

TAVOLA ROTONDA

FORMAZIONE E CRESCITA DEI CRISTALLI

A) MEMORIE ORIGINALI

FEDERICO BEDARIDA *

CRISTALLIZZAZIONE DA SOLUZIONI

RIASSUNTO. — La crescita dei cristalli da soluzione viene presentata nei suoi termini generali con riferimenti a casi sperimentali osservati. Il trasporto di soluto al cristallo avviene in due modi diversi: per diffusione molecolare e per convezione. Per una faccia macroscopicamente piana la velocità di crescita può essere calcolata secondo tre casi schematici: interfaccia ruvida, interfaccia singolare perfetta, interfaccia singolare imperfetta.

ABSTRACT. — Crystal growth from solution is described by a general point of view, with reference to some experimental results. Solute particles move to the crystal by molecular diffusion and by convection mechanisms. If a face is macroscopically flat, the growth rate may be calculated in three schematical cases: rough interface, perfect singular interface, imperfect singular interface.

Introduzione

Il fenomeno della cristallizzazione sta alla base della formazione dei minerali, delle rocce e, generalizzando, della crosta terrestre. Lo studio della genesi e della crescita dei cristalli ha un'importanza fondamentale nell'interpretazione di molti problemi della mineralogia e della petrologia. Preparare in laboratorio modelli per studiare le dinamiche di crescita va al di là dell'interpretazione dei meccanismi di formazione di un cristallo particolare e assume carattere molto più generale.

Non è un caso che il Centro Europeo più noto internazionalmente, più articolato e in molti settori più avanzato si trovi proprio in un Istituto di Mineralogia: mi riferisco al Centro per la crescita dei cristalli dell'Università di Marsiglia.

Nella tavola rotonda della nostra Associazione tenuta a Genova sei anni fa, si era discusso sui problemi della crescita in termini molto generali ed era stata illustrata la teoria di Hartman e Perdok dallo stesso Hartman che l'aveva poi ampliata e continuamente perfezionata (BEDARIDA F., 1973; HARTMAN P., 1973).

In questa tavola rotonda verranno trattati argomenti più specifici: la crescita da soluzioni che è uno degli argomenti di ricerca nell'Istituto di Mineralogia di Genova, le relazioni tra morfologia e crescita che sono studiate nell'Istituto di Mineralogia di Torino, la ricerca dei difetti con il metodo di Lang che è oggetto

* Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova.

di lavoro nell'Istituto di Mineralogia di Bari. Anche negli Istituti di Bologna e di Ferrara sono incominciate ricerche in questo settore.

Purtroppo però anche unendo a quelli citati alcuni altri centri di ricerca che studiano la crescita, il nostro paese è ancora ben lontano in questo settore da quanto viene fatto per esempio in Gran Bretagna, in Francia o in Olanda, per non parlare della vivacissima scuola esistente in Bulgaria, degli Stati Uniti, dell'Unione Sovietica e del Giappone.

Crescita dei cristalli da soluzioni

Se si parte da una geometria disordinata di atomi, il riordino della materia secondo una geometria definita si chiama cristallizzazione. Ma dicendo geometria definita si fa una pura astrazione, perchè una struttura è sempre perturbata dai difetti e il monocristallo perfetto è una quasi rarità.

Parlando di un cristallo che cresce e volendo essere precisi bisogna tenere presente che, secondo la teoria di Hartman, il cristallo ha tre tipi di facce: facce F (flat faces), facce S (stepped faces), facce K (kinked faces) che differiscono per struttura. Le facce S e le facce K hanno una struttura che presenta siti di Kossel e per questo crescono in fretta, le facce F hanno una struttura che presenta pochi siti di Kossel e per questo hanno difficoltà nella crescita (MUTAFSCHIEV B., 1969). Accennerò prima di finire alla diversa velocità di crescita di facce di tipo diverso. Non mi occuperò invece, per ragioni di concisione, dell'influenza che i difetti hanno sulla crescita.

