

**Dr Ewa Mielniczek-Brzóška**  
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

**Autoreferat**

Do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

**Załącznik 2a**

Częstochowa, 09.04.2015

## Spis treści

1. Imię i nazwisko
2. Wykształcenie, stopnie naukowe i zatrudnienie
3. Dorobek naukowy – sumarycznie (Web of Science, dane z 17.03.2015 roku)
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)
  - 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego
  - 4.2. Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego
  - 4.3. Omówienie celu naukowego powyższych publikacji i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania
    - 4.3.1. Ogólne przedstawienie tematyki i głównego celu prac
    - 4.3.2. Omówienie celów szczegółowych i osiągniętych wyników
      - 4.3.2.1. Mechanizm wzrostu monokryształów AO w obecności różnych domieszek
      - 4.3.2.2. Bariery przesycenia podczas wzrostu kryształów AO
      - 4.3.2.3. Segregacja domieszki i współczynnik segregacji domieszki
      - 4.3.2.4. Wpływ domieszek na rozpuszczalność szczawianu amonu w wodzie oraz skład chemiczny i trwałość kompleksów powstałych w nasyconych roztworach wodnych
      - 4.3.2.5. Martwe obszary przesycenia i efektywne współczynniki segregacji domieszek
      - 4.3.2.6. Szerokość obszaru metastabilnego w obecności domieszek
    - 4.4. Podsumowanie
  - 4.3.3. Literatura
5. Inne osiągnięcia naukowe i dalsze perspektywy badawcze
  - 5.1. Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionym w pkt. 4.3) po uzyskaniu stopnia doktora opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports i wymienione w bazie Web of Knowledge oraz inne artykuły
  - 5.2. Wykaz prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych
  - 5.3. Uczestnictwo w projektach badawczych
  - 5.4. Recenzowanie publikacji
  - 5.5. Nagrody i wyróżnienia związane z działalnością naukową
  - 5.6. Członkostwo w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych
  - 5.7. Działalność dydaktyczna i organizatorska
  - 5.8. Publikacje stanowiące dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports i wymienione w bazie Web of Knowledge, inne artykuły oraz prezentacje na konferencjach

## 1. Imię i nazwisko

Ewa Mielniczek-Brzóška

## 2. Wykształcenie, stopnie naukowe, zatrudnienie

### a) Wykształcenie

- średnie (1979-1984) – technik technolog procesów chemicznych, Technikum Chemiczne im. Jędrzeja Śniadeckiego w Gorzowie Wielkopolskim
- wyższe (1984-1989) – Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, kierunek: chemia

### b) Stopnie naukowe

- magister chemii (1989) – praca magisterska pt. „Badanie procesu zarodkowania wodnych roztworów szczawianu potasu”, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie
- doktor nauk chemicznych (1995) – praca doktorska pt. „Badanie procesów zarodkowania i wzrostu kryształów jednowodnego szczawianu amonu oraz charakteryzacja ich defektów strukturalnych”, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

### c) Zatrudnienie

---

1.10.1989 – 30.09.1990	Asystent stażysta, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Chemii Ciała Stałego (od 2010 roku Katedra Chemii Fizycznej), Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie (obecnie Akademia im. Jana Długosza)
1.10.1990 – 31.01.1996	Asystent, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Chemii Ciała Stałego (od 2010 roku Katedra Chemii Fizycznej), Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie
od 1.02.1996 – do: nadal	Adiunkt, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Katedra Chemii Fizycznej, Akademia im. Jana Długosza

---

## 3. Dorobek naukowy – sumarycznie (Web of Science, dane z 17.03.2015 roku)

- Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), **IF<sub>2013</sub> = 36,748**
- Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR) zgodnie z rokiem opublikowania, **IF<sub>z roku wydania</sub> = 27,429**
- Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS):
  - liczba wszystkich cytowań: **214** – z 17.03.2015 roku
  - liczba cytowań (bez autocytowań): **132** – z 17.03.2015 roku
- Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **9** – z 17.03.2015 roku
- Sumaryczna liczba punktów uzyskana za opublikowane prace naukowe MNiSW (wg „nowej listy” 2015): **605** punktów.

#### 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

##### 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Procesy krystalizacji szczawianu amonu w obecności jonowych domieszek

##### 4.2. Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego przedstawiono poniżej. Publikacje w wersji elektronicznej zostały zawarte w załączniku 4. Oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie wspólnych publikacji zamieszczono w załączniku 5. Komentarz do publikacji przedstawiony w autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, lecz stanowi ich zwięzłą charakterystykę.

[H1] E. Mielniczek-Brzóska, K. Giełzak-Koćwin, K. Sangwal, Effect of Cu(II) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions: growth kinetics, segregation coefficient and characterisation of incorporation sites, **Journal of Crystal Growth**, **212 (2000) 532-542**.

Mój udział szacuję na 33%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,375, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 16.

[H2] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóska, On the effect of Cu(II) impurity on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate single crystals from aqueous solutions, **Crystal Research & Technology**, **36 (2001) 837-849**.

Mój udział szacuję na 50%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 0,536, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 21.

[H3] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóska, Effect of Fe(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate single crystals from aqueous solutions, **Journal of Crystal Growth**, **233 (2001) 343-354**.

Mój udział szacuję na 50%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,283, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 20.

[H4] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóska, Effect of Cr(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions, **Journal of Crystal Growth**, **242 (2002) 421-434**.

Mój udział szacuję na 50%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,529, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 17.

[H5] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóska, J. Borc, Study of segregation coefficient of cationic impurities in ammonium oxalate monohydrate crystals during growth from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, **244 (2002) 183-193**.

Mój udział szacuję na 33%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,529, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 8.

[H6] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóska, Study of segregation coefficient of Mn(II) impurity in ammonium oxalate monohydrate crystals and the relationship between segregation coefficient and growth kinetics, **Journal of Crystal Growth**, **257 (2003) 185-198**. Mój udział szacuję na 50%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,414, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 4.

- [H7] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, J. Borc, Effect of Mn(II) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions: I. Growth habit and surface morphology, **Crystal Research & Technology**, **38** (2003) 103-112.  
Mój udział szacuję na 33%.  
 $IF_z$  roku wydania = 0,652, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 8.
- [H8] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of Mn(II) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions: II. Growth kinetics, **Crystal Research & Technology** **38** (2003) 113-124.  
Mój udział szacuję na 50%.  
 $IF_z$  roku wydania = 0,652, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 10.
- [H9] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of impurities on metastable zone width for the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions, **Journal of Crystal Growth**, **267** (2004) 662-675.  
Mój udział szacuję na 50%.  
 $IF_z$  roku wydania = 1,707, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 44.
- [H10] **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Sangwal, Growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate single crystals from aqueous solutions containing Co(II) and Ni(II) impurities, **Crystal Research & Technology** **39**, (2004) 993-1005.  
Mój udział szacuję na 50%.  
 $IF_z$  roku wydania = 0,770, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 10.
- [H11] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of cationic impurities on solubility and crystal growth processes of ammonium oxalate monohydrate: Role of formation of metal-oxalate complexes, **Crystal Research & Technology** **42**, (2007) 531-543.  
Mój udział szacuję na 50%.  
 $IF_z$  roku wydania = 0,768, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 5.
- [H12] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, Study of copper complexes in saturated and unsaturated aqueous ammonium oxalate solutions containing Cu(II) impurity, **Fluid Phase Equilibria**, **258** (2007) 199-205.  
Mój udział szacuję na 50%.  
 $IF_z$  roku wydania = 1,506, IF = 2,241, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań 3.
- [H13] **E. Mielniczek-Brzóska**, The nature of Mn(II) complexes in concentrated aqueous ammonium oxalate solutions, **Crystal Research & Technology** **45**, (2010) 1295-1304.  
Mój udział szacuję na 100%.  
 $IF_z$  roku wydania = 0,948, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań -
- [H14] **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Sangwal, Study of the nature of Cu(II) complexes in aqueous ammonium oxalate solutions by ultraviolet-visible spectroscopy, **Journal of Physics: Conference Series** **289** (2011) 012033.  
Mój udział szacuję na 50%.

### 4.3. Omówienie celu naukowego powyższych publikacji i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

#### 4.3.1. Ogólne przedstawienie tematyki i głównego celu prac

Krystalizacja z roztworu towarzyszy człowiekowi w codziennym życiu, a uczestniczące w nim domieszki odgrywają szczególnie ważną rolę. Śladowe ilości domieszek obecne w środowisku wzrostu mają duży wpływ na powstawanie zarodków krystalicznych, a w dalszej kolejności na ich wzrost, niezależnie od tego, czy krystalizacja przebiega w układzie biologicznym, czy w krystalizatorze przemysłowym. W związku z tym nie ma znaczenia, czy rozpatrujemy mineralizację kości i zębów, patologiczną krystalizację kamieni nerkowych, niepożądaną krystalizację kamienia w urządzeniach domowych i przemysłowych, czy estru metylowego nasyconego kwasu tłuszczowego w biopaliwach. We wszystkich tych układach domieszka może przyczynić się do zmiany przebiegu procesu krystalizacji [1].

W różnych gałęziach przemysłu (np. chemicznym, farmaceutycznym, spożywczym), aby krystalizujący stały produkt spełniał określone wymogi, krystalizacja musi zachodzić w ściśle ustalonych i kontrolowanych warunkach. Utrzymywanie przesycenia roboczego w aparacie przemysłowym w zakresie metastabilnym i założenie właściwego czasu wzrostu kryształów gwarantują pełną kontrolę nad procesem, skutkującą możliwością wytworzenia ziaren o danym rozmiarze, założonym pokroju i czystości. Na każdym etapie planowania procesu krystalizacji należy jednak pamiętać o wpływie domieszki na jego przebieg. Wiedza na temat znaczenia domieszki w procesach wzrostu kryształów jest niezbędna w przypadku opracowywania przemysłowych technologii procesu krystalizacji, ponieważ wiąże się z wydajnością i jakością krystalizowanych produktów. Oznacza to, że jest również istotna z ekonomicznego punktu widzenia [2].

Obszar metastabilny, stanowiący podstawowy parametr charakteryzujący zarodkowanie kryształów, może ulegać rozszerzeniu, zwężeniu bądź nie zmieniać się wraz ze zmianą stężenia czy też rodzaju występującej w roztworach wzrostowych domieszki [3, 4]. Z tego powodu istnieje konieczność ustalania zależności pomiędzy stężeniem danego rodzaju domieszki a szerokością metastabilnego obszaru. Innym ważnym parametrem podczas planowania procesu krystalizacji jest przesycenie  $\sigma$  roztworu, a w celu jego określenia konieczna staje się znajomość wartości rozpuszczalności, która zależy nie tylko od temperatury, ale również od rodzaju i stężenia  $c_i$  domieszki [1, 4].

Domieszki są ważnymi czynnikami wpływającymi na zarodkowanie, kinetykę wzrostu kryształów i tym samym na morfologię oraz jakość kryształów [1, 5, 6]. Ponadto domieszka zawarta w roztworze może wbudować się w rosnący kryształ. Ta zdolność zależy od takich warunków wzrostu jak: temperatura wzrostu, przesycenie roztworu wzrostowego oraz stężenie  $c_i$  domieszki. Czynniki określające wartość współczynnika segregacji  $k_{eff}$  domieszki w kryształ są tymi samymi, które powodują zmiany w kinetyce zarodkowania i wzrostu kryształów.

Występujące w krystalicznych ciałach stałych domieszki, nawet w niewielkich ilościach, mają znaczący wpływ na ich właściwości mechaniczne, elektryczne, termiczne i optyczne. W konsekwencji sprawność różnych urządzeń bazujących na krystalicznych ciałach stałych zależy od rodzaju i stężenia obecnych w nich domieszek [1]. W związku z powyższym ważne i celowe okazują się systematyczne badania związane z poznaniem i zrozumieniem wpływu domieszek na procesy krystalizacji przebiegające w różnych układach oraz oddziaływań pomiędzy domieszką a krystalizującą fazą. Wyniki takich badań są pożądane nie tylko do sterowania procesem krystalizacji w celu uzyskania określonego krystalicznego produktu o wymaganych parametrach, ale również do wyeliminowania krystalizacji niepożądanej. Za przykład mogą posłużyć chociażby badania skupiające się na poszukiwaniu substancji

chemicznych (domieszek) przeciwdziałających wzrostowi związków wchodzących w skład infekcyjnych kamieni moczowych [7, 8].

W ramach pracy doktorskiej przeprowadziłam doświadczalne badania wzrostu kryształów jednowodnego szczawianu amonu  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}; \text{AO}]$  w czystych roztworach wodnych w różnych warunkach temperatury  $T$  i przesylenia roztworu  $\sigma$ . Prace obejmowały kinetykę wzrostu [9], mikromorfologię powierzchni [10], pokrój [10, 11], statystykę ułożenia na dnie krystalizatora oraz czasu indukcji zarodkowania. Pozwoliły one m.in. ustalić, że większość ścian występujących w morfologii jednowodnego szczawianu amonu AO to ściany typu F (ang. *flat* – gładki), a ogólną zależność prędkości wzrostu  $R$  różnych ścian kryształów od przesylenia  $\sigma$  można opisywać, stosując model dyfuzji powierzchniowej Burtona, Cabrery i Franka (model BCF) oraz model z udziałem źródła złożonego z grupy współpracujących dyslokacji śrubowych (patrz pkt 4.3.2.1).

Szczawian amonu krystalizuje z roztworów wodnych w postaci jednowodnych kryształów szczawianu amonu, stanowi modelowy materiał z racji stosunkowo prostego pokroju wzrostowego i prostej struktury krystalicznej (układ rombowy), jest też dobrze zbadany w układzie bez domieszek [9-11]. Z tego względu, po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam moją pracę badawczą z AO rozszerzając zakres moich badań o wpływ jonowych domieszek na zagadnienia związane m.in. z różnymi aspektami procesów krystalizacji szczawianu amonu z roztworów wodnych i strukturą roztworów. Prowadzone po doktoracie kompleksowe i systematyczne badania zaowocowały dotychczas opublikowaniem ponad 26 prac, z których 21 jest w czasopiśmie z listy A MNiSW. Z tych prac z uwagi na wielopłaszczyznowy charakter badanych zagadnień wybrano 14 spójnych tematycznie publikacji stanowiących podstawę niniejszego przewodu habilitacyjnego.

Cykl wybranych publikacji obejmuje następujące zagadnienia:

- 1) kinetykę wzrostu kryształów AO w obecności jonowych domieszek, tj. Cu(II) [H1, H2], Fe(III) [H3], Cr(III) [H4], Mn(II) [H8], Ni(II) [H10], Co(II) [H10];
- 2) pokrój i mikromorfologię powierzchni wzrostowych kryształów AO w obecności domieszki [H3, H4, H7];
- 3) współczynniki segregacji domieszki w tych kryształach w zależności od parametrów wzrostu [H5, H6];
- 4) strukturę i stabilność kompleksów tworzących się w roztworach zawierających domieszki [H11, H12, H13, H14];
- 5) rozpuszczalność [H11];
- 6) szerokość obszaru metastabilnego w obecności danej domieszki [H9].

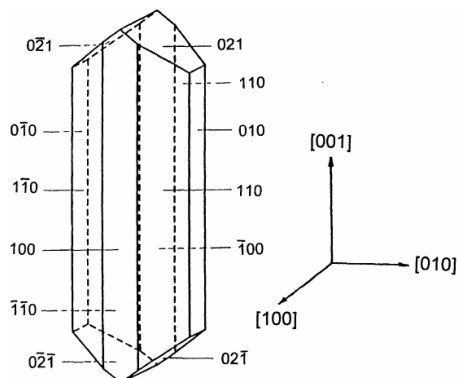
W przedstawianym autoreferacie podałam ogólne informacje na temat procesów krystalizacji z roztworów wodnych czystych i zawierających domieszki. W dalszej części omówiłam cele szczegółowe, jak również przedstawiłam zwięzłą charakterystykę cyklu prac stanowiących podstawę przewodu habilitacyjnego.

#### **4.3.2. Omówienie celów szczegółowych i osiągniętych wyników**

##### **4.3.2.1. Mechanizm wzrostu monokryształów AO w obecności różnych domieszek**

Badania kinetyki wzrostu kryształów AO prowadzono w obecności następujących dwu- i trójwartościowych jonowych domieszek: Cu(II) [H1, H2], Fe(III) [H3], Cr(III) [H4], Mn(II) [H8], Ni(II) i Co(II) [H10]. Domieszki dobierano w ten sposób, aby przedyskutować nie tylko wpływ rodzaju, ale również ładunku stosowanej domieszki na kinetykę wzrostu AO. Kompleksowe badania prędkości wzrostu  $R$  dla różnych ścian AO, czyli prędkości przesuwania się powierzchni ściany kryształu w kierunku prostopadłym do niej, przeprowadzono w funkcji przesylenia  $\sigma$  i stężenia domieszki  $c_i$  w stałej temperaturze 30°C. Prędkość wzrostu  $R$  ścian kryształów wzdłuż krystalograficznych kierunków  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$

oraz  $\langle 001 \rangle$  określono w odniesieniu do mocowanych zarodków stosowanych do wzrostu. Kierunki  $\langle 100 \rangle$  i  $\langle 010 \rangle$  odpowiadają prędkościom wzrostu ścian  $\{100\}$  i  $\{010\}$ , podczas gdy kierunek  $\langle 001 \rangle$  odpowiada wzrostowi morfologicznie ważnych ścian  $\{021\}$ . Na rysunku 1 przedstawiono typowy pokrój kryształów jednowodnego szczawianu amonu otrzymanego z roztworu czystego (bez domieszki) w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  przy przesyleniu  $\sigma 2\%$  [9-11].



**Rysunek 1.** Typowa morfologia wzrostowa monokryształu AO otrzymanego z roztworu czystego (bez domieszki) w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  przy przesyleniu  $\sigma 2\%$  [9-11]. Z uwagi na zachowanie przejrzystości rysunku wskaźniki Millera ścian kryształu AO podano bez nawiasów.

Zaobserwowano, że spośród różnych domieszek stosowanych w eksperymentalnych badaniach kinetyki wzrostu kryształów AO jony manganu Mn(II) powodują bardzo wyraźne zmniejszenie prędkości wzrostu  $R$  ścian ze zwiększaniem się stężenia  $c_i$  domieszki [H8]. Podobnie jony Co(II) i Ni(II) skutecznie zmniejszają  $R$  wraz ze wzrostem stężenia  $c_i$  domieszki [H10]. Jony Fe(III) prowadzą do zwiększenia prędkości wzrostu różnych ścian kryształów [H3], podczas gdy jony Cu(II) powodują obniżenie prędkości wzrostu  $R$  ściany (001) i zwiększenie prędkości wzrostu  $R$  ścian (100) oraz (010) [H1, H2]. W przypadku jonów Cr(III) stwierdzono, że prowadzą one do zmniejszenia prędkości wzrostu  $R$  różnych ścian powyżej krytycznego przesylenia  $\sigma_d$  [H4].

Badania morfologii wzrostu monokryształów AO z roztworów wodnych zawierających jonowe domieszki Cu(II) [H1], Fe(III) [H3], Cr(III) [H4] oraz Mn(II) [H7] pokazują, że w pokroju kryształów pojawiają się ściany  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  i  $\{021\}$ , które również występują przy wzroście z czystych roztworów wodnych [9, 11]. Znaczej zmianie ulega morfologia w obecności niewielkich ilości jonów Mn(II) [H7]. Domieszka ta przyczynia się do wzrostu ważności morfologicznej ścian  $\{110\}$  i  $\{001\}$  oraz zmniejszenia ważności ścian typu  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  i  $\{021\}$ , obserwowanych przy wzroście z czystych roztworów przy niskich przesyleniach. Zmiany morfologii monokryształów AO w obecności domieszek są związane z kinetyką wzrostu ścian, a wpływ różnych domieszek na prędkość wzrostu  $R$  różnych ścian kryształów zależy od rodzaju domieszki.

