корак представља прелазак изграђивачке јединице из окружујуће средине на површину кристала, који се у случају раста из раствора одиграва запреминском дифузијом. Уколико није у питању груби раст када је сваки положај енергетски повољан за уградњу изграђивачких јединица на површину кристала, изграђивачка јединица наставља да дифундује по површини кристала како би стигла до положаја на степенику у који се може уградити.

Најспорији корак у овом процесу одређује брзину раста кристала. На основу тога разликују се два модела, први у коме је одређујућа етапа површинска дифузија и други у коме је то запреминска дифузија.

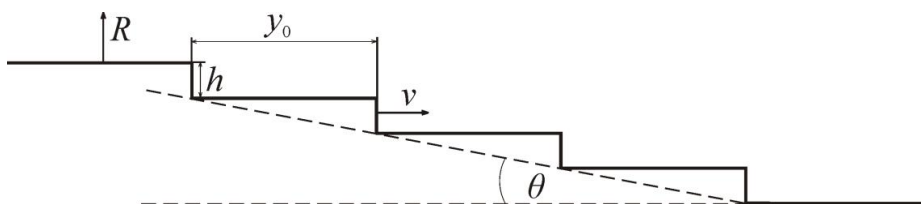
Модел спиралног раста са површинском дифузијом

Раст у коме је брзина површинске дифузије ограничавајући фактор брзине раста кристала из парне фазе је честа појава, па модел који се заснива на овом ограничавајућем фактору многи аутори сматрају најбољим и за опис раста кристала из раствора на ниским пресићењима [45].

Брзина којом изграђивачке јединице адсорбоване на површини кристала прелазе из једног у други слободан положај представља брзину површинске дифузије. Ти положаји могу бити непосредно један поред другог или могу бити међусобно удаљени. Брзина површинске дифузије се може изразити као производ густине адсорбованих изграђивачких јединица и брзине којом се изграђивачке јединице крећу [30]. Повећава се са порастом температуре, па је површинска дифузија ограничавајући фактор брзине раста кристала на ниским температурама.

Попречни пресек завојне дислокације састоји се од низа степеника висине h на међусобном растојању y_0 који напредују по површини кристала брзином v , као што је приказано на слици 16. Нагиб спирале се може изразити као:

$$p' = \frac{h}{y_0}. \quad (2.46)$$



Слика 16. Дводимензионални приказ степеника на кристалној пљосни.

Растојање између степеника, y_0 , повезано је са полупречником критичног дводимензионалног нуклеуса, r_{2D}^* , датог једначином (2.27) преко релације [45]:

$$y_0 = 19r_{2D}^* = \frac{19\gamma\Omega}{kT\sigma}, \quad (2.47)$$

при чему је подразумевано да је нагиб спирале, p' , константан и да је пресићење раствора на површини кристала једнако пресићењу у целокупној запремини раствора.

Брзина бочног раста степеника у овом моделу може се изразити као [52-54]:

$$v = 2\sigma \frac{\lambda_s}{a} \beta \Lambda \beta_1 \tanh\left(\frac{y_0}{2\lambda_s}\right). \quad (2.48)$$

Зависност брзине нормалног раста кристала од брзине бочног раста у моделима спиралног раста се може изразити као:

$$R = \frac{hv}{y_0} = p'v. \quad (2.49)$$

Комбиновањем једначина (2.47), (2.48) и (2.49) добија се следећи израз за брзину нормалног раста кристала [48,49,53-55]:

$$R = C_1 \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right), \quad (2.50)$$

где су C_1 и σ_1 константе дефинисане као:

$$C_1 = \frac{\beta \Lambda \Omega N_0}{h} \beta_1 \quad \text{и} \quad (2.51)$$

$$\sigma_1 = \frac{19\gamma\Omega}{2kT\lambda_s}. \quad (2.52)$$

Параметри у претходним једначинама су: β - ретардациони фактор прелома степеника, Λ - ретардациони фактор степеника, Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице, N_0 - равнотежна концентрација молекула растворене супстанце на површини кристала, β_1 - кинетички коефицијент степеника, h - висина степеника, γ - површинска слободна енергија, λ_s - дужина средњег слободног пута изграђивачке јединице на површини растућег кристала

У случају када је $\sigma \ll \sigma_1$, односно када је $\tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) = 1$, претходна једначина (2.50) се своди на параболичну зависност облика:

$$R = C_1 \sigma^2, \quad (2.53)$$

док у случају $\sigma \gg \sigma_1$, када је $\tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) = \frac{\sigma_1}{\sigma}$, зависност брзине раста од пресићења дата једначином (2.50) постаје линеарна:

$$R = C_1 \sigma. \quad (2.54)$$

Модел спиралног раста са запреминском дифузијом

У случају раста кристала из раствора, раствор обично струји око растућег кристала чиме се обезбеђује довођење нових изграђивачких јединица на његову површину. Брзина тока раствора мења се од неке брзине u која је одређена експерименталном поставком до нулте брзине на самој површини кристала услед вискозности раствора. Око кристала се формира гранични слој - дифузиони слој раствора из кога изграђивачке јединице могу дифузијом да пређу на површину кристала. Дебљина дифузионог слоја зависи од брзине раствора u и удаљености x од ивице кристала где ток раствора наилази на кристал. Дебљина дифузионог слоја се може изразити као [42]:

$$\delta = 4.5 \left(\frac{D}{v'} \right)^{1/3} \left(\frac{vx}{u} \right)^{1/2}, \quad (2.55)$$

где су: D - коефицијент дифузије, v' - коефицијент кинетичке вискозности и v - брзина бочног раста степеника.

У зависности од растојања између прелома на степенику разликују се два модела спиралног раста запреминском дифузијом: Черновљев и тзв. БЦФ модел (*engl. Burton – Cabrera – Frank model*).

Према Черновљевом моделу, по коме је растојање између прелома у степенику мало, брзина бочног раста степеника дата је као [45,56]:

$$v = \Omega c_0 \beta_n \sigma(y_0), \quad (2.56)$$

а пресићење $\sigma(y_0)$ [45,56]:

$$\sigma(y_0) = \frac{\sigma}{\{1 + (\beta_n h / \pi D) \ln[(y_0 / h) \sinh(\pi \delta / y_0)]\}}. \quad (2.57)$$

Брзина нормалног раста је дата као:

$$R = \frac{\beta_n \Omega c_0 h \sigma^2}{\sigma_{c2} \delta \{1 + (\beta_n h / \pi D) \ln[(\sigma_{c2} \delta / \sigma h) \sinh(\sigma / \sigma_{c2})]\}}. \quad (2.58)$$

Величина σ_{c2} је бездимензиона и представља тзв. критично прелазно пресићење дефинисано као:

$$\sigma_{c2} = \frac{19 \gamma \Omega}{\pi k T \delta}. \quad (2.59)$$

Тај назив потиче отуда што горња једначина мења облик у зависности да ли је пресићење веће или мање од ове вредности. Тако за $\sigma \ll \sigma_{c2}$ зависност брзине нормалног раста од пресићења постаје параболична:

$$R = \frac{h\beta_n \Omega c_0}{\sigma_{c2} \delta [1 + (\beta_n h / \pi D)]} \sigma^2, \quad (2.60)$$

док се за вредности пресићења $\sigma \gg \sigma_{c2}$, зависност брзине нормалног раста од пресићења може апроксимативно изразити линеарном зависношћу:

$$R \approx \frac{D \Omega c_0 \sigma}{\delta}. \quad (2.61)$$

Параметри у претходним једначинама су: D - коефицијент дифузије, Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице, γ - површинска слободна енергија, δ - дебљина дифузионог слоја, h - висина степеника, β_n - кинетички фактор, а y_0 - растојање између узастопних степеника.

У БЦФ моделу раста, растојање између прелома степеника је велико. Брзина бочног раста степеника у случају великих пресићења може се изразити као [49]:

$$v = 2\pi D \beta' c_0 \frac{\sigma(x_0)}{x_0}, \quad (2.62)$$

где је β' ретардациони фактор прелома степеника. Зависност пресићења σ од растојања између прелома степеника x_0 се може изразити као [49]:

$$\sigma(x_0) = \frac{\sigma}{1 + \frac{2h\pi(\delta - y_0)}{x_0 y_0} + \frac{2y_0}{x_0} \ln\left(\frac{y_0}{x_0}\right)}. \quad (2.63)$$

Брзина нормалног раста у овом моделу је дата изразом [49]:

$$R = C_1' \sigma \sigma(x_0), \quad (2.64)$$

где је константа C_1' дата као:

$$C_1' = \frac{2\pi\beta' D n_0 h k T}{19 x_0 y_0}. \quad (2.65)$$

У претходној једначини је n_0 - запреминска концентрација изграђивачких јединица.

Претходна два модела нису предвидела могућност удруживања више завојних дислокација. Две суседне завојне дислокације се могу удружити и формирати комплексну спиралу. Да ли ће до овога доћи зависи од више фактора, од којих је најбитнији однос растојања између дислокационих извора, d , и величина критичног дводимензионалног нуклеуса, r_{2D}^* , дефинисаног једначином (2.27).

Када је растојање између извора дислокација велико, односно веће од неке критичне вредности, $d > 19 \frac{r_{2D}^*}{2}$, спирале не кооперирају, односно не срастају у нову кристалну форму, већ расту као две независне спиралне дислокације. У случају када се извори завојних дислокација налазе на мањим растојањима, $d < 19 \frac{r_{2D}^*}{2}$, дислокације кооперирају при чему настају серије здружених спирала које обезбеђују раст кристала [45].

Када група од m еквидистантних кооперирајућих завојних дислокација, распоређених дуж линије дужине L , учествује у расту, нагиб спиралне дислокације, p' , која се формира око дислокационог извора са укупним Бургерсовим вектором mh на пљосни периметра $2L$, дата је изразом [49,53-55,57]:

$$p' = \frac{mh}{19r_{2D}^* + 2L}. \quad (2.66)$$

Користећи претходни израз, зависност брзине нормалног раста кристала од пресићења може се представити у облику:

$$R = p'v = \frac{mvh}{19(\gamma\Omega/kT\sigma) + 2L}. \quad (2.67)$$

Комбиновањем претходне једначине са једначином брзину бочног напредовања кристала, (2.56), добија се:

$$R = \frac{\sigma^2}{C_2 + C_3\sigma}, \quad (2.68)$$

где су константе C_2 и C_3 представљене следећим изразима:

$$C_2 = \frac{19\gamma\Omega}{kTmh\Omega c_0\beta_1'} \text{ и} \quad (2.69)$$

$$C_3 = \frac{2L}{mh\Omega c_0\beta_1'}. \quad (2.70)$$

У претходним једначинама β_1' представља кинетички коефицијент степеника, који је практично једнак кинетичком коефицијенту β_1 , дат једначином (2.35), односно коефицијенту β_n представљеног једначином (2.40).

Када је испуњен услов $C_2 \gg C_3\sigma$, зависност брзине нормалног раста, R , од пресићења, σ , постаје параболичног облика (2.53), при чему је $C_1 = \frac{1}{C_2}$. У случају када је $C_2 \ll C_3\sigma$, зависност брзине нормалног раста се може представити линеарном зависношћу датом једначином (2.54).

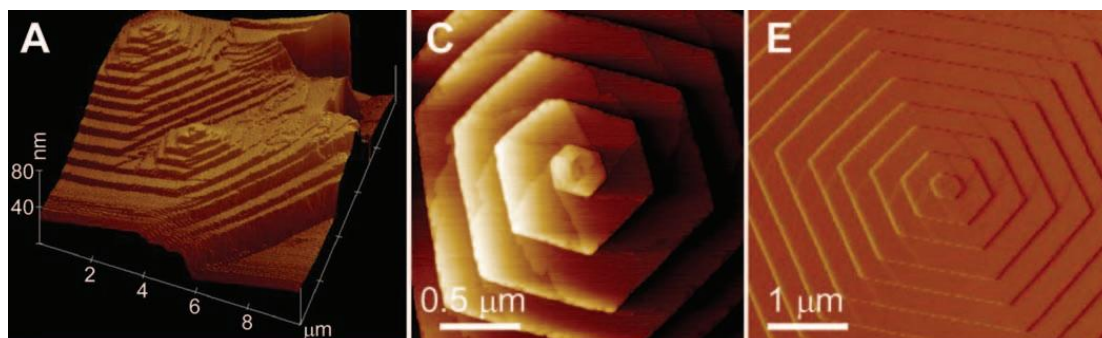
Степена зависност

Претходни модели за одређен опсег вредности пресићења предвиђају степени облик зависности брзине нормалног раста, R , од релативног пресићења раствора, σ . Вредност експонента зависи од модела раста, те у случају дводимензионалног раста на високим пресићењима може имати вредност $1/2$ (у полинуклеусном моделу) или $5/6$ (у мултинуклеусном моделу). Код модела спиралног раста, при одређеним вредностима пресићења, зависност брзине нормалног раста од пресићења може се апроксимирати линеарном или параболичном функцијом. Експериментално је утврђено да зависност брзине од пресићења може бити облика [45]:

$$R = C_4 \sigma^n, \quad (2.71)$$

при чему се вредност експонента n налази у интервалу између 1 и 2 и зависи од опсега пресићења раствора из кога су кристали расли. Вредност константе C_4 је повезана са активационом енергијом потребном за раст [45]. Овакав облик зависности се може јавити у случају када кристали расту преко кооперирајућих завојних дислокација.

Експериментално је потврђено да на одређеним вредностима пресићења на површини кристала постоје завојне дислокације чијим растом расте и сам кристал. На слици 17 је, ради илустрације, приказана површина кристала Л-цистина, која расте механизмом завојних дислокација, добијена микроскопијом атомских сила [58].



Слика 17. *In situ* АФМ слика топографије хексагоналних завојних дислокација на површини кристала Л-цистина [58].

2.5.4.3. Кратак преглед ранијих истраживања механизма раста кристала натријум хлората

Бројна истраживања у физици раста кристала посвећена су испитивању механизма којима расту индивидуалне пљосни различитих кристала. Неретко су истраживања вршена на кристалима натријум хлората, као моделској супстанци, због њихове једноставне кубичне структуре.

Уобичајено је да се анализом зависности нормалне брзине раста кристала, или одређених његових пљосни, од релативног пресићења раствора, (R, σ) , одређује механизам њиховог раста. Користећи овакву анализу, више аутора је показало да еквивалентне $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората, у одређеном опсегу пресићења раствора, расту у складу са БЦФ механизмом. Бенема је показао да је у опсегу пресићења $(0.3 - 4.0) \cdot 10^{-2} \%$, (R, σ) зависност параболична, а у опсегу од $(4.0 - 15.0) \cdot 10^{-2} \%$ линеарна [59]. Ристић и сарадници су (R, σ) зависност анализирали за опсег пресићења $(0.4 - 3.6) \%$ [12]. За пресићења мања од 2 %, зависност брзине од пресићења је параболична, док је за вредности веће од 2 % линеарна. Исти аутори су приметили да је у целом опсегу пресићења (R, σ) зависност за раст $\{110\}$ пљосни линеарна. Предложена су различита објашњења добијених резултата. Наиме, сматра се да у случају параболичне (R, σ) зависности кристали или пљосни расту напредовањем појединачне спирале, док се у случају линеарне зависности раст одвија преко групе кооперирајућих завојних дислокација.

Резултати проучавања раста кристала натријум хлората Хосоје и сарадника, у опсегу пресићења $(2.8 - 5.2) \%$, су показали да су проучавани кристали на нижим пресићењима расли у складу са БЦФ механизмом раста, док су на вишим пресићењима расли у складу са дводимензионалним (полинуклеусним) моделом [60]. Процењено је да се прелазак са једног на други режим раста одвија на пресићењима 2 – 3%. Према резултатима испитивања зависности брзине раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$ од пресићења у опсегу $(3 - 8) \%$, Сурендер и сарадници су закључили да су проучавани кристали расли дводимензионалним механизмом (полинуклеусни модел) [61].

X-ray топографија је омогућила повезивање маханизма којима кристал или пљосан кристала расте са типовима дефеката који у њему постоје. Анализа раста суседних $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората [62] показала је да је њихов брзи раст одређен спиралним механизмом. Такође, потврђено је постојање линијских дефеката у спонтано нуклеисаним кристалима натријум хлората, за које се претпоставља да су настали у фази нуклеације, и који имају улогу активних центара раста [63]. Анализа кристала раслих у опсегу пресићења $(2.91 - 6.29) \%$ показала је да кристали садрже дефекте у облику правих линија које се шире од центра клице [64]. Ови дефекти су резултат смицања слојева раста који се шире према унутрашњости од ивица клице и не делују као активни центри раста. Такође, примећено је, на нижим пресићењима $(2.91 - 3.46) \%$, постојање закривљених линијских дефеката као центара раста. У опсегу пресићења $(3.80 - 6.29) \%$, сугерисан је дводимензионални механизам раста проучаваних кристала.

Истраживања раста еквивалентних $\{100\}$ пљосни кристала натријум хлората показала су да различите пљосни истог кристала могу да расту различитим механизмима [65,66]. Резултати су показали да у опсегу пресићења $(0.66 - 1.56) \%$ пљосни расту доминантним БЦФ механизмом. У опсегу од $(0.44 - 1.32) \%$ већина анализираних кристалних пљосни расте према степеној зависности брзине од пресићења, $R \propto \sigma^n$, док трећина проучаваних пљосни расте у складу са спиралним моделом раста [66]. Такође је уочено да у опсегу пресићења $(0.44 - 1.32) \%$ механизам раста кристала зависи од историје њиховог раста, односно од начина промене пресићења раствора [65]. Наиме, показано је да уколико се на

тренутну вредност пресићења раствора дошло снижавањем његових вредности, (R, σ) зависност проучаваних пљосни је била параболична, док је у случају повећавања пресићења, (R, σ) зависност била линеарна.

2.6. Утицај магнетног поља на раст криста

2.6.1. Кратак преглед ранијих истраживања утицаја магнетног поља на раст кристала

Важан циљ истраживања у физици раста кристала је боља контрола процеса кристализације применом различитих спољашњих чинилаца попут електричног или магнетног поља, ултразвучних таласа, промене температуре и хидродинамике раствора.