Nella crescita da soluzioni la distinzione tra solvente e soluto è puramente convenzionale: secondo qualche Autore, se si tratta di soluzione binaria, si può considerare come solvente il componente liquido a 20° C con punto di fusione un poco al di sotto e come soluto il composto con punto di fusione alcune decine di gradi più alto. MULLIN (1972) più semplicemente dice che si dà il nome di solvente alla sostanza presente in quantità maggiore, ma resta la possibilità di fare confusioni.

Qualche teorico poi tratta la cristallizzazione da fuso come un caso particolare di cristallizzazione da soluzione.

Anche se l'immagine può presentare una certa suggestione, fuso uguale soluzione con solvente zero, il problema da un punto di vista sperimentale è molto diverso, perchè le particelle del solvente hanno una loro influenza sulla morfologia del cristallo di soluto, per cui la termodinamica dei due fenomeni è molto diversa: nel fuso cioè si hanno interazioni diverse tra particelle dello stesso tipo, in soluzione l'eterogeneità delle particelle solvente soluto non permette di trattare l'interfaccia negli stessi schemi termodinamici.

Negli esperimenti fatti nel nostro laboratorio abbiamo potuto verificare l'interazione solvente soluto in almeno due casi: facendo cristallizzare zolfo in soluzione di tetracloruro di carbonio e facendo cristallizzare KCl in soluzioni acquose. In entrambi i casi la presenza del solvente ha avuto un'influenza determinante sulla

morfologia del soluto che cristallizzava (BEDARIDA F., DELLA GIUSTA A., 1968; BEDARIDA F., CIMMINO F., 1975). Anche la presenza di impurità, impossibili da togliere, può in qualche modo condizionare la crescita con effetti il cui meccanismo non è molto chiaro, ma che comunque può essere in qualche caso sfruttato.

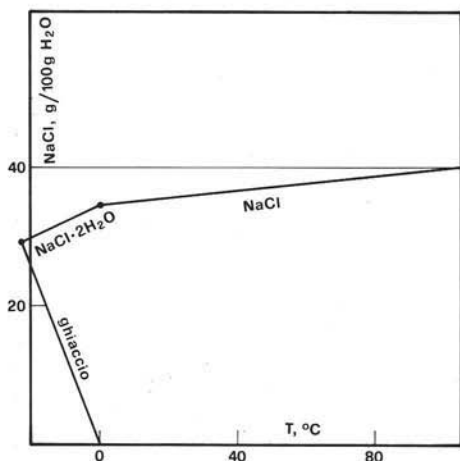


Fig. 1. — Diagramma concentrazione-temperatura a pressione normale per una soluzione di NaCl in acqua.

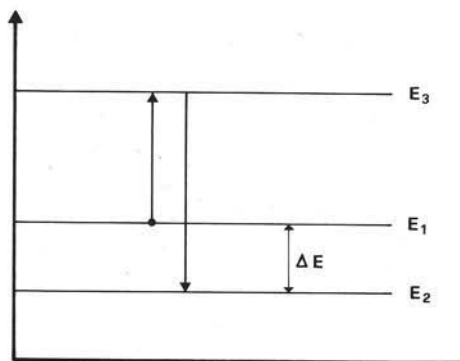


Fig. 2. — Schema semplificato dei livelli energetici delle particelle in una soluzione soprasatura in cui si sta formando un cristallo.

E_1 è il livello energetico delle particelle in una soluzione soprasatura, E_2 è il livello energetico delle particelle nel cristallo, E_3 è l'energia di attivazione, $E_3 - E_1$ è il calore di attivazione. ΔE è il calore di transizione di fase (entalpia a pressione costante).

I valori rappresentati sono i valori medi dell'energia: avendo le particelle energie che fluttuano intorno a questi valori medi, in determinate condizioni ci saranno particelle in grado di superare la barriera di energia. I nuclei che si formano spontaneamente in un liquido fortemente sopraraffreddato (cioè nella zona labile del

In natura, specie se per esempio si tratta di un magma, la situazione è paurosamente difficile, mentre in laboratorio si parte di solito da soluzioni contenenti 2 sole sostanze. Ma anche in questo caso la situazione è già sufficientemente complicata. Una prima complicazione nasce dal fatto che è difficile ottenere pura una soluzione: ci sono sempre piccole quantità di altre sostanze a inquinare. Ottenere una sostanza pura è altrettanto difficile che fare un cristallo perfetto (PETROV et al., 1969).