Na ważnych morfologicznie ścianach typu F kryształów AO otrzymywanych przy danym stężeniu  $c_i$  domieszki często obserwowano wzgórki wzrostu i makrospirale wzrostu [H1, H3, H4, H7, H10], dlatego do analizy eksperymentalnych zależności  $R(\sigma)$  w większości przypadków zastosowano model z udziałem grupy współpracujących dyslokacji śrubowych oraz model wielokrotnego dwuwymiarowego zarodkowania. Modele te opisują w sposób zadowalający ogólną zależność prędkości wzrostu  $R$  różnych ścian monokryształów AO od przesylenia  $\sigma$  z roztworów czystych [9], jak również zawierających jonowe domieszki, tj. Cu(II), Fe(III), Cr(III). W przypadku domieszki Mn(II) [H8], Co(II) i Ni(II) [H10], oprócz wymienionych wyżej modeli do analizy eksperymentalnych danych  $R(\sigma)$  dla różnych stężeń domieszki  $c_i$ , zastosowano koncepcję adsorpcji natychmiastowej i zależnej od czasu. Poniżej zaprezentowano skrótowo podstawowe równania różnych modeli.



Zgodnie z modelem z udziałem grupy współpracujących dyslokacji śrubowych zależność prędkości wzrostu  $R$  ściany typu F od przesylenia  $\sigma$  wyraża się równaniem [6, 12-15]:

$$R = \frac{\sigma^2}{X + \sigma/A}, \quad (1)$$

gdzie

$$A = \frac{ih\Omega N_0 \beta}{2aL}, \quad X = \frac{G}{A} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{a}{ih\Omega N_0 \beta}, \quad (2)$$

$$G = \frac{19\gamma\Omega}{2kTL}. \quad (3)$$

W równaniach tych  $i$  jest liczbą dyslokacji biorących udział we wzroście,  $h$  – wysokością elementarnego stopnia,  $N_0$  – koncentracją jednostek wzrostu na rosnącej powierzchni,  $\Omega$  – objętością cząsteczki (jednostki) wzrostu ( $\Omega \approx a^3$ ;  $a$  jest zarówno średnią odległością między najbliższymi atomami/cząsteczkami w stopniu, jak i rozmiarem jednostki wzrostu),  $L$  – długością źródła,  $\gamma$  – swobodną energią powierzchniową ( $\gamma = \eta/a^2$ ;  $\eta$  jest liniową energią swobodną stopni),  $k$  – stałą Boltzmanna,  $T$  – temperaturą wzrostu. Przesylenie jest równe  $\sigma = (c-c_0)/c_0$ , gdzie  $c$  i  $c_0$  oznaczają odpowiednio rzeczywiste i równowagowe stężenie (rozpuszczalność) substancji w danej temperaturze, a liniowy współczynnik kinetyczny  $\beta$  poruszających się stopni

$$\beta = v/\sigma = a v \exp(-W/kT), \quad (4)$$

gdzie  $v$  jest prędkością poruszania się warstwy na powierzchni,  $\nu$  – częstością drgań cząsteczki/atomu na powierzchni, a  $W$  – energią aktywacji wzrostu (tj. energią potrzebną do przyłączenia się jednostek wzrostu do stopnia wzrostu).

W przypadku  $X \gg \sigma/A$ , równanie (1) przyjmuje postać tradycyjnego równania kwadratowego BCF:

$$R = A\sigma^2. \quad (5)$$

Zgodnie z modelem wielokrotnego dwuwymiarowego zarodkowania [6, 13, 16, 17]

$$R = C\sigma^{5/6} \exp(-F/\sigma), \quad (6)$$

gdzie  $C$  i  $F$  są pewnymi stałymi.

Wpływ stężenia domieszek na kinetykę wzrostu ścian typu F wyjaśnia się przy pomocy modeli Cabrery–Vermilyea [18] i Kuboty–Mullina [19]. Zgodnie z nimi prędkość wzrostu  $R$  w obecności domieszki można wyrazić w ogólnej postaci [1, 5, 19]:

$$R = R_0(1 - \alpha\theta^{1/n}), \quad (7)$$

gdzie  $R_0$  jest prędkością przesuwania się rosnącej ściany w roztworze czystym (bez domieszek),  $\theta$  – stopniem pokrycia powierzchni przez cząsteczki domieszki i wyraża się go zwykłymi równaniami izoterm adsorpcji (np. izoterma Freundlicha, Langmuira czy Temkina),  $n = 1$  lub  $2$  odpowiada sytuacji, kiedy adsorpcja domieszki występuje odpowiednio w załomach stopni i na powierzchni tarasu, a współczynnik efektywności adsorpcji domieszki  $\alpha$  jest równy:

$$\alpha = \frac{\sigma^0}{\sigma}, \quad \sigma^0 = \frac{\gamma_1 a}{kT\lambda}, \quad (8)$$

gdzie  $\sigma^0$  również związane jest z liniową energią swobodną  $\eta$  stopni oraz średnią odległością  $\lambda$  pomiędzy załomami.

Zależność prędkości wzrostu  $R$  różnych ścian kryształów od przesylenia  $\sigma$  roztworu zawierającego domieszki analizowano, korzystając z omawianych wyżej modeli. W przypadku modeli z udziałem grupy współpracujących dyslokacji otrzymujemy równanie (9) [1, 13]:

$$R = \frac{A\sigma}{1 + \sigma/G} (\sigma - \sigma_d), \quad (9)$$

gdzie bariera przesylenia  $\sigma_d$  dla wzrostu w obecności domieszki (tj.  $R = 0$ ) wynosi  $\sigma_d = \sigma^0\theta$  lub  $\sigma^0\theta^{1/2}$ , odpowiednio dla adsorpcji według mechanizmów Kuboty–Mullina i Cabrery–Vermilyea. W przypadku tradycyjnego parabolicznego prawa BCF, kiedy  $G \gg \sigma$ , równanie (1) otrzymuje postać równania (10) [1, 13]:

$$R = A\sigma(\sigma - \sigma_d). \quad (10)$$

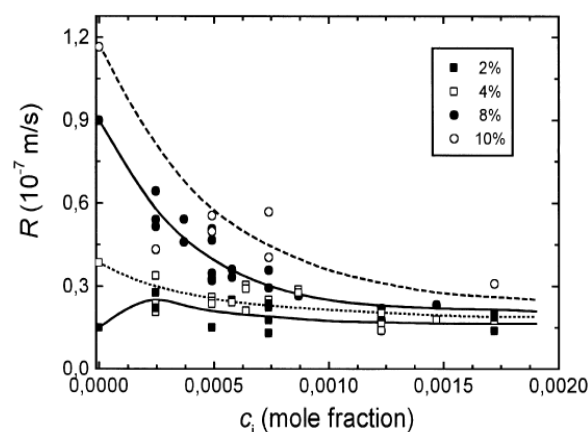
Równania (9) i (10) otrzymujemy po podstawieniu  $R$  z równania (7) do zależności (1) i (5). Podobnie dla modelu wielokrotnego dwuwymiarowego zarodkowania otrzymujemy równanie (11) [1, 13]:

$$R = C\sigma^{(5/6)-1}(\sigma - \sigma_d)\exp(-F/\sigma). \quad (11)$$

Warto podkreślić, że w równaniach tych w zakresie  $0 < \sigma < \sigma_d$  adsorpcja domieszki zachodzi w ten sposób, iż stopień pokrycia powierzchni  $\theta$  osiąga wartość równowagową natychmiast i adsorpcja nie zależy od czasu.

#### (i) Domieszka Cu(II) [H1, H2]

Jak wspomniano wyżej, jony Cu(II) [H1, H2] powodują zmniejszenie prędkości wzrostu  $R$  ściany (001) i zwiększenie prędkości wzrostu  $R$  ścian (100) oraz (010). Na rysunku 2 przedstawiono przykładowo eksperymentalną prędkość  $R$  wzrostu kryształów AO w kierunku  $\langle 001 \rangle$  w funkcji stężenia  $c_i$  jonów Cu(II) w roztworze wodnym przy czterech różnych przesyleniach. Wartości  $R$  dla czystych roztworów (bez domieszki) podane na rysunku 2 zaczerpnięto z pracy [9]. Na rysunku 2 widzimy, że dla  $\sigma \geq 4\%$  prędkość wzrostu  $R$  maleje ze wzrostem stężenia domieszki  $c_i$ , jednak dla  $\sigma = 2\%$  początkowa prędkość rośnie, po czym maleje ze wzrostem  $c_i$ , ujawniając pik przy  $c_i \approx 2,5 \times 10^{-4}$  (stężenie  $c_i$  wyrażone jest ułamkiem molowym).

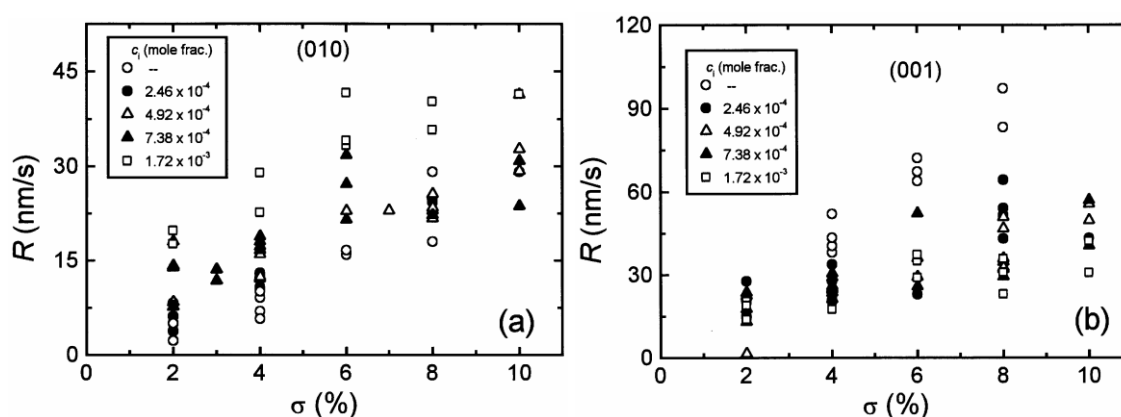


**Rysunek 2.** Zależność prędkości wzrostu  $R$  kryształów AO w kierunku  $\langle 001 \rangle$  od stężenia  $c_i$  jonów Cu(II) w roztworze wodnym dla różnych przesyceń roztworu. Z pracy [H1]

W celu określenia mechanizmu adsorpcji domieszki analizie poddano eksperymentalne zależności  $R(c_i)$  dla różnych wartości przesylenia [H1], stosując kinetyczne modele dla

kryształów rosnących w obecności domieszki. Określenie mechanizmu adsorpcji sprowadza się do ustalenia, czy adsorpcja domieszki zachodzi w załomach stopni, zgodnie z mechanizmem Kuboty–Mullina [19], czy na tarasie, zgodnie z mechanizmem Cabrery–Vermilyea [18]. Do analizy wybrano dane dla  $\sigma$  4%, 8% oraz 10%, które pokazują regularne zmniejszanie się  $R$  ze wzrostem  $c_i$ . Analiza wyników wykazała (patrz równanie (7)), że adsorpcja domieszki Cu(II) zachodzi na powierzchniach ścian kryształów AO w załomach stopni oraz przebiega ona zgodnie z mechanizmem Kuboty–Mullina i równaniem izotermi Langmuira.

W pracy [H2] eksperymentalne zależności  $R$  od  $\sigma$  dla trzech ścian (010), (100) oraz (001), rosnących przy różnych stężeniach  $c_i$  jonów Cu(II), analizowano z zastosowaniem modelu wzrostu spiralnego z udziałem grupy współpracujących dyslokacji (patrz równanie (1)) oraz wielokrotnego zarodkowania dwuwymiarowego (patrz równanie (6)). Wyniki badań kinetyki wzrostu różnych ścian zaprezentowano na rysunku 3. Na ścianach kryształów (100) oraz (010) nie obserwowano żadnych dwu- ani trójwymiarowych skupisk domieszki, a jedynie makrospirale i makroskopowe wzgórki wzrostu. Obserwacje powierzchni wzrostowych tych ścian sugerują, że za zwiększenie szybkości wzrostu ścian kryształów AO odpowiada czynnik termodynamiczny. W przypadku tego parametru z analizy zależności  $R$  od  $c_i$  dla danej wartości  $\sigma$  w oparciu o model Cabrery–Vermilyea i Kuboty–Mullina nie otrzymuje się jednak bezpośredniej i wystarczającej informacji.



**Rysunek 3.** Zależność prędkości wzrostu  $R$  różnych ścian kryształów AO od przesylenia  $\sigma$  dla różnych stężeń  $c_i$  jonów Cu(II) w roztworach wodnych: a) ściany (010) oraz b) ściany (001). Z pracy [H2]

Analiza wyników kinetyki pokazała, że dodanie jonów miedzi Cu(II) ułatwia tworzenie załomów we wzrostowych stopniach w czasie wzrostu kryształów AO oraz że zwiększenie prędkości wzrostu  $R$  ścian (100) i (010) w obecności domieszki Cu(II) związane jest z obniżaniem energii swobodnej  $\gamma$  rosnącej ściany. Takie obserwacje potwierdzają obecność termodynamicznego wpływu domieszki.

### (ii) Domieszka Fe(III) [H3]

Zbadano wpływ stężenia  $c_i$  jonów Fe(III) i przesylenia roztworu  $\sigma$  na prędkość  $R$  wzrostu różnych ścian kryształów AO w stałej temperaturze 30°C [H3]. Badania pokazały, że jony Fe(III) powodują zwiększenie prędkości wzrostu  $R$  ścian (100), (010) oraz (001) kryształów AO, natomiast na morfologicznie ważnych ścianach typu (100) i (010) powstają makrospirale i makroskopowe wzgórki wzrostu. Wyniki te sugerują, że za zwiększenie prędkości wzrostu ścian kryształów AO odpowiada parametr termodynamiczny.

Doświadczalne zależności prędkości wzrostu ścian  $R$  od przesylenia  $\sigma$  dla różnych stężeń domieszki  $c_i$  Fe(III) analizowano z punktu widzenia teorii dyfuzji powierzchniowej BCF i jej

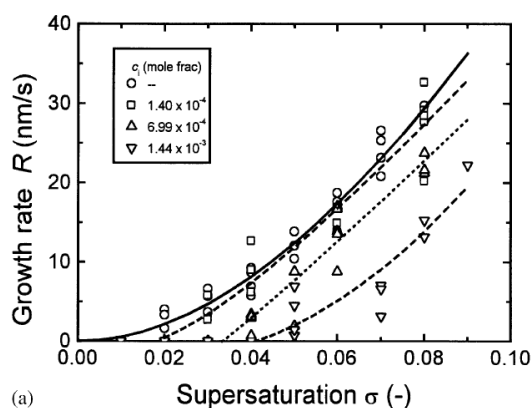
zmodyfikowanej wersji w postaci prawa potęgowego (równania (1) i (5)), teorii wzrostu spiralnego z udziałem źródła współpracujących dyslokacji (równanie (1)) oraz wielokrotnego modelu dwuwymiarowego zarodkowania (równanie (6)). Analiza doświadczalnych danych wykorzystująca te modele pokazała, że przyczyną zwiększenia prędkości wzrostu  $R$  ścian wraz ze wzrostem stężenia  $c_i$  domieszki Fe(III) jest wpływ czynnika termodynamicznego. Domieszka Fe(III) sprzyja utworzeniu i nagromadzeniu załamów w stopniach wzrostu na rosnących ścianach, podobnie jak w przypadku domieszki Cu(II) (równania (1) i (6)).

Badania wpływu jonów Cu(II) i Fe(III), odpowiednio dwu- i trójwartościowej domieszki, wykazały, że mają one odmienny wpływ na kinetykę wzrostu różnych ścian kryształów AO. By sprawdzić, jaki wpływ na kinetykę wzrostu AO mają inne trójwartościowe oraz dwuwartościowe domieszki, dalsze badania prowadzono w obecności jonów Cr(III), Mn(II), Ni(II) oraz Co(II).

### (iii) Domieszka Cr(III) [H3]

Badania wpływu jonów Cr(III) [H4] na prędkość wzrostu różnych ścian jednowodnych kryształów AO w stałej temperaturze 30°C i w ściśle określonym przesyleniu wykazały, że 1) przy danym przesyleniu jony Cr(III) prowadzą do obniżenia prędkości wzrostu różnych ścian kryształów AO, 2) wzrost poszczególnych ścian kryształów ma miejsce powyżej krytycznego przesylenia  $\sigma_a$ , co oznacza, że dla każdego stężenia domieszki  $c_i$  istnieje szczególna wartość przesylenia  $\sigma$ , poniżej której prędkość wzrostu  $R$  ściany jest równa zero oraz 3) wartość  $\sigma_a$  rośnie ze wzrostem stężenia domieszki. Wyszczególnione powyżej cechy widać wyraźnie na przykładowym rysunku 4, przedstawiającym zależność eksperymentalnej prędkości wzrostu  $R$  ścian (100) kryształów AO od przesylenia  $\sigma$  roztworu dla różnych stężeń  $c_i$  jonów Cr(III).

Eksperymentalne dane  $R(\sigma)$  dla różnych stężeń Cr(III) analizowano modelem z udziałem grupy współpracujących dyslokacji, stosując równania (9) i (10). Otrzymane z analizy wartości stałych  $A$ ,  $G$  (patrz równania (2) i (3)) oraz barier przesylenia  $\sigma_a$  podano przykładowo w tabeli 1. W tabeli tej można zauważyć, że dla ścian (100) i (010) wartości  $A$  i  $G$  początkowo maleją, a następnie rosną ze wzrostem  $c_i$ , wykazując minimum przy wartości ułamka molowego  $c_i = 6,99 \times 10^{-4}$ , jednak dla ściany (001) zarówno  $A$ , jak i  $G$  maleją ze wzrostem  $c_i$ . Podobne tendencje w zależnościach  $A$  i  $G$  od  $c_i$  oznaczają, że za zmiany tych wielkości odpowiadają takie same czynniki. Przy założeniu, że współczynnik kinetyczny  $\beta$  jest niezależny od stężenia domieszki  $c_i$ , to podobieństwa w trendach  $A$  i  $G$  oznaczają, że wraz ze zmianą stężenia  $c_i$  zmienia się aktywność efektywnego źródła w stopniu (tj. długość źródła  $L$ ) (równanie (3)). Jeżeli założy się, że aktywność źródła w stopniach (tj. długość źródła  $L$ ) nie zmienia się w obecności domieszki  $c_i$ , to z równania (4) wynika, iż domieszki prowadzą do zmiany wartości kinetycznego współczynnika stopnia  $\beta$ .



