

KRISTÁLYNÖVEKEDÉS ÉS HATÁRRÉTEG

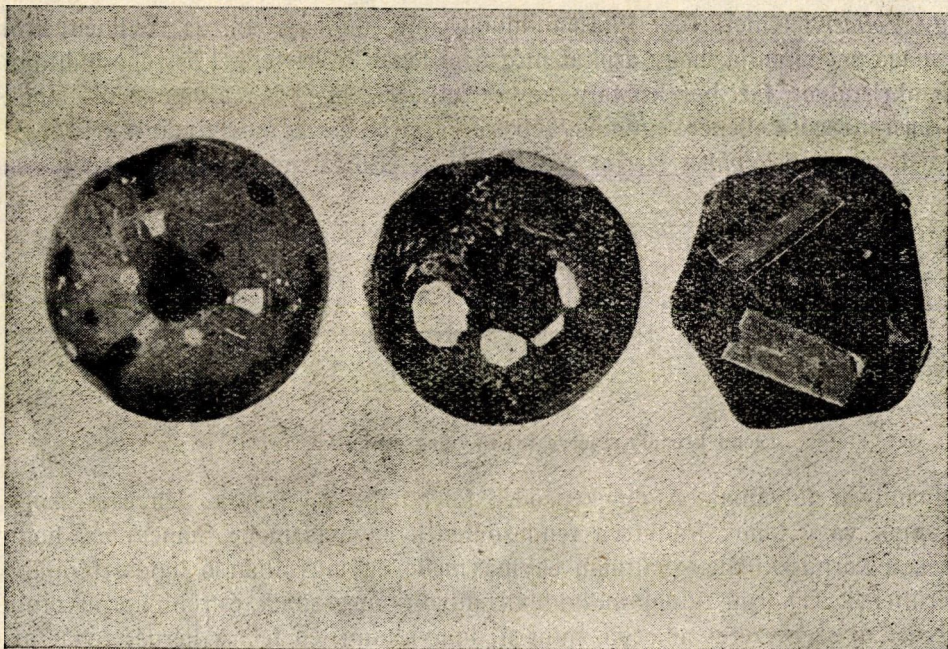
GYULAI ZOLTÁN lev. tag

Előadta az 1950. november 27-én tartott osztályülésen

A kristálynövekedés kérdése anyagszerkezeti kérdés. De míg a krisztallográfia az anyag külső, geometriai tulajdonságait tárja fel, a röntgenspektroszkópiai szerkezeti elemzés az atomok, ionok és molekulák térbeli elrendeződéséről ad számot, addig a kristálynövekedési vizsgálatok az anyag szerkezeti felépülését mozgási folyamatában tárják fel. Az előbbi két vizsgálati módszer tényszerű megállapításokat tesz, az utóbbi a folyamatok bizonyos irányítására is képesít. Gyakori feladat szép nagy kristályok előállítása. Így pl. optikai célokra ma már mesterséges fluorit — NaCl és KCl ú. n. Sylvin kristályokat termelnek. A kutatás feladata elsősorban az egyes kristálynövekedési módokat, a kristálynövekedés feltételeit anyagonként megvizsgálni. Csak ezek ismerete után kerülhet sor az egyes kristályok előállítására.

A fizikus szeret általános szabályokat, törvényeket és elméleteket felállítani. Ezek birtokában a jelenségek kvantitatív irányítása és felhasználása aránylag egyszerű. A kristályosodás mechanizmusának területén még nem jutottunk el ilyen általános elméletig. Amikor Buckley¹ azt mondja, hogy a kristálynövekedés ma még művészet, azt akarja kifejezni, hogy egységes elv vagy szabály még nincsen. Még nem lehet megmondani, hogy adott anyagból — pl. PbCl_2 -ből — milyen módon lehet szép nagy kristályokat termelni. Ezzel szemben NaCl -ből vagy timsóból könnyű szép, nagy kristályokat termelni, bár ezek is bizonyos szempontból még sok hibát tartalmazhatnak. Megjegyzem, hogy az utolsó évtizedek érdekes felismerése az ú. n. kristályhibák vagy hibás helyek felfedezése. Ezeknek a hibás helyeknek lényeges szerepük van a kristályok általános fizikai viselkedésében. Van néhány általános szabály is, ezek azonban főleg a halmazállapotváltozás folyamatára vonatkoznak. Így pl. rég ismeretes, hogy egy oldat fokozatos bepárlásánál az oldott anyag kikristályosodik. Ugyancsak régen ismeretes, hogy az olvadáspont alá hűtött olvadék megfagy és kristályos szerkezetű lesz.

Arra a kérdésre, hogy miképpen nő egy kristály, ezek a szabályok még túl általánosoknak bizonyulnak. Ezt a kérdést először a mineralógusok vetették fel. Ők foglalkoztak először a kristályok külső alakjával. Az első elképzelés szerint az anyag úgy rakódik a kristálylapokra, hogy a lapok merőleges irányban nőnek. Ezt a feltevést a részletes megfigyelések nem igazolták. A kérdés az, hogy egyenesen nő-e az oldatába helyezett egy kristály minden oldala. A tapasztalat



1. ábra.

Kristálynövekedési gömbkísérletek. (Spangenberg és Neuhaus után.)

szerint ez nem így történik. Ennek a kérdésnek a tisztázására végezték az ú. n. gömbkísérleteket.² Lehetőleg szép kristályból gömböt esztergályozunk és telített oldatába helyezzük. A kísérlet lényege, hogy a kristály minden felületi eleme egyenlő geometriai viszonyok között kezd növekedni. Ha a növekedés a felületre merőlegesen történne, a kristály továbbra is gömbalakú maradna. Az 1. számú ábrából látszik, hogy bizonyos oldalak kisímulnak, bizonyos kristálytani lapok erőteljesebben növekednek. A gömbkristály az eredeti kristályalak felvételére törekszik (3. ábra). Az ábrákon a fehér felületek újonnan kialakított kristálysíkokat jelentenek. A vonalkázott helyek megfigyelése fontos, ez sok esetben a ránövő rétegek széleit jelenti. Ezek a képek azt mutatják, hogy az anyagrárakódás folyamata a növekedésben levő kristályra mélyebb összefüggések szerint megy végbe.

Újabb ismereteink alapján a kristálynövekedés megindulását — akár oldatból, akár olvadékból, akár gőzfázisból — magképződésnek nevezzük. A kristálynövekedéshez a nem kristályos fázisból ki kell alakulnia egy kis kristálynak, magnak, (lásd a 2. szematikusan ábrát) ami aztán tovább nő. Ennek a kis kristálynak a kialakulása sajátos folyamat; lényegesen különbözik a már növekedésben levő kristályon lejátszódó folyamatoktól.

A másik kérdés a kész, vagy növekedésben levő kristály továbbnövekedésének kérdése. Ezeket a kérdéseket megpróbálták termodinamikai alapon tárgyalni.

Így *Volmer* : Kinetik der Phasenbildung című munkájában, de eredményeiről ő maga azt mondja, hogy azokat még nem lehet kísérletekkel összehasonlítani. Nemkristályos fázisból kristály úgy keletkezik, hogy az atomok, ill. ionok *Brown*-mozgása ellenére egy nagyobb szerkezet áll össze, amely már a kristályos fázist képviseli. *Volmer* szerint gőzfázisból az első folyadékcseppek kialakulása

-	+	-
+	-	+
-	+	-

2. ábra.