Come in ogni caso di cristallizzazione è opportuno conoscere anche nella cristallizzazione da soluzione il diagramma di fase delle specie chimiche presenti. Per esempio nel caso molto noto della cristallizzazione di NaCl in acqua, il diagramma concentrazione-temperatura a pressione normale può essere schematizzato come in figura 1.

Si vede che si può ottenere ghiaccio, NaCl biidrato monoclino o NaCl cubico (KERN, 1975).

Diagrammando i livelli energetici delle particelle in una soluzione soprasatura in cui sta crescendo un cristallo si ottiene lo schema rappresentato in figura 2.

diagramma che vedremo) nascono da queste fluttuazioni. I nuclei al loro primo formarsi hanno dimensioni così piccole che non è possibile vederli con i metodi

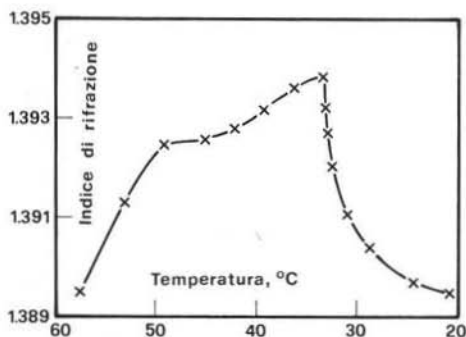


Fig. 3. — Andamento dell'indice di rifrazione in funzione della temperatura di una soluzione acquosa.

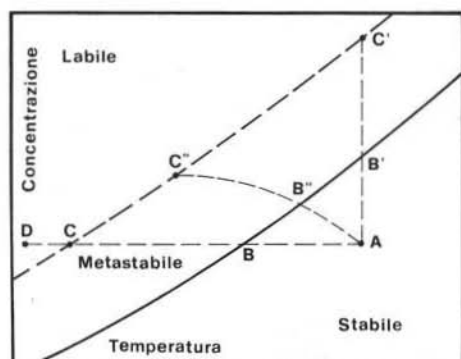


Fig. 4. — Diagramma concentrazione temperatura per una soluzione.

L'acqua, al di fuori del comportamento anomalo noto, ha altre proprietà meno note. FEATES e IVES (1956) dicono che tra i 30°-40° C l'acqua ha una specie di « punto di fusione ». SZENT-GYÖRGYI (1957) ha fatto osservare che la temperatura di 37° C va bene per i sistemi biologici perchè a questa temperatura si ha transizione tra le due forme dell'acqua e i sistemi biologici hanno bisogno delle due forme per sopravvivere. Anomalie notate da SIPYAGIN (1972) studiando le velocità di crescita di vari sali in acqua, sono state notate anche da noi per il KCl: tra i 36° C e i 40° C notavamo una turbolenta produzione di whiskers.

Questa anomalia dell'acqua non è una novità. In proposito sono molto interessanti i lavori di MIERS e ISAAC (1906, 1907) fatti per studiare la soprasaturazione nei due aspetti definiti nel 1897 da Wilhelm Ostwald: soprasaturazione labile (instabile) e soprasaturazione metastabile. Nella soprasaturazione labile si ha deposizione spontanea della fase solida, nella soprasaturazione metastabile non c'è depo-

lografici microscopici, perchè sono al di sotto di ogni possibile risoluzione ottica. Quello che invece si può fare con i metodi messi a punto nel nostro laboratorio è questo: durante la crescita o la dissoluzione di un cristallo, o mescolando due soluzioni di densità diversa o anche uno stesso liquido in due porzioni a temperatura diversa (BEDARIDA, PONTIGGIA, ZEFIRO, 1977), si può controllare punto per punto della soluzione il valore della concentrazione media.