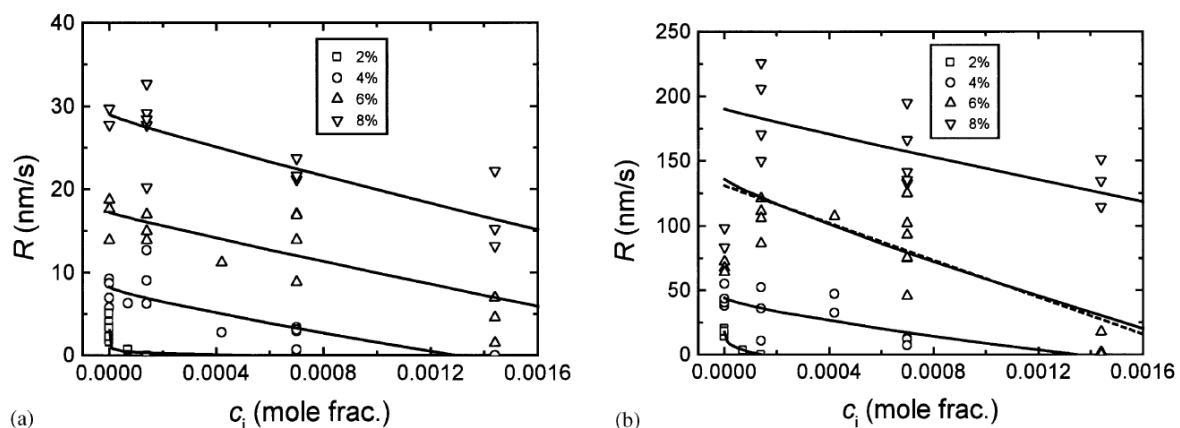
**Rysunek 4.** Zależność prędkości wzrostu  $R$  ścian (100) kryształów AO od przesylenia  $\sigma$  dla różnych stężeń  $c_i$  jonów Cr(III) w roztworze wodnym. Parametry krzywych przedstawiono w tabeli 1. Z pracy [H4]

Analiza wyników  $R(\sigma)$  wykazuje, że dla danej ściany wartości stałych  $A$  i  $G$  (patrz równania (2) i (3)), które są związane odpowiednio z kinetycznym współczynnikiem  $\beta$  przesuującego się stopnia i z naturą dyslokacyjnego źródła stopni, początkowo zmniejszają się, po czym rosną ze wzrostem  $c_i$ , wykazując minimum przy pewnym  $c_i$  (patrz tabela 1). W tym przypadku obserwacje te związane są ze zmianami aktywności dyslokacyjnego źródła stopni (patrz równania (2) i (3)).

**Tabela 1.** Wartości stałych  $A$ ,  $G$  oraz  $\sigma_d$  z równania (9) dla wzrostu różnych ścian w obecności domieszki Cr(III)

Ściana	$c_i$ (ułamek molowy)	$A$ (m/s)	$G$	$\sigma_d$
(100)	0	$1,85 \times 10^{-6}$	0,32	0
	$1,40 \times 10^{-4}$	$6,46 \times 10^{-7}$	$3,70 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$
	$6,99 \times 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-7}$	$8,40 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-2}$
	$1,44 \times 10^{-3}$	$6,65 \times 10^{-6}$	1,41	$4,13 \times 10^{-2}$
(010)	0	$7,34 \times 10^{-7}$	0,11	0
	$1,40 \times 10^{-4}$	$6,67 \times 10^{-7}$	$6,02 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$
	$6,99 \times 10^{-4}$	$9,87 \times 10^{-7}$	$5,56 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-2}$
	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-5}$	2,26	$4,20 \times 10^{-2}$
(001)	0	$1,41 \times 10^{-6}$	$1,92 \times 10^{-2}$	0
	$1,40 \times 10^{-4}$	$4,45 \times 10^{-6}$	$2,88 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-2}$
	$6,99 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-6}$	$7,70 \times 10^{-18}$	$3,36 \times 10^{-2}$
	$1,44 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-6}$	0	$4,50 \times 10^{-2}$

Na rysunku 5 przedstawiono przykład zależności  $R$  ściany (010) i (100) od stężenia  $c_i$  domieszki Cr(III). Zgodnie z tą zależnością prędkość wzrostu  $R$  dla danej ściany maleje prawie liniowo dla wszystkich wartości  $\sigma$  ze wzrostem  $c_i$  (z wyjątkiem niewielkich maksimum przy wartości ułamka molowego  $c_i = 1,4 \times 10^{-4}$ ), a po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości  $c_i$  prędkość  $R = 0$ . Obserwuje się również, że krytyczna wartość  $c_i$  dla Cr(III), gdy  $R = 0$ , rośnie ze wzrostem przesylenia  $\sigma$ . Oznacza to, że istnieje bariera przesylenia  $\sigma$  dla wzrostu, która odpowiada pewnej zawartości domieszki w roztworze, natomiast kryształ rośnie, kiedy  $\sigma > \sigma_d$ . Początkowy wzrost na wykresach  $R(c_i)$ , czyli obserwowane niewielkie maksima przy wartości ułamka molowego  $c_i = 1,4 \times 10^{-4}$ , przypisuje się wpływom termodynamicznego czynnika związanego ze zmniejszeniem swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma$  w obecności małych zawartości domieszek w roztworze.



**Rysunek 5.** Zależność prędkości wzrostu  $R$  ścian kryształów AO od stężenia  $c_i$  domieszki Cr(III) dla różnych przesyceń  $\sigma$  dla ścian: a) (100), b) (001). Z pracy [H4]

Analiza danych kinetyki wzrostu różnych ścian kryształów AO w obecności domieszki Cr(III) [H4] przy zastosowaniu modeli Cabrery–Vermilyea i Kuboty–Mullina oraz izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha ujawniła, że 1) izoterma Freundlicha opisuje zależności  $R(c_i)$  przy danym  $\sigma$  wiarygodniej niż izoterma Langmuira oraz 2) to, że występowanie barier przesylenia w czasie wzrostu różnych ścian kryształów AO w obecności jonów Cr(III) związane jest ze zmianą mechanizmu Cabrery–Vermilyea na mechanizm Kuboty–Mullina.

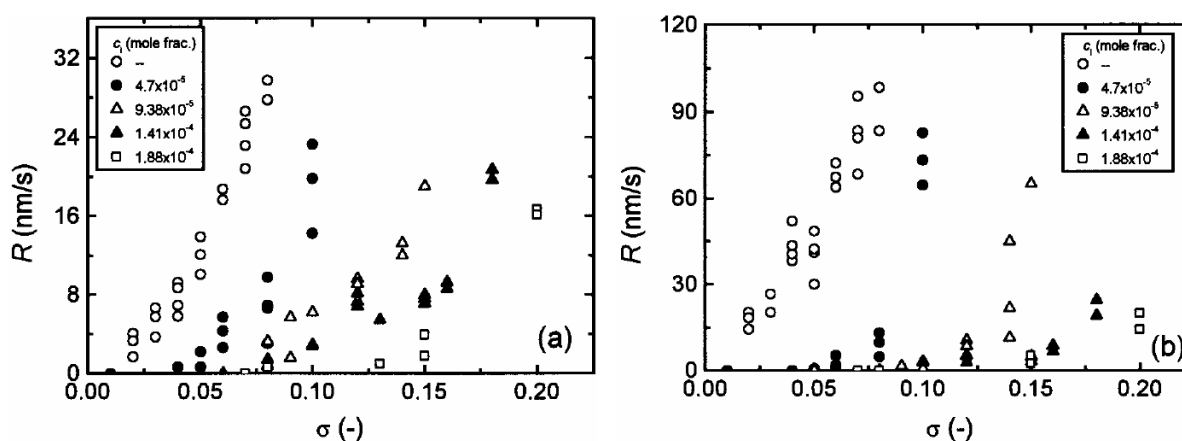
(iv) Domieszka Mn(II)

W przypadku jonów manganu Mn(II) [H8] systematyczne badania kinetyki wzrostu AO w funkcji stężenia  $c_i$  domieszki i przesylenia roztworu  $\sigma$  w temperaturze 30°C pokazują, że wprowadzenie do roztworu domieszki prowadzi do zmniejszenia prędkości wzrostu  $R$  wzdłuż kierunków krystalograficznych  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  oraz  $\langle 001 \rangle$  kryształów AO (patrz rysunek 6). Badania te jednocześnie ujawniają, że obniżenie prędkości  $R$  jest tym większe, im wyższe jest stężenie  $c_i$  domieszki, a eksperymentalne zależności  $R$  prędkości wzrostu od  $\sigma$  dla trzech kierunków krystalograficznych są podobne. Interesujący jest fakt, że dla każdego stężenia  $c_i$  jonów Mn(II) istnieje szczególna wartość przesylenia  $\sigma_d$ , gdzie  $R = 0$ . Oprócz bariery przesylenia  $\sigma_d$  występuje również krytyczne przesylenie  $\sigma^*$ , towarzyszące gwałtownemu zwiększeniu prędkości wzrostu ze wzrostem  $\sigma$ . Takie zachowanie staje się widoczne w przypadku wzrostu wzdłuż kierunku  $\langle 001 \rangle$ .

Doświadczalne dane  $R(\sigma)$  dla różnych stężeń Mn(II) w obszarze  $\sigma > \sigma^*$  analizowano przy zastosowaniu modelu z udziałem grupy współpracujących dyslokacji i koncepcji natychmiastowej adsorpcji domieszki (patrz równanie (9)) oraz adsorpcji domieszki zależnej od czasu [1, 20, 21]

$$R = A_2 \{ \exp[-p(\sigma - \sigma^*) - 1] \}, \quad (12)$$

gdzie  $\sigma^*$  jest przesyleniem większym od  $\sigma_d$ , natomiast  $A_2$  i  $p$  to odpowiednie stałe zależne od rodzaju domieszki. Stała  $A_2$  różni się od stałej  $A_1$ , ponieważ  $A_2$  odpowiada wartości przesylenia  $\sigma^*$ , natomiast stała  $A_1$  odpowiada wartości przesylenia  $\sigma_d$ .



**Rysunek 6.** Zależności prędkości wzrostu  $R$  kryształów AO od przesylenia  $\sigma$  dla różnych stężeń  $c_i$  jonów Mn(II). Kierunki wzrostu: a)  $\langle 100 \rangle$  i b)  $\langle 001 \rangle$ . Z pracy [H8]

W zakresie  $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$  wykres zależności  $R$  od  $\sigma$  jest praktycznie liniowy dla wszystkich wartości stężenia  $c_i$  domieszki. W przeciwieństwie do tych wyników w układzie bez domieszki liniowa zależność  $R$  od  $\sigma$  ma miejsce tylko w wąskim zakresie  $\sigma$ . Wartość  $G \approx 0$  dla większości stężeń  $c_i$  domieszki, jednak  $p$  dla różnych ścian przyjmuje wartości od 0,2 do 2 i jest związane z wartością  $A_2$ . Analiza pokazuje, że wartości stałych  $A_1$ ,  $A_2$  i  $p$  nie są stałymi



wielkościami, lecz zależą od stężenia  $c_i$  domieszki. Ogólnie wartości  $A_1, A_2$  maleją liniowo ze wzrostem  $c_i$  zgodnie z równaniem (patrz równanie (7)):

$$A_{1,2} = A_{(1,2)0}(1 - \alpha Kc_i), \quad (13)$$

gdzie  $A_{(1,2)0}$  jest wartością  $A_{(1,2)}$ , kiedy  $c_i = 0$ ,  $\alpha$  – zdefiniowanym równaniem (8), a  $K$  – stałą Langmuira. Zależność (13) to uproszczona postać równania (14), gdy  $Kc_i \ll 1$ . Ogólnie zaobserwowano, że dla wzrostu wzdłuż różnych kierunków  $A_2 > A_1$ , co przewiduje równanie (12).

(v) *Domieszki Ni(II), Co(II)*

W celu sprawdzenia wpływu innych dwuwartościowych domieszek na kinetykę wzrostu AO kolejne badania przeprowadzono w obecności Ni(II) i Co(II) [H10]. W tym przypadku, podobnie jak w obecności jonów Mn(II), obserwowano, że wzrost poszczególnych ścian kryształów występuje powyżej krytycznego przesylenia  $\sigma_d$ , ale pojawia się również inna bariera przesylenia  $\sigma^*$ , kiedy prędkość gwałtownie rośnie ze wzrostem  $\sigma$  oraz wartości  $\sigma_d$  i  $\sigma^*$  zwiększają się ze wzrostem stężenia  $c_i$  domieszki. Eksperymentalne dane  $R(\sigma)$  dla różnych stężeń  $c_i$  domieszki analizowano, stosując równania kinetyczne modelu z udziałem grupy współpracujących dyslokacji śrubowych oraz koncepcji adsorpcji natychmiastowej i adsorpcji zależnej od czasu (patrz równania (9) i (12)). Podobnie jak w przypadku jonów Mn(II) wyniki wpływu dwóch domieszek na kinetykę wzrostu kryształów analizowano w funkcji stężenia  $c_i$  i przesylenia  $\sigma$ , wyznaczono także następujące wartości:  $A_1, \sigma_d, G, A_2, \sigma^*$  oraz  $p$  dla wzrostu wzdłuż różnych kierunków.

Analogicznie do przypadku jonów Mn(II) w zakresie  $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$  wykresy  $R$  od  $\sigma$  są praktycznie liniowe dla wszystkich wartości stężenia  $c_i$  domieszek Co(II) i Ni(II), a otrzymane wartości  $G \approx 0$  dla większości stężeń  $c_i$  tych domieszek. Analiza wykazała również, że w przypadku Co(II) wartości  $A_1, A_2$  oraz  $p$  nie są stałymi, lecz zależą od  $c_i$ , aczkolwiek dla domieszki Ni(II) oszacowana wartość  $p$  jest stała. Wykresy zależności  $A_1$  i  $A_2$  od  $c_i$  dla Co(II) oraz Ni(II) pokazały, że ogólnie wartości  $A_1$  i  $A_2$  maleją ze wzrostem  $c_i$ . Ustalono, że dla dwóch różnych domieszek dane  $A_1(c_i)$  i  $A_2(c_i)$  można przedstawić następującymi zależnościami:

$$A_{1,2} = A_{(1,2)0} \left( 1 - \alpha \frac{Kc_i}{1 + Kc_i} \right), \quad (14)$$

$$A_{1,2} = A_{(1,2)0} \exp(-bc_i^m), \quad (15)$$

gdzie  $A_{(1,2)0}$  jest wartością  $A_1$  bądź  $A_2$ , kiedy  $c_i = 0$  oraz  $b$  i  $m$  stałe. Równania (14) i (15) otrzymuje się przy pomocy izotermy adsorpcyjnej odpowiednio Langmuira i Temkina [22].

Adsorpcja domieszek jonów Co(II) i Ni(II) powoduje zmniejszenie prędkości wzrostu  $R$  badanych ścian kryształów AO, jednak aby wywnioskować, czy adsorpcja ma miejsce w załomach, czy na powierzchni tarasu, niezbędna jest szczegółowa analiza zależności  $R(c_i)$  przy pomocy różnych izoterm adsorpcji domieszki. Równania (14) i (15) wykazują jednak, że jednostki wzrostu mają utrudniony dostęp do miejsc wzrostowych na powierzchni kryształu, ponieważ w tych miejscach adsorbują się cząsteczki domieszki. Ze względu na to zmniejszenie prędkości wzrostu spowodowane jest blokowaniem dostępnych miejsc wzrostu przez cząsteczki domieszki.

#### 4.3.2.2. Bariery przesylenia podczas wzrostu kryształów AO

Przedstawione w poprzednim rozdziale badania zależności prędkości wzrostu  $R$  ścian typu F kryształów AO od przesylenia  $\sigma$  z roztworów zawierających domieszki pokazują, że: 1) w obecności jonów Cu(II) [H1, H2] i Fe(III) [H3] wzrost kryształów zachodzi bez

pojawienia się barier przesylenia  $\sigma_d$ , 2) w obecności jonów Cr(III) [H4] wzrost danej ściany kryształu AO zachodzi jedynie powyżej pewnej wartości krytycznego przesylenia  $\sigma_d$ , a 3) jony Mn(II) [H8], Co(II) i Ni(II) [H10] przyczyniają się do powstania dwóch barier przesylenia: a)  $\sigma_d$ , poniżej której nie występuje wzrost poszczególnych ścian kryształów, oraz b) innej bariery przesylenia  $\sigma^* > \sigma_d$ , przy której prędkość wzrostu gwałtownie rośnie ze wzrostem przesylenia  $\sigma$ . W obszarze przesylenia  $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$  prędkość wzrostu rośnie liniowo ze wzrostem przesylenia  $\sigma$ . Przeprowadzono analizę wartości barier  $\sigma_d$  i  $\sigma^*$  dla różnych ścian kryształów AO otrzymywanych z roztworów wodnych zawierających różne stężenia  $c_i$  domieszek Cr(III) [H4], Mn(II) [H8], Co(II) [H10] i Ni(II) [H10] oraz ich zależności od stężenia i rodzaju domieszki przy zastosowaniu izoterm adsorpcji Freundlicha i Langmuira.

Zależność bariery przesylenia  $\sigma_d$  od stężenia domieszki można otrzymać z równania (7), gdy  $R = 0$ . W przypadku zastosowania izoterm Freundlicha [22]:

$$\sigma_d = Bc_i^m, \quad (16)$$

gdzie stała  $B = \sigma^0/c_i^{*m}$ ,  $c_i^*$  jest stężeniem domieszki, gdy  $\theta = 1$ , a stała  $m < 1$ . W przypadku izoterm Langmuira [22] barierę przesylenia można wyrazić w postaci:

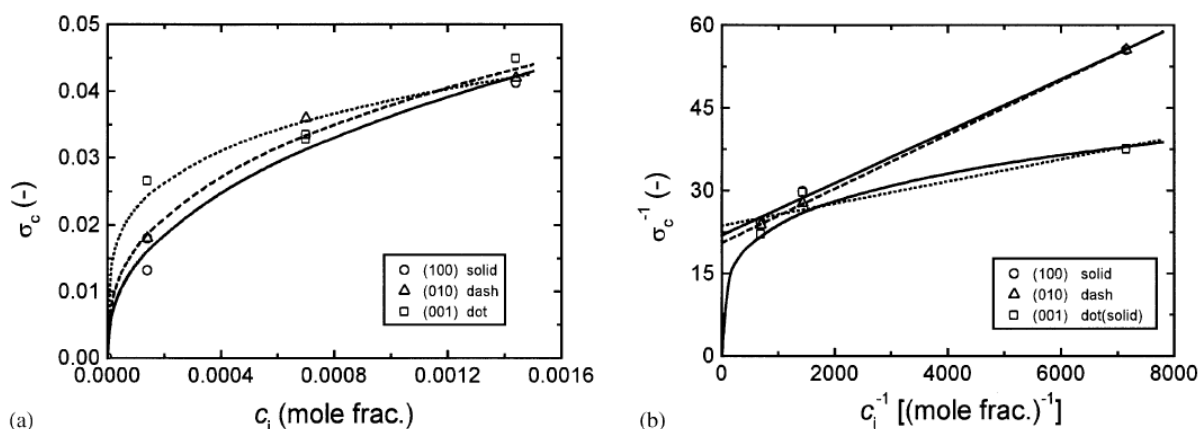
$$\frac{1}{\sigma_d^n} = \frac{1}{\sigma^{0n}} \left( 1 + \frac{1}{Kc_i} \right), \quad (17)$$

gdzie  $\sigma^0$  jest podane równaniem (8), a  $n = 1$  i  $2$ , odpowiednio dla mechanizmów Kuboty–Mullina i Cabrery–Vermilyea. Stała Langmuira  $K$  wyraża się równaniem [22]:

$$K = \exp(Q_{\text{diff}}/RGT), \quad (18)$$

gdzie  $Q_{\text{diff}}$  jest różniczkowym ciepłem adsorpcji domieszki, a  $R_G$  – stałą gazową.

Przyjmując, że adsorbpcja na powierzchniach wzrostu zachodzi zgodnie z mechanizmem Kuboty–Mullina (tj.  $n = 1$ ), wyniki doświadczalne zależności  $\sigma_d$  od  $c_i$  dla kryształów AO otrzymywanych z roztworów wodnych zawierających różne stężenia domieszki Cr(III) analizowano z zastosowaniem równania (16) i (17) (patrz rysunek 7). Zaobserwowano, że dla ścian (100) i (010)  $\sigma_d \sim c_i^m$ , gdzie  $m < 1$ , natomiast dla ściany (001)  $\sigma_d \sim c_i$ . Równanie (17) również dobrze opisuje dane doświadczalne dla ścian (100) i (010). Na podstawie tych zależności można obliczyć szereg adsorpcyjnych parametrów, takich jak  $B$ ,  $m$ ,  $\sigma^0$ ,  $K$ ,  $Q_{\text{diff}}$ .