Elemi kristály, illetve kristálymag sematikus rajza.

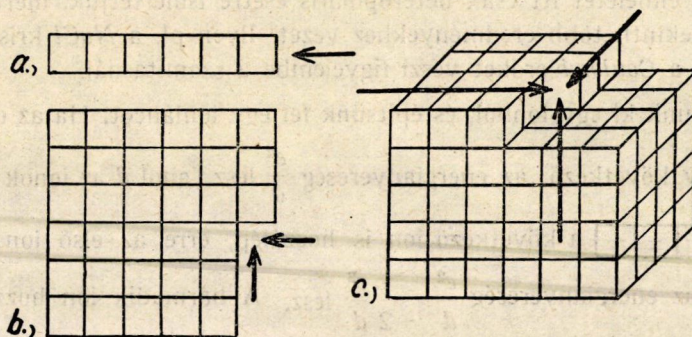
ugyanilyen folyamat. A magképződés folyamatában nem az lényeges, hogy atomok vagy ionok irányítva rendeződjenek egymás mellé, hanem az, hogy ezek a korpuszculák egyáltalán egymás mellé, egymás állandó hatássférájába kerüljenek. E korpuszculák individuális mivolta megszűnik, és több korpuszkula együtt új szerkezetet alkotva, mint új individuum lép fel. A kérdés tehát az, hogy mi a feltétele annak, hogy pl. a gőzfázisban több atom vagy ion nagyobb képződménnyé álljon össze, vagy mi módon lehetséges, hogy *NaCl* oldatban több *NaCl* ion elveszítse hidráthurkát és együtt maggá álljon össze. Néhány ionpár összeállása a *Coulomb*-erők alapján jól elképzelhető, de az oldatban fel-lépő koncentráció-ingadozás miatt ezek az ionok újra oldatba mehetnek, mivel az említett koncentráció-ingadozás következtében a magot csupán H_2O molekulák veszik körül. Ugyanez az eset előállhat gőzfázisban is, ha az összeállott magba nagysebességű molekula ütközik és ott annyi hőt fejleszt, hogy a mag újra elpárolog. Ugyanez a helyzet telített vízgőz esetében is. Két H_2O molekula ideiglenesen összeállhat, de az említett nagy energiájú ütközőrészesecske hatására újra széteshet. Mikor lesz maradandó több korpuszkula összeállása? Világos, hogy nem az összeállott korpuszculák irányított elhelyezkedése a főkérdés, hanem az, hogy egyáltalán együtt maradhassanak. Hasonló folyamatról van szó a forrás megindulásánál is. Pl. gőzfázisban megfigyelhető kis vízcseppek elpárolgása. Hasonlóan, oldatban a kis kristályok újra feloldódnak. Konyhasó oldatba alkoholt cseppentettem és mikroszkóp alatt megfigyeltem, hogy a hirtelen kiváló kis kristálykákból egyesek újra eltűnnek.

A kristálynövekedés második fontos kérdése az, hogy miképpen nő tovább egy adott, stabil mag. Természetes, hogy a magot olyan környezetbe kell hoznunk, ahol az anyagkiválás lehetséges. Termodinamikailag ez azt jelenti, hogy a két fázist olyan állapotba hozzuk, ahol a halmazállapotváltozás a kristálynövekedés irányában történik. Oldatoknál, a koncentráció növelésével vagy túl-hűtéssel, azaz túltelítettség létrehozásával áll be ez az állapot. Olvadékoknál

pedig hűtéssel, illetve túlhűtéssel. A kérdés az, hogy miképpen rakódik rá az anyag a már kialakult kristályra. Már régebben megfigyelték, hogy az anyag a kristályra irányítottan helyezkedik el, tehát a hozzánövés sem történhetik bárhol. Azokat a helyeket, amelyek energetikailag alkalmasak új elem beépülésére, egyes kutatók aktív helyeknek nevezik.

A fenti megfontolásokból nyilvánvaló, hogy termodinamikai szemléletünket finomítani kell. *Kossel* könnyen áttekinthető atomisztikus elméletet alkalmaz. *Kossel* elmélete ellen sokan azt a kifogást hozták fel, hogy túlságosan idealizált. Ez igaz, de *Kossel* elmélete túlzottan ideális kiindulása ellenére is feltárt néhány jellegzetes mozzanatot.

*Kossel*³ atomisztikus elméletét két esetre fejtí ki: homeopoláris és heteropoláris kristályokra. Alapgondolata, mindkét kristályfajtára az, hogy



3. ábra.

Az izográd lépések ionkristályok esetén: a) egy-, b) két-, c) háromdimenziós esetben.

keresi a növekedésben levő kristály felületén azokat a helyeket, ahol a másik fázisból kiválni készülő új korpuszkula a legkedvezőbben helyezkedik el. A legkedvezőbb elhelyezkedés az, ahol ez a korpuszkula mechanikailag egyensúlyban lesz, vagyis ahol legkisebb lesz a potenciális energiája. A korpuszkulának a kristálytömbhöz való hozzáépülése itt jár a legnagyobb energianyereséggel. *Kossel* kiszámítja az energianyereséget a kristály különböző kitüntetett helyeire. Így: középre, élre és csúcsra. *Kossel* keresi, hogy milyen elrendeződés esetében lehetséges, hogy egy növekedésben levő kristály minden lépés (részecske felvétel) után olyan állapotba kerüljön, amelyben teljesen hasonló alkalom nyílik újabb részecske odailleszkedésére. *Kossel* ezt a lépést *izográd* lépésnek nevezi. A 3a. ábrából látható, hogy a nyíl irányában az állapot nem változik, ha elég messze vagyunk a lánc végétől. Ugyanis az erőingadozások néhány elem után már egészen lecsökkennek. A 3b. ábrán látható, hogy síkfelület esetében a szélektől elég messze a megkezdett lánc növekedése az az eset, amidőn egy elem hozzánövése után a helyzet változatlan marad. Végül háromdimenziós esetben látható, hogy kubikuskristály esetében a félkockán egy félig kialakult réteg mellett egy megkezdett lánc növekedése az a folyamat, amelynél egy új elem

beépülése után a következő elem számára a helyzet ugyanaz. Tehát elég messze a csúcsoktól és élektől a lépések teljesen egyenlő értékűek. Ez az elgondolás alkalmazható homeopoláris és heteropoláris esetre is. A 3 c. ábrából látható, hogy így teljesen felépíthetjük a kristályt, mivel néhány lépés után már elég távol vagyunk a szélektől. Ha a kristály molekuláris rácsenergiája U és ha L az elemek száma, akkor — eltekintve a szélektől — egyetlen izográd lépés u energiája így adódik:

$$u = \frac{U}{L}$$

Ezt az u energiát kell egy lépésre kiszámítani. A kristály feloldása vagy elpárolgása hasonló lépésekből adódik.

Kossel elméletét itt csak heteropoláris esetre ismertetjük, mert ez szám-
szerűleg áttekinthetőbb eredményekhez vezet. Ilyen pl. a NaCl kristály esete. Kossel csak a Coulomb-erőket veszi figyelembe a számításnál.