Утицај магнетног поља је најинтензивније проучаван у расту кристала из растопа. У истраживањима утицаја магнетног поља на раст кристала из раствора доминирају резултати проучавања раста протеина, док резултати истраживања утицаја на раст кристала неорганских једињења нису многобројни. Важно је напоменути да добијене резултате није лако интерпретирати јер магнетно поље утиче на све фазе кристализације.

Показано је да магнетно поље утиче на растворљивост супстанце у води. У зависности од врсте коришћене супстанце примећено је да се под дејством магнетног поља растворљивост у води може и повећати и смањити. Тако се на пример растворљивост натријум хлорида (NaCl) у магнетно третираној води повећава, док се растворљивост натријум арсената (Na_3AsO_4) смањује на различитим температурама [67,68].

Такође, у истим експерименталним условима, примећена је бржа нуклеација кристала исте супстанце у присуству магнетног поља [68,69]. Показано је да магнетно поље може имати утицај на параметре кристалне решетке [69]. Одређени кристали, нарочито из групе протеина, након нуклеације имају оријентацију према спољашњем магнетном пољу [69]. Показано је и да магнетне особине проучаваних кристала могу али и не морају бити узрок деловања магнетног поља на њихов раст [70].

Резултати бројних истраживања која су за циљ имала утврђивање утицаја магнетног поља на брзине раста кристала раслих из раствора указују да не постоји јединствен ефекат, већ зависно од јачине магнетног поља, проучаване супстанце и опсега пресићења у коме су експерименти спроведени, магнетно поље може повећати, смањити или немати утицаја на брзине раста кристала.

Резултати истраживања раста и растварања парамагнетних $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дијамагнетних $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристала у хомогеном магнетном пољу индукције до 140 kOe показали су да примећено поље повећава брзине раста/растварања парамагнетних кристала, док нема утицаја на ове брзине код проучаваних дијамагнетних кристала [71].

У истраживању утицаја магнетног поља индукције $B \leq 1.4 \text{ T}$ на раст дијамагнетних $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристала и парамагнетних $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристала примећено је да на већим пресићењима магнетно поље благо повећава нормалне брзине раста $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, док утицај магнетног поља на брзине раста других супстанци није забележен [70].

Магнетно поље индукције $B \leq 7 \text{ T}$ нормално на (110) пљосни парамагнетних $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристала благо повећава брзине њиховог раста. Ефекат је израженији на већим пресићењима [72]. Поље истог интензитета није имало ефекта на брзине раста {100} пљосни дијамагнетних кристала $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раслих на пресићењу од 2 %, као ни на брзине раста {100} пљосни кристала NaClO_3 раслих на пресићењу од 11 % [72].

У истраживањима утицаја магнетног поља индукције 0.27 Т на раст $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4$ кристала, примећено је да кристали нуклеисани и расли у магнетном пољу имају веће брзине раста од кристала нуклеисаних и раслих ван њега [73].

Истраживања су показала да (100) пљосни кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ расле у магнетном пољу индукције 0.17 Т имају мање брзине раста у поређењу са брзинама пљосни раслих ван поља [74]. Такође, показано је да магнетно поље индукције 0.22 Т смањује брзине раста већине $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристала у правцу [010], као и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристала у правцу нормалном на (100) раван [75,76]. Магнетно поље од 0.18 Т смањује брзине раста CaCO_3 кристала [77].

2.6.2. Ефекти магнетног поља на раст кристала из раствора

Механизми утицаја магнетног поља на раст кристала из раствора нису довољно објашњени. У наставку ће бити дат преглед могућих ефеката хомогеног магнетног поља на раст кристала из раствора.

2.6.2.1. Утицај магнетног поља на оријентацију кристала

Када кристали расту из водених раствора, без спољашњих утицаја њихова оријентација у односу на изабрани референтни правац је насумична. Код одређених кристала који су расли из водених раствора у присуству магнетног поља примећено је да постоји преферирани правац у коме се кристали током раста оријентишу. Известан удео кристала раслих у магнетном пољу ће се оријентисати у складу са пољем, док ће остатак и даље бити насумично усмерен.

Удео кристала оријентисаних у правцу поља зависи од магнетних својстава кристалне супстанце, као и јачине примењеног магнетног поља и општих услова раста. Величина којом се може изразити ефекат оријентације једноосног кристала у раствору под дејством магнетног поља је магнетна оријентациона енергија и дата је изразом [78,79]:

$$E(\theta, H) = -\frac{H^2}{2} [\chi_{\perp} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cos^2 \theta] \frac{N'}{n}, \quad (2.72)$$

где су: θ - угао између осе кристала и правца спољашњег магнетног поља, H - јачина магнетног поља, $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ - магнетне суцептибилности јединичне ћелије кристала у правцу нормалном односно паралелном осе кристала, N' - број молекула у кристалу, и n - број молекула у јединичној ћелији кристала.

Као што се види из претходне једначине, утицај магнетног поља зависи од физичких особина кристала и од јачине примењеног поља. При слабир магнетним пољима ефекат није уочљив. Наиме, да би магнетно поље могло да оријентише растући кристал вредност магнетне оријентационе енергије мора бити већа од топлотне енергије која фаворизује насумичан распоред кристала. Тако је, на пример, за кристале лизозима величине преко 1.3 μm потребно магнетно поље индукције 1Т како би се већина кристала оријентисала у правцу поља [80].

Из горње једначине се такође види да магнетна оријентациона енергија зависи и од броја молекула у кристалу, што значи да ће ефекат бити неприметан за тек формиране кристале све док не прерасту критичну величину. Критична величина кристала зависи од

јачине магнетног поља, али и од врсте кристалне супстанце. У случају поменутих тетрагоналних кристала лизозима, вредност топлотне енергије појединачног молекула је четири реда величине већа од магнетне, па се оријентациони ефекат поља може приметити тек када кристал прерасте величине реда микрометра [78].

Магнетно поље може оријентисати растући кристал само у кратком периоду док се он налази у раствору. Након што кристал падне на дно ћелије у којој расте, магнетно поље више нема оријентациони ефекат и кристал наставља раст у правцу који је заузео приликом пада. Овом ефекту подлежу кристали са јединичним ћелијама свих облика осим кубичних кристала [80].

2.6.2.2. Утицај магнетног поља на водоничне везе

Водени раствори настају када молекули или јони растворене супстанце при интеракцији са молекулима воде ослободе енергију довољну за раскидање водоничних веза између молекула воде. Врсте интеракције које се најчешће јављају између молекула или јона растворене супстанце и молекула воде су водоничне везе и јон-дипол интеракције [42].

Један од могућих начина утицаја магнетног поља на процес нуклеације и кристализације је тај што поље утиче на стварање нових водоничних веза или на раскидање постојећих.

Показано је да се под дејством јаког магнетног поља у води повећавају број и јачина водоничних веза. Ово се потенцијално може објаснити већом делокализацијом електрона молекула са водоничном везом [81,82]. Са друге стране, у експерименту у којем је проучаван утицај магнетног поља на кристализацију скополамин-хидробромида из раствора (као растварач је коришћен низ супстанци: метанол, етанол, изопропанол, n-бутанол и мешавина воде и етил-ацетата) уочено је да магнетно поље индукције 0.6 Т има супротан ефекат, односно да се број водоничних веза између молекула растворене супстанце и растварача смањује (долази до смањења броја интермолекулских водоничних веза) [83].

Свака промена интеракција између молекула растворене супстанце или између молекула воде може имати утицаја на нуклеацију и даљи раст кристала.

2.6.2.3. Термодинамички ефекат

У присуству хомогеног магнетног поља Гибсова једначина се може приказати у облику [84]:

$$dU = TdS - pdV + \mu_v HdM, \quad (2.73)$$

где су: U - унутрашња енергија, T - апсолутна температура, S - ентропија, p - притисак, V - запремина, μ_v - магнетна пермеабилност вакуума, H - јачина магнетног поља, и M - магнетизација. Уколико се претходни израз уврсти у израз за промену хемијског потенцијала датог као:

$$d\mu = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT, \quad (2.74)$$

добија се:

$$d\mu = \mu_v HdM + Vdp - SdT, \quad (2.75)$$

односно, за случај вишекомпонентних система, за појединачне компоненте система промена хемијског потенцијала је:

$$d\mu_i = \mu_v HdM_i + V_i dp - S_i dT. \quad (2.76)$$

Зависност магнетизације од правца у анизотропним срединама није узета у обзир. Када се у једначини (2.74) магнетизација изрази као $M_i = \chi_i H$, при чему се занемарују чланови вишег реда, за систем који се састоји од растворене супстанце и растварача, добија се:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p = \mu_v H \frac{\chi_{2a} - \chi_{2b}}{S_{2a} - S_{2b}}, \quad (2.77)$$

где су: χ_{2a} и χ_{2b} - моларне магнетне сусцептибилности, а S_{2a} и S_{2b} - моларне ентропије растворене супстанце и засићеног раствора, по реду. Заменом $S_{2a} - S_{2b}$ са $\Delta_0 H / T$, где је $\Delta_0 H$ моларна енталпија кристализације, а T равнотежна температура кристализације без присуства магнетног поља, добија се израз за ΔT , односно, разлику равнотежних температура у присуству магнетног поља, T_H , и без поља, T_0 (температурски помак) [72]:

$$\Delta T = T_H - T_0 = \frac{H^2 T_0}{2\Delta_0 H} \mu_v (\chi_{2a} - \chi_{2b}). \quad (2.78)$$

Промена температуре, ΔT , зависи од магнетних својстава коришћене супстанце. У случају парамагнетних кристала ова промена је негативна, док је у случају дијамагнетних кристала позитивна.

2.6.2.4. Магнетохидродинамички ефекат

У воденим растворима соли, супстанца се налази у форми позитивних и негативних јона. У већини експеримената у којима се проучава раст кристала из раствора, континуирано струјање раствора обезбеђује довођење нових изграђивачких јединица које се уграђују у растући кристал. Уколико се раствор који струји налази у спољашњем магнетном пољу, чији је правац нормалан на правац тока раствора, на јоне ће деловати Лоренцова сила усмерена нормално правцу тока раствора и правцу примењеног магнетног поља. Последица дејства ове силе је промена правца тока раствора чиме се ремети процес раста кристала.

Промена брзине изграђивачких јединица која настаје услед дејства магнетног поља сразмерна је Хартмановом броју H_a , који се у случају деловања магнетног поља нормално на ток раствора може представити у облику [85]:

$$H_a = Bl \sqrt{\frac{\delta^*}{\mu_v}}, \quad (2.79)$$

где су: l - карактеристична дужина тока флуида изложеног дејству магнетног поља, δ^* - проводљивост супстанце и μ_v - коефицијент вискозности флуида.

Вредност овог броја зависи од многих фактора међу којима су проводљивост јонског раствора, брзина тока раствора, јачина примењеног магнетног поља и магнетна пермеабилност кристала. У случају јонских раствора соли, вредност Хартмановог броја је далеко мања од јединице (у случају растопе и течних метала има вредност већу од десет), што указује на јако слаб ефекат, те се промене у расту кристала из раствора ретко могу приписати овом ефекту [86].

2.6.2.5. Таласни механизам

Таласни механизам деловања магнетног поља на брзине раста кристала заснива се на претпоставци да изграђивачке јединице у раствору стварају електростатичке таласе услед термалног осциловања [87]. Услед ових таласа настаје електростатичко поље које утиче на раздвајање изграђивачких јединица у раствору, чиме се ремети њихово уграђивање у растући кристал.

Брзина уграђивања изграђивачких јединица у кристал зависи од односа фреквенције електростатичких таласа и ефективне фреквенције осциловања изграђивачких јединица у кристалној решетки. При одређеном тзв. конструктивном односу ових фреквенција долази до повећања брзине раста кристала, док при деструктивном долази до њеног смањења [87].

Фреквенција електростатичких таласа у води је првенствено одређена концентрацијом хидронијумових јона (H_3O^+). У јонским растворима она зависи од масе, наелектрисања, термалне брзине и концентрације јона [87]. Магнетно поље утиче само на концентрацију јона. Тај утицај се остварује променом растворљивости јонског једињења. Показано је да магнетно поље може променити угао емитовања електростатичких таласа, што може да доведе до анизотропије брзина раста кристала [87].

2.6.2.6. Ефекат магнетне диполне инетаркција

Сила међусобне интеракције између честица истих магнетних момената p_m , распоређених дуж заједничке осе на растојању r_d дата је изразом:

$$F_m = \frac{\mu_v 3 p_m^2}{4\pi r_d^4}. \quad (2.80)$$

Истраживања показују да магнетна диполна интеракција узрокује постојање тзв. магнетног притиска који је значајно мањи од притиска сила површинског напона [71]. Као такав не може значајно утицати на брзине раста кристала. Са друге стране, сугерисано је да би ова интеракција требало да утиче на смањење дебљине дифузионог граничног слоја, што би за последицу имало повећање брзина раста кристала [36].

2.6.2.7. Ефекат градијента магнетног поља

Магнетна сила која делује у хомогеном магнетном пољу сразмерна је градијенту тог поља $\frac{dH}{dx}$, односно:

$$F_m = (\mu_k - \mu_r) H \frac{dH}{dx}, \quad (2.81)$$

где су: μ_k и μ_r - магнетне пермеабилности кристала и раствора, по реду.

Последица деловања ове силе је мала пертурбација која утиче на брзину изграђивачких јединица у правцу нормалном на правац поља. Као таква, благо утиче на брзину раста кристала. Показано је да овај ефекат зависи од оријентације кристала [71].

2.6.2.8. Деформација кристалне решетке

Показано је да брзина раста кристала зависи од промене константе кристалне решетке као [88]:

$$R = \frac{L_d \Delta T}{T_0} - \frac{V_m E_y}{1 - \varpi} \left(\frac{\Delta a}{a_f} \right)^2, \quad (2.82)$$

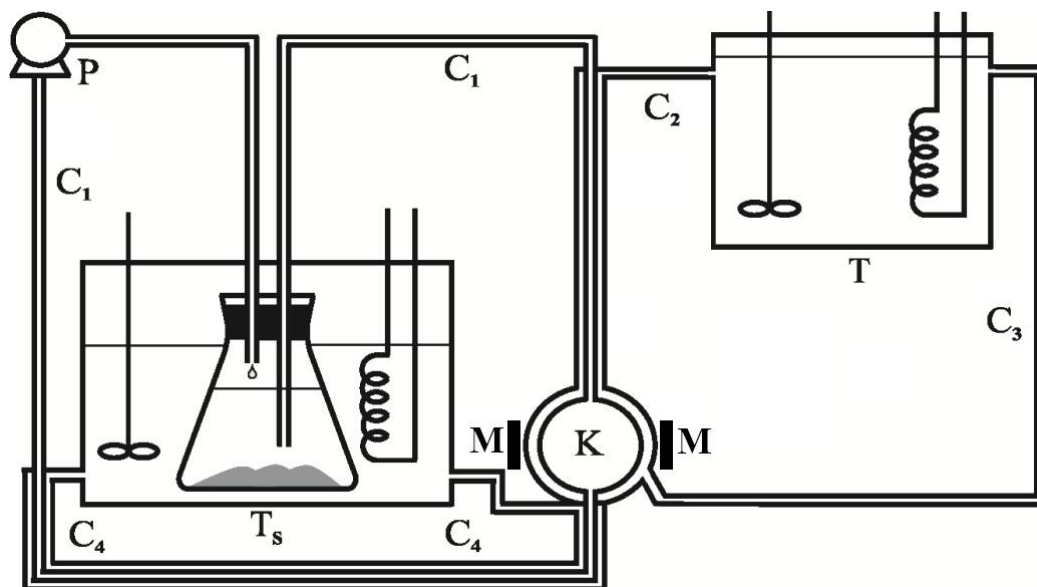
где су: $\Delta a = a_f - a_z$, a_z - константа решетке кристала раслог без магнетног поља, a_f - константа решетке кристала раслог у магнетном пољу, L_d - топлота растварања, ΔT - разлика између температура засићења и раста кристала, T_0 - температура засићења раствора, V_m - моларна запремина, E_y - Јунгов модуло еластичности и ϖ - Поасонов однос.

Следи да промена константе решетке доводи до промене брзине раста кристала и то тако да њено повећање води повећању брзине раста и обратно.

3. Експериментални део

3.1. Експериментална поставка

Експериментални део истраживања утицаја магнетног поља на раст кристала натријум хлората из водених раствора спроведен је у Лабораторији за раст кристала Физичког факултета, Универзитета у Београду. На слици 18 приказана је шема коришћене експерименталне поставке.