**Rysunek 7.** Wykresy a)  $\sigma_d$  od  $c_i$  oraz b)  $1/\sigma_d$  od  $1/c_i$  dla różnych ścian kryształów AO. Na rysunkach  $\sigma_d$  zostało przedstawione jako  $\sigma_e$ . Z pracy [H4]

Analiza danych wykazała [H4], że wartości  $m$  otrzymane z zależności  $\sigma_d(c_i)$  (patrz rysunek 7) znacznie różnią się od wartości  $m$ , które uzyskano z zależności  $R(c_i)$  kinetyki wzrostu w obecności jonów Cr(III). Fakt ten świadczy o tym, że za zmniejszenie się

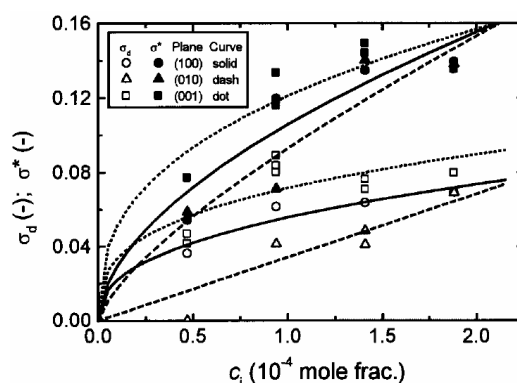


prędkości wzrostu ścian oraz pojawienie się barier przesylenia odpowiadają różne procesy. Wartości  $m$  otrzymane z zależności barier przesylenia  $\sigma_a$  od stężenia  $c_i$  wynoszą w przybliżeniu połowę wartości  $m$ , które otrzymano z analizy danych  $R(c_i)$  dla  $\sigma > 0,04$ , porównywalne są jednak z wartościami otrzymanymi w zakresie  $0,02 < \sigma < 0,04$ . Świadczy to o tym, że za występowanie barier przesylenia odpowiedzialny jest mechanizm adsorpcji domieszki Cabrery–Vermilyea. Wartości różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{diff}$  otrzymane z zależności  $\sigma_a(c_i)$  są bliskie wartościom otrzymanym z analizy danych  $R(c_i)$ . Wynika z tego, że proces adsorpcji Cr(III) jonów w czasie wzrostu różnych ścian kryształów AO wiąże się z barierą przesylenia  $\sigma_a$ , która odpowiada za przejście mechanizmu Cabrery–Vermilyea do Kuboty–Mullina, a zmiana mechanizmu adsorpcji związana jest z gwałtownym obniżeniem się wartości różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{diff}$ .

Rysunek 8 przedstawia inny przykład wyników zależności  $\sigma_a$  oraz  $\sigma^*$  od  $c_i$  dla jonów Mn(II) dla trzech krystalograficznych kierunków oraz wykresy dopasowań według równania (16). Analiza dwóch barier –  $\sigma_a$  oraz  $\sigma^*$ , opierająca się na izotermach adsorpcji (patrz rysunek 8), pozwoliła ustalić [H8] istnienie prostego związku pomiędzy stałą Langmuira  $K$  i stężeniem  $c_i^*$  domieszki, gdy stopień pokrycia  $\theta = 1$ , tj.

$$c_i^* = 1/K. \quad (19)$$

Korzystając z tej zależności, można otrzymać wartości różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{diff}$ .



**Rysunek 8.** Wykresy zależności  $\sigma_a$  oraz  $\sigma^*$  od  $c_i$  jonów Mn(II) dla trzech krystalograficznych kierunków. Krzywe narysowano zgodnie z równaniem (16). Z pracy [H8]

Stwierdzono, że wartości różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{diff}$  otrzymane z analizy barier przesylenia dla danej ściany są porównywalne z otrzymanymi z zależności  $R(c_i)$  przy stałym  $\sigma$  oraz że wartość różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{diff}$  jest wyższa podczas natychmiastowej adsorpcji domieszki niż w trakcie adsorpcji zależnej od czasu. Zaobserwowano, że wartości  $Q_{diff}$  dla natychmiastowej adsorpcji domieszki rosną ze wzrostem prędkości wzrostu ścian, ale dla adsorpcji zależnej od czasu są praktycznie stałe, równe około 29,2 kJ/mol, i nie zależą od kinetyki wzrostu ścian. Tego typu obserwacje są bezpośrednio związane z naturą zależności wartości  $\sigma^*$  i  $\sigma_a$  od stężenia  $c_i$  jonów Mn(II), czyli dla danego stężenia  $c_i$  wartość  $\sigma_a$  rośnie ze wzrostem prędkości wzrostu ścian, podczas gdy wartość  $\sigma^*$  jest praktycznie niezależna od prędkości wzrostu. Takie cechy wiążą się ze stosunkiem  $a/\lambda$  (patrz równanie (8)), gdzie  $a$  jest średnią odległością między najbliższymi atomami/cząsteczkami w stopniu na powierzchni, a  $\lambda$  to średnia odległość pomiędzy załomami. W przypadku adsorpcji natychmiastowej  $a/\lambda$  rośnie ze wzrostem prędkości wzrostu, natomiast w przypadku adsorpcji zależnej od czasu  $a/\lambda$  osiąga stałą wartość.

Ustalono, że dla wzrostu kryształu w danym kierunku różnica przesyleniowych barier rośnie ( $\sigma^* - \sigma_a$ ) ze wzrostem stężenia domieszki, jednak stosunek  $(\sigma^* - \sigma_a)/\sigma_a$  dla wzrostu

wzdłuż danego kierunku jest praktycznie wielkością stałą, równą około 0,7, i nie zależy od  $c_i$ . Obserwacje te są podobne do przedstawianych w literaturze dla wzrostu kryształów KDP rosnących w obecności trójwartościowych kationów [21].

Analiza barier przesycenia  $\sigma_d$  i  $\sigma^*$  od stężenia  $c_i$  dla jonów Co(II) oraz Ni(II) [H10] w oparciu o izotermy prowadzi, podobnie jak w przypadku jonów Mn(II) [H8], do prostej empirycznej zależności pomiędzy  $K$  i  $c_i^*$  w postaci:

$$K \approx m^{1/m}/c_i^*. \quad (20)$$

Z zależności (19) i (20) można zauważyć, że  $K = 1/c_i^*$ , kiedy  $m = 1$ . Należy dodać, że równanie (20) i jego uproszczona postać (19) są praktyczne podczas analizy danych kinetyki wzrostu.

#### 4.3.2.3. Segregacja domieszki i współczynnik segregacji domieszki

Wychwytywanie domieszki przez kryształ podczas jego wzrostu jest wypadkowym efektem wielu czynników, spośród których wymienić należy skład chemiczny roztworu, względną rozpuszczalność fazy macierzystej i domieszki, oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji macierzystej a domieszką, względne rozmiary jonów zastępujących (domieszki) i zastępowanych (substancji macierzystej), podobieństwo struktury krystalicznej obu faz oraz warunków krystalizacji [1, 23]. Domieszki znajdujące się w roztworze wzrostowym mogą być wbudowane do sieci krystalicznej bądź odrzucone przez rosnący kryształ. Zjawisko to nazywa się segregacją domieszki, a jej miarą jest jej efektywny współczynnik segregacji  $k_{eff}$ . Zdolność wbudowywania się domieszki w kryształ uwarunkowana jest temperaturą wzrostu, przesyleniem roztworu wzrostowego oraz stężeniem  $c_i$  domieszki, zatem czynniki określające wartość współczynnika segregacji  $k_{eff}$  są tymi samymi czynnikami, które powodują zmiany w kinetyce wzrostu. W literaturze [23, 24] najczęściej badane współzależności między wychwytem domieszek w kryształach a wpływem różnych czynników na segregację dotyczą termodynamicznego (równowagowego) współczynnika segregacji  $k_0$ . Dla układów z  $k_0 < 1$  współczynnik segregacji  $k_{eff}$  rośnie wraz ze wzrostem przesylenia  $\sigma$ , natomiast maleje ze wzrostem przesylenia  $\sigma$  w przypadku  $k_0 > 0$ .

W pracach [H5, H6] analizowano eksperymentalne zależności współczynnika segregacji  $k_{eff}$  domieszki Cu(II), Fe(III), Cr(III) [H5] oraz Mn(II) [H6] w kryształach AO od przesylenia  $\sigma$  i stężenia domieszki  $c_i$ . Ponadto w przypadku domieszki Mn(II) rozpatrywano zależność pomiędzy  $k_{eff}$  i prędkością wzrostu  $R$  ściany [H6]. Przykłady doświadczalnych zależności efektywnego współczynnika segregacji  $k_{eff}$  dla kryształów AO od przesylenia  $\sigma$  dla różnych stężeń  $c_i$  domieszek Cu(II), Fe(III) i Cr(III) zaprezentowano na rysunku 9 [H5]. Jak widać na rysunku 9, wartość efektywnego współczynnika segregacji  $k_{eff}$  rośnie liniowo ze wzrostem przesylenia  $\sigma$  dla wszystkich stężeń  $c_i$  oraz różnych domieszek. Wykres  $k_{eff}$  od  $\sigma$  przechodzi zasadniczo przez początek układu współrzędnych dla domieszek Cu(II) i Fe(III) (tj.  $\sigma_0 = 0$ ), jednak dla Cr(III) jest przesunięty do wartości przesylenia  $\sigma_0 = 0,031$ . Ponadto widać, że przy danym przesyleniu  $\sigma$  współczynnik segregacji  $k_{eff}$  maleje ze wzrostem  $c_i$ . Wartość nachylenia  $dk_{eff}/d\sigma_{eff}$  wykresu  $k_{eff}$  od  $\sigma$  (gdzie  $\sigma - \sigma_0 = \sigma_{eff}$ ) maleje ze wzrostem  $c_i$ . W tym przypadku podstawowym zadaniem jest wyjaśnienie zależności stosunku  $k_{eff}/\sigma_{eff}$  od stężenia  $c_i$  różnych domieszek.

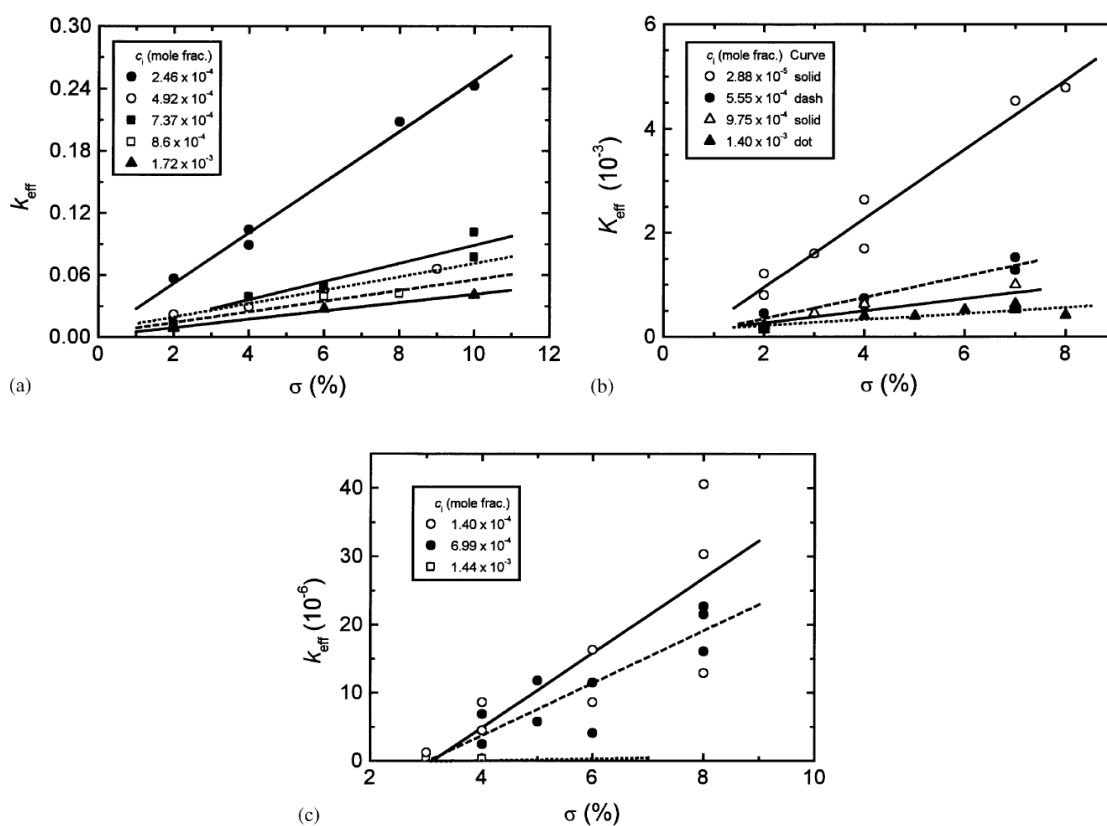
Doświadczalne zależności efektywnego współczynnika segregacji  $k_{eff}$  od przesylenia  $\sigma$  i stężenia domieszki  $c_i$  skonfrontowano z różnymi modelami współczynnika segregacji zaproponowanymi w literaturze [25, 26]. Zaobserwowano, że dobre dopasowania daje model oparty na pokryciu powierzchni wyniku adsorpcji domieszki oraz zależności nagromadzenia i wyczerpywania solwatowanych cząsteczek substancji krystalizującej w załomach w stopniach ścian kryształu [25]. Zgodnie z tym modelem współzależność efektywnego współczynnika segregacji  $k_{eff}$  od przesylenia  $\sigma$  i stężenia domieszki  $c_i$  podaje równanie [25]:

$$k_{\text{eff}} = k_0 + B_2 \sigma_{\text{eff}}^{1+n_2} / c_i^m, \quad (21)$$

gdzie  $k_0$  oznacza równowagowy współczynnik segregacji,  $m$ ,  $B_2$  i  $n_2$  są stałymi, a efektywne przesycenie  $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_0$  (gdzie  $\sigma_0$  oznacza krytyczną wartość przesycenia  $\sigma$ , po przekroczeniu której następuje wychwyty domieszki w kryształach). Stała  $n_2$  jest miarą odchylenia od liniowości zależności  $k_{\text{eff}}$  od przesycenia  $\sigma_{\text{eff}}$ , a dla liniowej zależności  $n_2 = 0$ . Stosując izotermę Langmuira, można otrzymać równanie z  $m = 1$ . Równanie (21) pokazuje, że  $k_{\text{eff}}$  zależy od  $\sigma_{\text{eff}}$ ,  $n_2$  oraz  $c_i$ . W przypadku gdy  $k_{\text{eff}} \gg k_0$ , a  $n_2 = 0$  (jest to możliwe, gdy równowagowy współczynnik segregacji  $k_0 < 1$ ), otrzymujemy:

$$k_{\text{eff}} = B_2 \sigma_{\text{eff}} / c_i^m. \quad (22)$$

Równanie (22) umożliwia ustalenie zależności  $k_{\text{eff}}/\sigma_{\text{eff}}$  od zawartości stężenia  $c_i$  różnych domieszek i oszacowanie różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  z równań izoterm adsorpcji.



**Rysunek 9.** Przykładowy wykres zależności współczynników segregacji  $k_{\text{eff}}$  różnych jonów w kryształach AO w funkcji przesycenia  $\sigma$  dla różnych stężeń  $c_i$  domieszki: (a) Cu(II), (b) Fe(III), oraz (c) Cr(III). Na rysunku (c) należy zwrócić uwagę na istnienie progu przesyceniowego  $\sigma_0$ , powyżej którego  $k_{\text{eff}}$  rośnie ze wzrostem  $\sigma$ . Z pracy [H5]

Jonowe domieszki znajdujące się w roztworach wzrostowych szczawianu amonu są związane z cząsteczkami rozpuszczalnika w otoczce solwatacyjnej, wobec czego można sądzić, że jednostki wzrostu adsorbujące się na rosnącej ścianie są również solwatowane. Obliczono wartości energii hydratacji  $\Delta H_{\text{hyd}}$  dla jonów Cu(II), Fe(III) i Cr(III), stosując zależność [27]:

$$\Delta H_{\text{hyd}} = -Dz^2/r, \quad (23)$$

gdzie  $z$  jest ładunkiem jonu,  $r$  – promieniem jonu w nm, a  $D$  – współczynnikiem proporcjonalności. Otrzymane wartości  $\Delta H_{\text{hyd}}$  (gdzie  $\Delta H_{\text{dehyd}} = -\Delta H_{\text{hyd}}$ ) pokazane zostały

w tabeli 2. Widać w niej, że różniczkowe ciepło adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  dla domieszek jest bezpośrednio związane z energią dehydratacji  $\Delta H_{\text{dehyd}}$  kationów. Im wyższa energia dehydratacji  $\Delta H_{\text{dehyd}}$  kationów, tym wyższe różniczkowe ciepło adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$ . Należy jednak zauważyć, że cząsteczki domieszki, które adsorbują się na rosnącej powierzchni kryształu oraz uczestniczą w kinetyce wzrostu i segregacji, nie są prostymi solwatowanymi jonami typu  $M(\text{H}_2\text{O})_6^+$ , jak sugeruje to zależność pomiędzy energią dehydratacji  $\Delta H_{\text{dehyd}}$  kationów a różniczkowym ciepłem adsorpcji dla domieszek, lecz złożonymi kompleksami [H11, H12, H13, H14].

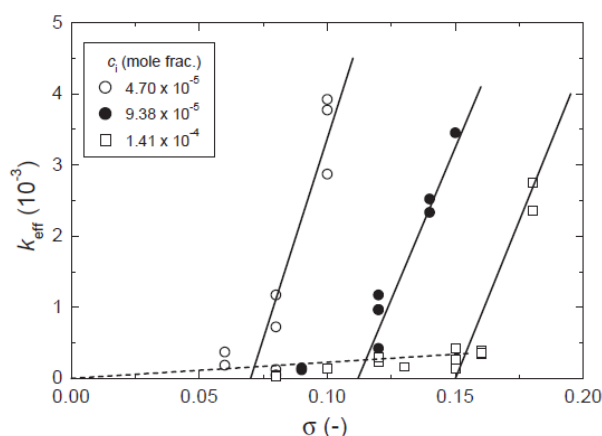
W odróżnieniu od współczynnika segregacji  $k_{\text{eff}}$  dla powyższych domieszek  $k_{\text{eff}}$  dla różnych stężeń  $c_i$  jonów Mn(II) w funkcji przesylenia  $\sigma$  [H6] pokazuje inne zależności (patrz rysunek 10). Na rysunku widać dwie odrębne liniowe zależności: 1) liniową zależność  $k_{\text{eff}}$  od  $\sigma$  niezależną od stężenia domieszki  $c_i$  przy niskich wartościach  $k_{\text{eff}}$  (obszar  $k_{\text{eff}} < 5 \times 10^{-4}$ ) oraz 2) liniową zależność  $k_{\text{eff}}$  od  $\sigma$  zależną od różnych stężeń domieszki przy wyższych wartościach  $k_{\text{eff}}$  (obszar  $k_{\text{eff}} > 5 \times 10^{-4}$ ), zgodnie z empirycznym równaniem:

$$k_{\text{eff}} = y_1(\sigma - \sigma_0), \quad (24)$$

gdzie  $y_1$  jest nachyleniem wykresu  $k_{\text{eff}}(\sigma)$ , a  $\sigma_0$  – progiem przesylenia potrzebnym do segregacji domieszki. Nachylenie  $y_1$  wykresów  $k_{\text{eff}}(\sigma)$  rośnie stromo wraz ze zwiększeniem zawartości stężenia domieszki, a jego wartość jest około cztery razy wyższa niż przy niskich  $k_{\text{eff}}$ , równa około 0,1, ale podobnie jak w niskim zakresie  $k_{\text{eff}}$  nie jest zależny od stężenia  $c_i$  domieszki.