Il solvente più usato per i cristalli ionici e per molte sostanze organiche è l'acqua. A parte le note anomalie dell'acqua, ci sono alcune proprietà generali dei liquidi che si applicano anche all'acqua. Per esempio più grande è il divario tra la struttura di un liquido e quella del suo solido, più grande è la possibilità di sopraraffreddamento. Per quanto riguarda l'acqua il grado di sopraraffreddamento dipende dalla storia precedente del campione d'acqua che si considera, per esempio dalla temperatura di partenza: anche questo è dunque un argomento da considerare.

sizione spontanea e questa deve essere in qualche modo attivata. Miers misurava gli indici di rifrazione di molte soluzioni concentrate, durante il processo di raffreddamento. La figura 3 mostra un risultato tipico.

Partendo da 60°C , l'indice di rifrazione cresce finchè compaiono dei piccoli cristalli nella soluzione. L'indice di rifrazione comincia a crescere più lentamente e raggiunge un massimo verso i 36°C . A questo punto si ha una copiosa separazione di cristalli fini, con una subitanea caduta dell'indice di rifrazione senza apprezzabile diminuzione di temperatura. I risultati di Miers possono anche essere presentati in altro modo, come in figura 4. La curva inferiore è la curva di solubilità normale di un certo sale. La curva superiore rappresenta le temperature e le concentrazioni a cui comincia la cristallizzazione e viene chiamata curva di sovrassolubilità. Non è molto ben definita e c'è chi la rappresenta sfumata e allargata come un nastro.

Il diagramma resta così suddiviso in 3 zone:

- 1) stabile, non satura, dove non si ha cristallizzazione;
- 2) metastabile, soprasatura, tra la curva di solubilità e sovrassolubilità, dove si ha cristallizzazione indotta da nuclei cristallini, mentre la cristallizzazione spontanea è improbabile;
- 3) labile o instabile, anche lei soprasatura, dove si ha facilmente cristallizzazione spontanea.

Partendo da una soluzione stabile, la zona di cristallizzazione può essere raggiunta in tre modi:

- 1) per raffreddamento, mantenendo costante la concentrazione: linea ABCD, che è in sostanza l'esperimento che faceva Miers. È necessario molto spesso superare la linea di sovrassolubilità. A volte però la soluzione diventa così viscosa che può prevenire la cristallizzazione;
- 2) per evaporazione a temperatura costante secondo la linea AB'C'. In generale non si oltrepassa il punto C' perchè la superficie è più soprasatura della soluzione: i nuclei cristallini si formano già in superficie e cadono prima che l'intera soluzione abbia raggiunto il punto C';
- 3) combinando i due casi precedenti, cioè per raffreddamento e evaporazione insieme, ottenendo la curva AB''C''.

Durante la crescita di cristalli da soluzione la materia si sposta per diffusione nel volume. In generale se la soluzione è sufficientemente isoterma, il potenziale chimico dipende soltanto dal gradiente di concentrazione, per cui in questo caso possiamo considerare la crescita come funzione del gradiente di concentrazione. Si hanno due tipi di trasporto per diffusione nel volume: la diffusione molecolare e i movimenti convettivi.

1) Diffusione molecolare (cristallizzazione da una soluzione in riposo)

Questa diffusione è predominante nei mezzi viscosi a basse soprasaturazioni, nei film sottili, nei capillari o per particolari geometrie del sistema che si considera.

Si può allora, per stabilire la velocità di crescita, applicare la 1^a legge di Fick:

$$\frac{dM}{dt} = D \frac{dC}{dx} S$$

$\frac{dM}{dt}$ è la velocità di accumulo, D è il coefficiente di diffusione;

$\frac{dC}{dx}$ è il gradiente di concentrazione, S l'area che si considera nella soluzione.

Per geometrie semplici del sistema considerato è possibile con il metodo olografico interferometrico misurare il coefficiente di diffusione di una soluzione risolvendo la seconda legge di Fick in forma unidimensionale;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

dove C è la concentrazione al livello x e al tempo t .