Induljunk ki egy ionból, és építsünk fel egy ionláncot. Ha az első ionhoz hozzáadunk egy következő, az energianyereség $\frac{e^2}{d}$ lesz, ahol d az ionok távolsága.

Ha most $\boxed{- \quad + \quad -}$ a következő ion is hozzálép, erre az első ion taszítólag hat, tehát az energianyereség $\frac{e^2}{d} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{d}$ lesz. A harmadik ion hozzálépésénél

az energianyereség $\frac{e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right)$ a negyediknél $\frac{e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right)$ és így

tovább. Ha olyan messze vagyunk a végektől, hogy azok hatása már nem érvényesül, megkapjuk az energianyereséget az ismétlődő izográd lépésekre:

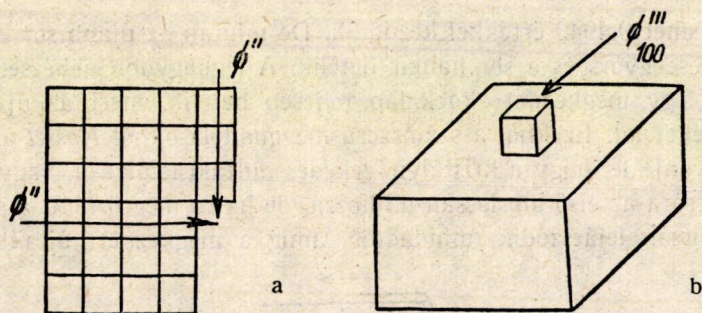
$$\Phi'_{100} = \frac{e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - + \dots\right) = 0.69315 \frac{e^2}{d}.$$

Hasonló módon számolunk kétdimenziós esetben is. Itt is azt kell kiszámolni, hogy elég nagy sík esetén mekkora lesz a Φ''_{100} értéke. A számítások szerint

$\Phi''_{100} = 0.1144 \frac{e^2}{d}$. Teljes félkocka esetén azt kell kiszámolni, mekkora az energia-

nyereség, ha az ion a félkocka közepén helyezkedik el. (4 a. ábra) Az eddigi gondolatmenetből nyilvánvaló, hogy az energianyereség igen kicsi lesz, ha az ion a kocka felső lapjára illeszkedik, mert ilyenkor négy ellentétes ion $d\sqrt{2}$ távolságból taszítást gyakorol rája. Φ'''_{100} tehát kicsiny lesz. (4 b. ábra.) A számítások szerint

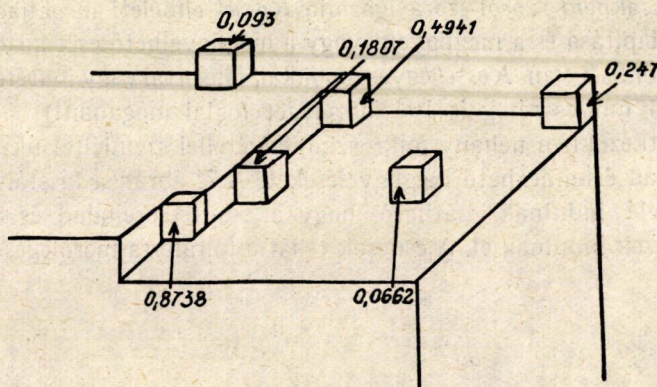
$$\Phi'''_{100} = 0.0662 \frac{e^2}{d}$$



4. ábra.

Az energianyereségek két- és háromdimenziós esetben.

Az 5. ábrában egy növekedésben levő félkockára a nyilakkal jelzett helyekre felírtuk az energianyereség értékét. Látjuk, hogy ezek az értékek egymástól erősen különböznek. Kossel szerint az a lépés következik be, amely a legnagyobb energianyereséggel jár. Így nyilvánvaló, hogy az új ion a második beugrásban fog elhelyezkedni. Kossellel azt is mondhatjuk, hogy az új ionra itt hat majd a legnagyobb erő, mivel itt három ellentétes töltésű ion van hozzá legközelebb. Tökéletes kockalap továbbnövekedésére az előbbiek szerint három különböző

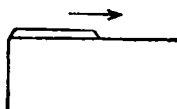


5. ábra.

Energianyereségek a kristály kitüntetett helyein.

eset lehetséges aszerint, hogy a következő lépés a lapon, az élen vagy a csúcson történik meg. A legvalószínűbb, hogy a növekedés a csúcson történik, mivel ott kaptuk az energianyereségre a legnagyobb értéket. A csúcson új ion kiválása után gyorsan megindul egy új sor növekedése. Ez nyilvánvaló, mert amint az előbbi számításból láttuk, az energianyereség több mint 0,5. Az új sorból származó értékhez hozzájárul az alatta levő ionokból származó érték. Miután a kockára ránőtt egy ionsor, az ionoknak újból választani kell a 0,0662, 0,4940 és a 0,2470 értékek között. Az újabb sor a kocka szélén fog elindulni. Néhány sor felépülése után a 0,8738 értékhez jutunk. A növekedés úgy történik, hogy a megkezdett sor gyorsan betelik. Ekkor egy kis szünet következik be, mivel

az új sor ismét 0,4940 értékkel kezdődik. De miután az újabb sor elkezdődött, a növekedése gyors és a sor hamar betelik. A legnagyobb nehézség akkor lép fel, mikor egy megkezdett kockalap teljesen betelik, mert az új lépés csak 0,2470 értéket ad. Ezekből a számszerű meggondolásokból *Kossel* azt a következtetést vonja le, hogy a kristálynövekedés pulzáló lefolyású, vagyis egy kész kocka csúcsára az első ion lassan nő hozzá, de ha ez megtörtént, a sorok növekedése gyorsan lejártszódik, mindaddig, amíg a megkezdett új réteg teljesen

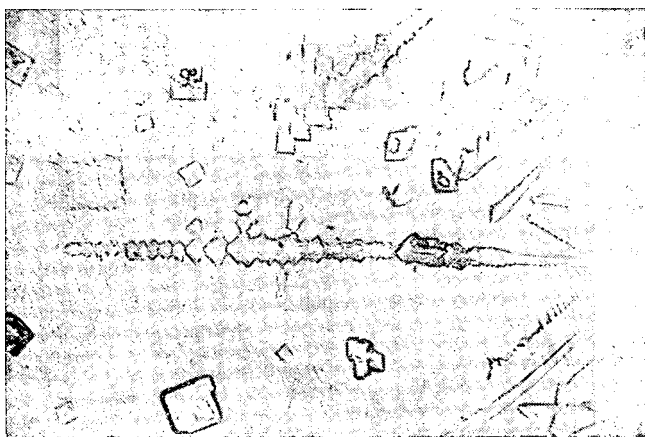


6. ábra.

A növekedés menetének mikroszkópban megfigyelhető mozzanata.