**Tabela 2.** Wartości  $Q_{\text{diff}}$  oraz  $r$  i  $\Delta H_{\text{hyd}}$  dla różnych kationów

Domieszki	$Q_{\text{diff}}$ (kJ/mol)	$r$ (nm)	$-\Delta H_{\text{hyd}}$ (kJ/mol)
NH <sub>4</sub> (I)	–	0,171	230
Cu(II)	8,9	0,070	2280
Fe(III)	20,8	0,067	4030
Cr(III)	26,8	0,064	4220



**Rysunek 10.** Wykres współczynników segregacji  $k_{\text{eff}}$  jonów Mn(II) od  $\sigma$  dla różnych  $c_i$ . Uwagę zwracają dwie odrębne zależności w zakresie  $k_{\text{eff}} < 5 \times 10^{-4}$  i  $k_{\text{eff}} > 5 \times 10^{-4}$ . Z pracy [H6]

Przebieg wykresów  $k_{\text{eff}}(\sigma)$  na rysunku 10 dla domieszki Mn(II) wskazuje, że w obszarze niskich  $k_{\text{eff}} < 5 \times 10^{-4}$  współczynnik równowagowy  $k_0 \approx 0$  i próg przesyleniowy  $\sigma_0 = 0$ , podczas gdy w obszarze  $k_{\text{eff}} > 5 \times 10^{-4}$  próg przesyleniowy  $\sigma_0$  znacznie rośnie ze wzrostem  $c_i$ . W przypadku  $k_{\text{eff}} > 5 \times 10^{-4}$  segregacja domieszki Mn(II) zachodzi w obszarze przesylenia  $\sigma > \sigma_0$ , gdzie próg przesyleniowy  $\sigma_0$  ma wartość zbliżoną do omawianego wyżej przesylenia

$\sigma \approx \sigma^*$ . Obserwacja, że segregacja domieszki przebiega intensywnie przy przesyleniu  $\sigma_0 = \sigma^*$  w sytuacji nagłego zwiększenia prędkości  $R$  wzrostu ściany, świadczy o tym, że współczynnik segregacji  $k_{\text{eff}}$  podczas wzrostu kryształów związany jest z natychmiastową adsorpcją domieszki niezależną od czasu. Zależna od czasu adsorpcja domieszki ma miejsce, gdy pokrycie powierzchni kryształu osiąga określoną wartość, którą wyraża stosunek  $a/\lambda$  (patrz równanie (8)).

Wyniki badań efektywnego współczynnika segregacji  $k_{\text{eff}}$  różnych domieszek w kryształach AO pokazały, że dla danej wartości przesylenia  $\sigma$  i stężenia domieszki  $c_i$  efektywny współczynnik segregacji maleje w kolejności:  $k_{\text{eff}}[\text{Cu(II)}] \gg k_{\text{eff}}[\text{Fe(III)}] \approx k_{\text{eff}}[\text{Mn(II)}] > k_{\text{eff}}[\text{Cr(III)}]$ . Rozważanie wszystkich czterech domieszek wykazało, że trend malejącej wartości  $k_{\text{eff}}$  dla tych domieszek wiąże się przede wszystkim z rosnącą wartością różniczkowego ciepła  $Q_{\text{diff}}$ . Pamiętając, że  $Q_{\text{diff}} = Q_{\text{ad}} - Q_{\text{dead}}$  [22], gdzie  $Q_{\text{ad}}$  i  $Q_{\text{dead}}$  oznaczają odpowiednio ciepło adsorpcji i desorpcji, można wnioskować, że wartość efektywnego współczynnika segregacji  $k_{\text{eff}}$  domieszki zależy od struktury i stabilności kompleksów tworzących się na powierzchni rosnącego kryształu.

#### 4.3.2.4. Wpływ domieszek na rozpuszczalność szczawianu amonu w wodzie oraz skład chemiczny i trwałość kompleksów powstałych w nasyconych roztworach wodnych

W pracach [H1, H3, H4, H5, H6, H9, H10, H11] przedstawiono wyniki eksperymentalnych badań rozpuszczalności  $c$  szczawianu amonu w wodzie w temperaturze 30°C w obecności różnych domieszek w funkcji ich stężenia  $c_i$ . Zaobserwowano, że rozpuszczalność  $c$  AO w obecności wszystkich domieszek rośnie ze wzrostem ich stężenia  $c_i$  zgodnie z empirycznym równaniem [H11]:

$$c = c_0^* + A_s c_i, \quad (25)$$

gdzie:  $c_0^*$  jest rozpuszczalnością w czystej wodzie bez domieszek, podczas gdy wartość nachylenia  $A_s$  zależy od rodzaju domieszki. Parametr  $A_s$  równania (25), charakteryzujący wzrost rozpuszczalności, można zaprezentować dla poszczególnych domieszek w następującej kolejności [H11]:

$$\text{Fe(III)} \approx \text{Cr(III)} \approx \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} \approx \text{Mn(II)} > \text{Co(II)}. \quad (26)$$

Parametr  $A_s$  związany jest z sumaryczną wartością stałych trwałości  $-\log\beta_s$  dominujących kompleksów, a wartości tych stałych w przybliżeniu zgadzają się z przedstawionym wyżej szeregiem (równanie 26). Zależność stopniowych stałych trwałości  $-\log\beta_l$  różnych kompleksów domieszek, z wyjątkiem domieszek Mn(II) i Ni(II), zawierających rosnącą liczbę szczawianowych ligandów  $l$  ( $l = 1, 2, 3$ ) od parametru  $A_s$  dla nasyconych roztworów, można wyrazić empiryczną zależnością, co widać na rysunku 11:

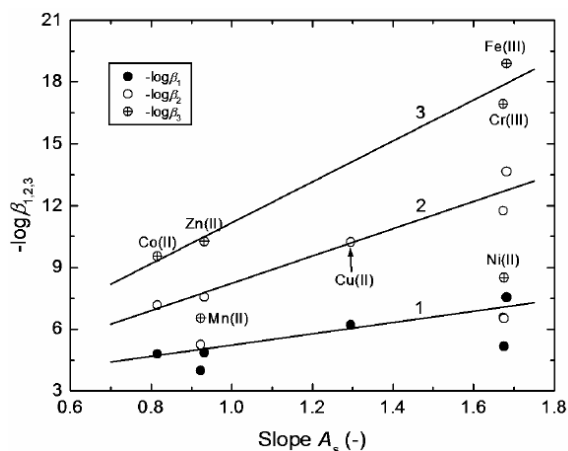
$$-\log\beta_l = -\log\beta_l^* + X_1 A_s, \quad (27)$$

gdzie  $-\log\beta_l^*$  i  $X_1$  są stałymi. W równaniu (27) stała  $-\log\beta_l^*$  jest ekstrapolowaną wartością  $-\log\beta_l$  dla  $A_s = 0$  oraz stała  $X_1$  jest nachyleniem.

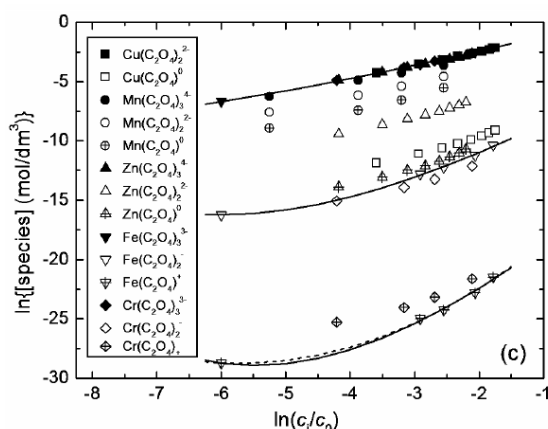
Największy wzrost rozpuszczalności obserwuje się w obecności trójwartościowych kationów, co związane jest z ich zdolnością do tworzenia kompleksów z substancją rozpuszczoną w roztworze. Ustalona zależność pomiędzy  $-\log\beta_s$  i  $A_s$  jest ogólnie zgodna z obserwowanym trendem, że im większa sumaryczna stała trwałości (tj.  $-\log\beta_s$ ) dominującego w roztworze kompleksu utworzonego przez dany kation domieszki, tym większa rozpuszczalność szczawianu amonu [28].

Prace [H11, H12, H13, H14] poświęcono analizie równowag chemicznych tworzących się w nasyconych roztworach szczawianu amonu czystych i zawierających domieszki. W badaniach tych koncentrowano się na określeniu rodzaju i składu chemicznego

kompleksów tworzących się w nasyconych roztworach w funkcji stężenia  $c_i$  domieszek. Analizę specjacyjną dotyczącą rodzaju i składu chemicznego kompleksów przeprowadzono przy pomocy programu komputerowego HySS (Hyperquad Simulation and Speciation) [29].



**Rysunek 11.** Zależność  $-\log\beta_1$  (tj.  $-\log\beta_1$ ,  $-\log\beta_2$  oraz  $-\log\beta_3$ ) dla kompleksów domieszek zawierających jeden, dwa i trzy ligandy szczawianowe od parametru  $A_s$ . Dane dla Mn(II) i Ni(II) zostały wyłączone z liniowego wykresu 2. Z pracy [H11]



**Rysunek 12.** Wykresy zależności stężeń  $c_{\text{kompleks}}$  różnych kompleksów od stosunku  $c_i/c_0$ . Z pracy [H11]

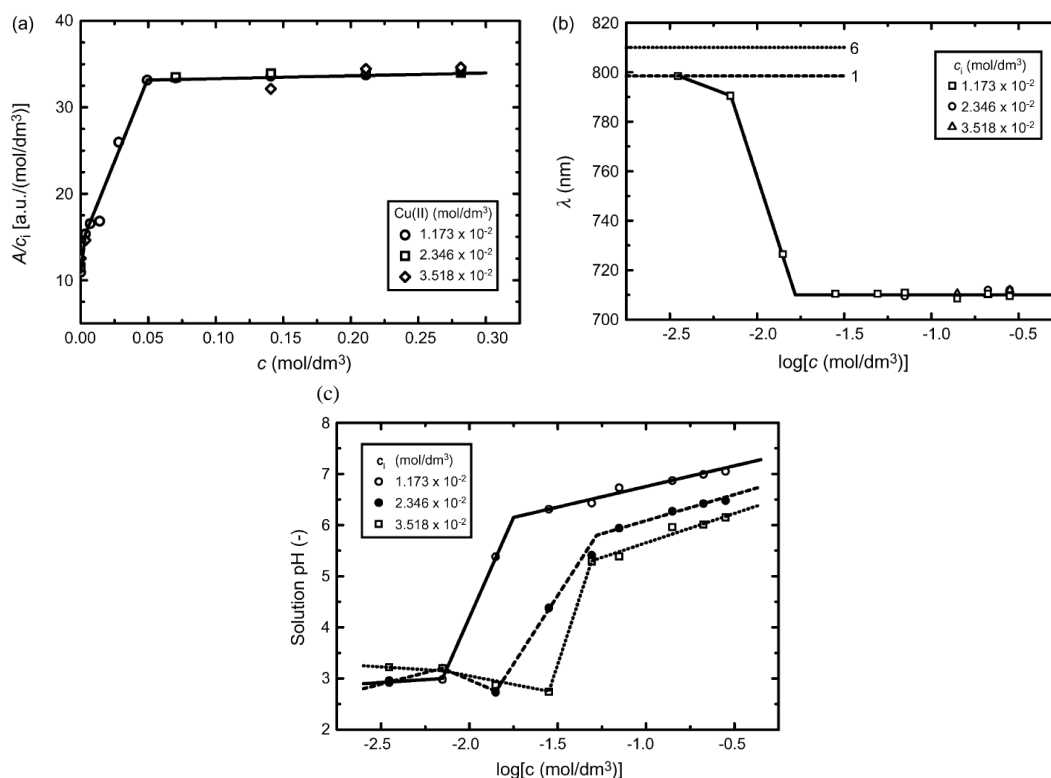
Analiza pokazała [H11], że dominującymi kompleksami, które wiążą jony metalu, znajdujące się w nasyconym roztworze szczawianu amonu, są bardzo trwałe, ujemnie naładowane szczawianowe kompleksy typu  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  i  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . Rysunek 12 przedstawia stężenia  $c_{\text{kompleks}}$  różnych kompleksów w funkcji stosunku  $c_i/c_0$ , gdzie  $c_0$  jest stężeniem szczawianu amonu w roztworze. Z rysunku wynika, że stężenie dominujących kompleksów w nasyconym roztworze szczawianu amonu jest praktycznie takie samo niezależnie od rodzaju domieszki i wartości stosunku  $c_i/c_0$ . Wyjątkiem są dane stężenia kompleksów dla jonów Mn(II), nieco niższe niż w przypadku pozostałych domieszek. Takie różnice wynikają z faktu, że w nasyconych roztworach jony Cu(II), Fe(III), Zn(II) i Cr(III) łączą się z jonami szczawianowymi praktycznie w 99% w kompleksy szczawianowe, tj.  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ , a około 1% stanowią kompleksy innego rodzaju. Tymczasem w roztworach zawierających domieszkę Mn(II) około 72% jonów metalu wiąże się w kompleksy typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ , natomiast pozostałe około 28% tworzy przede wszystkim kompleksy typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  i  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)^0$ .

Interesujący jest fakt, że wykresy  $\ln[C_{\text{kompleks}}]$  w funkcji  $\ln(c_i/c_0)$  dla różnych kompleksów przedstawione na rysunku 12 pokazują podobne trendy, co można przedstawić empiryczną zależnością:

$$\ln Y = \ln Y_0 + nx(1 + n_1x^b), \quad (28)$$

gdzie  $x = (c_i/c_0)$ ,  $Y$  oznacza stężenie poszczególnych rodzajów kompleksów domieszki,  $Y_0$  jest ekstrapolowaną wartością  $Y$ , kiedy  $x \rightarrow \ln(c_i/c_0) = 0$ , tj. kiedy  $(c_i/c_0) \rightarrow 1$ , a  $n$ ,  $n_1$  i  $b$  są empirycznymi stałymi. Analiza ujawniła, że: 1) wartości stałych  $\ln Y_0$ ,  $n$  i  $n_1$  są określone przez naturę kompleksów domieszki i wybraną wartość  $b$ , 2) stała  $0,02 < n_1 < 0,1$ , kiedy wykładnik potęgi  $b = 1$ , natomiast  $0,002 < n_1 < 0,016$ , kiedy  $b = 2$ . Określono, że wartość  $n$  liniowo rośnie wraz z malejącą wartością  $\ln Y_0$ . Innymi słowy, w stałej temperaturze współzależność pomiędzy stężeniem kompleksów utworzonych w nasyconym roztworze a  $\ln(c_i/c_0)$  dla różnych domieszek można opisywać prostym równaniem, które przypomina zależność gęstości roztworów od stężenia substancji rozpuszczonej.

W pracy [H12] analizowano wpływ domieszki Cu(II) na chemiczną równowagę w nasyconych i nienasyconych roztworach wodnych szczawianu amonu w funkcji stężenia  $c_i$  domieszki, wykorzystując dane z teoretycznej analizy specjacyjnej pomiarów pH i spektrofotometrii UV-vis. Analiza doświadczalnych danych pH, absorbancji  $A$  przy danej długości fali  $\lambda$  oraz długości fali  $\lambda$  odpowiadającej maksymalnej wartości  $A$  w widmie UV-Vis od stężenia  $c$  szczawianu amonu w nienasyconych wodnych roztworach zawierających różne stężenia  $c_i$  domieszki Cu(II) ujawniła liniowe zależności w trzech dobrze zdefiniowanych obszarach stężeń (patrz rysunek 13a-c). Zależności te odzwierciedlają sytuację, jaka ma miejsce w roztworach, informując, przy jakich wartościach stężeń szczawianu amonu i domieszki zmienia się skład chemiczny różnych kompleksów.



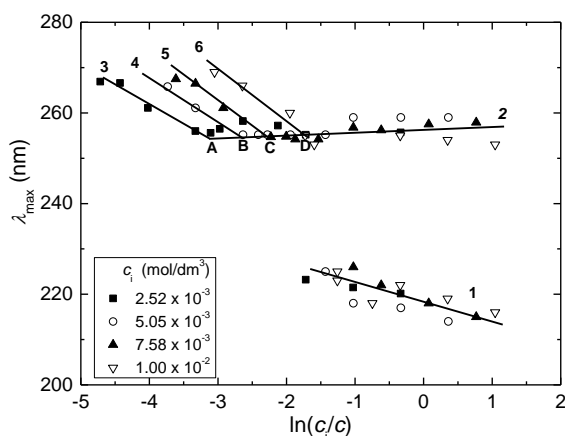
**Rysunek 13.** Wykresy a) absorbancji  $A$ , b) długości fali  $\lambda$  w maksimum absorbancji  $A$  oraz c) pH nienasyconych wodnych roztworów szczawianu amonu w funkcji ich stężenia  $c$  dla trzech różnych stężeń jonów Cu(II). Z pracy [H12]

Ustalono, że dobrze zdefiniowane obszary związane są z dominującymi kompleksami  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{CuC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  i  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  oraz  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ , które tworzą się w roztworach szczawianu amonu o stężeniu odpowiednio poniżej  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , pomiędzy  $0,01$  i  $0,03 \text{ mol/dm}^3$  i powyżej  $0,03 \text{ mol/dm}^3$ . Analiza specjacyjna ujawnia, że w nasyconych roztworach szczawianu amonu istnieją przede wszystkim kompleksy typu  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ , a wzrost rozpuszczalności w obecności domieszki  $\text{Cu}(\text{II})$  jest zasadniczo związany ze wzrostem stosunku stężenia kompleksów  $\text{CuC}_2\text{O}_4^0$  i  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ .

Doświadczalna zależność  $\lambda$  od stężenia  $c$  szczawianu amonu ujawnia charakterystyczne cechy procesów adsorpcji, w których uczestniczą jony  $\text{Cu}(\text{II})$  i ligandy szczawianowe (rysunek 13b). Na podstawie zależności  $\lambda$  od  $c$  oszacowano, że wartość różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  towarzysząca procesowi tworzenia kompleksów wynosi około  $15 \text{ kJ/mol}$ .

W pracy [H13] przy zastosowaniu spektrofotometrycznej metody w zakresie UV prześlędzono procesy tworzenia się kompleksów szczawianu manganu przy różnych stężeniach szczawianu amonu  $c$  i domieszki  $c_i$   $\text{Mn}(\text{II})$ . Ponadto ustalono, jakie zmiany zachodzą w stężeniach poszczególnych kompleksów wraz ze zmianą wartości stosunku  $(c_i/c)$ .

Analiza spektrofotometrycznych wyników (rysunek 14) z punktu widzenia specjacji kompleksów w tych roztworach pokazała, że w zakresie  $-1 < \ln(c_i/c) < 1,5$  akwakompleksy  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  wiążą ligandy szczawianowe, co prowadzi do utworzenia kompleksów typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)$  i  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ , jednak w zakresie stosunku stężeń  $-5 < \ln(c_i/c) < -2$  dalsze przyłączanie ligandów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  do kompleksów  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  przyczynia się do utworzenia dominujących kompleksów typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ .