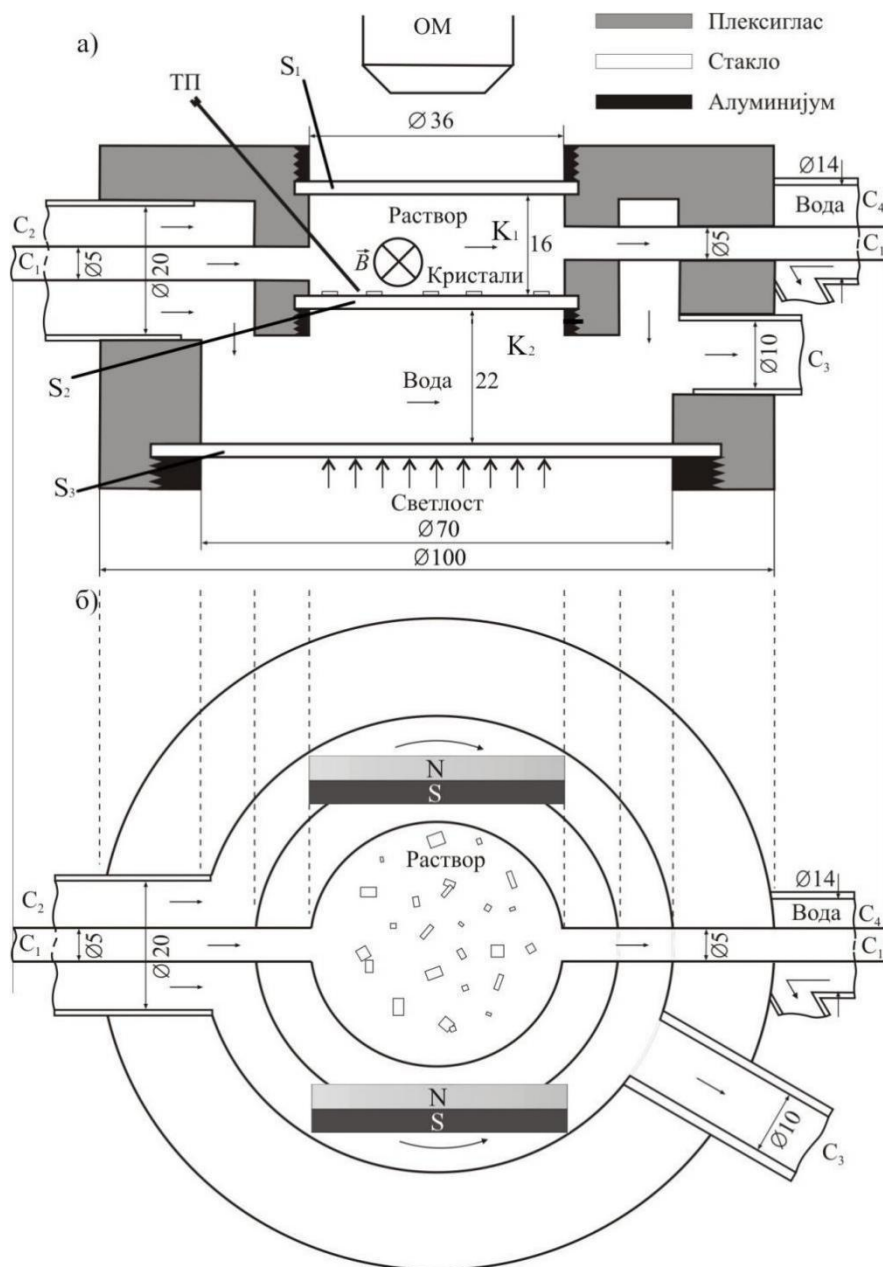
Слика 18. Експериментална поставка за проучавање раста малих кристала из водених раствора у магнетном пољу: T_s , T - термостати, P - перисталтичка пумпа, K - ћелија за кристализацију, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 - проточна црева за грејање и хлађење раствора, M - магнети.

Циркулацијом воде термостати T_s и T одржавају константном температуру засићења раствора и температуру воде која обезбеђује пресићење раствора, неопходну за нуклеацију кристала и њихов даљи раст. Процеси нуклеације и раста кристала одигравају се у ћелији, K . На слици 19 је дат детаљан шематски приказ ћелије за кристализацију са одговарајућим димензијама у милиметрима. Ћелија се састоји од две коморе, унутрашње K_1 и спољашње K_2 . Нуклеација и раст се одвијају у унутрашњој комори. Кроз црево C_1 засићени раствор из боце у термостату T_s долази до унутрашње коморе ћелије K_1 . Ово црево се једним својим делом налази у унутрашњости црева C_2 кроз које струји термостатирана вода из термостата T чиме се раствор доводи до жељене температуре за нуклеацију и раст. Комора K_1 се својим доњим делом налази унутар коморе K_2 , у коју се помоћу црева C_3 доводи вода из термостата T , чиме се унутар ћелије обезбеђује потребна температура за раст. Перисталтичка пумпа P омогућава континуирани ток раствора. Раствор у горњем делу ћелије струји брзином од око 0.5 mm/s, док при њеном дну, око кристала, струји брзином од око 0.05 mm/s. Температура раствора у ћелији је одржавана константном у границама $\pm 0.02^\circ\text{C}$.

Из ћелије за кристализацију раствор се цревом C_1 одводи натраг у боцу у термостату T_s . Црево C_1 се једним својим делом налази у унутрашњости црева C_4 кроз које струји вода из термостата T_s чиме се раствор догрева од температуре раста до температуре засићења и на тај начин спречава нежељена спонтана нуклеација у одводном делу црева C_1 . Како би се оптимизовали услови експеримента, елементи поставке имају одговарајуће димензије. Дужина дела црева C_1 који доводи раствор до ћелије износи 120 cm, док дужина дела који

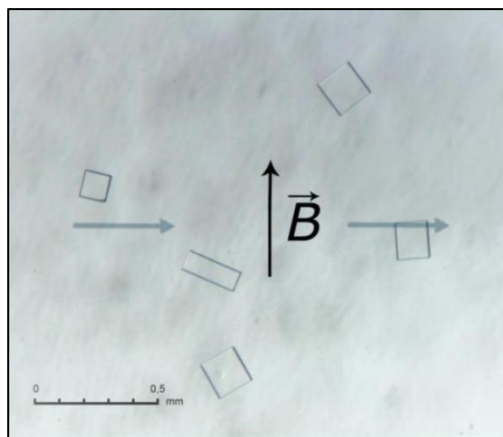
враћа раствор у боцу износи 80 cm. Проток раствора је био приближно 0.5 ml/s, што одговара брзинама раствора од 8 mm/s кроз улазни део црева C_1 и 25 mm/s кроз излазни део. Проток термостатиране воде је износио око 10 l/min, што одговара брзинама воде од 0.7 m/s кроз улаз црева C_2 и 1.2 m/s кроз излаз C_4 .

Непосредно изнад ћелије налази се оптички микроскоп *Nikon SMZ800*, ОМ, којим се посматрају кристали. Максимално увећање микроскопа је око 60 пута, а кристали се посматрају у трансмитованој светлости. Микроскоп је опремљен камером, *Luminera, Infinity I*, чиме је омогућено континуално праћење раста кристала, али и њихово фотографисање у одговарајућим временским интервалима. Овим је омогућена накнадна анализа раста кристала.



Слика 19. Шематски приказ ћелије за кристализацију: а) попречни пресек; б) поглед одозго. C_1 - црево које доводи и одводи раствор из ћелије, C_2 , C_3 , C_4 - црева у којима струји термостатирана вода која обезбеђује жељену температуру за ток експеримента, S, N - магнетни полови, ОМ - оптички микроскоп, ТП - термопар; S_1 , S_2 , S_3 - преграде, K_1 , K_2 - унутрашња и спољашња комора ћелије.

Ћелија је у потпуности направљена од пластичних и стаклених компоненти, док су завојци и држачи направљени од алуминијума. Унутрашњи пречник ћелије је 36 mm, висина 16 mm, а запремина око 15 ml. На бочне стране ћелије, нормално на ток раствора, омогућено је постављање два неодијумска магнета, М. Постављањем и уклањањем магнета омогућено је извођење експеримента у два мода, са и без магнетног поља. Магнетна индукција поља у унутрашњости ћелије мерена је тесламетром *AC/DC Magnetic field meter, Datalogger SDL900, EXTECH Instruments*. Мерења су показала да је хомогено магнетно поље индукције (55 ± 3) mT постојало у средишњем делу ћелије, у области квадратног облика ивице 16 mm. Распоред кристала у одабраном делу ћелије приказан је на слици 20.

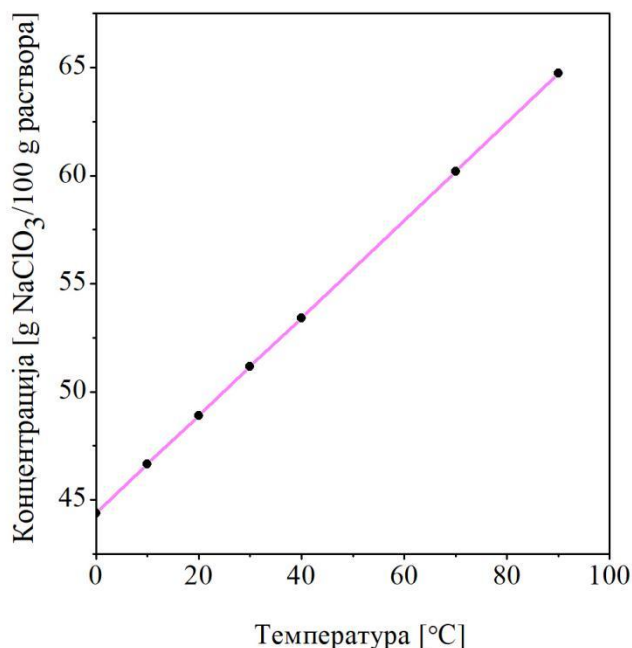


Слика 20. Распоред кристала у делу ћелије. Црна стрелица илуструје правац и смер магнетног поља, а сиве стрелице правац и смер тока раствора.

3.2. Прикупљање и обрада експерименталних података

3.2.1. Припремање раствора

За припрему воденог раствора натријум хлората коришћена је супстанца чистоће 99 %, произвођача "Centrohem". Раствор је припремљен растварањем одређене количине супстанце у дејонизованој води на температури од око 60 °C уз стално мешање магнетном мешалицом. Количина растворене супстанце процењена је из криве растворљивости приказане на слици 21. Раствор је потом филтриран како би се одстраниле евентуално присутне нечистоће и наредна три дана држан у термостату T_s на температури засићења. Током тог времена вишак растворене супстанце се исталожио на дну посуде, након чега је добијени засићени раствор остајао на истој температури до почетка реализације експеримента.



Слика 21. Зависност концентрације натријум хлората од температуре.

Концентрација засићеног раствора се може рачунати на више начина. Један од начина је представљањем концентрације преко масеног удела растворене супстанце у укупној маси раствора, као у овој дисертацији. За натријум хлорат се за одређену температуру T изражену у °C може рачунати коришћењем емпиријски добијене формуле као [89]:

$$c = 0.226T + 44.38 \text{ (g NaClO}_3\text{/100g раствора)} \quad (3.1)$$

Релативно пресићење раствора, σ , се рачуна по формули:

$$\sigma = \frac{c(T_0) - c(T)}{c(T)}, \quad (3.2)$$

где је $c(T_0)$ актуелна, а $c(T)$ равнотежна концентрација раствора.

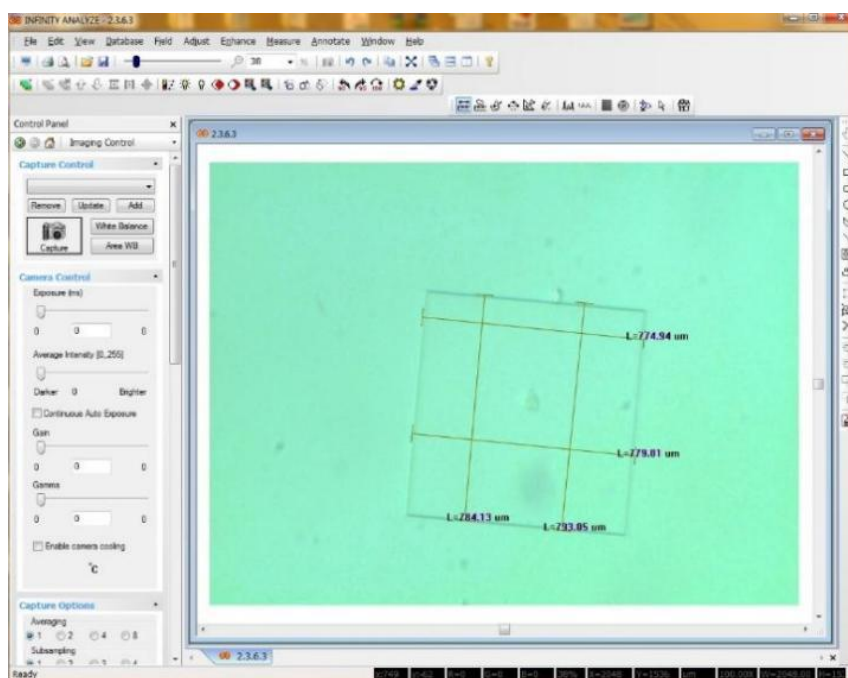
3.2.2. Експериментална процедура

Како би се одредио утицај магнетног поља на раст кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$, изведене су две групе експеримената. У првој групи, кристали су нуклеисани и расли без магнетног поља, док су у другој групи експеримената кристали нуклеисани и расли у спољашњем магнетном пољу индукције (55 ± 3) mT. Остали експериментални услови раста, температура раста, релативно пресићење и хидродинамика раствора, били су исти у оба типа експеримената.

Сви посматрани кристали су спонтано нуклеисани на температури $T = (28.0 \pm 0.1)$ °C из раствора засићених на температурама T_0 у опсегу од $(30.0 - 32.0)$ °C. Након нуклеације, кристали су расли на температури T наредна 4 сата. У првом типу експеримената без магнетног поља, проучаван је раст свих кристала нуклеисаних и раслих у ћелији, довољно удаљених од суседа и обода ћелије како би несметано расли.

У другом типу експеримената, у којима су кристали нуклеисани и расли у спољашњем магнетном пољу, поред наведених ограничења, из анализе су искључени и кристали који су нуклеисани и расли изван дела ћелије у којем је магнетно поље сматрано хомогеним.

Помоћу камере повезане са оптичким микроскопом проучавани кристали су фотографисани на сваких 15 минута током почетних 45 минута раста, а након тога на сваких 30 минута током трајања експеримента. Програм *Infinity Analyzer* омогућио је мерење димензија кристала у правцу $\langle 100 \rangle$, са тачношћу од око ± 5 μm . Поступак мерења је илустрован сликом 22. Средње брзине раста посматраних кристала одређене су методом најмањих квадрата из зависности промене дужине кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ од времена. Даља анализа је спроведена на кристалима код којих је грешка у одређивању средње брзине раста била мања од 3 %. За одређивање средњих брзина раста проучаваних кристала, као и за процедуре фитовања експериментално добијених података коришћен је софтверски пакет *Origin Pro 2022*.



Слика 22. Пример мерења димензија кристала натријум хлората помоћу програма *Infinity Analyzer*.

3.2.3. Вејбулова расподела

Експериментално добијени подаци могу бити фитовани различитим функцијама. Расподеле брзина раста проучаваних кристала, у овој дисертацији, биће фитоване двопараметарском Вејбуловом расподелом. Функција Вејбулове расподеле је дата у облику [90,91]:

$$F(R) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{R}{R_0}\right)^q\right], \quad (3.3)$$

а функција густине вероватноће као:

$$f(R) = \frac{q(R)^{q-1}}{R_0^{-q}} \exp\left[-\left(\frac{R}{R_0}\right)^q\right], \quad (3.4)$$

где су: R - брзина раста кристала, $q > 0$ - параметар који описује облик расподеле и $R_0 > 0$ - параметар који описује издуженост расподеле.

Вејбулова расподела је повезана са неким другим расподелама вероватноће; посебно интерполира између експоненцијалне расподеле ($q = 1$) и Рејлијеве расподеле ($q = 2$).

Из процедура фитовања су изузете нулте брзине кристала у правцу <100>, као и брзине са крајева расподела.

3.2.4. Квалитет фитовања

За процену квалитета фитовања, реализованих у изради ове дисертације, коришћен је тзв. коефицијент детерминације, r^2 , дескриптивна статистичка мера која описује јачину регресионе везе. Коефицијент r^2 изражава пропорцију укупног варијабилитета зависно променљиве која се објашњава варијацијама независно променљиве коришћене у моделу.

Коефицијент детерминације се за модел са једном независно променљивом одређује као:

$$r^2 = \frac{\sum (\hat{R} - \bar{R})^2}{\sum (R - \bar{R})^2}, \quad (3.5)$$

где су: R - измерена брзина раста, $\bar{R}$ - средња вредност измерених брзина раста целог узорка, $\hat{R}$ - вредност брзине раста предвиђена моделом.

У претходној формули $\sum (\hat{R} - \bar{R})^2$ представља суму квадрата одступања, тј. варијансу објашњену моделом, а $\sum (R - \bar{R})^2$ суму укупног квадрата одступања, тј. укупну варијансу.

Вредности коефицијента детерминације налазе се у интервалу између 0 и 1. Његове вредности блиске нули указују на то да коришћени модел не описује добро варијације зависно променљиве око средње вредности. Вредности коефицијента блиске јединици указују на то да коришћени модел добро објашњава варијације зависно променљиве око средње вредности.

4. Резултати и дискусија проучавања утицаја магнетног поља на раст кристала натријум хлората

У овом делу дисертације биће представљени резултати истраживања утицаја спољашњег магнетног поља индукције (55 ± 3) mT на брзине раста кристала натријум хлората раслих из водених раствора. Добијени резултати биће дискутовани према могућим ефектима примењеног магнетног поља.

4.1. Експериментални резултати

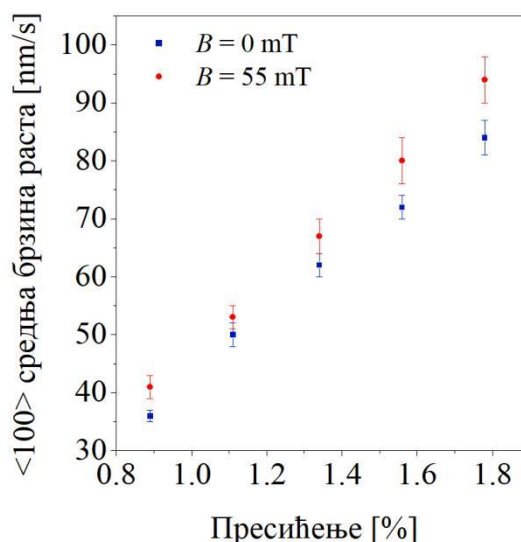
Утицај хомогеног магнетног поља на раст кристала натријум хлората проучаван је реализацијом две групе експеримената. У првој групи, кристали су нуклеисани и расли без примене поља, док су у другој групи експеримената проучавани кристали нуклеисани и расли у спољашњем хомогеном магнетном пољу индукције (55 ± 3) mT, као што је описано у претходном одељку ове дисертације. Резултати описаних истраживања објављени су у раду аутора Милојевић и сар. [92].