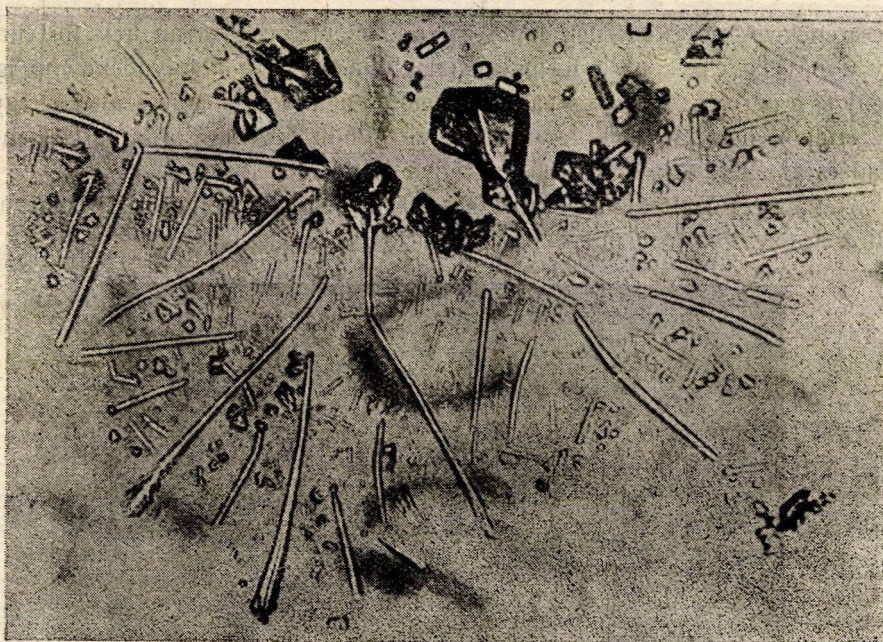
megtelik. Ekkor szünet áll be. *Kosselnek* ez az elméleti megállapítása igen fontos. 1935-ben mikroszkópban megfigyeltem⁵, hogy *NaCl* kristályok növekedésénél kis lemezcsúcsból egy kis vonal indul el és lassú mozgással végigmegy az élen (6. ábra); bizonyos idő múlva egy másik vonal indul el és így tovább. Gyakran megfigyelhető, hogy két ilyen kis élszegély is halad egymásután. Ez a megfigyelés csaknem szóról-szóra igazolja *Kossel* elméleti megállapítását. (Bár *Kossel* megállapítása és a megfigyelt, vagy a megfigyelhető eset között méretben igen nagy különbség van. *Kossel* egyes ionokkal, ionsorral vagy ionréteggel számol, de még 0,001 mm-es réteg is 10^4 ionréteget foglal magában!)

A következőkben néhány mikroszkópfelvétellel szemléltetjük a *Kossel*-féle elmélet alapján értelmezhető megfigyeléseket. A 7. ábrán a kristályok az oldat széléből befelé indulnak. Látható, hogy a csúcs előrehalad és belőle újabb és újabb csúcsok indulnak el. A csúcsok tehát a főirányra merőlegesen új ágakat



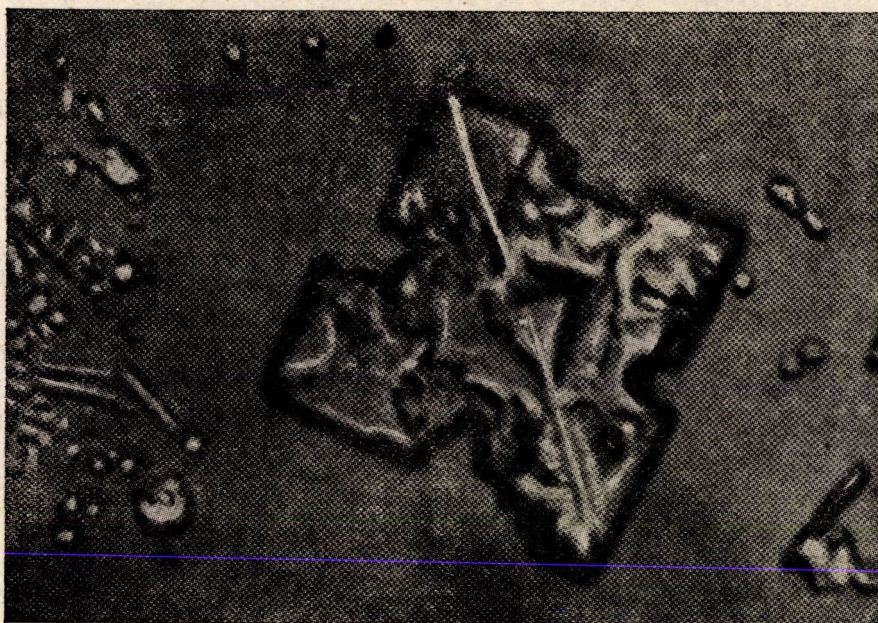
7. ábra.

NaCl kristályok ú. n. csúcsnövekedése. (Z. f. Krist. 935.)



8. ábra.

Nagy sebességgel való kristálynövekedés. (Z. f. Krist. 935.)

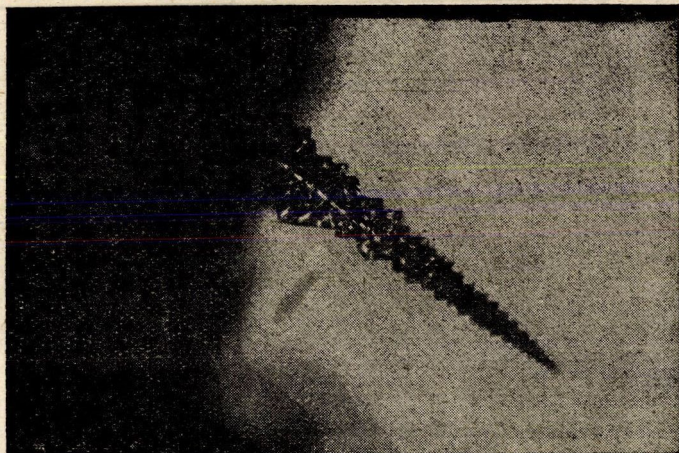


9. ábra.

NaCl kristály; a csúcsos növekedés szemléltetése. (Z. f. Krist. 935.)

növesztenek. A növekedésnek lapos folyadékcseppben gyorsan kell történnie, hogy a növekedésnek ez a formája kialakulhasson. Ha a folyadékcsepp igen vékony és a párolgás igen nagy, akkor az előbbi ágakból — amelyeknél az egyes négyzetlapok még láthatók — csak annyi fejlődik ki, hogy a kapcsolat megmarad és az egész ág vonalszerű kristályá alakul. (8. ábra)

Kellő megvilágítás mellett megfigyelhetjük, hogy a cakkozás itt is látható, tehát a szalag sok apró négyzeteslemez átlós sorából áll.



10. ábra.

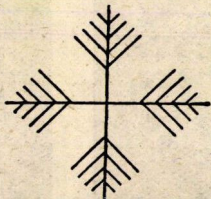
Csúcsos növekedés NaCl -gőzből. (Z. f. Krist. 935.)

Ugyancsak csúcsos növekedést szemléltet a 9. ábra. Az anyag a csúcsokból indul ki, minden csúcsból önállóan, de már nem volt alkalma a lapokat teljesen betölteni.