**Rysunek 14.** Zależność długości fali  $\lambda_{\text{max}}$  od  $\ln(c_i/c)$  dla różnych stężeń  $c_i$  jonów  $\text{Mn}(\text{II})$ . Z pracy [H13]

Zauważono, że zwiększenie przesylenia w roztworach wzrostowych sprzyja powstawaniu wysyconych koordynacyjnie kompleksów typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ , aczkolwiek przy pewnej wartości  $\ln(c_i/c)$ , odpowiedniej dla danego stężenia domieszki, dalszy wzrost przesylenia może przyczynić się do dysocjacji kompleksu typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ .

Absorpcja światła przez roztwory szczawianu amonu zawierające domieszkę  $\text{Mn}(\text{II})$  w zakresie stosunku stężeń  $-5 < \ln(c_i/c) < 2,5$  powoduje obniżenie bądź wzrost intensywności widm w obszarze UV. Zachodzące zmiany spowodowane są stopniową eliminacją cząsteczek wody z akwakompleksu  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  i koordynacją ligandów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  przy danej wartości stosunku stężeń  $c_i/c$  oraz można je opisywać molowym współczynnikiem ekstynkcji  $\varepsilon$ , maksymalną długością fali  $\lambda_{\text{max}}$  czy siłą oscylatora  $f$ . Koordynacja ligandu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  przez wodne kompleksy  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  prowadzi do utworzenia kompleksów  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)$  oraz



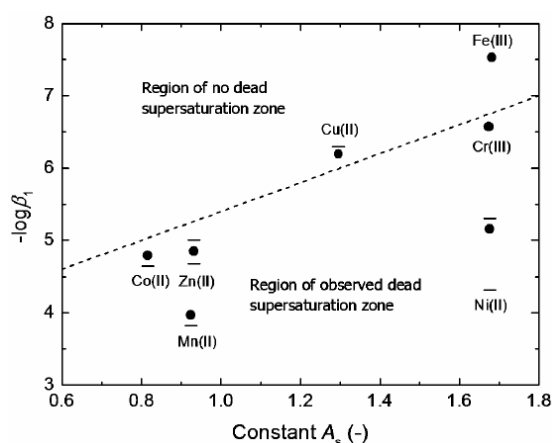
$\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ , a następnie, w odpowiednim zakresie wartości  $\ln(c_i/c)$ , do dominującego kompleksu typu  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ . Przyłączanie kolejnych ligandów  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  jest dobrze określone w obszarze światła UV.

#### 4.3.2.5. Martwe obszary przesylenia i efektywne współczynniki segregacji domieszek

Wpływ różnych domieszek na kinetykę wzrostu kryształów AO i segregację domieszki jest odmienny, pomimo że rodzaj krystalizowanego związku pozostaje taki sam i warunki krystalizacji (tj. temperatura i przesylenie) są identyczne. Zarówno kinetyka wzrostu, jak i segregacja domieszki wiąże się jednak z adsorpcją domieszki na rosnącej powierzchni, wobec czego istnieje bliski związek pomiędzy oddziaływaniem domieszki na kinetykę wzrostu a wartością współczynnika segregacji. Wynika z tego, że przyczyną zmian w kinetyce wzrostu kryształów i w segregacji domieszki podczas ich wzrostu może być skład chemiczny (struktura) i stabilność kompleksów powstających w roztworze zawierającym domieszki. Rozważania dotyczące współzależności pomiędzy stabilnością kompleksów tworzących się w nasyconych roztworach wodnych a występowaniem martwych obszarów przesylenia dla wzrostu i efektywnym współczynnikiem segregacji domieszek przedstawiono w pracy [H11].

W celu zrozumienia mechanizmu pojawiania się martwych obszarów przesylenia w obecności domieszek podczas wzrostu kryształów AO oraz uzasadnienia wartości efektywnego współczynnika segregacji kationowych domieszek w kryształach należy odwołać się do rysunku 15 [H11], który prezentuje zależność wartości  $-\log\beta_1$  od parametru charakteryzującego wzrost rozpuszczalności  $A_s$ .

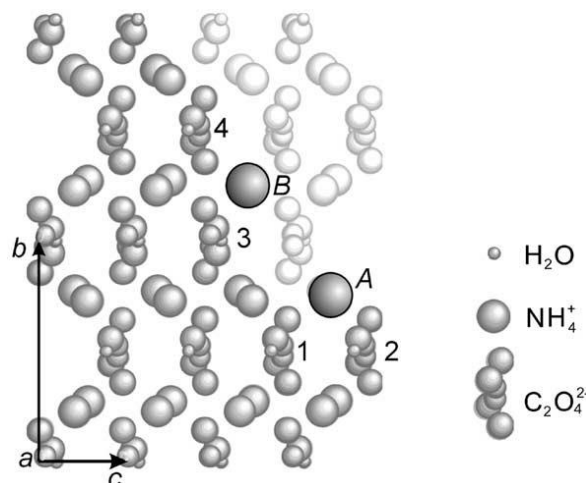
Z wyjątkiem domieszek Cu(II) i Fe(III), których kompleksy szczawianowe mają stosunkowo wysokie wartości  $-\log\beta_1$ , wszystkie inne powodują występowanie martwych obszarów przesylenia. Tego typu obserwacja pozwala wyróżnić zakresy wartości  $-\log\beta_1$  dla domieszek odpowiadających za martwe obszary przesylenia (patrz rysunek 15). Martwe obszary przesylenia występują w obecności domieszek, dla których  $-\log\beta_1 < -\log\beta_{cr}$ , nie występują natomiast, kiedy  $-\log\beta_1 > -\log\beta_{cr}$ . Wyróżnione zakresy wartości  $-\log\beta_1$  można rozdzielić empiryczną liniową zależnością, która wiąże  $-\log\beta_{cr}$  oraz  $A_s$ . Wartość  $-\log\beta_{cr}$  jest zbliżona do wartości  $-\log\beta = 3,8$  dla jonu  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  i dotyczy kompleksu uczestniczącego we wzroście z roztworu czystego, bez domieszek.



**Rysunek 15.** Zależność  $-\log\beta_1$  od parametru  $A_s$  dla różnych domieszek oraz domieszki ujawniające martwe obszary przesylenia obszaru. Z pracy [H11]

Rysunek 16 prezentuje rzut struktury AO na ścianę (100) [30], pokazujący ułożenie jonów  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  i molekuł  $\text{H}_2\text{O}$  w dwóch kolejnych warstwach. Górną warstwę reprezentują ciemnoszare amonowe i szczawianowe jony oraz molekule wody, podczas gdy

dolną warstwę przedstawiają te same jony i molekuly oznaczone jaśniejszym, szarym kolorem. W górnej warstwie można dostrzec załomy związane z pozycją jonów szczawianowych 1 i 2 oraz 3 i 4. Wobec tego, załomy mogą być uważane za część elementarnych stopni zorientowanych wzdłuż kierunków [010] oraz [001]. Podczas wzrostu kryształów AO z roztworu bez domieszki pomiędzy jonami górnej warstwy i migrującymi jednostkami z roztworu występują przede wszystkim elektrostatyczne oddziaływania, a wzrost zachodzi poprzez wbudowywanie się jednostek wzrostu w załomy.



**Rysunek 16.** Rzut struktury AO na ścianę (100), który przedstawia rozmieszczenie jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> oraz molekuł wody H<sub>2</sub>O w dwóch kolejnych warstwach. Górna warstwa jest reprezentowana przez ciemnoszare jony amonowe i szczawianowe oraz molekuly wody, podczas gdy w dolnej warstwie jony i molekuly oznaczono jaśniejszym, szarym kolorem. Miejsca adsorpcyjne kompleksów oznaczono jako A i B. Z pracy [H5]

Mechanizm adsorpcji kompleksów na powierzchni rosnącego kryształu w dużej mierze wykazuje podobieństwo do mechanizmu wbudowywania się jednostek wzrostowych w miejsca załomowe. Należy jednak zauważyć, że podczas wzrostu kryształów AO z roztworów zawierających domieszki dominujące kompleksy konkurują z parami jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oraz z jonami C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> o zajęcie ich typowych miejsc sieciowych na powierzchni rosnącego kryształu. Mając na uwadze, że wzrost kryształów AO z czystych roztworów wodnych kontrolowany jest przyłączeniem się jonów C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, można sądzić, że to naładowane ujemnie dominujące kompleksy konkurują z jonami C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Dominujące kompleksy różnią się trwałością, wartością ładunku, jednak każdy z tych kompleksów naładowany jest ujemnie. Wynika z tego, że za adsorpcję kompleksów w miejscach wzrostowych (tj. załomach) na powierzchni ścian F odpowiadają przede wszystkim elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy dominującymi kompleksami i parami jonów NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, które tworzą powierzchnię wzrostu. Adsorpcyjne kompleksy zawierające jony metalu (np. A i B) oraz nie mniej niż dwa ligandy szczawianowe mogą zająć miejsca załomowe odpowiednio 1 i 2 oraz 3 i 4 (patrz rysunek 16).

Cząsteczka po zaadsorbowaniu na powierzchni rosnącego kryształu może przez pewien czas  $\tau_{ad}$  na niej przebywać, po czym ulegać rozpuszczeniu w środowisku wzrostowym, co przedstawia równanie Frenkela [31]:

$$\tau_{ad} = \tau_0 \exp(Q_{ad}/RT), \quad (29)$$

gdzie  $\tau_0$  jest czasem przemieszczania się (skakania) cząsteczek w zaadsorbowanym stanie, a  $Q_{ad}$  – ciepłem adsorpcji, tj. ilością uwalnianego ciepła podczas adsorpcji. Czas adsorpcji  $\tau_{ad}$  zwykle nazywamy czasem przebywania. Rozważania opierające się na równaniu Frenkela doprowadzają do wniosku, że martwe obszary przesylenia obserwuje się w przypadku

domieszek tworzących dominujące kompleksy o dużej liczbie koordynacyjnej  $C_2O_4^{2-}$  bądź powodujących mniejszą zmianę w standardowej swobodnej energii Gibbsa  $\Delta G_{0s}$  (tj. z niską wartością  $-\log\beta_s$ ). Wniosek jednocześnie wskazuje, że wyższy ładunek dominującego kompleksu i mniejsza zmiana w  $\Delta G_{0s}$  prowadzą do krótszego czasu adsorpcji  $\tau_{ad}$ . Z kolei krótki czas adsorpcji  $\tau_{ad}$  oznacza, że elektrostatyczne oddziaływania kompleksów domieszki z powierzchniowymi jonami są słabe oraz że kompleksy domieszki szybko blokują wszystkie dostępne załomowe miejsca. Innymi słowy, ta sytuacja odpowiada natychmiastowej adsorpcji na wszystkich wzrostowych miejscach. Próg przesyleniowy  $\sigma_d$  odpowiada górnej granicy martwego obszaru przesylenia, który istnieje, dopóki czas adsorpcji  $\tau_{ad}$  jest mniejszy niż czas krytyczny  $\tau_{ad}^*$ . Podczas gdy  $\tau_{ad}$  przekracza  $\tau_{ad}^*$ , zaadsorbowany kompleks jest w stanie dysocjować na powierzchni kryształu. Na przykład kompleks  $M(C_2O_4)_z^{z-}$  dysocjuje zgodnie z reakcją:



gdzie  $M^{z+}$  oznacza kation, który jest solwatowany, a  $z$  to ładunek jonu. Jony  $C_2O_4^{2-}$  są wbudowywane w kryształ, tymczasem jony  $M^{z+}$ , w zależności od ich właściwości chemicznych, są wypchnięte na pewną odległość do roztworu bądź wychwycone przez rosnący kryształ. Powyższe rozważania prowadzą do wniosku, że występowanie martwych obszarów przesylenia w zależnościach  $R(\sigma)$  związane jest ze stabilnością kompleksów, które tworzą się pomiędzy kompleksami domieszki znajdującymi się w objętości roztworu a jonami na powierzchni wzrostowej kryształu.

Ze wzrostem przesylenia  $\sigma$  prędkość wzrostu powoli rośnie, ponieważ na powierzchniach ścian kryształów jest coraz więcej dostępnych miejsc wzrostowych. Przy określonej wartości przesylenia stosowanego podczas wzrostu może powstać sytuacja, w której adsorpcja kompleksów domieszki między stopniami na tarasie staje się zależna od czasu. Sytuację taką określa się jako początek adsorpcji zależnej od czasu i występuje ona przy przesyleniu  $\sigma^*$ . Z takim zjawiskiem mamy do czynienia, kiedy czas indukcji  $\tau_{step}$  dla kolejno powstających stopni staje się mniejszy niż  $\tau_{ad}$ , wówczas zdysocjowane na powierzchni jony  $M^{z+}$  zostają włączane do kryształu przez przesuwające się stopnie. Przy dużych wartościach przesylenia, kiedy  $\sigma > \sigma^{**}$ , a czas indukcji  $\tau_{step} \ll \tau_{ad}$ , adsorpcja domieszki staje się niezależna od czasu. W tym przypadku wychwytywanie różnych typów cząsteczek domieszki zachodzi losowo, ponieważ powierzchnia międzyfazowa kryształ-roztwór przy wyższych przesyleniach staje się chropowata, natomiast wartości prędkości wzrostu osiągają wartości podobne jak w przypadku układu bez domieszki.

Powyższe rozważania są słuszne w odniesieniu do takich domieszek jak Mn(II) i Cr(III), jednak w porównaniu z jonami Cu(II) oraz Fe(III) efektywny współczynnik segregacji jest dla nich względnie niski. Stosunkowo wysokie wartości sumarycznej stałej trwałości  $-\ln\beta_s$  dominujących kompleksów tych domieszek a prosty skład chemiczny dominującego kompleksu Cu(II) wskazują, że wartość czasu adsorpcji  $\tau_{ad}$  jest większa niż wartość krytyczna  $\tau_{ad}(cr)$ , określona przerywaną linią na rysunku 15. Długi czas adsorpcji  $\tau_{ad}$  oznacza, że kompleksy domieszki skutecznie adsorbują się na powierzchni kryształu. Z racji długiego czasu adsorpcji  $\tau_{ad}$  i dużego rozmiaru cząsteczek domieszki zaadsorbowane kompleksy również mogą działać jak centra, do których przyłączają się jony  $NH_4^+$  oraz  $C_2O_4^{2-}$ , zwiększając tym samym prędkość wzrostu ścian kryształów i wartość współczynnika segregacji domieszki. Podobne wyjaśnienia można stosować dla domieszki Fe(III).

Cząstkowe stałe stabilności kilku kolejnych kompleksów prowadzą do empirycznej liniowej zależności:  $\log\beta_1 = K_1 - K_2 \log\beta_2$ , gdzie  $K_1$  i  $K_2$  to stałe. Jeżeli różne dwu- czy trójwartościowe kationy tworzą kompleksy z taką samą liczbą ligandów, można przewidywać, że skuteczność różnych domieszek w zmniejszaniu szybkości wzrostu ścian nieorganicznych kryształów związana jest z iloczynem rozpuszczalności  $M(OH)_z$ . Tego typu

zachowanie domieszek wiąże się bezpośrednio z reakcją hydrolizy jonów akwakompleksów, jak  $M(H_2O)_6^{z+}$ ,  $M(H_2O)_5(OH)^{(z-1)+}$  oraz  $M(H_2O)_4(OH)_2^{(z-2)+}$ , zaadsorbowanych na powierzchni kryształu do produktów zgodnie z reakcją:



gdzie jon  $M^{z+}$  hydrolizuje do adsorpcyjnie aktywnego jonu  $M_1^{(z-1)+}$  i jego kolejnych produktów hydrolizy, gdzie  $2 < z < 3$ . Skoro iloczyn rozpuszczalności  $K_{sp}$  produktu

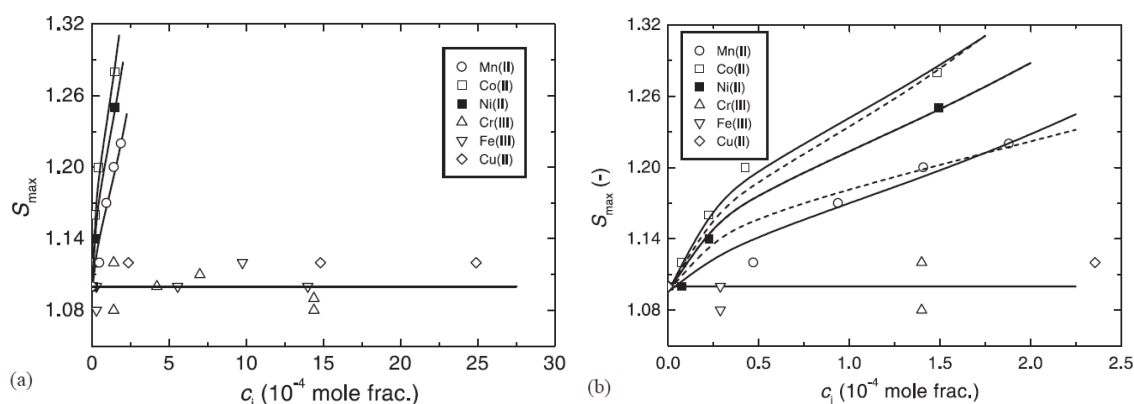


wynika z tego, że im niższa wartość  $K_{sp}$  dla produktów hydrolizy reakcji (patrz równanie (32)), tym większa skuteczność zaadsorbowanych kompleksów typu  $M_1^{(z-1)+}$ .

Adsorpcja kompleksów domieszek w załomach podczas wzrostu kryształów AO określa kinetykę przesuwanego się stopnia po powierzchni wzrostu, która z kolei zależy od warunków wzrostu, tj. przesylenie, pH i temperatura roztworu. Identyczne czynniki określają również włączanie się desolwatowanych kationów w załomy. Wobec tego wartość proggu przesyleniowego  $\sigma^*$  dla wychwytu kationów jest wypadkową wpływów dwóch procesów przebiegających w przeciwnych kierunkach: 1) hydrolizy kompleksów  $M^{z+}$  i  $M_1^{(z-1)+}$  oraz 2) desolwatacji tych kompleksów podczas ich wbudowywania w powierzchnię kryształu.

#### 4.3.2.6. Szerokość obszaru metastabilnego w obecności domieszek

W pracy [H9] badano wpływ sześciu różnych dwu- i trójwartościowych domieszek na wartość szerokości obszaru metastabilnego dla wzrostu kryształów AO z roztworów wodnych w temperaturze 30°C. Te same domieszki były również wybrane do badań ich wpływu na kinetykę wzrostu kryształów AO oraz progów przesylenia  $\sigma_a$  i  $\sigma^*$ . Szerokość obszaru metastabilnego wyznaczono na podstawie przesylenia  $\sigma_{max}$ , przy którym zaczynały się pojawiać drobne kryształy w objętości roztworu. Rysunek 17 przedstawia dane doświadczalne stosunku przesylenia  $S_{max}$  ( $S_{max} = 1 + \sigma_{max}$ ) w funkcji stężenia  $c_i$  domieszek. Można zauważyć, że: 1) domieszki Mn(II), Co(II) i Ni(II) prowadzą do wzrostu wartości stosunku względnego przesylenia  $S_{max}$  ( $S_{max} = 1 + \sigma_{max}$ ), który odpowiada szerokości metastabilnego obszaru, jednak wpływ jonów Co(II) i Ni(II) jest wyraźniejszy niż jonów Mn(II), 2) jony Cu(II), Fe(III) oraz Cr(III) praktycznie nie wpływają na wartość  $S_{max}$ . Wyniki wpływu domieszki na wartość  $S_{max}$  wyjaśniano, opierając się na teorii heterogenicznego trójwymiarowego zarodkowania, rozważając tworzenie się trójwymiarowych (3D) zarodków o rozmiarach krytycznych w roztworze wzrostowym oraz koncepcję występowania barier przesylenia.