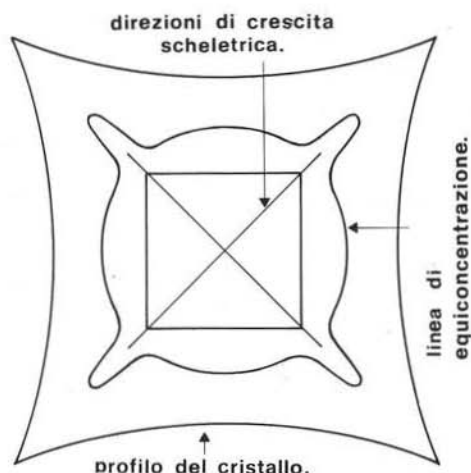


Fig. 5. — Schema di crescita di un cristallo secondo una forma scheletrica.

Nel caso della diffusione molecolare il trasporto di materiale sul cristallo è lento e la velocità di crescita diminuisce nel tempo. Gli spigoli e i vertici del cristallo ricevono più materiale delle parti centrali delle facce, per cui lungo le facce si hanno gradienti di soprasaturazione. Per piccoli gradienti di concentrazione e piccoli cristalli si ottengono cristalli a facce piane. Quando i gradienti di soprasaturazione e le dimensioni del cristallo crescono, gli strati che partono dai vertici verso l'interno non s'incontrano e restano delle cavità nelle facce, queste cavità possono venire coperte da un ristabilimento delle condizioni di soprasaturazione al

centro delle facce e si hanno così le inclusioni liquide della soluzione nel cristallo.

Per facce più ampie e gradienti più alti le cavità possono non chiudersi e si hanno così le forme a tramoggia o le facce concave. Aumentando ancora le condizioni sopradette si ha soltanto (o quasi) deposizione sui vertici e si ottengono le forme scheletriche che a differenza delle dendriti a cui rassomigliano, sono cristalli

singoli. Una sequenza di questo tipo dove si vede anche l'andamento della concentrazione, osservabile con l'interferometria olografica, è rappresentato in figura 5 che è il diagramma schematico della figura 6.

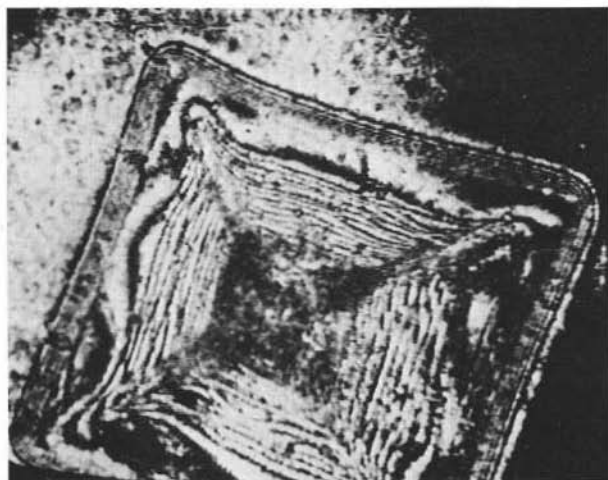


Fig. 6. — Ologramma in tempo reale da cui è stato ricavato lo schema di figura 5.

2) Movimenti convettivi

Per la presenza di movimenti convettivi la soluzione ha moti di circolazione relativamente al cristallo. Con le tecniche olografiche interferometriche è possibile visualizzare questi movimenti convettivi. Si hanno nella soluzione differenze di

concentrazione dovute alla crescita (o alla dissoluzione) del cristallo e anche allo svolgimento o all'assorbimento di calore che ne conseguono. Questo è però in generale un effetto secondario rispetto al precedente. Il cristallo che cresce impoverisce la soluzione che lo circonda e questa, diventata più leggera, tende a salire e la temperatura cresce per emissione del calore di cristallizzazione. Nel caso in cui il cristallo si scioglie succede il viceversa. Le dimensioni del cristallo e la sua posizione nel recipiente che lo contiene influiscono sui movimenti convettivi.