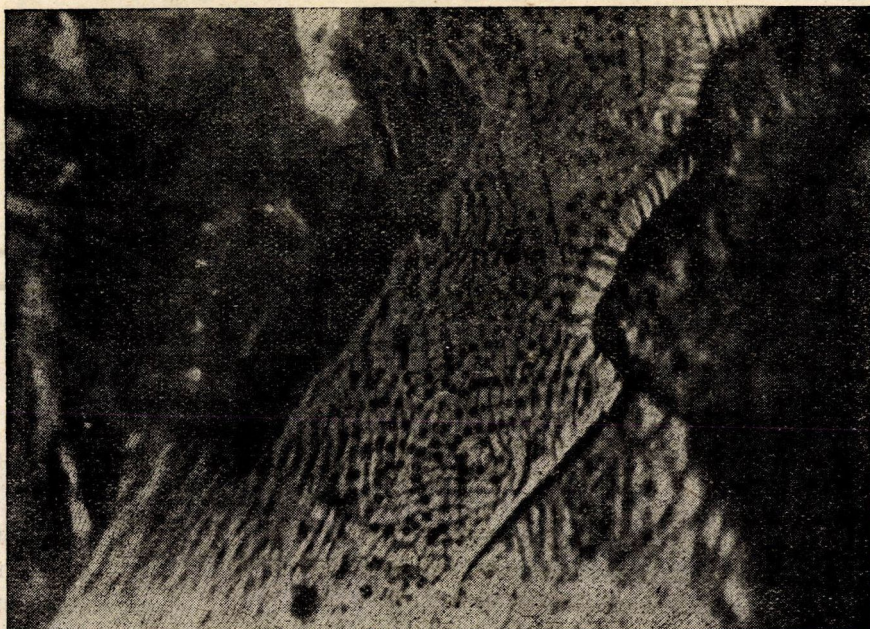
Az előbbieket szerint a kristálynövekedés elvei függetlenek attól, hogy oldatban, gőzben vagy olvadékban történik a növekedés. Láttuk, hogy csak az ionok illeszkedése játszik szerepet. Ugyanazokat a növekedési szabályokat látjuk megvalósulni gőznél és olvadéknál is.

A 10. ábrán látható, hogy a csúcsok előrehaladnak, az önálló négyzeteslapok átlós irányban sorra egymáshoz illeszkednek. A kristályrendszer így fokozatosan olyan térbe kerül, ahol a gőzsűrűség kisebb és így a kristályok fokozatosan kisebbednek. Ugyanez figyelhető meg olvadék esetében is. Itt négyzeteslemez alakú kristálymag keletkezik. Ennek minden csúcsa egyenlő környezetben van, tehát egyszerre kezd növekedni. Mikroszkóp alatt megfigyelhető a 11a. ábrában megadott sematikus alak. (A jelenséget a gyorsaság miatt még nem sikerült lefényképeznem.) A 11/b. ábra ugyanennek mikrofotográfiája a sócsepp megmerevedése után. A folyamat gyors, az egész sócsepp megfagyása után az eredeti finom ágas képződmény átkristályosodik. Hasonló szép megfigyelések érhetők el gőz esetében is, ha párolgó sócsepp közelébe fűtött drótot helyezünk.

Nagy kubikus szerkezetű individuumok lépnek fel, de anyaghiány miatt a kocka nem tud teljesen betelni és az anyag csak az éleken helyezkedik el. (12. ábra). Ezeken az éleken is megfigyelhető, amint az anyag a csúcsból tovább folyik.

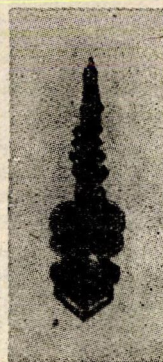
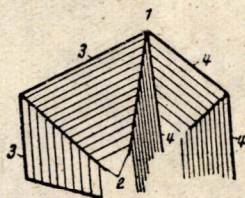
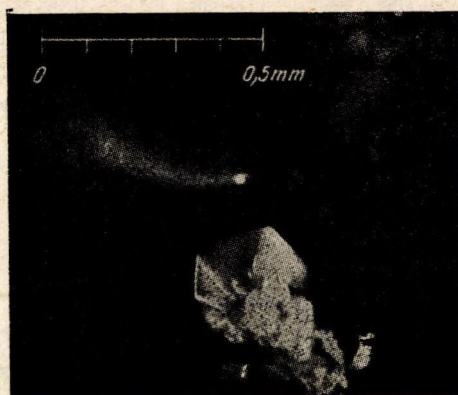


11/a ábra.
NaCl kristály növekedése olvadék felületén.



11/b. ábra.
A 11/a. kristály maradványa a sócsepp megfagyása és rekrisztallizáció után.

Felületi vándorlás. 1923-ban megfigyeltek benzofenon esetében egy jelenséget, ami arra mutat, hogy szilárd felületen az atomok, ionok vagy molekulák — vándorolni képesek. Felhozok néhány példát a NaCl esetére: egy sócsepp olvadáspontja közelében párologni kezd, s felületén különböző kristályalakok keletkeznek. A 13/b ábrán egy alacsony, tömzsi kubikus és egy finom elágazású képződmény látható. Ezek részben felületi vándorlással nőttek, ami igen szemléletesen látszik a 14. ábrán. Itt látható, hogy a kocka felületén vele egyenlő irányítású kubikus oszlop nő. A kocka felületén láthatók a bemélyedések, ahonnan az anyag eltávozott. A mellérajzolt vázlat a fénykép hiányosságait



12. ábra

NaCl kristály növekedése gőzből egy melegített dróton. Felette az olvadt sócsepp. Alatta a kristály sematikus váza.

pótolja. A felületi vándorlás csak a hőmérséklettől függ. A megfigyelések szerint a felületi vándorlással egyidejűleg a felület, melegebb helyein, párolog. A finom ágakból álló kristályok ebből származnak. Ez a 15. ábrán látható. Ezek a megfigyelések azt mutatják, hogy a *Kossel*-elmélet, túl idealizáltsága ellenére, feltétlenül tartalmaz helyes magot. *László Tihamér* Kolozsvárott megfigyeléseket végzett a hat kristályrendszerhez tartozó anyagokon és azt találta, hogy minden kristályrendszerben helytállóak (vizes és más oldatnál) a fenti elvek. A megfigyelések szerint egyhajlású és háromhajlású rendszerbeli anyagoknál nem minden csúcs viselkedik egyformán. Sajnos, *László* dolgozata még nem jelent meg.

Határréteg. A *Kossel*-elmélet érvényességét több esetre igazoltuk. Láttuk, hogy ez a kristálynövekedés fázisától független. Most az elméleti séma és a megfigyelhető rétegek közötti méretbeli eltéréssel foglalkozunk.

Gondoljunk egy oldatból növvő kristályra. Az oldat párolog, ennek megfelelően a túltelítődés állandó. A kristály felületére a hozzánövekedés azonban szakaszos. A mikroszkópiai megfigyelés szerint atomáris méretekhez képest,



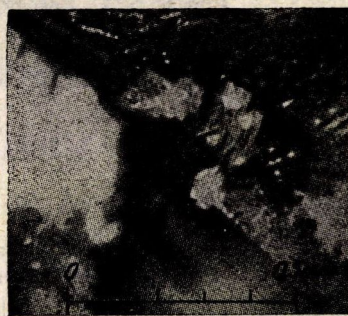
a



b



c

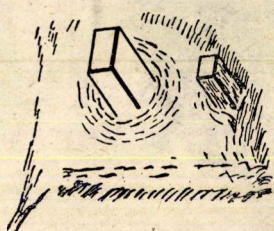


d

13. ábra.