Услови у којима су кристали расли, T_0 - температура засићења раствора, σ - пресићење раствора, као и резултати експеримената, N_z и N_f - укупан број нормалних брзина раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$, $\bar{R}_z$ и $\bar{R}_f$ - средње брзине раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ и $\delta_{\bar{R}}$ - релативна промена средњих брзина раста у $\langle 100 \rangle$, дати су у табели 1 [92]. Индекси "z" и "f" односе се на раст у нултом пољу (енгл. *zero*), односно у пољу (енгл. *field*). Температура нуклеације и раста кристала је за обе групе експеримената била $T = (28.0 \pm 0.1)$ °C.

Табела 1. Експериментални услови и резултати.

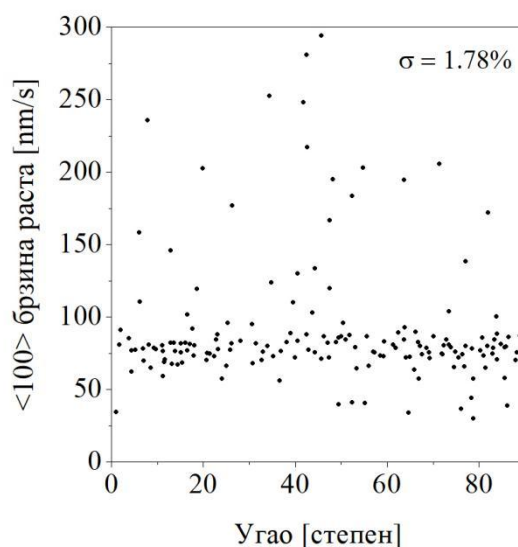
T_0 [°C]	σ [%]	N_z	N_f	$\bar{R}_z$ [nm/s]	$\bar{R}_f$ [nm/s]	$\delta_{\bar{R}}$
30.0	0.89	220	208	36 ± 1	41 ± 2	14.2
30.5	1.11	151	176	50 ± 2	53 ± 2	7.7
31.0	1.34	185	172	62 ± 2	67 ± 3	8.7
31.5	1.56	182	164	72 ± 2	80 ± 4	10.9
32.0	1.78	185	192	84 ± 3	94 ± 4	12.6

На слици 23 је приказана зависност средњих брзина раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ од релативног пресићења раствора, за кристале проучаване у обе групе експеримената [92]. Плави квадрати представљају резултате добијене у експериментима реализованим без примене спољашњег магнетног поља, док се црвени кругови односе на резултате добијене из раста кристала у пољу.



Слика 23. Зависност средњих брзина раста кристала од пресићења раствора.

На слици 24 приказана је зависност брзине раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ од угла који заклапају правац магнетног поља и $\langle 100 \rangle$ кристалографски правац, за раст на релативном пресићењу раствора од $\sigma = 1.78\%$ [92]. Слична зависност је уочена и код кристала раслих на осталим експерименталним условима.



Слика 24. Зависност брзине раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ од угла који заклапају магнетно поље и $\langle 100 \rangle$ кристалографски правац на $\sigma = 1.78\%$.

Са слике 24 може се приметити да постоји одређени број кристала оријентисаних у интервалу углова од 40° до 60° , што је иницирало додатну анализу. Брзине раста свих проучаваних кристала, раслих у свим експерименталним условима, и у пољу и ван њега, класификоване су према углу који заклапа кристалографски правац $\langle 100 \rangle$ према пољу, у неколико група. У свакој од група налазило се између 23 и 56 брзина. У табели 2 су

приказане релативне промене брзина раста натријум хлората услед деловања магнетног поља у оквиру сваке групе [92].

Табела 2. Релативне промене брзина раста натријум хлората у правцу <100>.

релативна промена брзина раста [%]						
σ [%] угао [°]	0.89	1.11	1.34	1.56	1.78	средња вредност промене
0-20	12.7	9.1	-7.5	14.6	14.0	8.6
20-40	7.4	-3.0	13.4	16.2	9.10	8.6
40-60	25.7	6.3	10.3	39.8	30.9	22.6
60-80	14.3	7.0	14.9	-10.8	12.6	7.6
80-90	-21.3	3.1	35.5	-14.7	-4.8	-0.4

Значајне разлике у релативним променама средњих брзина раста примећене су у случајевима када је кристалографски <100> правац нормалан или паралелан правцу магнетног поља. У четири од пет вредности пресићења на којима су кристали расли, ове промене имају супротне предзнаке. Овакав резултат је у складу са предвиђеном анизотропијом брзина раста кристала, у магнетном пољу, дуж узајамно нормалних кристалографских праваца [87].

Ради детаљније анализе извршена је серија додатних експеримената у којима су кристали оријентисани на унапред дефинисан начин у односу на спољашње магнетно поље. Кристали су иницијално нуклеисани и расли на пресићењу од $\sigma = 1.78\%$. Након раста који је трајао око 2 h, кристали су извађени из ћелије. За наставак експеримента одабрани су већи кристали, који су расли већим брзинама, ради лакше манипулације. Одабрани кристали су двокомпонентним лепком причвршћени за стаклену подлогу тако да је један од <100> кристалографских праваца био паралелан правцу магнетног поља. Након тога стаклена подлога са кристалима на њој враћена је натраг у раствор, тако да су кристали наставили да расту наредна 2 h на пресићењу истом као и у првом делу експеримента.

У табели 3 дате су средње брзине раста дуж два међусобно ортогонална <100> правца из обе групе експеримената и то: $\bar{R}_1$ и $\bar{R}_2$ - брзине раста у два међусобно ортогонална <100> кристалографска правца у почетних 2 h раста, $\bar{R}_1'$ - брзина раста кристала на стакленој подлози у правцу паралелном магнетном пољу, а $\bar{R}_2'$ - брзина раста кристала на стакленој подлози у правцу нормалном на правац магнетног поља. Релативне промене средњих брзина раста означене су као $\delta_{\bar{R}}$ и $\delta_{\bar{R}}'$ за оријентацију <100> кристалографског правца паралелно, односно нормално у односу на правац магнетног поља [92].

Табела 3. Параметри који описују брзине раста у два међусобно нормална <100> правца, паралелна и нормална у односу на правац магнетног поља.

N	$\bar{R}_1$ [nm/s]	$\bar{R}_i$ [nm/s]	$\bar{R}_2$ [nm/s]	$\bar{R}_2$ [nm/s]	$\delta_{\bar{R}}$ [%]	$\delta_{\bar{R}}$ [%]
1	102 ± 3	94 ± 1	106 ± 2	93 ± 2	4.7	-0.5
2	96 ± 2	92 ± 1	108 ± 2	104 ± 2	12.3	12.1
3	92 ± 1	105 ± 2	103 ± 3	92 ± 1	12.2	-12.0
4	81 ± 1	109 ± 2	97 ± 2	107 ± 3	19.5	-1.9
5	91 ± 1	90 ± 1	85 ± 1	106 ± 3	-6.7	17.3
6	94 ± 2	88 ± 1	86 ± 2	98 ± 2	-9.1	10.5
7	109 ± 3	92 ± 2	85 ± 1	121 ± 3	-21.8	32.3
8	105 ± 2	93 ± 2	106 ± 3	102 ± 2	0.8	9.3
9	108 ± 3	98 ± 3	81 ± 2	122 ± 3	-25.0	24.4
10	100 ± 2	121 ± 3	91 ± 2	97 ± 1	-8.8	-19.8
11	100 ± 2	104 ± 2	64 ± 1	98 ± 2	-36.2	-5.4
12	92 ± 1	103 ± 2	113 ± 2	84 ± 2	22.3	-18.0
13	91 ± 1	98 ± 2	100 ± 3	74 ± 2	0.8	-24.5
14	120 ± 3	96 ± 2	101 ± 2	99 ± 3	-16.1	2.6

Како би био утврђен могући утицај примењеног магнетног поља на параметре кристалне решетке, извршена је рендгенска структурна анализа монокристала натријум хлората, одраслих на пресићењу од 1.78%. Кристалографски подаци су прикупљени *Rigaku (Oxford Diffraction) Gemini S* дифрактометром са *CCD* детектором и упадним монохроматским зрачењем таласне дужине $\lambda_{\text{Mo K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ на температури од 293 К. За аквизицију података и интеграцију коришћени су софтверски пакети *CrysAlis Pro* и *CrysAlis Red* [93], а за корекцију за ефекте апсорпције коришћен је *multiscan absorption correction* [94]. Кристалне структуре су решене помоћу *SHELXT* алгоритма [95] за одређивање интринзичне фазе, имплементираног у *OLEX2* графички интерфејс [96]. Коначна структуре одређене су помоћу *SHELXL-2018/3* [97]. У табели 4 је дат преглед резултата добијених овом анализом [92], при чему су: a - параметар кристалне решетке, а V - запремина елементарне ћелије.

Табела 4. Параметри кристалне решетке.

$B = 0 \text{ mT}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			$B = (55 \pm 3) \text{ mT}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
n	$a (\text{\AA})$	$V (\text{\AA}^3)$	n	$a (\text{\AA})$	$V (\text{\AA}^3)$
1.	6.5629(3)	282.67(4)	1.	6.5666(3)	283.15(4)
2.	6.5601(3)	282.31(4)	2.	6.5788(6)	284.73(8)
3.	6.5760 (3)	284.37(4)	3.	6.5686(3)	283.41(4)

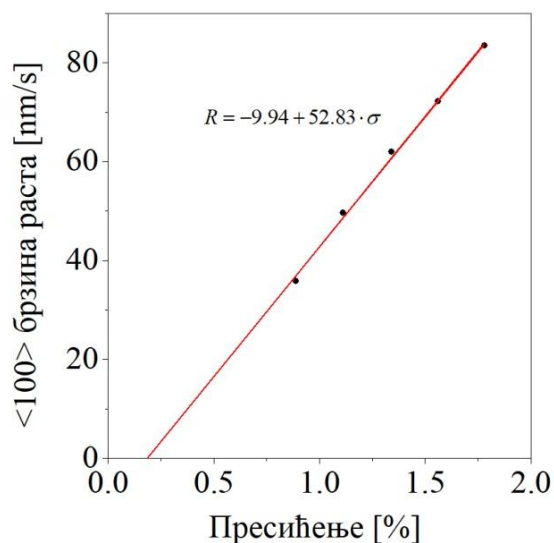
4.2. Дискусија

Резултати приказани у табели 1 као и на графику на слици 23 показују да проучавани кристали натријум хлората, нуклеисани и расли у магнетном пољу индукције $(55 \pm 3) \text{ mT}$, имају нешто веће брзине раста у правцу $\langle 100 \rangle$, у поређењу са кристалима нуклеисаним и раслим без поља, у истом опсегу пресићења од $(0.89\text{--}1.78) \%$ [92]. Показано је такође [92] да релативне промене средњих брзина раста, као последица деловања магнетног поља, износе 14.2, 7.7, 8.7, 10.9 и 12.6 %, за вредности пресићења датих у табели 1, по реду.

Могући узроци добијених и представљених резултата дискутовани су према предложеним могућим ефектима примењеног магнетног поља, као што су термални, термодинамички и магнетохидродинамички ефекат, магнетна диполна интеракција, градијент магнетног поља и таласни механизам.

4.2.1. Термални ефекат магнетног поља

Пораст средњих брзина раста кристала натријум хлората раслих у спољашњем магнетном пољу еквивалентан је ефекту који би имало повећање температуре засићења раствора [92]. Недавно је показано да $\{100\}$ плосни кристала натријум хлората, у опсегу пресићења $(0.44\text{--}1.32) \%$ могу расти различитим механизмима [66]. Такође је показано да су функције којима се описује спирални раст практично линеарне за пресићења већа од 0.89% [66]. Негативне вредности брзина раста немају физички смисао, али у теоријама спиралног раста, пресек линеарне функције са апсцисом има смисао критичног пресићења за раст кристала, σ_c . Такође, према теоријама спиралног раста, линеарна зависност (R, σ) је присутна за вредности пресићења $\sigma \gg \sigma_c$. Из линеарне зависности средњих брзина раста у правцу $\langle 100 \rangle$ кристала раслих без магнетног поља од пресићења, приказане на слици 25, процењена је вредност критичног пресићења у изведеним експериментима која износи 0.19% . У реализованим експериментима кристали су расли на пресићењима у опсегу $(0.89\text{--}1.78) \%$, па је претходно наведени услов задовољен. Због тога и због једноставности, за процену термалног ефекта магнетног поља, односно за процену промене температуре засићења раствора, коришћена је линеарна функција [66].



Слика 25. Линеарна зависност средњих брзина раста кристала без поља од пресићења.

Фитовањем (R, σ) зависности за раст кристала без магнетног поља линеарном функцијом добијена је функционална зависност облика $R = -9.94 + 52.83 \cdot \sigma$ [92]. Комбиновањем ове емпиријске једначине са формулом (3.1) за израчунавање концентрације раствора [89], добијене су вредности промене температуре засићења и одговарајућег релативног пресићења раствора, дате у табели 5 [92]. Величине T_0' и σ' представљају израчунате температуре засићења и релативног пресићења раствора које би узроковало исто повећање брзина раста кристала као и примењено магнетно поље.

Табела 5. Измерени и израчунати параметри раствора.

T_0 [°C]	σ [%]	T_0' [°C]	σ' [%]	$\Delta T_0'$ [°C]
30.0	0.89	30.2	0.96	0.2
30.5	1.11	30.7	1.20	0.2
31.0	1.34	31.3	1.46	0.3
31.5	1.56	31.8	1.70	0.3
32.0	1.78	32.4	1.97	0.4

Може се, дакле, претпоставити да ће примењено магнетно поље на брзине раста проучаваних кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ имати ефекат какав би имало повећање температуре засићења раствора $\Delta T_0'$ [92]. Ради провере ове претпоставке, изведен је експеримент у коме је 34 кристала нуклеисано и расло на температури од $(28.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, из раствора засићеног на $(32.4 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Средње брзине раста ових кристала биле су $(96 \pm 7) \text{ nm/s}$, што у границама грешке одговара средњим брзинама раста од $(94 \pm 4) \text{ nm/s}$, кристала раслих на $(28.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, у магнетном пољу, из раствора засићеног на $(32.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Добијени резултат је потврдио претходну претпоставку, засновану на емпиријској једначини $R = -9.94 + 52.83 \cdot \sigma$.

4.2.2. Термодинамички ефекат

Да би се проверило да ли термодинамички ефекат примењеног магнетног поља доприноси повећању брзина раста проучаваних кристала, процењена је вредност температурског помака ΔT , који би одговарао изотермној промени пресићења. Вредност ΔT је процењена по формули (2.78), односно $\Delta T = \frac{H^2 T_0}{2\Delta_0 H} \mu_v \chi$, где су: $H \approx 43 \cdot 10^3$ A/m - јачина магнетног поља, $T = 301$ K - температура раста ($t = 28^\circ\text{C}$), $\Delta_0 H = -365.4$ kJ/mol - моларна енталпија кристализације, $\mu_v = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m - магнетна пермеабилност вакуума и $\chi = -44 \cdot 10^{-11}$ m³/mol [72] - моларна магнетна сусцептибилност натријум хлората (вредност моларне магнетне сусцептибилности раствора се занемарује у односу на њену вредност за чисту супстанцу).

Процењени температурски помак износи $\Delta T \approx 4.2 \cdot 10^{-4}$ K [92]. Његова позитивна вредност, која је и карактеристика дијамагнетних супстанци као што је натријум хлорат, указује на то да примењено магнетно поље помера равнотежну температуру ка вишим вредностима [92]. Међутим, његова вредност је сувише мала што доводи до закључка да термодинамички ефекат магнетног поља не доприноси повећању средњих брзина раста проучаваних кристала у правцу <100>.

4.2.3. Магнетнохидродинамички ефекат

У претходно описаним експериментима, нуклеација и раст дијамагнетних кристала натријум хлората проучавана је у јонском раствору проводљивости мање од 200 mS/cm. Проводљивост је измерена уређајем *WTW Cond 330i*. Процењена брзина тока раствора на дну ћелије за кристализацију, која се може сматрати брзином кретања јона у раствору, била је око 0.05 mm/s, а његова релативна магнетна пермеабилност приближно једнака 1. У оваквим експерименталним условима, уочено је благо повећање брзина раста кристала, што је и илустровано резултатима у табели 1 и сликом 23. У експериментима са дијамагнетним кристалима $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, није примећен никакав утицај магнетног поља на њихове брзине раста, док је утицај на брзине раста парамагнетних кристала $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ био мерљив [71]. Пошто је релативна магнетна пермеабилност и пара- и дијамагнетних кристала приближно једнака 1, а очекивани утицај магнетног поља није био очигледан ни код једног типа кристала, закључено је да магнетнохидродинамични ефекат не може бити механизам који узрокује промене у брзинама раста проучаваних кристала.

Резултати приказани у овом раду, остављају отвореном могућност да је магнетнохидродинамични ефекат одговоран за повећање брзина раста проучаваних кристала натријум хлората [92]. Разлог за то је немогућност његовог мерења.

4.2.4. Магнетна диполна интеракција, градијент магнетног поља и таласни механизам

Магнетна диполна интеракција, градијент магнетног поља и таласни механизам спољашњег магнетног поља зависе од оријентације кристала према пољу [71,87]. Магнетна диполна интеракција, која деформише облик дифузионих слојева, могла би да повећа брзине

раста кристала који имају одговарајућу оријентацију у односу на спољашње магнетно поље [71].

Градијент магнетног поља доводи до појаве јонских струја које утичу на уградњу изграђивачких јединица на пљосни растућег кристала и то подстиче њихово припајање на пљосни паралелне спољашњем пољу, а редукује њихово припајање на пљосни нормалне на поље [71].

Спољашње магнетно поље може утицати на брзине раста кристала тзв. таласним механизмом. Као што је већ речено у одељку 2.6.2.5., магнитуда овог ефекта одређена је односом фреквенција електростатичких таласа генерисаних термалним осциловањем изграђивачких јединица у раствору и осциловања изграђивачких јединица у самој кристалној решетки. Однос ових фреквенција одређује брзину раста кристала, при чему се јавља и анизотропија у брзинама раста у међусобно ортогоналним кристалографским правцима [87].