**Rysunek 17.** Dane doświadczalne szerokości metastabilnego obszaru  $S_{max}$  w funkcji stężenia  $c_i$  różnych domieszek. W b) dane przedstawiono dla ułamka molowego  $c_i < 2.5 \times 10^{-4}$ . Z pracy [H9]

Prędkość  $J$  trójwymiarowego (3D) zarodkowania heterogenicznego, definiowaną jako liczbę 3D zarodków o rozmiarach krytycznych powstających w jednostce objętości roztworu w jednostkowym czasie, można przedstawić równaniem [1, 6, 32]:

$$J = AS \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (33)$$

gdzie zmiana energii swobodnej  $\Delta G^*$  wymagana dla utworzenia kulistego zarodka o promieniu krytycznym:

$$r^* = \frac{2\gamma_{\text{eff}}\Omega}{kT \ln S}, \quad (34)$$

jest podana równaniem

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{eff}}^3\Omega^2}{3k^2T^2 \ln^2 S}. \quad (35)$$

W tych równaniach  $A$  jest kinetycznym parametrem określonym przez przyłączanie się jednostek wzrostowych do zarodka,  $\Omega$  – objętością molekuly,  $\gamma_{\text{eff}}$  – efektywną międzyfazową swobodną energią zarodka utworzonego przez heterogeniczne zarodkowanie, a  $S$  – względny przesyconie,  $S = 1 + \sigma$ .

Obecność domieszek w roztworze może wpłynąć na prędkość zarodkowania  $J$  poprzez zmianę parametru  $\gamma_{\text{eff}}$  oraz/bądź  $A$ . Cząsteczki domieszki, adsorbując się na powierzchni zarodka, zmniejszają  $\gamma_{\text{eff}}$  i w ten sposób powodują zwiększenie szybkości zarodkowania  $J$ . Czas życia zarodków jest jednak bardzo krótki i cząsteczki domieszki, dyfundując w roztworze, mogą nie zdążyć do nich dotrzeć. Wobec tego domieszki, adsorbując się na zarodkach, mogą być promotorami procesu zarodkowania poprzez zmniejszenie  $\gamma_{\text{eff}}$  bądź nie mieć wpływu na szybkość zarodkowania  $J$ , kiedy się na nich nie adsorbują. Zmiany w  $J$  z powodu efektywnej międzyfazowej energii swobodnej zarodka  $\gamma_{\text{eff}}$  zachodzą poprzez zmiany energii swobodnej  $\Delta G^*$  oraz krytycznego promienia zarodka  $r^*$ . Domieszki niezmiennające  $\gamma_{\text{eff}}$  mogą zmieniać wartość parametru  $A$  poprzez fizyczne blokowanie aktywnych miejsc wzrostu istniejących na powierzchni zarodka. Analiza eksperymentalnych danych w pracy [H9], przy założeniu, że adsorpcja domieszki na aktywnych miejscach przebiega zgodnie z izotermą Langmuira, pokazuje, że wzrost wartości  $S_{\text{max}}$  jest spowodowany blokowaniem aktywnych miejsc wzrostu dostępnych na powierzchni rozwijającego się zarodka przez domieszki Mn(II), Co(II) i Ni(II), podczas gdy takie zjawisko nie występuje w obecności domieszki Cu(II), Cr(III) i Fe(III).

Analiza zależności  $\sigma_{\text{max}(c_i)}$  pokazała, że podczas blokowania miejsc wzrostu różniczkowe ciepło adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  zmienia się w następującej kolejności:  $Q_{\text{diff}}[\text{Cu(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Cr(III)}] \ll Q_{\text{diff}}[\text{Mn(II)}] < Q_{\text{diff}}[\text{Ni(II)}] < Q_{\text{diff}}[\text{Co(II)}]$ . W przypadku barier przesyconia  $\sigma_a$  i  $\sigma^*$  wartości  $Q_{\text{diff}}$  można przedstawić w kolejności:  $Q_{\text{diff}}[\text{Cu(II)}], Q_{\text{diff}}[\text{Fe(III)}], \ll Q_{\text{diff}}[\text{Cr(III)}] < Q_{\text{diff}}[\text{Mn(II)}] < Q_{\text{diff}}[\text{Ni(II)}] < Q_{\text{diff}}[\text{Co(II)}]$ . W obydwu przypadkach, kiedy blokowane są przez domieszkę miejsca zarodkowania w trójwymiarowym heterogenicznym zarodkowaniu bądź zatrzymywany jest wzrost w wyniku blokowania przesuwanego się stopnia, kolejność różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  dla różnych domieszek jest podobna.

Podobieństwa w trendach wyjaśniono, odwołując się do definicji różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  [1, 31]

$$Q_{\text{diff}} = Q_{\text{ad}} - \Delta H_{s(\text{ad})}, \quad (36)$$

gdzie  $Q_{\text{ad}}$  jest ciepłem adsorpcji cząsteczek domieszki zaadsorbowanych na powierzchni, a  $\Delta H_{s(\text{ad})}$  – ciepłem rozpuszczenia (dysocjacji) zaadsorbowanych cząsteczek domieszki. Oznacza to, że kolejność w wartościach  $Q_{\text{diff}}$  można wiązać z dwoma procesami: 1) adsorpcją

cząsteczek domieszki (kompleksami) na rosnącej ścianie oraz 2) usuwaniem zaadsorbowanego kompleksu z powierzchni. Pierwszy proces jest związany ze stabilnością kompleksów, które adsorbują się na rosnącej powierzchni, podczas gdy drugi proces określony jest przez stabilność zaadsorbowanych kompleksów. Na tej podstawie można wnioskować, że wartość różniczkowego ciepła adsorpcji  $Q_{\text{diff}}$  dla domieszki w roztworze w metastabilnym obszarze jest zasadniczo określona przez stałe stabilności kompleksów, które biorą udział w procesie adsorpcji kompleksów na rosnącej ścianie oraz usuwania zaadsorbowanego kompleksu z powierzchni. Wartość  $Q_{\text{diff}}$  jest związana z efektywną wartością międzyfazowej energii  $\gamma_{\text{eff}}$  i kinetyką przyłączania się jednostek wzrostu do zarodka. Z kolei te parametry związane są z chropowatością rosnącej powierzchni.

Jak wynika z dyskusji w pracy [H5], wśród różnych kompleksów istniejących w roztworze zawierających jonowe domieszki tylko kilka wyselekcjonowanych absorbuje się na powierzchni i w rezultacie prowadzi do zaadsorbowanego kompleksu. Następnie kompleksy te stopniowo dysocjują. W związku z tym o skutecznej zmianie szerokości obszaru metastabilnego w obecności domieszki decydują stałe dysocjacji  $\beta_1$  i  $\beta_2$  kompleksów z jednym bądź dwoma ligandami zaadsorbowanymi i adsorbującymi się na powierzchni.

W rozważaniach wpływu domieszki na szerokość obszaru metastabilnego [H9] brano pod uwagę stałe równowagi dysocjacji  $\beta_1$  i  $\beta_2$  kompleksów z jednym bądź dwoma ligandami szczawianowymi (tj.  $M(\text{C}_2\text{O}_4)$  i  $M(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  dla jonów  $M^{2+}$  oraz  $M(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  i  $M(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  dla jonów  $M^{3+}$ ) oraz stosowano zależność, która wiąże stałą dysocjacji  $\beta$  i standardową energię Gibbsa  $\Delta G_0$ :

$$\Delta G_0 = -RT \ln \beta = -2.302 RT \log \beta. \quad (37)$$

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że wpływ różnych domieszek na zmianę szerokości metastabilnego obszaru i wartości  $Q_{\text{diff}}$  jest bezpośrednio związany ze stałymi równowagi dysocjacji  $\beta_1$  i  $\beta_2$ . Jedynie domieszki tworzące kompleksy  $p\beta_1 < 6$  i  $p\beta_2 < 10$  prowadzą do wzrostu szerokości metastabilnego obszaru.

Na podstawie przeprowadzonych rozważań stwierdzono, że domieszka będzie skuteczna w zwiększaniu szerokości metastabilnego obszaru, jeżeli spełnia dwa warunki: 1) kompleks utworzony w roztworze i adsorbujący się na wzrostowej powierzchni nie jest bardzo stabilny oraz 2) różnica w standardowej swobodnej energii Gibbsa  $\Delta G_0$  związana z zaadsorbowanymi kompleksami z jednym bądź dwoma ligandami nie powinna być bardzo wysoka. Ogólnie domieszka prowadzi do wzrostu szerokości metastabilnego obszaru roztworów szczawianu amonu, kiedy zaadsorbowany kompleks nie jest bardzo stabilny.

#### 4.4. Podsumowanie

Prezentowane wyżej badania w cyklu publikacji pokazują, że jonowe domieszki znajdujące się w środowisku wzrostu jednowodnych kryształów szczawianu amonu mają wyraźny wpływ na ich zarodkowanie, wzrost, morfologię oraz segregację domieszki w tych kryształach. Zwraca uwagę również fakt, że w zależności od rodzaju jonowej domieszki wpływ ten może być różny. Niektóre domieszki przyczyniają się do zwiększenia szybkości wzrostu danej ściany kryształu, a inne do jej zmniejszenia. W obecności jednej domieszki nie obserwuje się barier przesylenia dla wzrostu, jednak w obecności innej takie bariery się pojawiają. Można również dostrzec, że wpływ różnych domieszek na kinetykę wzrostu kryształów AO czy segregację domieszki jest odmienny, mimo że rodzaj krystalizowanego związku jest taki sam i warunki krystalizacji (tj. temperatura i przesylenie) są identyczne.

Wpływ jonowych domieszek na kinetykę wzrostu i morfologię jonowych kryształów jest wyjaśniany z punktu widzenia adsorpcji pojedynczych jonów w miejscach załomowych w stopniu bądź na powierzchni tarasu pomiędzy sąsiadującymi stopniami, które występują na

powierzchni kryształu i są w kontakcie z roztworem. W omawianym wyżej cyklu publikacji podkreśla się jednak, że w układzie rzeczywistym nie spotyka się pojedynczych jonów, ponieważ kationowa domieszka tworzy kompleksy z obecnymi w nim rozpuszczonymi anionami. Zarówno kinetyka wzrostu, morfologia kryształu, jak i segregacja domieszki są ściśle związane z procesami adsorpcji cząsteczek domieszki na granicy faz kryształ-roztwór. Głównym wkładem przeprowadzonych badań do dziedziny krystalizacji z roztworów jest: a) zwrócenie uwagi na ważną rolę, jaką odgrywają kompleksy biorące udział w procesie ich adsorpcji na rosnącej ścianie kryształu i krystalicznego zarodka oraz ich usuwania (już zaadsorbowanych) z powierzchni, b) uzasadnienie, że to skład chemiczny tych kompleksów oraz stałe ich stabilności decydują o przebiegu tych procesów.

Powyższe badania na przykładzie kryształów AO wskazują, że mechanizm adsorpcji i desorpcji domieszki na powierzchniach rosnących kryształów nie jest prostym procesem, a jony substancji macierzystej i cząsteczki domieszki obecne w postaci kompleksów wchodzące w skład roztworu wzrostowego uczestniczą w procesach zarodkowania i wzrostu kryształów. Złożoność zagadnień związanych z procesami krystalizacji stanowi motywację do prowadzenia dalszych badań na innych układach wzrostowych, które będą obejmowały m.in. stabilność przesyconych roztworów i związek pomiędzy stabilnością roztworów i strukturą powstałych w nich kompleksów.

## Literatura

1. K. Sangwal, *Additives and Crystallization Processes: From Fundamental Applications*, Wiley, Chichester (2007).
2. P. M. Synowiec, *Krystalizacja przemysłowa z roztworu*, WNT, Warszawa (2008).
3. K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 4050.
4. K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 3316.
5. K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* 203 (1999) 197.
6. K. Sangwal, w: *Elementary Crystal Growth*, (Redaktor) K. Sangwal, Saan, Lublin (1994), rozdz. 4. (K. Sangwal, A. Koziejowska, K. Wojciechowski, w: *Wzrost kryształów*, (Redaktor) K. Sangwal, WSP, Częstochowa, 1990, rozdz. 2.).
7. J. Prywer, A. Torzewska, E. Mielniczek-Brzóska, *J. Cryst. Growth*, 395 (2014) 123.
8. J. Prywer, E. Mielniczek-Brzóska, M. Olszyński, *J. Cryst. Growth*, 418 (2015) 92-101.
9. E. Mielniczek-Brzóska, K. Sangwal, *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994) 1027.
10. E. Mielniczek-Brzóska, K. Sangwal, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 807.
11. K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, E. Mielniczek-Brzóska, *Cryst. Res. Technol.* 31 (1996) 267.
12. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 243 (1951) 299.
13. K. Sangwal, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 36 (1998) 163
14. A. A. Chernov, L. N. Rashkovich, A. A. Mkrtychyan, *J. Cryst. Growth* 74, (1986) 101.
15. P. Bennema, G. H. Gilmer, w: *Crystal Growth – An Introduction*, (Redaktor) P. Hartman, North Holland, Amsterdam (1973), rozdz. 10.
16. A. I. Malkin, A. A. Chernov, I. V. Alexeev, *J. Cryst. Growth* 97 (1989) 765.
17. K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* 192 (1998) 200.
18. N. Cabrera, D. A. Vermilyea, w: *Growth and Perfection of Crystals*, (Redaktorzy) R. H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull, Wiley, New York (1958) 393.
19. N. Kubota, J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* 152 (1995) 203.
20. N. Kubota, M. Yokota, J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* 212 (2000) 480.
21. K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* 242 (2002) 215.
22. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa (1982).
23. J. C. Brice, *The growth of crystals from liquids*, North-Holland, Amsterdam (1973).
24. A. Chernov, w: *Modern Crystallography III: Crystal Growth*, (Redaktor) A. A. Chernov, Springer, Berlin (1983), rozdz. 4.

25. K. Sangwal, T. Pałczyńska, J. Cryst. Growth 212 (2000) 522.
26. J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987.
27. G. M. Barrow, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa (1978).
28. W. Ufnalski, Równowagi jonowe, WNT, Warszawa (2004).
29. L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Coord. Chem. Rev. 184 (1999) 311.
30. J. H. Robertson, Acta Crystallogr., 18, (1965) 410.
31. J. H. De Boer, The Dynamical Character of Adsorption, Oxford University Press, Oxford (1953).
32. D. Kashchiev, Nucleation: Basic theory with Applications, Butterworth-Heimann, Oxford (2000), rozdz. 13.

## 5. Inne osiągnięcia naukowe i dalsze perspektywy badawcze

W ostatnim czasie starałam się o uruchomienie dwóch nowych stanowisk pomiarowych do badań procesów zarodkowania kryształów w roztworach wodnych (1) metodą politermiczną w dużych i małych objętościach roztworów oraz (2) metodą przeciwrozpuszczalnikową. W metodach tych wykorzystuje się laser oraz spektrofotometr UV-Vis do detekcji granicznego punktu stężenia przed trójwymiarowego zarodkowania. Obie te metody dają możliwość badania szerokości obszaru metastabilnego w szerokim zakresie temperatur i szybkości schładzania roztworu oraz szybkości dozowania przeciwrozpuszczalnika, a wstępne pomiary pozwoliły na uzyskanie obiecujących wyników. W dalszej pracy naukowej zamierzam bowiem koncentrować się na badaniach procesów zarodkowania kryształów w roztworach czystych i zawierających domieszki. Dodatkowym czynnikiem, który będzie uwzględniany podczas tych prac badawczych, jest objętość roztworu. Wykonywanie pomiarów w krystalizatorach o różnych objętościach ma na celu sprawdzenie wpływu objętości roztworu na kinetykę zarodkowania. Ponadto oczekuje się, iż kompleksowe i systematyczne badania doświadczalne dotyczące danych szerokości obszaru metastabilnego w funkcji szybkości schładzania czy też szybkości dozowania innego rozpuszczalnika umożliwią w sposób wiarygodny ich konfrontację z przewidywaniami zaproponowanych w ostatnich latach teorii. W konsekwencji zrozumienie wpływu różnych czynników na szerokość metastabilnego obszaru roztworów daje możliwość odpowiedniego zaplanowania i sterowania procesem krystalizacji w przemyśle związanym z krystalizacją masową, na przykład w przemyśle farmaceutycznym.

W projekcie przyznanym w 2014 roku z Narodowego Centrum Nauki, w którym jestem wykonawcą, zajmuję się zagadnieniami ściśle związanymi z moją dotychczasową działalnością naukową. Moja rola w grancie polega na przeprowadzeniu teoretycznej analizy specjacyjnej środowiska wzrostowego, jakim jest w tym przypadku mocz. Jest on sprzyjającym środowiskiem dla tworzenia się związków wchodzących w skład infekcyjnych kamienni moczowych, kiedy drobnoustroje wytwarzają w nim ureazę (enzym), rozkładając mocznik do amoniaku i dwutlenku węgla. Analiza ma na celu sprawdzenie wpływu, jaki mogą mieć różne substancje chemiczne (domieszki) na patologiczny wzrost kryształów struwitu czy powstawanie apatytu, co jednocześnie wiąże się z poszukiwaniem takich substancji, które mogłyby się przyczynić do poprawy skuteczności obecnych metod terapeutycznych.

- 5.1. Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionym w pkt. 4.3) **po uzyskaniu stopnia doktora** opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports i wymienione w bazie Web of Knowledge oraz inne artykuły:



- [1] K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of supersaturation and temperature on the growth morphology of ammonium oxalate monohydrate crystals obtained from aqueous solutions, **Crystal Research & Technology**, **31 (1996) 267-273**.  
*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na badaniu wpływu temperatury i przesylenia na wzrost kryształów AO oraz współudziale w analizie i interpretacji wyników oraz przygotowywaniu publikacji.*  
Mój udział szacuję na 25%.  
IF<sub>z</sub> roku wydania = 0,404, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 14.
- [2] J. Borc, K. Sangwal, A. Richter, R. Ries, **E. Mielniczek-Brzóska**, Surface morphology of the {001} cleavage faces of potassium bichromate crystals, **Surface Science**, **489 (2001) 174-184**.  
*Mój wkład w publikację polegał na otrzymywaniu kryształów dwuchromianu potasu oraz współudziale w przygotowywaniu publikacji.*  
Mój udział szacuję na 20%.  
IF<sub>z</sub> roku wydania = 2,189, IF = 1,870, MNiSW = 25, liczba wszystkich cytowań 9.
- [3] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, J. Borc, On the induction period for crystallization in solute-solvent systems by polythermal method, **Crystal Research & Technology** **48, (2013) 956-968**.  
*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu badań szerokości metastabilnego obszaru azotanu potasu metodą politermiczną, współudziale w analizie i interpretacji uzyskanych wyników oraz w przygotowaniu manuskryptu.*  
Mój udział szacuję na 33%.  
IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,120, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 1.
- [4] K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, S. Barylska, Solubility of ammonium oxalate in water-acetone mixtures and metastable zone width of their solutions, **Chemical Engineering Research and Design**, **92 (2014) 491-499**.  
*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na udziale w tworzeniu koncepcji badawczej pracy, współudziale w wykonaniu badań eksperymentalnych, analizie uzyskanych wyników, współudziale w interpretacji wyników oraz w przygotowaniu manuskryptu.*  
Mój udział szacuję na 33%.  
IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,120, IF = 2,281, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań -
- [5] **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of sample volume on the metastable zone width of potassium nitrate aqueous solutions, **Journal of Crystal Growth**, **401 (2014) 271-274**.  
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celów badawczych i ich realizacji, wykonaniu pomiarów szerokości obszaru metastabilnego w małych objętościach roztworu, przeprowadzeniu analizy i interpretacji uzyskanych wyników, przygotowaniu manuskryptu.*  
Mój udział szacuję na 100%.  
IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,552, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań -
- [6] J. Prywer, M. Olszyński, A. Torzewska, **E. Mielniczek-Brzóska**, Comparative in vitro studies on disodium EDTA effect with and without *Proteus mirabilis* on the crystallization of carbonate apatite and struvite, **Journal of Crystal Growth**, **395 (2014) 123-131**.  
*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu analizy specjacyjnej kompleksów w sztucznym moczu w obecności soli EDTA oraz współudziale w przygotowywaniu manuskryptu.*  
Mój udział szacuję na 25%.  
IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,552, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań -

- [7] S. Hoffmann, S. Lijewski, J. Goslar, **Ewa Mielniczek-Brzóska**, Electron spin echo and spin relaxation of low-symmetry  $Mn^{2+}$ -complexes in ammonium oxalate monohydrate single crystal, **Journal of Magnetic Resonance**, **246 (2014) 46-56**.