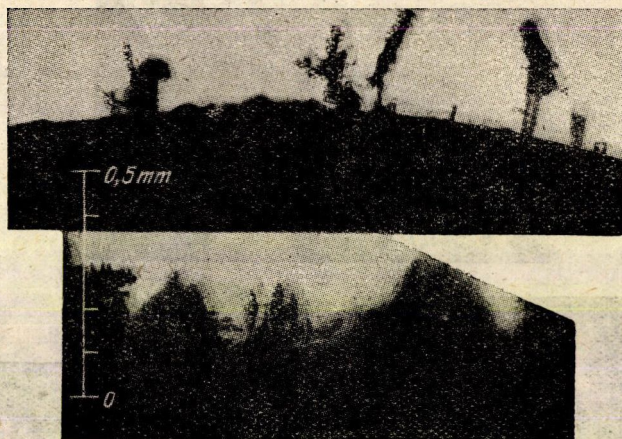
Kristályok a magas hőmérsékletű sószemcse felületén. Alacsony kockaszerű és vékony elágazó képződmények.

egyszerre igen vastag réteg válik ki. Ilyen sok ion egyidejű kiválása nem lehetséges, ha a kristályfelület közelében a koncentráció ugyanolyan, mint a folyadék többi részében. Így a kiválás után ionhiány lépne fel a felület mellett, ami nem értelmezhető. A felület közelében nagyobb ionkoncentrációt nem tételezhetünk



14. ábra.

Egy felületen ionvándorlással ránövő kristály. Alul látható a bemélyedés az ionok elvándorlása következtében.



15. ábra.

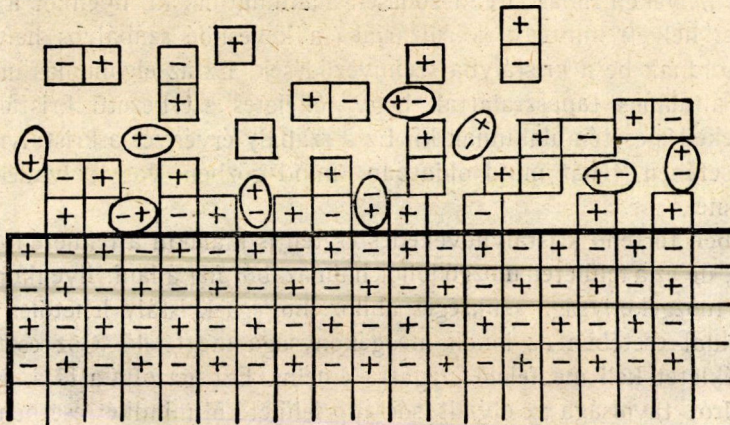
A forró sócsepp felületén gőzből nőtt kristályok.

fel, mert az ionok nem diffundálnak a kisebb koncentrációjú helyről ide. Tehát szükséges, hogy a kristályfelület közelében nagyobb ionmennyiség legyen jelen. Ezt normális diffúzió jelenség nem hozhatja létre. Keresnünk kell a magyarázatát annak, hogy miképpen jön létre a kristályfelület közelében nagyobb ionkoncentráció.

Ehhez egy új hatás fellépését kell feltételeznünk. Ezt a kérdést elméletileg először Kolozsvárott fejtettem ki. Elgondolásom a következő. A kristály ionjai

az oldatban levő ionokra kifelé is vonzóerőt gyakorolnak. Az oldat túltelített, így lesznek ionok, amelyek hidrátburka már nem tökéletes. Várható, hogy egyes ionok a hidrátburokkal együtt a kristály felületéhez kapcsolódnak. Figyelembe kell venni azt is, hogy a vízmolekulák dipolok, tehát a kristályfelület közelében azokra is vonzóerő hat. Így egyes H_2O molekulák szintén a kristályfelülethez kapcsolódhatnak. Nem tudhatjuk, hogy a vízmolekula pólusaival egy ionpárhoz kapcsolódik-e, vagy pedig »rááll« az ionra.

Ennek eldöntéséhez az ion és molekula méreteket is figyelembe kell vennünk. Igen valószínű, hogy a kristály szélső ionrétegére a részecskék rendezetten fognak hozzátapadni. A hozzátapadt réteg bizonyos értelemben a rács folytatását képezi, tehát rendezett, de kevésbé tökéletesen, mint a szélső hálózati réteg. Erre, a részben rendezett rétegre, ionokból és vízmolekulákból egy másik



16. ábra.

A kristály felületén az átmeneti határréteg sematikus rajza.

réteg rakodik rá. Ebben a rétegben a rendezettség kisebb lesz, mint a megelőzőben. Az ionkoncentráció a határrétegben nagyobb lesz, mint az oldatban. Így maga a kristályfelület, amelynek ionszerkezete miatt jól meghatározott elektromos erőtere van, alkotja azt az agenszt, ami az ionokat koncentrálja. Röviden: a kristályfelületen féligrendezett réteg alakul ki (l. 16. ábra), amelyben nagyobb az ionkoncentráció, mint az oldatban. Ebben a rétegben egyes ionok még a nem teljes hidrátburkukkal vesznek részt, más ionok viszont ellentétes töltésű ionpárjukkal együtt szerepelnek. Ebben a rétegben a *Brown-mozgás* kisebb, mint az oldatban. Az átmeneti réteg szerkezete kifelé fokozatosan romlik.

Láttuk, hogy a kristály az átmeneti rétegből veszi a növekedéséhez szükséges ionokat. Az új ionrétegek kialakulása csúcson kezdődik. Az átmeneti réteg egy pontján megbomlik az egyensúly (kváziegyensúly) és ennek következtében az ionok hozzáilleszkednek a kristályhoz. A hozzáilleszkedés ebben az esetben nem egyetlen ionréteget ad, hanem több ionátmérőjű réteget, a közelben