Кристали проучавани у описаним експериментима су спонтано нуклеисани, тако да не постоји преферирана оријентација кристала у односу на примењено магнетно поље. Оријентација кристала у делу ћелије, која потврђује претходни исказ, илустрована је сликом 20 у одељку 3.1. На слици 24 се види да већина проучаваних кристала расте брзинама приближно једнаким средњој брзини, за дате услове раста. Такође, може се приметити да различито оријентисани кристали расту великим брзинама.

Може се закључити да брзине раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ немају изражену зависност од оријентације у односу на правац магнетног поља [92]. Међутим, примећује се да пљосни кристала оријентисане у интервалу углова од $(40 - 60)^\circ$, у односу на магнетно поље, расту већим брзинама од средње [92].

Ранија истраживања су показала да магнетно поље повећава брзине раста кристала у правцу паралелном пољу [72]. Резултати приказани у табели 2, показују да је могући утицај примењеног магнетног поља на брзине раста у правцу $\langle 100 \rangle$, нормалних или паралелних у односу на поље, мали. Ово је потврђено резултатима приказаним у табели 3. Такође, резултати из табеле 2 и донекле са слике 24, сугеришу да поље има највећи утицај на кристале оријентисане у интервалу углова од $(40 - 60)^\circ$, што је у сагласности са раније добијеним резултатима [71].

Добијени резултати указују на то да магнетна диполна интеракција и градијент магнетног поља нису механизми деловања спољашњег магнетног поља индукције (55 ± 3) mT који доприносе повећању средњих брзина раста проучаваних кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$, док таласни механизам не може бити у потпуности искључен [92].

4.2.5. Утицај магнетног поља на параметре кристалне решетке

Резултати рендгенске структурне анализе монокристала натријум хлората, дати у табели 4, показују да кристали који су расли у магнетном пољу индукције (55 ± 3) mT имају мало већи параметар кристалне решетке од кристала раслих под истим пресићењем од 1.78%, али без поља [92]. Просечна промена параметара решетке за два од три анализирана кристала расла у овако слабом пољу, износи 0.15 %. Добијени резултат указује на могући утицај примењеног магнетног поља на параметар решетке проучаваних кристала, међутим коначан закључак мора бити донет на основу репрезентативнијег узорка.

Могући утицај спољашњег магнетног поља на параметре решетке могао би бити аналоган утицају температуре на неуређеност мозаичних блокова и мозаичност кристала [98], који утичу на брзину раста кристала [99]. Веће вредности параметара решетке у магнетном пољу, могле би довести до смањења мозаичности кристала, као услед повећања температуре [98], што даље може бити узрок већих брзина раста кристала у магнетном пољу [99].

5. Резултати и дискусија проучавања утицаја магнетног поља на кинетику раста кристала натријум хлората из водених раствора

У овом делу дисертације биће представљени и дискутовани резултати истраживања утицаја спољашњег магнетног поља индукције (55 ± 3) mT на расподеле брзина раста кристала натријум хлората из водених раствора, на параметре раста, као и на зависност највероватнијих брзина раста кристала од њихових почетних величина. Резултати су дискутовани у складу са различитим теоријским моделима.

5.1. Зависност брзине раста кристала од пресићења раствора

Зависност брзине раста кристала, R , од пресићења раствора, σ , резултат је "снабдевања" растуће површине кристала изграђивачким јединицама (молекулима, јонима и сл.), њиховом дифузијом кроз раствор (раст контролисан запреминском дифузијом) или њиховом дифузијом по површини растућег кристала (раст контролисан површинском дифузијом) [49]. Као што је речено у поглављу 3 ове дисертације, проучавани кристали су нуклеисани и расли у ћелији са сталним протоком раствора, па се може претпоставити да је њихов раст био контролисан површинском дифузијом изграђивачких јединица [59]. Додатно, рендгенска структурна анализа кристала натријум хлората, раслих у опсегу пресићења који одговарају условима раста у овом истраживању, указује да активне центре раста анализираних кристала представљају дислокације генерисане у спонтано нуклеисаним кристалима [61].

За анализу зависности највероватније брзине раста, $R_{\max}$, од одговарајуће почетне величине, $l_{\max}$, коришћени су теоријски модели описани у поглављу 2 ове дисертације. Ради боље прегледности, једначине коришћене у анализи (R, σ) , као и њихови параметри, поново су наведени у наставку.

(1) Модел површинске дифузије [45,49,48]

Зависност нормалне брзине раста од пресићења раствора дефинисана једначином (2.50) има облик:

$$R = C_1 \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right).$$

Константе раста C_1 , σ_1 и β_1 су дефинисане једначинама (2.51), (2.52) и (2.35), по реду:

$$C_1 = \frac{\beta \Lambda \Omega N_0}{h} \beta_1,$$

$$\sigma_1 = \frac{19\gamma\Omega}{2kT\lambda_s},$$

$$\beta_1 = a \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{deh}}}{kT}\right).$$

Једначина (2.35) се може изразити у следећем облику:

$$\beta_1 = \left(\frac{wkT}{h_p} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G_{\text{deh}}}{kT} \right),$$

где су: w - величина изграђивачке јединице у правцу померања степеника и h_p - Планкова константа.

За $\sigma \ll \sigma_1$, једначина (2.50) има облик $R = C_1 \sigma^2$ (2.53), док за $\sigma \gg \sigma_1$ има облик $R = C_1 \sigma$ (2.54).

(2) Модел раста преко кооперирајућих спирала [45,48]

Зависност нормалне брзине раста од пресићења раствора дефинисана једначином (2.68) има облик:

$$R = \frac{\sigma^2}{C_2 + C_3 \sigma},$$

где су константе C_2 и C_3 раста дате једначинама (2.69) и (2.70), по реду:

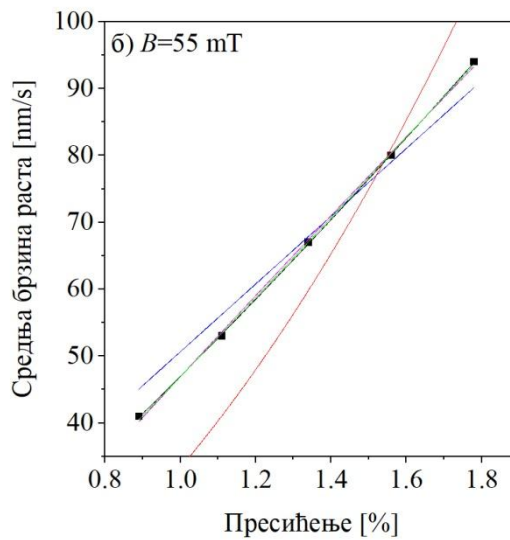
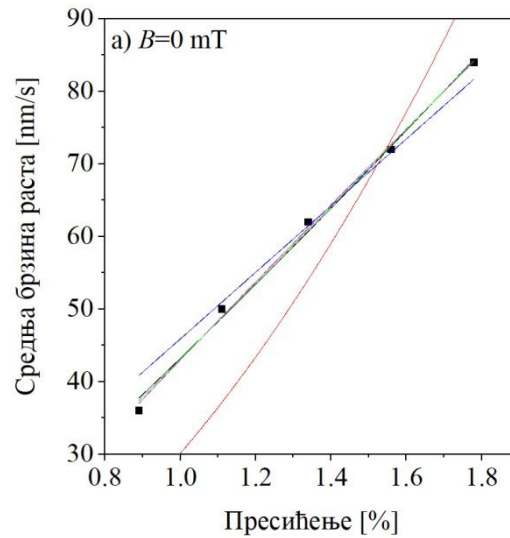
$$C_2 = \frac{19\gamma\Omega}{kTmh\Omega c_0\beta_1'}, \quad C_3 = \frac{2L}{mh\Omega c_0\beta_1'}.$$

(3) Степена зависност [45]

Зависност нормалне брзине раста од пресићења раствора дефинисана једначином (2.71) има облик:

$$R = C_4 \sigma^n.$$

Зависности средњих брзина раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$, датих у табели 1, од пресићења раствора, за раст без и у магнетном пољу индукције (55 ± 3) mT, фитоване су претходним једначинама. Графици добијени фитовањем приказани су на слици 26.



Слика 26. Зависност средње брзине раста у правцу $\langle 100 \rangle$ од пресићења за раст: а) без магнетног поља и б) у пољу.

Боје графика одговарају фитовању (R, σ) података из табеле 1 следећим једначинама: розе график - једначини (2.50), црвени график - једначини (2.53), плави - једначини (2.54), зелени - једначини (2.68) и црни - једначини (2.71).

Квалитет фитовања (R, σ) података одабраним једначинама процењен је на основу вредности коефицијента детерминације, r^2 , датих у табели 6 [100].

Табела 6. Вредности коефицијента r^2 .

$B[\text{mT}]$	(2.50)	(2.53)	(2.54)	(2.68)	(2.71)
0	0.99755	0.63588	0.97844	0.99647	0.99531
55 ± 3	0.99896	0.69346	0.97542	0.99966	0.9999

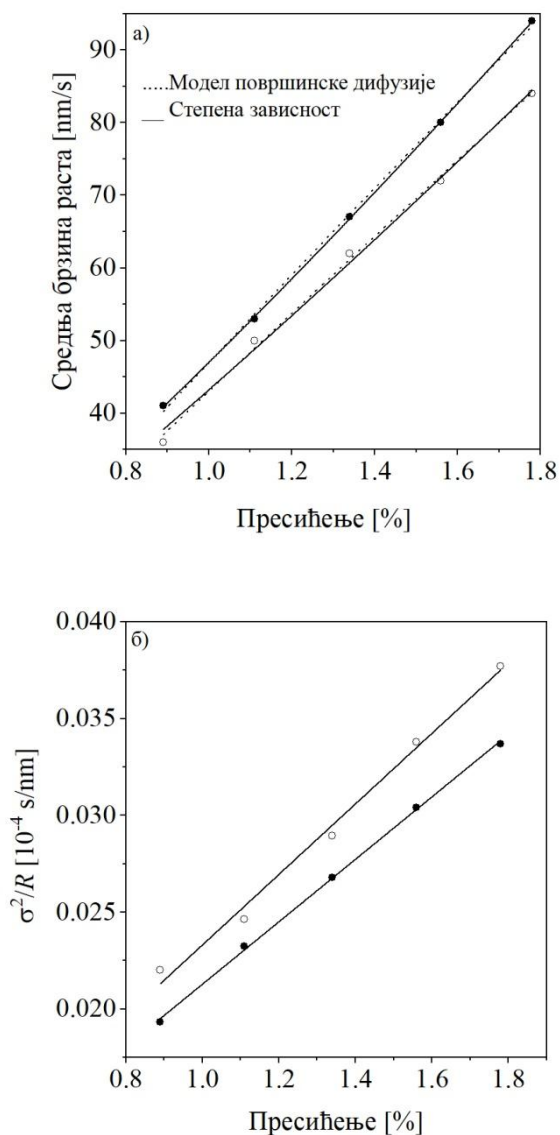
Из табеле 6 се види да коефицијент r^2 има највеће вредности за фитовање (R, σ) података једначинама (2.50), (2.68) и (2.71), и за раст кристала без поља и у примењеном магнетном пољу. Из тог разлога су за даљу анализу могућих механизма којима су проучавани кристали расли коришћене ове једначине.

Процена вредности параметара раста проучаваних кристала, нуклеисаних и раслих без поља и у спољашњем магнетном пољу, извршена је уз апроксимације да су ретардациони фактори β и Λ једнаки јединици, број кооперирајућих дислокација $m = 5$ [54], $\gamma_1 / kT = 0.5$ [45] и $\gamma_1 \Omega = \gamma a$, где је γ_1 линијска слободна енергија. Такође је претпостављено да вредности висине степеника, h , и величине изграђивачке јединице у правцу померања степеника, w , одговарају вредности константе кристалне решетке $a = 6.5756 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [9]. У израчунавањима је коришћено и следеће: густина натријум хлората $\rho = 2.49 \text{ g/cm}^3$, моларна маса натријум хлората $M_m = 106.44 \text{ g/mol}$, молекулска запремина $\Omega = 7.124 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$. Из једначине (3.1) добијена је концентрација раствора на температури од 30°C , односно [100]:

$$c = 0.5116 \frac{\text{g растворене супстанце}}{\text{g раствора}} = 4.80 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}.$$

Пошто 1 g раствора заузима запремину од 1 cm^3 , онда је број изграђивачких јединица по јединици запремене $c_0 = c \cdot N_A = 2.882 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ [100]. Дакле, број изграђивачких јединица по јединици површине биће $N_0 = c_0 \cdot a = 1.895 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ [100].

Слика 27а приказује упоредне графике зависности $R(\sigma)$ добијене фитовањем (R, σ) података једначинама (2.50) и (2.71), док слика 27б илуструје зависност $\frac{\sigma^2}{R}(\sigma)$ добијене фитовањем података једначином (2.68) [100]. Вредности параметара добијених фитовањем и израчунавањем дати су у табели 7 [100].



Слика 27. Графици зависности: а) $R(\sigma)$ према једначинама (2.50) и (2.71), и б) $\frac{\sigma^2}{R}(\sigma)$ према једначини (2.68), за раст без поља (бели кругови), и у магнетном пољу (црни кругови).

Табела 7. Параметри добијени фитовањем зависности (R, σ) једначинама (2.50), (2.68) и (2.71).

B [mT]	σ_1 [%]	C_1 [10^{-6} m/s]	C_2 [10^2 s/m]	C_3 [10^5 s/m]	C_4 [10^{-6} m/s]	n
0	0.69 ± 0.09	5.0 ± 0.1	4.8 ± 1.4	1.8 ± 0.1	4.3 ± 0.1	1.16 ± 0.05
55 ± 3	0.75 ± 0.06	5.55 ± 0.08	5.3 ± 0.4	1.61 ± 0.03	4.70 ± 0.02	1.20 ± 0.01

Из табеле 7 се може приметити да постоји велика девијација у вредностима константе C_2 и то за фактор $(1+C_3/C_2)$ из једначине (2.68). Због тога је узето да вредност горње границе константе C_2 одговара најбољој вредности константе C_3 из фитовања [100]. Ова вредност параметра C_2 коришћена је у даљим израчунавањима и анализама. У табели 8 дате су вредности параметара раста проучаваних кристала [100], процењени из вредности константи раста из табеле 7, раслих без и у спољашњем магнетном пољу.

Табела 8. Израчунате вредности параметара раста кристала.

B [mT]	λ_s / a [10 ²]	β_1 [10 ⁻⁵ m/s]	ΔG_{deh} [kJ/mol]	β_1' [10 ⁻⁵ m/s]	L / a [10 ³]
0	6.9±0.9	2.41±0.05	38.00±0.13	2.6±0.8	1.8±0.6
55 ± 3	6.3±0.5	2.70±0.04	37.71±0.13	3.0±0.3	1.45±0.13

Из табеле 7 се види да је вредност σ_1 , параметра у једначини (2.50), иста у границама грешке независно од тога да ли су кристали расли у магнетном пољу или без њега [100]. Такође, из табеле 8 се види да магнетно поље није утицало на вредност λ_s / a , која је иста у границама грешке за оба типа експеримената [97]. Вредност константе раста C_1 у једначини (2.50), дата у табели 7, већа је за раст у присуству магнетног поља. Константа C_1 , дефинисана једначином (2.51) зависи од кинетичког коефицијента за померање степеника, β_1 . Из табеле 8 се види да је вредност овог коефицијента већа за раст у магнетном пољу [100].

У табели 8 су такође дате вредности активационе енергије потребне изграђивачкој јединици да уђе у површински слој, ΔG_{deh} , процењене из коефицијента β_1 , за раст у пољу и без њега. Примећује се да су њене вредности исте за оба типа експеримената, у границама грешке [100]. Треба приметити да је горња граница активационе енергије ΔG_{deh} мало већа за раст без магнетног поља. Може се закључити да су мање брзине кристала раслих без магнетног поља последица веће активационе енергије потребне изграђивачким јединицама да уђу у површински слој плосни кристала [100].

Из табеле 8 се види да коефицијент померања степеника β_1' има већу вредност за раст кристала у магнетном пољу [100]. Као последица тога, кристали у магнетном пољу расту већим брзинама. Из исте табеле се такође види да однос L/a има мању вредност за раст без поља [100]. Овај резултат је у сагласности са ранијим запажањима да је брзина раста плосни кристала, R , обрнуто сразмерна дужини линије, L , дуж које се, на међусобно једнаким растојањима, налазе завојне дислокације [48].

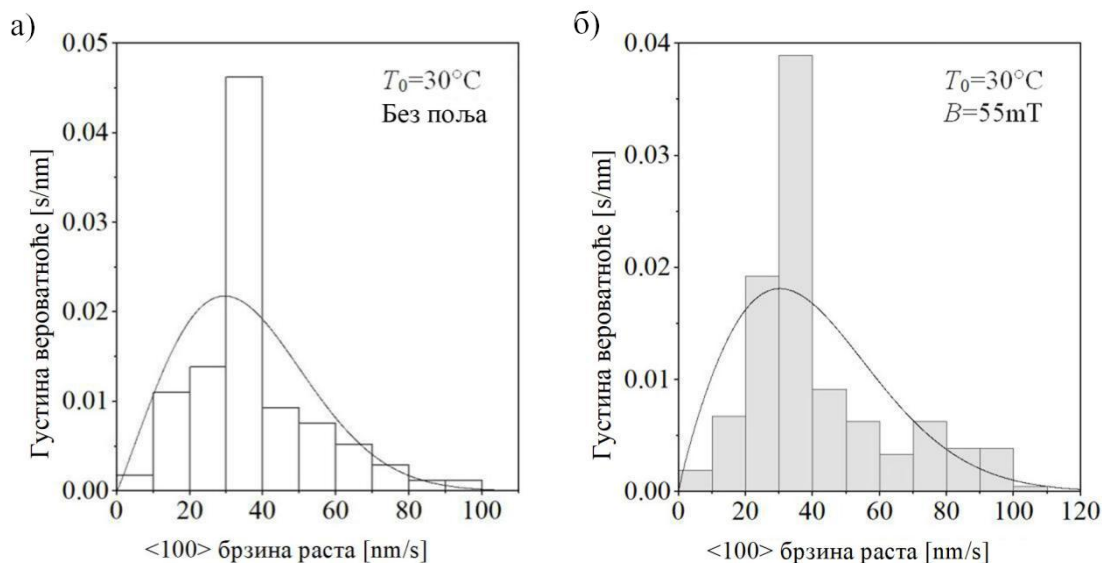
Треба приметити да се из претходних анализа, базираних на моделима раста површинском дифузијом и раста преко групе кооперирајућих завојних дислокација, добијају практично исте вредности коефицијената померања степеника β_1 , односно β_1' . Одавде се може закључити да оба ова модела подједнако добро описују зависност $R(\sigma)$ [100].