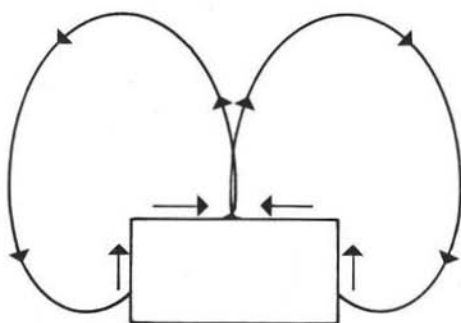


Fig. 7. — Schema dei movimenti convettivi presenti in una soluzione in cui cresce un cristallo.

Schematizzando il fenomeno si hanno nella soluzione movimenti del tipo disegnato in figura 7, mentre un esempio reale è fornito dall'ologramma interferometrico della figura 8.

Lo strato di soluzione vicino al cristallo in cui si ha una marcata variazione di concentrazione si chiama strato limite (boundary layer). Tenuto presente che le facce verticali e inclinate sono in una situazione diversa da quelle orizzontali, il movimento convettivo ha come conseguenza di ridurre lo spessore dello strato limite in corrispondenza delle facce non orizzontali per il continuo apporto di materiale fresco con conseguente alta velocità di crescita. La possibilità delle facce a tramoggia diminuisce molto. Nei nostri esperimenti si ottenevano per una particolare disposizione orizzontale del contenitore della soluzione o, in presenza di movimenti convettivi, sulla faccia inferiore del cristallo, proprio quella appoggiata sul fondo del recipiente.

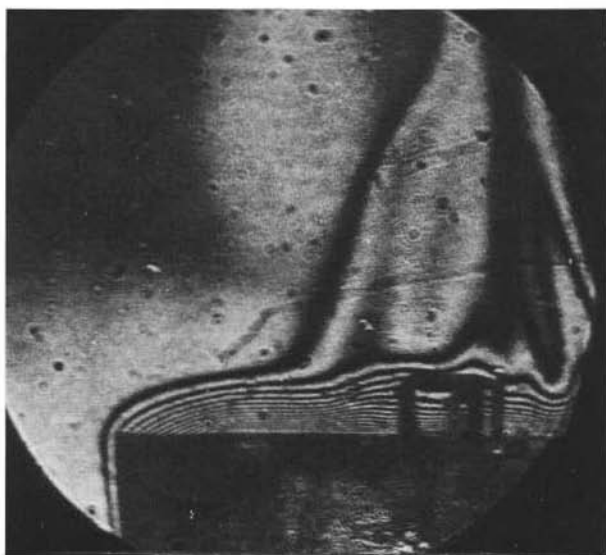


Fig. 8. — Ologramma in tempo reale del fenomeno schematizzato in figura 7.

Come caso particolare che riguarda i movimenti convettivi, si considera la convezione forzata che si ottiene facendo muovere il cristallo, di solito facendolo ruotare. Questo permette di ottenere rapidamente grossi cristalli uniformi che sarebbe difficile ottenere in altro modo.

Per quello che riguarda da un punto di vista teorico la cinetica della crescita di una faccia da soluzione, cui ho accennato all'inizio, si considerano tre casi (BRICE, 1967):

- 1) interfaccia ruvida (rough interface) che si definisce come l'interfaccia su cui può avere luogo la crescita con l'aggiunta « random » di particelle;
- 2) interfaccia singolare perfetta, dove è molto improbabile la crescita per l'aggiunta di particelle singole, perchè questo comporterebbe un aumento troppo grande dell'energia libera totale;
- 3) interfaccia singolare imperfetta, che si definisce come l'interfaccia con gradini che hanno sporgenze.