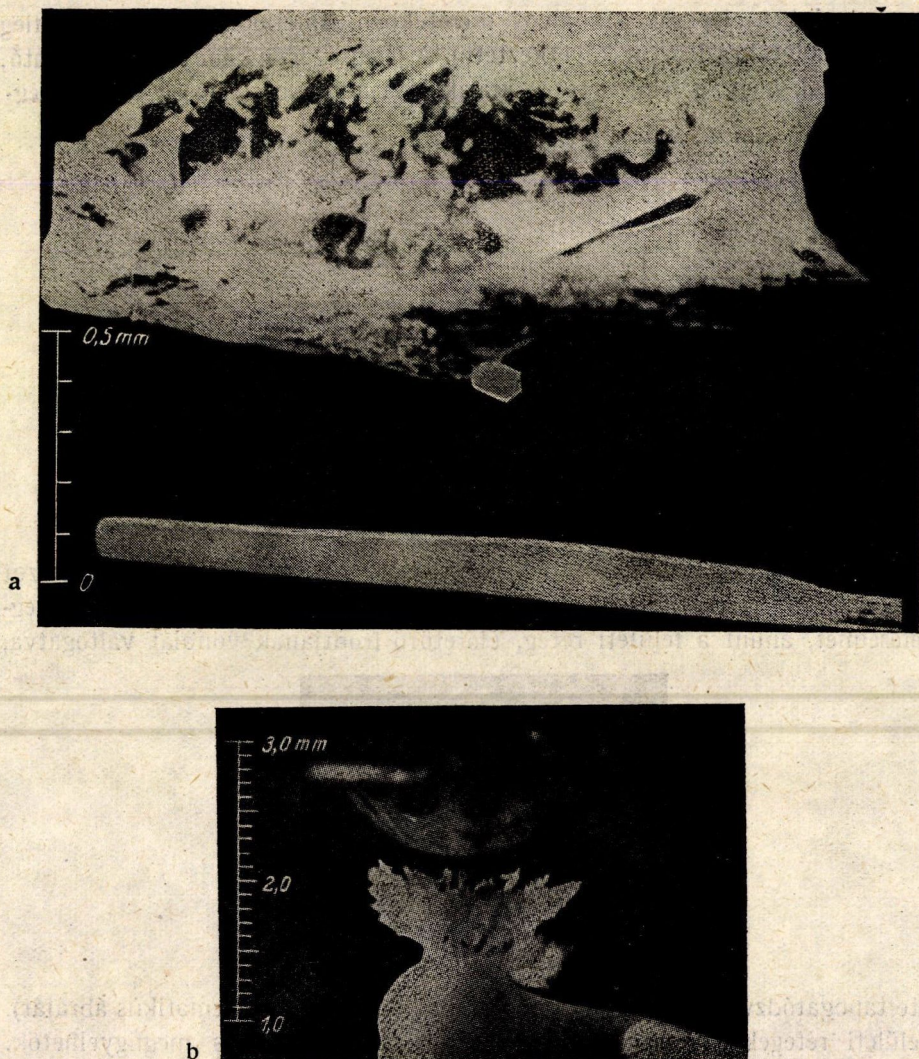
felhalmozott ionmennyiségnek megfelelően. Ennél a folyamatnál nemcsak az történik, hogy az ionok hozzájönnek a kristályhoz, hanem a felesleges vízmolekulák az átmeneti réteg távolabbi részével keverednek, úgyhogy helyreáll az oldat távolabbi részeinek megfelelő koncentráció. Ez kvalitatíve valószínűsíthető, hiszen a nagyobb ionkoncentráció a normális koncentráció értékén levő oldatban keletkezett. A kristályhoz éppen a koncentráció-többletet okozó ionmennyiség nő hozzá.

Ez megegyezik azzal is, hogy a kristály felületén adott esetben egy aktusban csak egy ionréteg keletkezik. Ha az oldat párolgása igen lassú, a kristálynövekedés is lassú lesz.

A fenti kép továbbfelemzéséből következik, hogy egyes vízmolekulák beszorulhatnak a határrétegbe, mivel aránylag gyorsan több ionréteg alakul ki. Így egyes helyeken hibás elrendeződések alakulhatnak ki, ilyenkor a szabályos növekedési helyek mintegy »körülzárják« a kevésbé szabályos helyet. Ilyen módon záródnak be a kristályba szennyeződések. Ez az elgondolás megegyezik azzal az általános tapasztalattal, hogy tökéletes szerkezetű kristályok csak lassú növekedés esetén alakulnak ki. Ez a szabály érvényes a kristálynövekedés minden esetében, tehát mind oldatban, mind gőzben, vagy olvadékban való növekedésnél.

Gőzben történő kristálynövekedés esetén is kialakul a felületen egy átmeneti réteg, de ez a felületen mozgó ionok halmazából fog állni. Ilyenkor az ionok megfelelő mozgékonyasága szükséges ahhoz, hogy a kristály lehetőleg tökéletes legyen. Oldat esetében az ionok mozgékonyasága megfelelő. Gőz esetén ehhez a hőmérsékletet kell megfelelő magasra emelni. Ezt igazolja a 17/a. és b. ábra. A felfogódrót távolsága az olvadt sócsepp felületétől mindkét esetben 0.3 mm. A 17/a esetben a felfogódrót szobahőmérsékletű, a 17/b esetben a felfogódrót fűtött. Utóbbi esetben nagy egykristály alakul ki, előbbi esetben csak apró kristályokból álló hőszerű képződmény.

Kísérleteket végeztem az átmeneti réteg reális voltának igazolására. A súrlódási alapon végzett kísérleteim nem vezettek megfelelő eredményhez. Újabban azonban több megfigyelést tettünk, amelyek pozitív bizonyítékként foghatók fel. Ilyen megfigyelések egyike a következő: lapos edényben NaCl oldatot párologtatunk el. Az edény alján apró kristályok jelennek meg. Idővel ezek csaknem kivétel nélkül egy bizonyos keresztirányú csíkozatot mutatnak. A 18./a. ábrán ilyen kristály felülről látható. Kellő idő múlva a kristály alulról nézve lépcsőzetes szerkezetű lesz (18/b). Ez a lépcsőzetes szerkezet csak a kristály felületén levő átmeneti határréteg segítségével alakulhatott ki. Kezdetben a kristály c lapjával a d üveglapon feküdt. Később felemelkedett. Ekkor a c lap alatt oldat van. Párolgás nincs, tehát a kristály l lépcsői nem ebből az anyagból nőttek ki. Az l lépcsők csak úgy alakulhattak ki, hogy az anyag befolyt a kristály e oldalai alá. Az e lapokon és az f fedőlapon kialakult az átmeneti határréteg.

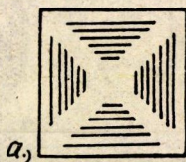
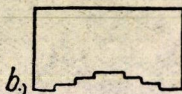


17. ábra.

A NaCl -gőz kikristályosodása meleg (nagy egykristályok) és hideg (hóyszerű kiskristályok) felületen.

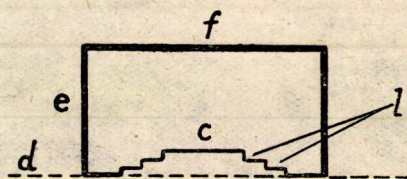
Az anyag hozzánövése a kristályhoz úgy történik, hogy a felületen csúcsokból, illetve élekből kiindulva mintegy szétfolyik és az e lapok éleinél behatol a kristály alá. Ha a kristály elég nagy, a rendelkezésre álló anyag az alsó lapot nem tudja teljesen betölteni. Ilyenkor csak a külső éltől bizonyos távolságra tud behatolni. A kristály szélességben is nő és így nyilvánvaló, hogy az alsó részen a lépcsők kifelé tartanak. Ezt a jelenséget *Seignette*-sónál is megfigyeltem. Itt a lépcsők centiméteres méretet is elérnek. *Bielek Sándor* munkatársam véle-

ménye szerint a lépcsők szabályos méreteken ismétlődnek. Ebből esetleg kvantitatív adatokra lehetne következtetni. A jelenség igen könnyen előállítható, ami arra utal, hogy a felületi réteg kialakulása általános jelenség és jól meg-

a₁b₁

18/a. ábra.

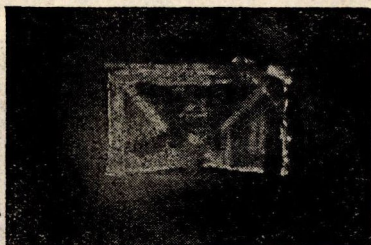
Az oldat alján nőtt kristályok rajza.



18/b. ábra.