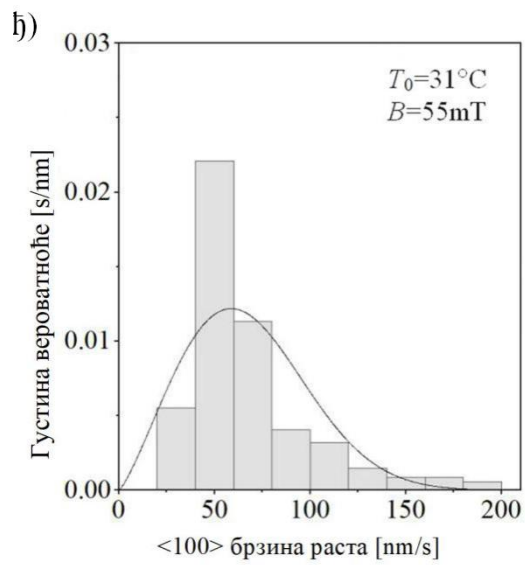
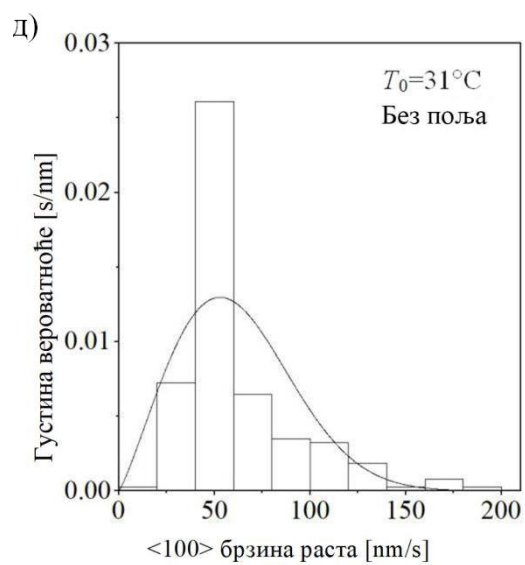
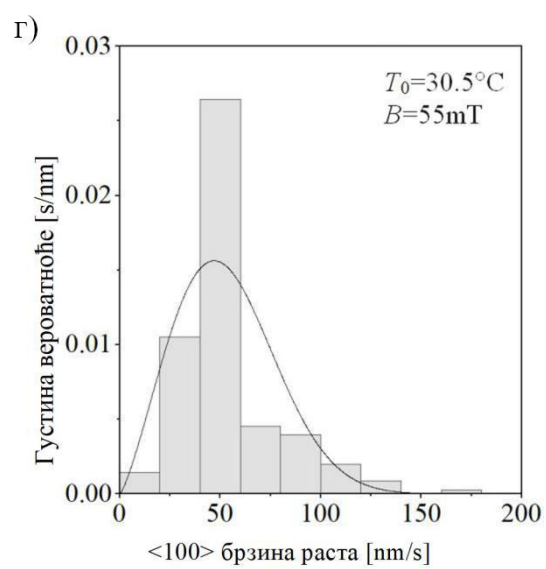
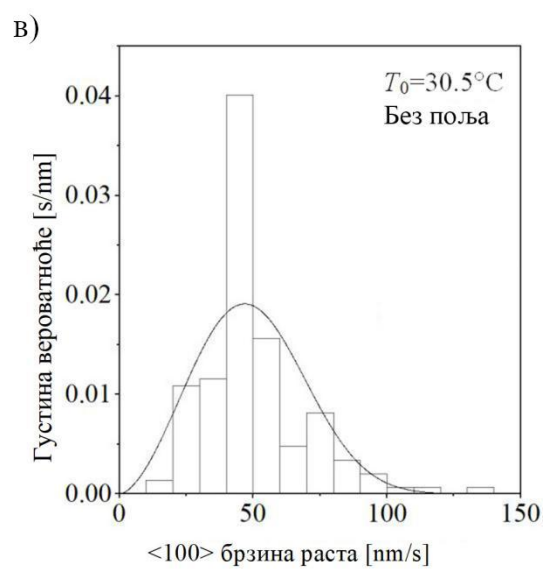
Експонент у једначини (2.71), n , зависи од степена преклапања дифузионих поља, односно зависи од односа средњег слободног пута изграђивачке јединице, λ_s , и ширине

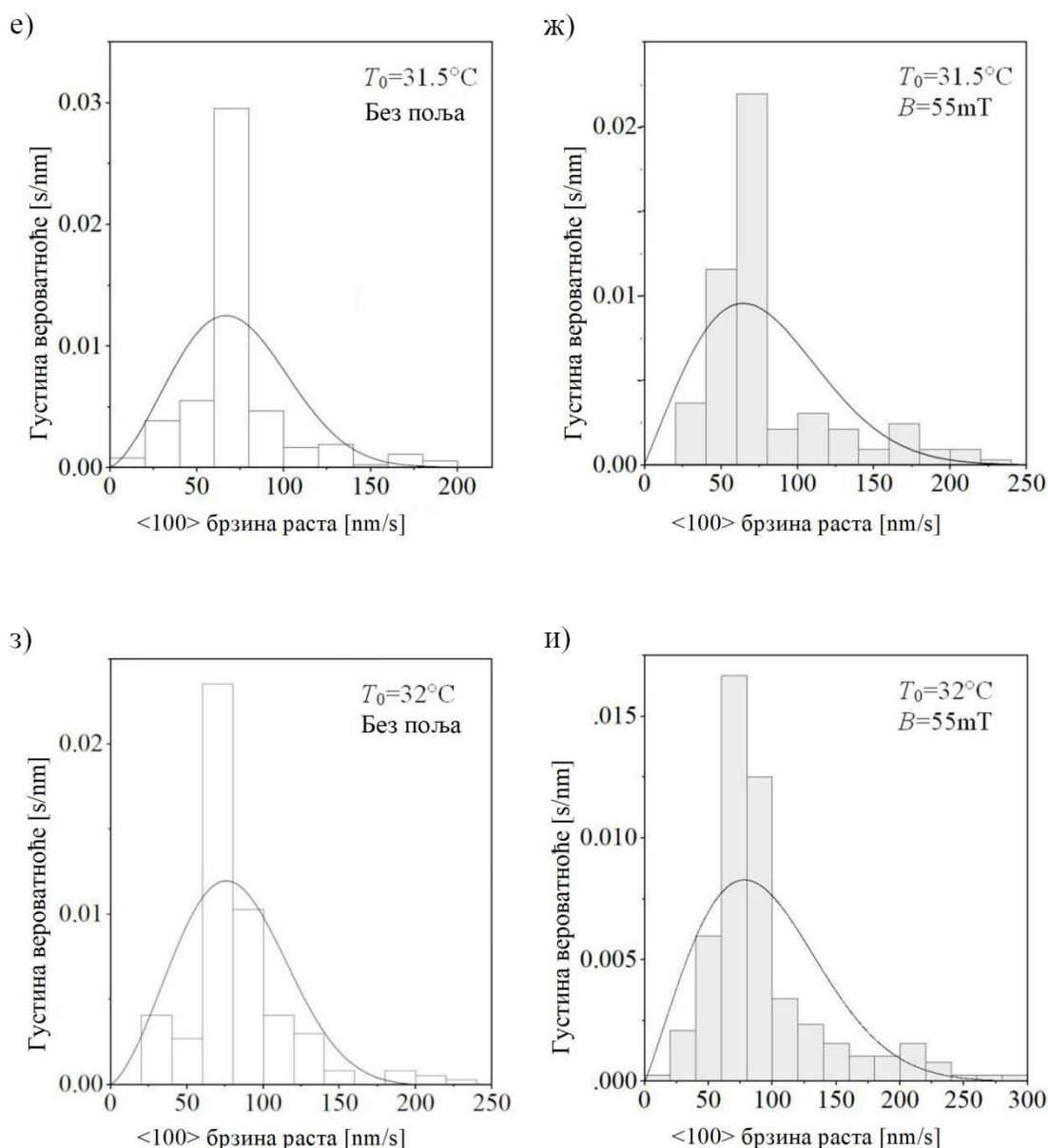
степеника, y_0 . Уколико се раст одвија на релативно великим пресићењима раствора, тада је $\lambda_s \gg y_0$, што значи да се дифузиона поља преклапају и $n = 1$. Ако кристали расту на релативно малим пресићењима, онда је $\lambda_s \ll y_0$, дифузиона поља су независна и $n = 2$ [45]. Вредности степена n , дате у табели 7, указују на делимично преклапање дифузионих поља. Из табеле се такође види да магнетно поље није утицало на његову вредност [100]. Константа раста C_4 у једначини (2.71) има нешто већу вредност за раст у магнетном пољу. Одавде се може закључити да је већа брзина раста кристала у магнетном пољу последица веће вредности константе C_4 за раст у пољу, односно неких параметара од којих ова константа зависи, а на које магнетно поље утиче [100].

5.2. Утицај магнетног поља на расподеле брзина раста кристала натријум хлората из водених раствора

На слици 28 приказане су расподеле брзина раста проучаваних кристала натријум хлората, раслих из водених раствора, без и у присуству спољашњег магнетног поља индукције (55 ± 3) mT [100].







Слика 28. Расподеле брзина раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$: (а, в, д, е, з) без поља, (б, г, ђ, ж, и) у магнетном пољу индукције (55 ± 3) mT.

Са слике 28 се види да постоји широк опсег могућих брзина раста проучаваних кристала, односно примећена је појава дисперзије брзина раста. Такође, слика показује да опсег могућих брзина раста постаје већи у случају нуклеације и раста кристала у магнетном пољу, него без њега, за исту вредност пресићења раствора. Све приказане расподеле имају један јасно издиференциран максимум. Такође, све су благо нагнуте у десно у односу на њега. Ради њиховог описивања и да би се добила максимална брзина раста проучаваних кристала, $R_{\max}$, у функцији њихових одговарајућих почетних величина, $l_{\max}$, расподеле брзина су фитоване двопараметарском Вејбуловом функцијом [90,91], представљеном у одељку 3.2.4.

У табели 9 дате су вредности параметара који описују расподеле: q - параметар који описује облик, R_0 - параметар који описује опсег брзина раста, $R_{\max}$ - максимална брзина раста, $l_{\max}$ - максимална почетна величина кристала [100]. Индекси "z" и "f" односе се на раст

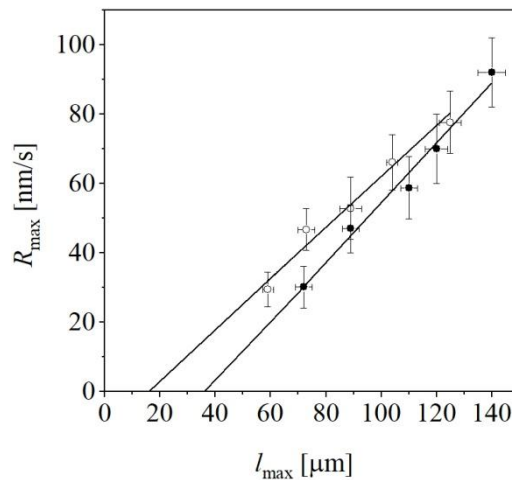
без и у присуству спољашњег магнетног поља.

Табела 9. Параметри Вејбулове расподеле и параметри раста.

σ [%]	q_z	q_f	R_{0z} [nm/s]	R_{0f} [nm/s]	R_{zmax} [nm/s]	l_{zmax} [nm/s]	R_{fmax} [nm/s]	l_{fmax} [nm/s]
0.89	2.1 ± 0.3	1.9 ± 0.2	40 ± 3	45 ± 4	30 ± 5	59 ± 2	30 ± 6	72 ± 3
1.11	2.7 ± 0.4	2.3 ± 0.3	56 ± 4	60 ± 5	47 ± 6	73 ± 3	47 ± 7	89 ± 3
1.34	2.2 ± 0.3	2.2 ± 0.3	70 ± 5	76 ± 6	53 ± 9	89 ± 4	59 ± 9	110 ± 3
1.56	2.5 ± 0.3	2.1 ± 0.3	81 ± 5	91 ± 8	66 ± 8	104 ± 2	70 ± 10	120 ± 4
1.78	2.6 ± 0.3	2.1 ± 0.2	94 ± 6	107 ± 8	78 ± 9	125 ± 4	90 ± 10	140 ± 5

Са слике 28 и из табеле 9 се може приметити да су расподеле десно закривљене. Из табеле 9 се види да не постоји значајна разлика у вредностима параметара q_z и q_f , који описују облик расподеле за раст кристала без и у магнетном пољу. Благо веће вредности овог параметра за раст кристала у пољу указују на већу вероватноћу појављивања кристала који расту већим брзинама. Из табеле се такође види да вредност параметра R_0 који описује опсег расподела има већу вредност за раст кристала у пољу. Следи да је опсег могућих брзина којима проучавани кристали могу да расту у овом случају већи.

Зависност највероватније брзине раста кристала, R_{max} , од њихове почетне величине, l_{max} , за кристале расле без поља и у присуству спољашњег магнетног поља индукције (55 ± 3) mT, приказана је на слици 28 [100]. Приказани (R_{max}, l_{max}) подаци сугеришу да је зависност између ових величина линеарна у опсегу пресићења у коме су експерименти реализовани. Подаци су фитовани линеарном једначином са одсечком на апсциси, а значење њених параметара биће дискутовано у даљем тексту. Линеарни графици су такође приказани на слици 29 [100].



Слика 29. Зависност $R_{max}(l_{max})$ за раст кристала без поља (бели кругови), и у магнетном пољу (црни кругови).

Резултати представљени у референци [101] показују тренд сличан овом примећеном у истраживањима описаним у овој дисертацији. Добијене резултате аутори [101] су покушали да објасне помоћу једначине (2.50). Међутим, из ове једначине није било могуће извести линеарну зависност између $R_{\max}$ и $l_{\max}$, односно није било могуће добити зависност облика $R_{\max} = a_1 + a_2 l_{\max}$.

Линеарну зависност између $R_{\max}$ и $l_{\max}$ могуће је извести из модела раста преко групе кооперирајућих завојних дислокација. Једначину (2.68) могуће је написати у следећем облику [100]:

$$R = \frac{\sigma^2}{C_2 \left(1 + \frac{2kT}{19\gamma\Omega} L\sigma \right)}. \quad (5.1)$$

Ако се претпостави да $l_{\max}$ зависи од дужине линије L дуж које је на једнаким растојањима распоређено m завојних дислокација, односно да је $L = K \cdot l_{\max}$, где је K константа сразмерности, онда се једначина (5.1) може написати као

$$R_{\max} = \frac{\sigma^2}{C_2 (1 + K_1 l_{\max} \sigma)}. \quad (5.2)$$

Користећи апроксимацију да је $(1 + K_1 l_{\max} \sigma)^{-1} \approx (1 - K_1 l_{\max} \sigma)$ једначина (5.2) добија форму

$$R_{\max} \approx \frac{\sigma^2}{C_2} (1 - K_1 l_{\max} \sigma), \quad (5.3)$$

где је $K_1 = \frac{2KkT}{19\gamma\Omega}$ нова константа.

За неку константну вредност пресићења σ , једначина (5.3) се своди на линеарну зависност облика

$$R_{\max} = K_2 (l_{\max} - l_{\max}^*), \quad (5.4)$$

где су $K_2 = -\frac{K_1 \sigma^3}{C_2}$ и $l_{\max}^* = \frac{1}{K_1 \sigma}$.

За константну вредност пресићења σ^* , константа K_2 даје вредност нагиба линеарног графика $R_{\max}(l_{\max})$. Види се да је константа K_2 обрнуто сразмерна константи раста C_2 . Међутим, гранична почетна величина кристала, $l_{\max}^*$, опада са повећањем граничног пресићења, σ^* .

Фитовањем $(R_{\max}, l_{\max})$ података једначином (5.4) добијене су вредности граничне

почетне величине, $l_{\max}^*$, нагиба графика, K_2 , као и коефицијента детерминације којим се процењен квалитет фитовања, r^2 , дате у табели 10 [100].

Табела 10. Параметри који описују зависност $R_{\max}(l_{\max})$.

$B[\text{mT}]$	$l_{\max}^*[\mu\text{m}]$	$K_2[10^{-3}\text{s}^{-1}]$	r^2
0	16 ± 4	0.73 ± 0.08	0.96879
55 ± 3	37 ± 5	0.86 ± 0.06	0.98680

Из табеле 10 се види да је гранична вредност почетне величине, $l_{\max}^*$, већа у случају раста кристала у спољашњем магнетном пољу него без њега. Ово сугерише да магнетно поље стимулише раст проучаваних кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ у области малих пресићења σ , у којима су експерименти реализовани. Параметар $l_{\max}^*$ зависи од вредности константе K_1 и од граничног пресићења σ^* . Међутим, магнетно поље не утиче на вредност константе K_1 . Наиме, ова константа зависи од слободне површинске енергије γ , која се односи на гранични слој кристал-раствор, на коју магнетно поље нема утицаја. Може се закључити да је константа $l_{\max}^*$ повезана са граничним пресићењем σ^* чија вредност зависи од тога да ли се раст кристала одвија без магнетног поља или у њему [100].