Fatte le assunzioni che l'interfaccia dal punto di vista macroscopico deve essere piana, che la soluzione deve essere perfettamente uniforme, tenendo presente che in molti casi il tipo di crescita cambia con la concentrazione o la temperatura, nei tre casi la crescita avviene così:

- 1) interfaccia ruvida: le particelle si attaccano singolarmente;
- 2) interfaccia singolare perfetta: si formano sulla superficie dei nuclei stabili bidimensionali che poi crescono: la velocità di crescita della faccia viene dedotta dalla velocità di formazione e dalla velocità di crescita dei nuclei (pill box nuclei);
- 3) interfaccia singolare imperfetta: qui essendoci dei gradini con sporgenze, la crescita partirà da questi.

Le equazioni che esprimono le velocità di crescita per i tre casi (trascurando casi particolari) sono:

$$f_1 = A \frac{\Delta C}{C} T \exp \left[-\frac{\Delta F_1}{RT} \right]$$

$$f_2 = A \left[\frac{\Delta C}{C_e} \right]^{n+1} \exp \left[-\frac{B_1}{T} \right]$$

$$f_3 = \left[\frac{\Delta C}{C} \right]^2 \tanh \frac{B_2 C_e}{\Delta C}$$

C concentrazione della soluzione;

C_e concentrazione d'equilibrio;

$\Delta C = C - C_e$;

A costante per un dato soluto;

T temperatura dell'interfaccia solido liquido;

ΔF_1 differenza dell'energia all'interfaccia solido liquido;

R costante dei gas;

B_1 e B_2 sono costanti;

n numero di molecole contenute nel nucleo critico.

Si è affrontato il problema della crescita dei cristalli da soluzioni nei suoi termini fondamentali cercando di ridurre le cose all'essenziale.

Nella realtà di laboratorio le difficoltà che nascono sono molte: la difficoltà più grossa consiste nel fatto che molto spesso non si riesce a ottenere la condizione di ripetibilità sperimentale fondamento di ogni tecnica di laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- BEDARIDA F. (1973) - *La crescita dei cristalli*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 29, 135-152.
 BEDARIDA F., DELLA GIUSTA A. (1968) - *Dislocazioni a vite in cristalli aciculari di KCl*. Period. Miner., 37, 503-509.

- BEDARIDA F., CIMMINO F. (1975) - *Alcune particolarità di crescita dello zolfo rombico in soluzione di tetracloruro di carbonio*. Rend. Soc. It. Miner. e Petr., 30, 483-493.
- BEDARIDA F., PONTIGGIA C., ZEFIRO L. (1977) - *Holographic control of diffusion coefficients in water solutions: crystal growth from solutions in: Applications of holography and optical data processing*. Edited by Marom, Friesem and Wiener-Avneer, Pergamon Press, 259-266.
- BRICE J. C. (1967) - *The kinetics of growth from solution*. Journ. Cryst. Growth, 1, 218-224.
- FEATES F. S., IVES D. J. (1956) - *Journ. Chem. Soc.*, 75, 2798-2812.
- HARTMAN P. (1973) - *Relations between morphology and structure of crystals*. Rend. Soc. It. Miner. e Petr., XXIX, 153-171.
- KERN R. (1975) - *Cristallizzazione* in Enciclopedia della Chimica USES, Edizioni Scientifiche, Firenze.
- MIERS H. A., ISAAC F. (1906) - *Refractive indices of crystallizing solutions*. Journ. Chem. Soc., 89, 413.
- MIERS H. A., ISAAC F. (1907) - *The spontaneous crystallization of binary mixtures*. Proc. Roy. Soc. A., 79, 322.
- MULLIN J. W. (1972) - *Crystallization*. Butterworths, London.
- MUTAFSCHIEV B. (1969) - *Mechanismes moleculaires de la croissance cristalline* in Croissances des composés minéraux monocristallins, Masson et C.ie.
- PETROV T. G., TREIVUS E. B., KASATKIN A. P. (1969) - *Growing crystals from solutions*. Consultants Bureau, New York.
- SIPYAGHIN V. V. (1972) - *IV Congresso dell'Unione della crescita*. Editrice Accademia delle Scienze della Rep. Armena (URSS), 283-286.
- SZENT-GYÖRGYI (1957) - *Bioenergetics*. Academic Press, New York.