Az edény alján keletkező NaCl kristályok keresztmetszetben.

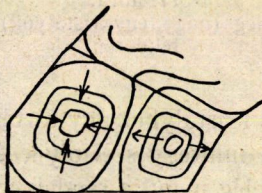
határozott tulajdonságokkal rendelkeznek. A 19. ábra ilyen keresztmetszet fényképe. 1935-ben megjelent dolgozatomban leírtam erre vonatkozó megfigyeléseimet, amint a felületi réteg, előretörő frontjának vonalát változtatva,



19. ábra.

A lépcsős keresztmetszet fotográfiája.

szinte tapogatódzva halad előre (lásd az említett dolgozat 2. sematikus ábráját). A felületi rétegek maradványai természetes kristályokon is megfigyelhetők. C. W. Bunn és H. Emmeth⁸ a rétegek növekedését más anyagokon is megfigyelték.

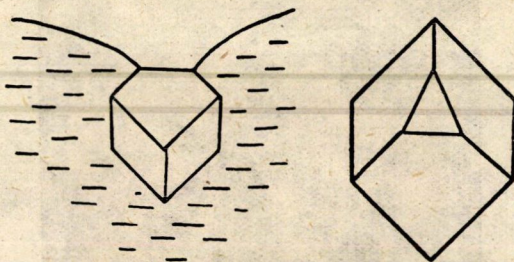


20. ábra.

Rétegnövekedés ammóniumsulfát kristályon (Bunn és Emmeth után).

Tőlük származik a 20. ábra, amely a réteges növekedést tünteti fel ammóniumsulfát esetében. A szerzők a réteges növekedésre mikroszkópiai felvételeket is

közölnek. (Idézett dolgozat *d* ábrája). *C. W. Bunn*⁸ növekedésben levő kristály körül az oldatban keletkező koncentrációnövekedéssel is foglalkozik. Ezt optikailag mutatja ki és interferencia felvételtől kiméri. Megállapítja, hogy a kristály felületétől 0,5—1 mm távolságra a koncentrációkülönbség még mérhető. Ez a koncentrációkülönbség a fentiek szerint csakis úgy jöhet létre, ha valami külön hatórendszer fenntartja. Még nem merem határozottan állítani, hogy fenti elgondolásom és *Bunn* mérése teljesen megegyezik. A kísérletek mindenestre az átmeneti határréteg reális existenciájára mutatnak. A koncentráció *Bunn*-féle kimérését nagy mértékben zavarja a folyadék áramlása, és az átvilágítás miatt fellépő hőmérsékletkülönbségek. *Bunn*⁹ dolgozatának 5. ábráján megadja több tizedmilliméter távolságra a túltelítés növekedését. *Bunn* nem talált összefüggést a koncentrációkülönbségek és a kristálynövekedési sebesség között, de dolgozata végén maga is valami új, magyarázó tényezőt keres. Véleményem szerint ez az új tényező éppen a kristály felületén levő átmeneti határréteg. A határréteg csak rövid ideig stabil szerkezet, amelyben a hozzánövés pillanata független a környező oldat koncentrációjától. Ez a megállapítás megegyezik *Bunn* megfigyelésével NaClO_3 kristály esetében.



21. ábra.

Oldat felületén nőtt és lebegő kristályok sematikus rajza.

Bunn a NaClO_3 kristály esetében azt tapasztalta, hogy erős növekedésben levő helyeken a koncentráció alacsonyabb. *Bunn* a koncentráció és a kristálynövekedési sebesség között arányosságot keres, ezért ezt nem tudta értelmezni. Az átmeneti réteg kialakulása a kristály közvetlen környezetében csökkenti a túltelítettséget. Az átmeneti réteg kialakulása és a kristályhoz való hozzánövése gyorsan történik meg és ez teszi a túltelítettséget alacsonnyá. Tehát, az átmeneti határréteg önálló szerkezeti mivolta és működése megmagyarázza *Bunn* tapasztalatát.

Megfigyeléseink másik sorozata az oldat szabad felületén növő, lebegő kristályokra vonatkozik. (21. ábra) Az oldat felületén lebegő kristályok növekedését valószínűleg az oldat felszínén úszó láthatatlan kis szennyezések segítik elő. A megfigyelések arra is utalnak, hogy az oldatban levő átmeneti határrétegből az anyag a szabad kristályfelszínre áramlik. A szabad felület sok esetben síma-

növekedést mutat, bár az oldat nem borítja be. Ez esetleg úgy történhet, hogy az anyag oldalról áramlik a felületre. A 22. ábra olyan esetet mutat, amikor a szabad felület lépcsőzetesen kiemelkedik, illetve besüllyed, ami annak a következménye, hogy a szélek az oldatban levő lapokon lépcsőzetesen kiemelkednek.



22. ábra.

Az oldat felületén lebegő, lépcsőzetes keresztmetszetű kristály sematikus rajza.

Egy mikrofotográfiai felvétel a 23. ábrán lebegő kristályok felületének kialakulását mutatja.

Közismert, hogy minden test felülete a környező gázból egy réteget adszorbeál. Ismeretes, hogy a só felületén a víz adszorbeálódik, ennek jelentős



23. ábra.

Oldat felületén lebegő kristályok.

szerepe van a kristály elektromos vezetőképességében. Az oldatban lebegő kristályok felületén jelentékeny mennyiségű adszorbeált víz van. Feltűnő, hogy ennek ellenére az oldat nem kúszik rá a felületére, ahogyan azt kapilláris megfontolásokból várnánk. Sok kísérlet igazolja, hogy ez nem történik meg. Ez azt bizonyítja, hogy a kristály felületén adszorbeált víz és a NaCl ionok olyan

szerkezetet alkotnak, ami az oldat felületén levő határréteggel mintegy egyensúlyt tart. Ez a meggondolás azt bizonyítja, hogy a szabad felületen levő adszorbeált réteg is önálló szerkezet szerepét tölti be.

A fenti kísérletek több oldalról megvilágítják azt, hogy az oldat és oldott anyag határozott szerkezetű határréteget képes alkotni.

Újabb kísérleteimben, különösen a határréteg kísérleti kimutatásában, *Bielek Sándor* tanársegéd segédkezett nagy szorgalommal és invencióval.

Műszaki Egyetem

Kísérleti Fizikai Intézete, Budapest.

IRODALOM

- ¹ *Buckley* : Habit modification in crystals as a result of the introduction of impurities during growth.
- ² *Spangenberg és Neuhaus* : Zeitschrift f. Krist. 68 (1928), 1. és N. Jahrb. és Z. f. Min. Mügge Festband 1928.
- ³ *Leipziger Vorträge* 1928. I. Tafel. 9. old.
- ⁴ *Leipziger Vorträge* 1928.
- ⁵ *Gyulai Z.* : Z. Kristallogr. (A) 91 (1935), 149.
- ⁶ *Gyulai Z.* : Zeitschr. f. Physik. 125. S. 1—17. 1948.
- ⁷ *Gyulai Z.* : Acta Bolyai 1946. 8—14. Cluj-Kolozsvár.
- ⁸ *Bunn C. W. and Emmeth H.* : Crystals Growth. Discussion of the Faraday Society No. 5. 1949.
- ⁹ *Bunn C. W.* : Concentration Gradient and the Rates of Growth of Crystals.