Нагиб линеарног графика $R_{\max}(l_{\max})$, константа K_2 , представља $dR_{\max}/dl_{\max}$. Из табеле 10 се види да је његова вредност нешто већа за раст у магнетном пољу. Наиме, већ је речено да је константа K_2 обрнуто сразмерна константи раста C_2 , али је и директно сразмерна σ^* . Магнетно поље може да утиче на оба ова параметра. Међутим, за фиксну вредност σ^* , вредност константе K_2 биће већа, што је последица мање вредности горње границе константе C_2 [100], коришћене у анализама као што је претходно напоменуто.

6. Закључак

У овој дисертацији представљени су резултати истраживања утицаја магнетног поља индукције (55 ± 3) mT на раст спонтано нуклеисаних дијамагнетних кристала натријум хлората. Проучавани кристали су расли у опсегу релативног пресићења раствора од (0.89 – 1.78) %, у два типа експеримената реализованих у нултом и у примењеном магнетном пољу. На основу представљених резултата и њихове анализе, могуће је формулисати следеће закључке:

1. Примењено магнетно поље благо повећава средње брзине раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$. Просечна процењена релативна промена у средњој брзини раста је 10.8 %.
2. Магнетно поље има термални ефекат који одговара релативном повећању температуре засићења раствора за вредности од 0.55, 0.62, 0.92, 1.03 и 1.29 %, које одговарају пресићењима раствора од 0.96, 1.20, 1.46, 1.70 и 1.97 %, по реду.
3. Термодинамички ефекат магнетног поља не може бити одговоран за повећање средњих брзина раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$. Процењена вредност промене температуре од $\Delta T \approx 4.2 \cdot 10^{-4}$ K је превише мала да би изазвала било какав ефекат.
4. Магнетохидродинамички ефекат могао би бити механизам који доводи до повећања брзине раста кристала натријум хлората у правцу $\langle 100 \rangle$. Међутим, треба имати у виду да су се нуклеација и раст кристала одвијали у раствору са проводљивошћу мањом од 200 mS/cm, са брзином кретања јона од око 0.05 mm/s и магнетном проводљивошћу дијамагнетних узорака ≈ 1 , без могућности мерења самог магнетохидродинамичког ефекта.
5. Магнетна диполна интеракција и градијент магнетног поља нису одговорни за веће брзине раста кристала натријум хлората раслих у магнетном пољу, док утицај таласног механизма не може бити у потпуности искључен.
6. Рендгенска структурна анализа указује да кристали нуклеисани и расли у примењеном магнетном пољу можда имају нешто већи параметар решетке. Наиме, два од три анализирана кристала, нуклеисана и расла у пољу, имала су нешто већу константу решетке. Без обзира на ову чињеницу, потребне су додатне анализе како би се донели јасни закључци.
7. Анализа зависности средње брзине раста од релативног пресићења раствора показује да и кристали нуклеисани у магнетном пољу, као и кристали нуклеисани ван њега, расту преко сложеног дислокационог извора.
8. Израчунате вредности параметара раста показују да магнетно поље повећава коефицијент померања степеника у моделу површинске дифузије, β_1 , и у моделу раста преко кооперирајућих завојних дислокација, β_1' .
9. Модел кооперирајућих завојних дислокација омогућава успостављање линеарне зависности између максималне брзине раста кристала и њихове одговарајуће почетне величине. Гранична вредност почетне величине кристала, $l_{\max}^*$, већа је за кристале расле у магнетном пољу. Ово је вероватно последица малих пресићења на којима су експерименти реализовани. Већа вредност нагиба $\frac{dR_{\max}}{dl_{\max}}$ у присуству магнетног поља последица је ниже вредности константе раста C_2 у једначини која описује раст преко групе завојних дислокација.

Представљени резултати указују на чињеницу да постоји недовољна повезаност теоријских објашњења и експериментално добијених резултата. Даља експериментална истраживања могу пружити детаљније резултате који ће омогућити дубље разумевање посматраних феномена. Ови резултати могу послужити као основа за развој нових, бољих теорија које ће пружити јасније објашњење сложених процеса у физици раста кристала. Даља реализација истраживања има кључну улогу у унапређењу научног знања и његовој примени у различитим областима која су уско повезана са овим истраживачким пољем. Наиме, примена магнетног поља одређене јачине могла би довести до добијања производа одређених, унапред захтеваних својстава.

Листа симбола

a - дужина изграђивачке јединице

a_f - дужина изграђивачке јединице у магнетном пољу

a_i - актуелна активност i - те врсте јона у раствору

a_{ie} - равнотежна активност i - те врсте јона у раствору

a_r - тренутна активност раствора

a_{re} - равнотежна активност раствора

a_z - дужина изграђивачке јединице без утицаја магнетног поља

A - површина кристалне пљосни

B - кинетички коефицијент нуклеације

c - концентрација раствора на актуелној температури

c_0 - концентрација раствора на температури засићења

c_e - равнотежна концентрација раствора на датој температури T

$c_{p,e}$ - топлотни капацитет при константном притиску

$C_1, C_1', C_{1n}, C_2, C_{2n}, C_3, C_4$ - константе

d - растојање између извора дислокација

D - коефицијент дифузије

D_s - коефицијент површинске дифузије

E_{ad} - енергија адсорпције изграђивачке јединице на површину кристала

E_y - Јунгов модуло еластичности

$f(R)$ - густина вероватноће

$F(R)$ - функција Вејбулове расподеле

F_m - магнетна сила

h - висина степеника

h_p - Планкова константа

ΔG - промена Гибсове слободне енергије

ΔG_{deh} - енергија потребна за дехидратацију молекула/јона при његовој уградњи у кристал

ΔG_r - покретачка сила за раст кристала

ΔG^* - максимална вредност Гибсове слободне енергије

ΔG_1^* - промена слободне енергије која одговара формирању интермедијалне фазе

ΔG_2^* - промена слободне енергије прелаза интермедијалне у коначну кристалну фазу

ΔG_{2D}^* - промена слободне енергије која одговара формирању дводимензионалног стабилног нуклеуса

H - јачина магнетног поља

H_a - Хартманов број

ΔH - промена енталпије хемијске реакције

ΔH_s - топлота сублимације

$\Delta_0 H$ - моларна енталпија кристализације

I_1 - број изграђивачких јединица које у јединици времена пређу из околне фазе на површину кристала

I_2 - број изграђивачких јединица које напусте поврину кристала у јединици времена

J - брзина настајања нових нуклеуса по јединици запремине

J_{2D} - брзином настајања дводимензионалних нуклеуса

k - Болцманова константа

K_1, K_2 - константе

$l_{\max}$ - почетна величина кристала

L_d - топлота растварања

m_1 - маса адсорбованог молекула/атома.

M - магнетизација

M_m - моларна маса

n - број молекула у јединичној ћелији кристала

n_1 - концентрација адсорбованих изграђивачких јединица на површини кристала

N - број изграђивачких честица које улазе у састав нуклеуса

N_- - број негативних прелома атомских димензија по јединици дужине степеника

N' - број молекула у кристалу

N_+ - број позитивних прелома атомских димензија по јединици дужине степеника

N_0 - равнотежна концентрације молекула растворене супстанце на површини кристала

N'_0 - линијска густина положаја где је кристална површина атомски глатка без прелома

N_1 - линијска густина изграђивачких јединица на степенику

N_A - Авогадров број

N_f - укупан број нормалних брзина раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ раслих под утицајем магнетног поља

N_m - број молекула који при константним термодинамичким условима прелазе из пресићеног у засићено стање

N_z - укупан број нормалних брзина раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ раслих без утицаја магнетног поља

p - притисак

p_m - магнетни момент

p' - нагиб спирале завојне дислокације

p_e - равнотежни притисак две фазе на одређеној температури

v - брзина бочног раста степеника.

v_0 - запремине изграђивачке јединице

v' - коефицијент кинетичке вискозности

r - полупречник сферног нуклеуса

r_d - растојање између дипола

r^* - минимални полупречник стабилног нуклеуса

r_{2D}^* - полупречник критичног дводимензионалног нуклеуса

R - нормална брзина раста кристала

$\overline{R}_z$ - средње брзине раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ раслих без утицаја магнетног поља

$\overline{R}_f$ - средње брзине раста кристала у правцу $\langle 100 \rangle$ раслих под утицајем магнетног поља

$R_{\max}$ - највероватнија брзина раста кристала

$\hat{R}$ - брзина раста кристала предвиђена моделом

R_0 - параметар у Вејбуловој расподели

$\overline{R}_1'$ - брзина раста кристала на стакленој подлози у правцу паралелном магнетном пољу

$\overline{R}_2'$ - брзина раста кристала на стакленој подлози у правцу нормалном на правац магнетног поља

Δs_e - разлика ентропија две фазе

S - ентропија

S_1 - ентропија окружујуће средине дуж степеника

S_{2a} - моларна ентропија растворене супстанце

S_{2b} - моларна ентропија засићеног раствора

T - апсолутна температура

T_0 - температура засићења раствора

T_r - температура храпављења кристала

u - брзине тока раствора

U - унутрашња енергија

U_1 - укупна енергија по јединици дужине степеника

v - брзина бочног раста степеника

v_i - број i - те врсте јона у молекулу

V - запремина

w - величина изграђивачке јединице у правцу померања степеника

W - активациона енергија потребна за уградњу изграђивачке јединице у прелом степеника

x_0 - растојање између два узастопна прелома у степенику

y_0 - растојање између степеника

Грчка слова

α_1 - линијска слободна енергија степеника

α_f - слободна енергија изграђивачке јединице на степенику на површини кристала

β - ретардациони фактор прелома степеника

β_1 - кинетички коефицијент степеника

β'_1 - кинетички коефицијент степеника

β_n - кинетички фактор

γ - површинска слободна енергија

γ_i - специфична међуповршинска енергија граничне површине

γ_1 - линијска слободна енергија

δ - дебљина дифузионог слоја

δ_R - релативна промена средњих брзина раста за оријентацију $\langle 100 \rangle$ кристалографског правца паралелно у односу на правац магнетног поља

δ'_R - релативна промена средњих брзина раста за оријентацију $\langle 100 \rangle$ кристалографског правца нормално у односу на правац магнетног поља

ε_1 - енергија везе између најближих суседа

η - нуклеациона координата

θ - угао између осе кристала и правца спољашњег магнетног поља

λ_s - дужина средњег слободног пута изграђивачке јединице на површини растућег кристала

Λ - ретардациони фактор степеника

μ - хемијски потенцијал засићеног раствора

μ_0 - хемијски потенцијал пресићеног раствора

μ_1 - хемијски потенцијал гасовите фазе

μ_2 - хемијски потенцијал чврсте фазе

μ_e - равнотежни хемијски потенцијал две фазе

μ_k - магнетне пермеабилности кристала

μ_r - магнетне пермеабилности раствора

μ_v - магнетна пермеабилност вакуума

$\Delta\mu$ - позитивна промена хемијског потенцијала

ν - вибрациона фреквенција изграђивачких јединица на површини кристала

ξ - однос производа линијске густине прелома (позитивних и негативних) и линијске густине положаја без прелома

ρ - густина

Π - производ растворљивости

Π_e - равнотежни производ растворљивости

σ - пресићење раствора

σ_{c2} - критично пресићење у БЦФ моделу раста

σ_{ca} - критична вредност пресићења за храпављење кристала

σ_1 - константа

χ_{2a}, χ_{2b} - моларна магнетна суспендибилност растворене супстанце и засићеног раствора

$\chi_{\perp}, \chi_{\parallel}$ - магнетне суспендибилности јединичне ћелије кристала у правцу нормалном односно паралелном осе кристала

ϖ - Поасонов однос

ω - потенцијална енергија која одговара једној оствареној хемијској вези изграђивачке јединице са кристалом

ω^* - пораст енергије услед формирања прелома у степенику једноатомских димензија

ω_{ff} - енергија везе између изграђивачких јединица у околној фази кристала

ω_{sf} - енергија везе између изграђивачких јединица у околној фази и у кристалу

ω_{ss} - енергија везе између изграђивачких јединица у кристалу

Ω - специфична молекуларна запремина изграђивачке јединице

Литература

- [1] Zallen, R. (1983). *The physics of amorphous solids*. Wiley.
- [2] Leek, M. L. (2023). *Crystalline solid state physics: An interactive guide*. IOP Publishing.
- [3] Vainshtein B.K.; Fridkin V.K.; Indenbom V.L. (2000). *Modern crystallography 2: Structure of crystals*. (Vol. 2). Springer.
- [4] Kittel C. (2004). *Introduction to solid state physics* (8th ed.), John Wiley & Sons.
- [5] Hull, D., & Bacon, D. J. (2011). *Introduction to dislocations* (Vol. 37). Elsevier.
- [6] Kalantar, D. H., Belak, J. F., Collins, G. W., Colvin, J. D., Davies, H. M., Eggert, J. H., Germann, T. C., Hawreliak, J., Holian, B. L., Kadau, K., Lomdahl, P. S., Lorenzana, H. E., Meyers, M. A., Rosolankova, K., Schneider, M. S., Sheppard, J., Stölken, J. S., & Wark, J. S. (2005). Direct observation of the α - ϵ transition in shock-compressed iron via nanosecond *X-ray* diffraction. *Physical Review Letters*, 95(7). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.95.075502>
- [7] Hawreliak, J., Colvin, J. D., Eggert, J. H., Kalantar, D. H., Lorenzana, H. E., Stölken, J. S., Davies, H. M., Germann, T. C., Holian, B. L., Kadau, K., Lomdahl, P. S., Higginbotham, A., Rosolankova, K., Sheppard, J., & Wark, J. S. (2006). Analysis of the *X-ray* diffraction signal for the α - ϵ transition in shock-compressed iron: Simulation and experiment. *Physical Review B*, 74(18). <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.184107>
- [8] Burke-Laing, M. E., & Trueblood, K. N. (1977). Sodium chlorate: precise dimensions for the ClO_3^- ion. *Acta Crystallographica Section B*, 33(8), 2698-2699. <https://doi.org/10.1107/s0567740877009273>
- [9] Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1977). Remeasurement of optically active NaClO_3 and NaBrO_3 . *Acta Crystallographica Section B*, 33(11), 3601-3604. <https://doi.org/10.1107/s0567740877011637>
- [10] Szurgot, J., & Szurgot, M. (1995). Enantiomorphism in sodium chlorate crystals. *Crystal Research and Technology*, 30(1), 71-79. <https://doi.org/10.1002/crat.2170300113>
- [11] Bunn, C.W. (1946). *Chemical crystallography: An introduction to optical and X-ray methods*. Oxford At The Clarendon Press.
- [12] Ristic, R., Sherwood, J. N., & Wojciechowski, K. (1993). Morphology and growth kinetics of large sodium chlorate crystals grown in the presence and absence of sodium dithionate impurity. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(41), 10774-10782. <https://doi.org/10.1021/j100143a042>
- [13] Kim, E., Tsyganova, A., Vorontsov, D., Ovsetsina, T., Katkova, Lykov, V., & Portnov, V. (2015). Growth of sodium chlorate crystals in the presence of potassium sulphate. *Journal of Crystal Growth*, 426, 198-201. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.06.016>
- [14] Viswanathan, K., & Tilak, B. V. (1984). Chemical, electrochemical, and technological aspects of sodium chlorate manufacture. *Journal of the Electrochemical Society*, 131(7), 1551-1559. <https://doi.org/10.1149/1.2115908>
- [15] Mendiratta, S. K., & Duncan, B. L. (2000). *Chloric acid and chlorates*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [16] Kennedy, M. B., & Lister, M. W. (1972). The magnetic susceptibilities of some oxyhalide ions. *Canadian Journal of Chemistry*, 50(13), 2155-2158. <https://doi.org/10.1139/v72-347>

- [17] Pagni, R. M., & Compton, R. N. (2002). Asymmetric synthesis of optically active sodium chlorate and bromate crystals. *Crystal Growth & Design*, 2(4), 249-253. <https://doi.org/10.1021/cg0200154>
- [18] Anderson, R. C., Buckley, S. A., Callaway, T. R., Genovese, K. J., Kubena, L. F., Harvey, R. B., & Nisbet, D. J. (2001). Effect of sodium chlorate on salmonella typhimurium concentrations in the weaned pig gut. *Journal of Food Protection*, 64(2), 255-258. <https://doi.org/10.4315/0362-028x-64.2.255>
- [19] Patchanee, P., Crenshaw, T. D., & Bahnson, P. B. (2007). Oral sodium chlorate, topical disinfection, and younger weaning age reduce salmonella enterica shedding in pigs. *Journal of Food Protection*, 70(8), 1798-1803. <https://doi.org/10.4315/0362-028x-70.8.1798>
- [20] Byrd, J., Burnham, McReynolds, J., Anderson, R., Genovese, K., Callaway, T., Kubena, L., & Nisbet, D. (2008). Evaluation of an experimental chlorate product as a preslaughter feed supplement to reduce salmonella in meat-producing birds. *Poultry Science*, 87(9), 1883-1888. <https://doi.org/10.3382/ps.2007-00502>
- [21] Byrd, J., Anderson, R., Callaway, T., Moore, R., Knape, K., Kubena, L., Ziprin, R., & Nisbet, D. (2003). Effect of experimental chlorate product administration in the drinking water on salmonella typhimurium contamination of broilers. *Poultry Science*, 82(9), 1403-1406. <https://doi.org/10.1093/ps/82.9.1403>
- [22] Anderson, R. C., Buckley, S. A., Kubena, L. F., Stanker, L. H., Harvey, R. B., & Nisbet, D. J. (2000). Bactericidal effect of sodium chlorate on escherichia coli O157:H7 and salmonella typhimurium DT104 in rumen contents in vitro. *Journal of Food Protection*, 63(8), 1038-1042. <https://doi.org/10.4315/0362-028x-63.8.1038>
- [23] Latshaw, W. L., & Zahnley, J. W. (1927). Experiments with sodium chlorate and other chemicals as herbicides for field bindweed. *Journal of Agriculture and Food Research*, 35, 757-767.
- [24] Landon, R. H. (1934). The effect of certain chemicals on the catalase activity in plants. *American Journal of Botany*, 21(9), 583. <https://doi.org/10.2307/2436109>
- [25] Singelmann, E., Wetzel, E., Adler, G., & Steffen, C. (1984). Erythrocyte membrane alterations as the basis of chlorate toxicity. *Toxicology*, 30(2), 135-147. [https://doi.org/10.1016/0300-483x\(84\)90124-0](https://doi.org/10.1016/0300-483x(84)90124-0)
- [26] Cha, C., Jung, W., Choi, H., Lee, Y., Yoo, C., Kim, S., & Lee, H. (2012). Effects of short-term sodium chlorate exposure on pigs. *Acta Veterinaria Hungarica*, 60(1), 93-101. <https://doi.org/10.1556/avet.2012.008>
- [27] Jackson, R., Elder, W., & McDonnell, H. (1961). Sodium-chlorate poisoning complicated by acute renal failure. *The Lancet*, 278(7217), 1381-1383. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(61\)91199-0](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(61)91199-0)
- [28] Ranghino, A., Costantini, L., Deprado, A., Filiberti, O., Fontaneto, C., Ottone, S., Peron, M., Camerini, G. T., Zamponi, E., & Guida, G. (2006). A case of acute sodium chlorate self-poisoning successfully treated without conventional therapy. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 21(10), 2971-2974. <https://doi.org/10.1093/ndt/gfl343>
- [29] Steffen, C., & Seitz, R. (1981). Severe chlorate poisoning: Report of a case. *Archives of Toxicology*, 48(4), 281-288. <https://doi.org/10.1007/bf00319656>
- [30] Jackson, K. A. (2010). *Kinetic processes: crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials*. John Wiley & Sons.

- [31] Karthika, S., Radhakrishnan, T. K., & Kalaichelvi, P. (2016). A review of classical and nonclassical nucleation theories. *Crystal Growth & Design*, 16(11), 6663-6681. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00794>
- [32] Fokin, V. M., Zanutto, E. D., & Schmelzer, J. W. (2010). On the thermodynamic driving force for interpretation of nucleation experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(41-42), 2185-2191. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.040>
- [33] Markov, I.V. (2003). *Crystal growth for beginners-fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [34] Guggenheim, E. A. (1967). *Thermodynamics: An advanced treatment for chemists and physicists*. North-Holland Publishing Company.
- [35] Kashchiev, D. (2000). *Nucleation - basic theory and application*. Butterworth-Heinemann.
- [36] Mullin, J.W. (2001). *Crystallization*, Elsevier Ltd.
- [37] Sear, R. P. (2006). On the interpretation of quantitative experimental data on nucleation rates using classical nucleation theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(43), 21944-21949. <https://doi.org/10.1021/jp064692a>
- [38] Mazzotti, M., Vetter, T., Ochsenbein, D. R., Maggioni, G. M., & Lindenberg, C. (2018). Nucleation. *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry*, 261-283. <https://doi.org/10.1002/9783527697847.ch9>
- [39] Vivarès, D., Kaler, E. W., & Lenhoff, A. M. (2005). Quantitative imaging by confocal scanning fluorescence microscopy of protein crystallization via liquid-liquid phase separation. *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*, 61(6), 819-825. <https://doi.org/10.1107/s090744490402949x>
- [40] Durbin, S., & Feher, G. (1990). Studies of crystal growth mechanisms of proteins by electron microscopy. *Journal of Molecular Biology*, 212(4), 763-774. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(90\)90235-e](https://doi.org/10.1016/0022-2836(90)90235-e)
- [41] Sangwal, K. (2007). *Additives and crystallization processes: from fundamentals to applications*. John Wiley & Sons.
- [42] Chernov, A.A. (1984). *Modern crystallography III*. Springer.
- [43] Elwenspoek, M., & Van Der Eerden, J. P. (1987). Kinetic roughening and step free energy in the solid-on-solid model and on naphthalene crystals. *Journal of Physics a Mathematical and General*, 20(3), 669-678. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/20/3/029>
- [44] Elwenspoek, M. (1986). Comment on the α -factor of Jackson for crystal growth from solution. *Journal of Crystal Growth*, 78, 353-356.
- [45] Sangwal, K. (1998). Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: Recent observations and their interpretations. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 36(3), 163-248. [https://doi.org/10.1016/s0960-8974\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/s0960-8974(98)00009-6)
- [46] Mott, N. F. (1950). Theory of crystal growth. *Nature*, 165(4191), 295-297. <https://doi.org/10.1038/165295a0>
- [47] Ohara, M., & Reid, R.C. (1973). *Modeling crystal growth rates from solution*. Prentice-Hall.

- [48] Mielniczek-Brzóska, E., & Sangwal, K. (1994). Study of growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions. *Crystal Research and Technology*, 29(8), 1027-1035. <https://doi.org/10.1002/crat.2170290802>
- [49] Burton, W. K., Cabrera, N., & Frank, F. C. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 243(866), 299-358. <https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>
- [50] Malkin, A., Chernov, A., & Alexeev, I. (1989). Growth of dipyramidal face of dislocation-free ADP crystals; free energy of steps. *Journal of Crystal Growth*, 97(3-4), 765-769. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90580-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90580-0)
- [51] Cao, Y., Li, M., Cheng, M., Song, J., & Hu, Z. (2013). An in situ AFM investigation on the morphology of the (100) growth interface of ZTS crystal. *Journal of Crystal Growth*, 388, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.07.039>
- [52] Burton, W. K., Cabrera, N., & Frank, F. C. (1949). Role of dislocations in crystal growth. *Nature*, 163(4141), 398-399. <https://doi.org/10.1038/163398a0>
- [53] Bennema, P., Boon, J., Van Leeuwen, C., & Gilmer, G. H. (1973). Confrontation of the BCF theory and computer simulation experiments with measured (R , σ) curves. *Kristall Und Technik*, 8(6), 659-678. <https://doi.org/10.1002/crat.19730080604>
- [54] Bennema, P. (1969). The importance of surface diffusion for crystal growth from solution. *Journal of Crystal Growth*, 5(1), 29-43. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(69\)90074-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(69)90074-8)
- [55] Bennema, P. (1967). Analysis of crystal growth models for slightly supersaturated solutions. *Journal of Crystal Growth*, 1(5), 278-286. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(67\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(67)90034-6)
- [56] Chernov, A. A. (1961). The spiral growth of crystals. *Soviet Physics Uspekhi*, 4(1), 116-148. <https://doi.org/10.1070/pu1961v004n01abeh003328>
- [57] Chernov, A., Rashkovich, L., & Mkrtchan, A. (1986). Solution growth kinetics and mechanism: Prismatic face of ADP. *Journal of Crystal Growth*, 74(1), 101-112. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90252-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90252-6)
- [58] Rimer, J. D., An, Z., Zhu, Z., Lee, M. H., Goldfarb, D. S., Wesson, J. A., & Ward, M. D. (2010). Crystal growth inhibitors for the prevention of l -cystine kidney stones through molecular design. *Science*, 330(6002), 337-341. <https://doi.org/10.1126/science.1191968>
- [59] Bennema, P. (1966). Crystal growth measurements on potassium aluminium alum and sodium chlorate from slightly supersaturated solutions. *Physica Status Solidi (B)*, 17(2), 563-570. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660170211>
- [60] Hosoya, S., Kitamura, M., & Miyata, T. (1978). Growth mechanisms of NaClO₃ and KBr from aqueous solutions under relatively high supersaturation ranges. *Mineralogical Journal*, 9(3), 147-168. <https://doi.org/10.2465/minerj.9.147>
- [61] Surender, V., Arundhati, N., & Rao, K. K. (2006). Growth mechanism of NaClO₃ and NaBrO₃ crystals from aqueous solutions. *Bulletin of Materials Science*, 29(5), 427-432. <https://doi.org/10.1007/bf02914072>
- [62] Mussard, F., & Goldsztaub, S. (1972). Sur la croissance du chlorate de sodium en solution. *Journal of Crystal Growth*, 13-14, 445-448. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90277-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90277-1)
- [63] Kito, I., & Kato, N. (1974). X-ray topographic studies of NaClO₃ crystals grown from aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 24-25, 544-548.

[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90375-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90375-3)

[64] Matsunaka, M., Kitamura, M., & Sunagawa, I. (1980). Dislocations in NaClO_3 crystals in relation to growth mechanism from aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 48(3), 425-434. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90039-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90039-1)

[65] Radiša, B. Z., Mitrović, M. M., Misailović, B. M., & Žekić, A. A. (2016). Investigation of growth mechanisms of sodium chlorate crystals from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(39), 10436-10444. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02021>

[66] Mitrović, M. M., Maksimović, B. Z., Vučetić, B. M., Milojević, M. M., & Žekić, A. A. (2021). Coexistence of different growth mechanisms of sodium chlorate under the same experimental conditions. *ACS Omega*, 6(34), 21909-21914. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02150>

[67] Musa, T. N. (2012). The effect of magnetic field on the solubility of NaCl and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at different temperature and pH values. *Basrah Journal of Agricultural Sciences*, 25(1), 19-26. <https://doi.org/10.33762/bagrs.2012.54751>

[68] Guan, Q., Liu, Y., Ling, B., Zeng, G., Ji, H., Zhang, J., & Zhang, Q. (2020). Effect of magnetic field on sodium arsenate metastable zone width and crystal nucleation kinetics for crystallization. *International Journal of Chemical Kinetics*, 52(7), 463-471. <https://doi.org/10.1002/kin.21362>

[69] Sudha, C., Sivanarendiran, R., & Srinivasan, K. (2015). Influence of magnetic field on the nucleation rate control of mono paracetamol. *Crystal Research and Technology*, 50(3), 230-235. <https://doi.org/10.1002/crat.201400432>

[70] Kuschel, F., König, A., & Gropp, R. (1982). Crystal growth in magnetic fields (I) crystallization of $\text{Me}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$) from aqueous solutions in moderate magnetic fields. *Crystal Research and Technology*, 17(7), 793-799. <https://doi.org/10.1002/crat.2170170702>

[71] Schieber, M. (1967). The effects of high magnetic fields on the isothermal dissolution and growth rates of $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ seed crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1(3), 131-138. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(67\)90023-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(67)90023-1)

[72] Kuschel, F., & König, A. (1982). Crystal growth in magnetic fields (II) crystallization of $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from aqueous solutions in high magnetic fields. *Crystal Research and Technology*, 17(7), 801-806. <https://doi.org/10.1002/crat.2170170703>

[73] Madsen, H. E. L. (2004). Crystallization of heavy-metal phosphates in solution—IV: growth of $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in magnetic field. *Journal of Crystal Growth*, 263(1-4), 564-569. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.11.113>

[74] Žižić, B., Božin, S., Žegarac, S., & Nikolić, Ž. (1981). The growth rate of (100) faces of ammonium dihydrogen phosphate monocrystals in magnetic fields. *Journal of Crystal Growth*, 54(3), 439-442. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90496-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90496-6)

[75] Mitrović, M., Žižić, B., & Napijalo, M. (1988). Influence of magnetic field on growth rate dispersion of small Rochelle salt crystals. *Journal of Crystal Growth*, 87(4), 439-445. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90091-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90091-7)

[76] Mitrović, M. (1991). Growth rate dispersion of small $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals II. Growth in a magnetic field. *Journal of Crystal Growth*, 112(1), 171-182. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90922-r](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90922-r)

- [77] Tai, C. Y., Wu, C., & Chang, M. (2008). Effects of magnetic field on the crystallization of CaCO_3 using permanent magnets. *Chemical Engineering Science*, 63(23), 5606-5612. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.08.004>
- [78] Sazaki, G. (2009). Crystal quality enhancement by magnetic fields. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 101(1-3), 45-55. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2009.12.003>
- [79] Wakayama, N. (1998). Quantitative study of crystallization kinetics of hen egg-white lysozyme using magnetic orientation. *Journal of Crystal Growth*, 191(1-2), 199-205. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(98\)00117-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(98)00117-1)
- [80] Wakayama, N. I. (2002). Effects of a strong magnetic field on protein crystal growth. *Crystal Growth & Design*, 3(1), 17-24. <https://doi.org/10.1021/cg025565g>
- [81] Cai, R., Yang, H., He, J., & Zhu, W. (2009). The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds. *Journal of Molecular Structure*, 938(1-3), 15-19. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.08.037>
- [82] Hosoda, H., Mori, H., Sogoshi, N., Nagasawa, A., & Nakabayashi, S. (2004). Refractive indices of water and aqueous electrolyte solutions under high magnetic fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(9), 1461-1464. <https://doi.org/10.1021/jp0310145>
- [83] Wu, Z., Chen, P., Bian, H., Zhou, A., Xu, K., & Zhang, W. (2023). Application of magnetic field to accelerate the crystallization of scopolamine hydrobromide. *Separations*, 10(9), 504. <https://doi.org/10.3390/separations10090504>
- [84] Tchernobaj, V. L. (1971). Kristallizatsiya i svoystva kristallicheskikh veshchestv, *Akademia Nauk SSSR*, 57.
- [85] Gregory, T. S., Cheng, R., Tang, G., Mao, L., & Tse, Z. T. H. (2016). The magnetohydrodynamic effect and its associated material designs for biomedical applications: A state-of-the-art review. *Advanced Functional Materials*, 26(22), 3942-3952. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504198>
- [86] Zhong, J., Yi, M., & Bau, H. H. (2002). Magneto hydrodynamic (MHD) pump fabricated with ceramic tapes. *Sensors and Actuators a Physical*, 96(1), 59-66. [https://doi.org/10.1016/s0924-4247\(01\)00764-6](https://doi.org/10.1016/s0924-4247(01)00764-6)
- [87] Kuznetsov, D. A., Hodorowicz, S., & Krymova, W. G. (1979). Wave mechanism of the effect of external fields on crystallization. *Kristall Und Technik*, 14(6), 671-675. <https://doi.org/10.1002/crat.19790140608>
- [88] Brice, J. C., Robertson, J. M., Stacy, W. T., & Verplanke, J. C. (1975). Strain induced effects in the LPE growth of garnets. *Journal of Crystal Growth*, 30(1), 66-76. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90201-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90201-8)
- [89] Ristić, R., Shekunov, B., & Sherwood, J. (1994). Growth of the tetrahedral faces of sodium chlorate crystals in the presence of dithionate impurity. *Journal of Crystal Growth*, 139(3-4), 336-343. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90185-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90185-6)
- [90] Weibull, W. (1951). A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 18, 293-297.
- [91] Sangwal, K. (2022). Comparative study of scaling parameters and research output of selected highly and moderately cited individual authors. *Journal of Computer Sciences Institute*, 23, 152-164. <https://doi.org/10.35784/jcsi.2920>

- [92] Milojević, M. M., Vučetić, B. M., Maksimović, B. Z., Klisurić, O. R., Mitrović, M. M., & Žekić, A. A. (2022). Influence of a static magnetic field on the <100> growth rates of sodium chlorate crystals from aqueous solution. *ACS Omega*, 7(51), 47701-47708. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04790>
- [93] Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, 2009.
- [94] Blessing, R. H. (1995). An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 51(1), 33-38. <https://doi.org/10.1107/s0108767394005726>
- [95] Sheldrick, G. M. (2014). SHELXT- Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 71(1), 3-8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
- [96] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. and Puschmann, H. (2009) OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- [97] Sheldrick, G. M. (2014b). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71(1), 3-8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
- [98] Deshpande, V. T., & Mudholker, V. M. (1960). Temperature variation of the lattice constant and the coefficient of thermal expansion of sodium chlorate. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 13(6), 483-486. <https://doi.org/10.1107/s0365110x6000114x>
- [99] Ristić, R., Sherwood, J., & Wojciechowski, K. (1988). Assessment of the strain in small sodium chlorate crystals and its relation to growth rate dispersion. *Journal of Crystal Growth*, 91(1-2), 163-168. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90382-x](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90382-x)
- [100] Milojević, M. M., Žekić, A. A., Maksimović, B. Z., Vučetić, B. M., & Mitrović, M. M. (2024b). Influence of magnetic field on growth kinetics of sodium chlorate crystals from aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 642, 127776. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127776>
- [101] Žekić, A., & Mitrović, M. (2003). Dependence of growth rate on initial crystal size. *Journal of Crystal Growth*, 258(1-2), 204-210. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(03\)01514-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(03)01514-8)

Биографија аутора

Милица Милојевић је рођена 29.03.1990. године у Београду. Завршила је Гимназију "Свети Сава" у Београду 2009. године. Основне студије физике, смер Општа физика, завршила је 2015. на Физичком факултету Универзитета у Београду са просечном оценом 9.36. Мастер студије физике, смер Општа физика, завршила је 2018. године на Физичком факултету Универзитета у Београду са просечном оценом 9.28. Мастер рад под називом "Упоредна анализа LS, jj и других веза код неутрала и јона лаких елемената" урађен под менторством проф. др Ивана Дојчиновића, одбранила је 28.09.2018. године са оценом 10.00 (десет). На докторске студије, смер Физика кондензоване материје и статистичка физика, које се реализују на Физичком факултету Универзитета у Београду, уписана је у школској 2018/2019. години.

Од 2019. године ангажована је на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом "Фазни прелази и карактеризација неорганских и органских система" (број ОИ 171015) под руководством проф. др Сунчице Елезовић-Хацић. Од децембра 2023. године ангажована је на пројекту "Development of dispersion-strengthened metal-based materials for applications in fusion reactor" у оквиру ПРИЗМА програма. Запослена је као истраживач сарадник на Физичком факултету у Београду од 2022. године.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Милица Милојевић

број индекса 8006/2018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

УТИЦАЈ МАГНЕТНОГ ПОЉА НА РАСТ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, _____

Потпис докторанда

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милица Милојевић

Број индекса 8006/2018

Студијски програм Физика кондензоване материје и статистичка физика

Наслов рада Утицај магнетног поља на раст кристала натријум хлората

Ментор проф. др Андријана Жекић

Потписана Милица Милојевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду,

Потпис докторанда

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

УТИЦАЈ МАГНЕТНОГ ПОЉА НА РАСТ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство - некомерцијално - без прераде
4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
5. Ауторство - без прераде
6. Ауторство - делити под истим условима

У Београду,

Потпис докторанда

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство - некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство - без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.