*Mój wkład w publikację polegał na otrzymaniu jednowodnych kryształów szczawianu amonu w obecności różnych stężeń domieszki Mn(II) metodą stałej temperatury i stałego przesylenia.*

Mój udział szacuję na 10%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 2,3, IF = 2,315, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań -

- [8] J. Prywer, **E. Mielniczek-Brzóska**, M. Olszyński, Struvite crystal growth inhibition by trisodium citrate and the formation of chemical complexes in growth solution, **Journal of Crystal Growth**, **418 (2015) 92-101**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu analizy specjacyjnej kompleksów w sztucznym moczu w obecności cytrynianu sodu, współdziałanie w interpretacji uzyskanych danych oraz przygotowywaniu manuskryptu.*

Mój udział szacuję na 30%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 1,552, IF = 1,693, MNiSW = 30, liczba wszystkich cytowań -

#### Inne artykuły:

1. K. Giełzak-Koćwin, **E. Mielniczek-Brzóska**, EPR studies of  $CuCl_2$ -doped ammonium oxalate single crystals, **Intermolecular Interactions in Matter, Politechnika Lubelska, Lublin (1997) 118-121**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na otrzymaniu kryształów AO w różnych warunkach stężenia domieszki współdziałanie w analizie i interpretacji uzyskanych danych oraz przygotowywaniu publikacji.*

Mój udział szacuję na 50%

2. **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of impurities on the growth of ammonium monohydrate crystals from aqueous solutions, **Intermolecular Interactions in Matter, Politechnika Lubelska, Lublin (1999) 158-160**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na badaniu wpływu domieszki Cu(II) na wzrost kryształów AO, interpretacji uzyskanych danych oraz przygotowaniu publikacji.*

Mój udział szacuję na 100%.

3. J. Borc, K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, P. Gorostiza, F. Sanz, Surface morphology of the {001} cleavage faces of potassium bichromate crystals, **Intermolecular Interactions in Matter, Politechnika Lubelska, Lublin (1999) 108- 112**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na otrzymaniu kryształów dwuchromianu potasu oraz współdziałanie w analizie wyników.*

Mój udział szacuję na 20%.

4. **E. Mielniczek-Brzóska**, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Griffin, Structure Data at 150K for Diammonium Oxalate Monohydrate,  $[NH_4]_2[C_2O_4][H_2O]$ , **Chemistry, Environment, Biotechnology, Wydawnictwo Akademii im. Jana Długosza, Częstochowa (2013), XVI, 67-72**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na otrzymaniu kryształów jednowodnych kryształów amonu oraz przygotowaniu tekstu manuskryptu dotyczącego opisu stosowanych przeze mnie procedur eksperymentalnych oraz współdziałanie w interpretacji wyników.*

Mój udział szacuję na 35%.

## 5.2. Wykaz prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych

1. K. Gielzak-Koćwin, **E. Mielniczek-Brzóska**, EPR studies of CuCl<sub>2</sub>-doped ammonium oxalate single crystals, **4th International Conference on Intermolecular Interaction in Matter**, Gdańsk, 10-13 September 1997. Abstract: P-7.
2. **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Gielzak-Koćwin, Impurity effect on the growth rates of ammonium oxalate monohydrate single crystals from aqueous solutions, **V Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-V)**, Nałęczów, 10-13 May 1998. Abstract: P.I.07.
3. **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Gielzak-Koćwin, Electron paramagnetic resonance study on Cu(II) doped ammonium oxalate monohydrate crystal, **V Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-V)**, Nałęczów, 10-13 May 1998. Abstract: P.III.09.
4. **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of impurities on the growth of ammonium monohydrate crystals from aqueous solutions, **Fifth International Conference on Intermolecular Interaction in Matter IM-5**, Lublin, 2-4 September 1999. Abstract: P-35.
5. K. Gielzak-Koćwin, **E. Mielniczek-Brzóska**, EPR studies of CuCl<sub>2</sub>-doped ammonium oxalate single crystals, **Fifth International Conference on Intermolecular Interaction in Matter IM-5**, Lublin, 2-4 September 1999. Abstract: P-34.
6. **E. Mielniczek-Brzóska**, Wpływ jonów Zn(II) na wzrost jedwodnych kryształów szczawianu amonu rosnących z roztworów wodnych, **Jubileuszowy Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Łódź, 10-15 września 2000. Abstract: S06-P10.
7. **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of impurities on the growth of ammonium monohydrate crystals from aqueous solutions, Sympozjum na temat: **Wzrost i charakteryzacja kryształów objętościowych**, Katowice, 6-7 kwietnia 2000. Abstrakt: P-4. (Symposium on Growth and Characterisation of Bulk Crystals).
8. K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, On the effect of Cu(II) impurity on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate single crystals from aqueous solutions, **VI Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-VI)**, Poznań-Malta, 20-23 May 2001. Abstract: PS-30, s. 71.
9. K. Gielzak-Koćwin, **E. Mielniczek-Brzóska**, R. Hrabański, EPR study of the nature of incorporation sites of Mn(II) and Fe(III) ions in ammonium oxalate monohydrate single crystals grown from aqueous solutions, **VI Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-VI)**, Poznań-Malta, 20-23 May 2001. Abstract; PS-21, s. 62.
10. K. Gielzak-Koćwin, **E. Mielniczek-Brzóska**, R. Hrabański, EPR study of the nature of incorporation sites of Mn(II) ions in ammonium oxalate monohydrate single crystals grown from aqueous solutions, **XIX International Seminar on Modern Magnetic Resonances**, Poznań-Będlewo, 6-10 May 2001. Abstracts: P-6.
11. K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Gielzak-Koćwin, Effect of Fe(III) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions, **Thirteenth International Conference on Crystal Growth (ICCG-13)**, Kyoto (Japan), 30 July – 4 August 2001. Abstract: 02a-K35-19.

12. **E. Mielniczek-Brzóška**, K. Sangwal, Badanie współczynników segregacji jonów Fe(III) w jednowodnych kryształach szczawianu amonu otrzymanych z roztworów wodnych (Study of the segregation coefficient of Fe(III) ions in ammonium oxalate grown from aqueous solutions), Sympozjum na temat: **Wzrost i charakteryzacja kryształów objętościowych**, Poznań, 25-26 kwietnia 2002. Abstrakt: P-11. (Symposium on Growth and Characterisation of Bulk Crystals).
13. K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóška**, Study of segregation coefficient of Fe(III) ions in ammonium oxalate monohydrate crystals during growth from aqueous solutions, **Proceedings of 15th International Symposium on Crystallization**, Sorrento (Italy), 15-18 September 2002. Contribution MCG 10.
14. K. Sangwal, **E. Mielniczek-Brzóška**, Influence of cationic on metastable zone width during the growth of ammonium oxalate crystals from aqueous solutions, **14th International Conference on Crystal Growth**, Grenoble (France), 9-13 August 2004. Abstract: G04-140, s. 145.
15. **E. Mielniczek-Brzóška**, K. Sangwal, Badania równowag chemicznych oraz struktury kompleksów w nasyconych i nienasyconych roztworach szczawianu amonu zawierających domieszki Cu(II) i Cr(III) (Study of chemical equilibria and structure of complexes on saturated and unsaturated aqueous ammonium oxalate solutions containing Cu(II) and Cr(III) impurities), **XLVIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego (XLVIII Meeting of Polish Chemical Society)**, Poznań, 18-22 września 2005. Abstract: S5-P54.
16. **E. Mielniczek-Brzóška**, J. Kończyk, Wpływ jonów Zn(II) na wzrost jednowodnych kryształów szczawianu amonu rosnących z roztworów wodnych (Effect of Zn(II) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions), **54 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Lublin, 18-22 września 2011. Abstract: S07-P19.
17. **E. Mielniczek-Brzóška**, Study of the nature of Mn(II) complexes in concentrated aqueous ammonium oxalate solutions by ultraviolet spectroscopy, **IX International Conference on Polish Society for Crystal Growth (ICPSCG-9)**, Gdańsk-Sobieszewo, 10-13 May, 2010. Abstract: P30, p. 102.
18. **E. Mielniczek-Brzóška**, S. Barylska, P. Siemion, Badania szerokości obszaru metastabilnego szczawianu amonu w mieszaninie wodno-acetonowej (Study metastable zone width of ammonium oxalate in water-acetone mixtures), **54 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Lublin, 18-22 września 2011. Abstract: S07-P18.
19. **E. Mielniczek-Brzóška**, Study on the metastable zone width of potassium nitrate aqueous solutions by polythermal method, **XVIII<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids**, Lviv, 12-15 September, 2012. Abstract: p. 44.
20. **E. Mielniczek-Brzóška**, Study on the metastable zone width of potassium nitrate aqueous solutions by polythermal method, **17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCGE-17**, Warsaw, 11-16 August, 2013. Abstract: General Session 4 – Industrial crystallization, We 175.

21. **E. Mielniczek-Brzóska**, Badania szerokości metastabilnego obszaru azotanu potasu w roztworach wodnych metodą politermiczną, **57 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Częstochowa, 14-18 września 2014. Abstract: SM2-P10.
22. M. Olszyński, J. Prywer, **E. Mielniczek-Brzóska**, Effect of trisodium citrate on nucleation and growth of struvite, **57 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Częstochowa, 14-18 września 2014. Abstract: SM2-K12.

### 5.3. Uczestnictwo w projektach badawczych

1. **P03B 05826** Badanie wpływu niektórych domieszek na procesy wzrostu kryształów jednowodnego szczawianu amonu z roztworów wodnych. Projekt finansowany przez Komitet Badań Naukowych. Forma uczestnictwa: Główny wykonawca projektu. Grant realizowano w latach 2004 – 2006.
2. **Dec-2013/11/B/ST3/03871** Badanie fizycznych mechanizmów zarodkowania, wzrostu i agregacji węglanu apatytu i struwitu w kontekście powstawania infekcyjnej kamicy moczowej oraz wpływu substancji mogących modulować te procesy. Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, Forma uczestnictwa: główny wykonawca projektu. Data rozpoczęcia realizacji i planowanego zakończenia: 16.07.2014 – 15.07.2017.

### 5.4. Recenzowanie publikacji

1 Journal of Crystal Growth – **IF** -1,552

### 5.5. Nagrody i wyróżnienia związane z działalnością naukową

Nagroda Rektora Wyższej Szkoły Pedagogicznej Indywidualna II<sup>o</sup> za szczególne osiągnięcia w pracy w roku 1995-1996.

### 5.6. Członkostwo w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych

- Członek Komisji Rewizyjnej Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (lata 1991-1995).
- Członek Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (od 1991r.)
- Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 2010r.).

### 5.7. Działalność dydaktyczna i organizatorska

#### *Działalność dydaktyczna*

1. Moja działalność dydaktyczna związana jest z Akademią im. Jana Długosza w Częstochowie i polega przede wszystkim na prowadzeniu wykładów, zajęć laboratoryjnych oraz ćwiczeniowych z chemii fizycznej na kierunku chemia i biotechnologia na studiach I stopnia. W ostatnich latach prowadziłam również opracowane przeze mnie wykłady i laboratoria z przedmiotów: kryształy w życiu człowieka oraz procesy krystalizacji w przyrodzie i przemyśle odpowiednio na kierunku chemia i biotechnologia – studia I stopnia oraz chemia – studia II stopnia.
2. Moja działalność dydaktyczna to również prowadzenie prac dyplomowych. Liczba prowadzonych (obronionych) magisterskich i licencjackich prac w latach 2000-2014 wynosi odpowiednio 10 i 11.

3. Sprawowałam opiekę naukowo-dydaktyczną nad absolwentką naszej uczelni skierowaną na staż do Zakładu Chemii Fizycznej i Chemii Ciała Stałego w okresie od 1 lutego do sierpnia 2009 roku.
4. W latach 2011-2013 roku starałam się o uruchomienie pracowni naukowej, w której powstały dwa nowe stanowiska pomiarowe do badań procesów zarodkowania kryształów w roztworach wodnych (1) metodą politermiczną w dużych i małych objętościach roztworów czystych i zawierających domieszki oraz (2) metodą przeciwrozpuszczalnikową. Metody te umożliwiają prowadzenie badań procesów zarodkowania w szerokim zakresie temperatur i szybkości schładzania  $R$  roztworu i szybkości dozowania przeciwrozpuszczalnika. Stanowiska pomiarowe są wykorzystywane do celów dydaktycznych oraz naukowych.

### ***Działalność organizatorska***

1. W latach 2008-2010, powołana przez rektora Akademii im. J. Długosza, sprawowałam funkcję Kierownika Zakładu Chemii Fizycznej i Chemii Ciała Stałego (od 2010 Katedra Chemii Fizycznej).
2. Współorganizowałam na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie seminarium pt. „Metastabilność z roztworów i roztopów”, 20 kwietnia 2009 roku.
3. Współorganizowałam na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie seminarium pt. „Znaczenie monokryształizacji we współczesnej nauce o materiałach”, 10 grudnia 2010 roku.
4. We wrześniu 2012 roku zostałam wybrana do Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii im. J. Długosza w Częstochowie na kadencję 2012-2016.
5. W 2014 roku współorganizowałam wraz z Zarządem Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów sympozjum naukowe pt. „Nowe krystaliczne materiały funkcjonalne”, które odbywało się w ramach 57. Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem w Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie.

**5.8.** Publikacje stanowiące dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora opublikowane w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports i wymienione w bazie Web of Knowledge, inne artykuły oraz prezentacje na konferencjach

Działalność naukową rozpoczęłam jako studentka chemii Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Częstochowie (obecnie Akademia im. Jana Długosza). Tytuł mojej pracy magisterskiej to „Badanie procesu zarodkowania wodnych roztworów szczawianu potasu”. Prowadzone badania dotyczyły kinetyki zarodkowania szczawianu potasu w roztworach wodnych w funkcji przesylenia i temperatury roztworu metodą dylatometryczną. Po ukończeniu studiów w 1989 roku rozpoczęłam pracę początkowo jako asystent stażysta, później asystent w Instytucie Chemii w Zakładzie Chemii Fizycznej i Chemii Ciała Stałego (od 1 października 2010 roku Katedra Chemii Fizycznej). W latach 1989-1995 pod okiem Pana Profesora Keshry Sangwala przygotowywałam pracę doktorską zatytułowaną „Badanie procesów zarodkowania i wzrostu jednowodnego szczawianu amonu oraz charakteryzacja ich defektów strukturalnych”, którą obroniłam w 1995 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W ramach pracy doktorskiej zajmowałam się kompleksowymi doświadczalnymi badaniami wzrostu kryształów jednowodnego szczawianu amonu AO z czystych roztworów wodnych. Wyniki pracy doktorskiej nie tylko pozwoliły na ustalenie mechanizmów zarodkowania i wzrostu

jednowodnych kryształów szczawianu amonu AO, ale jednocześnie stanowiły one punkt wyjścia do dalszej pracy naukowej. Po obronie pracy doktorskiej kontynuowałam prowadzone badania, rozszerzając je o zagadnienia dotyczące wpływu domieszek jonowych na procesy zarodkowania i wzrostu kryształów AO.

### Artykuły w czasopismach z listy JCR

- [1] **E. Mielniczek-Brzóska**, M. Jakubczyk, K. Sangwał, Influence of enhanced gravitation on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions, **Crystal Research & Technology**, **27 (1992) 1015-1020**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na otrzymaniu kryształów w różnych warunkach wzrostu, współudziale w analizie uzyskanych wyników i ich interpretacji oraz w przygotowaniu manuskryptu.*

Mój udział szacuję na 33%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 0,342, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 3.

- [2] **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Sangwał, Study of growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions, **Crystal Research & Technology**, **29 (1994) 1027-1035**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu pomiarów kinetyki wzrostu kryształów AO, współudziale w analizie uzyskanych wyników i ich interpretacji oraz w przygotowaniu publikacji.*

Mój udział szacuję na 50%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 0,308, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 17.

- [3] **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Sangwał, Study of the growth morphology of ammonium oxalate monohydrate crystals obtained from aqueous solutions, **Crystal Research & Technology**, **30 (1995) 807-811**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań doświadczalnych pokroju i mikromorfologii powierzchni kryształów AO, współudziale w analizie uzyskanych wyników i ich interpretacji oraz w przygotowaniu publikacji.*

Mój udział szacuję na 50%.

IF<sub>z</sub> roku wydania = 0,321, IF = 1,164, MNiSW = 20, liczba wszystkich cytowań 4.

### Inne artykuły

1. **E. Mielniczek-Brzóska**, K. Sangwał, Wzrost i morfologia jednowodnych kryształów szczawianu amonu rosnących z roztworów wodnych, **Prace Naukowe Politechniki Lubelskiej, Fizyka** **9 (1993) 13-26**.

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu badań doświadczalnych pokroju i mikromorfologii powierzchni kryształów AO, współudziale w analizie uzyskanych wyników i ich interpretacji oraz w przygotowaniu manuskryptu.*

Mój udział szacuję na 50%.

2. K. Sangwał, A. Zdyb, D. Chocyk, **E. Mielniczek-Brzóska**, Wpływ przesylenia i temperatury na morfologię wzrostu kryształów jednowodnego szczawianu amonu otrzymywanych z roztworów wodnych, **Prace Naukowe Politechniki Lubelskiej, Fizyka** **10 (1994) 9-16**. *Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu eksperymentalnych badań wpływu temperatury i przesylenia a morfologię kryształów AO, współudziale w analizie uzyskanych wyników i ich interpretacji oraz w przygotowaniu publikacji.*

Mój udział szacuję na 25%.

**Prezentacje na konferencjach**

1. M. Jakubczyk, **E. Mielniczek**, Influence of gravitation and enhanced gravitation on the growth ammonium oxalate monohydrate crystals, **X<sup>th</sup>School of Physics and Applications of Single Crystals and Liquid Crystals, Zakopane**, 12-17 October 1992. Abstract: P-28, p. 88.
2. **E. Mielniczek**, H. Frej, M. Jakubczyk, Morfologia i charakteryzacja kryształów szczawianu amonu rosnących z roztworów wodnych, **Polskie Towarzystwo Chemiczne i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Toruń, 8-11 września 1993. Abstract: S9-P40.
3. **E. Mielniczek**, M. Jakubczyk, Wzrost kryształów w warunkach ziemskich i w zwiększonej grawitacji, **Polskie Towarzystwo Chemiczne i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego**, Białystok, 9-12 września 1992. Abstract: S11-P9, s. 292.
4. **E. Mielniczek**, M. Jakubczyk, K. Sangwal, Investigation of the morphology and the kinetics of the growth of the ammonium oxalate monohydrate crystals, **Polish Society on Crystal Growth, 3<sup>rd</sup> Conference and General Meeting, Institute of Electronic Materials Technology and Institute of Physics, Polish Academy of Sciences**, Warsaw, 11-13 May 1993. Abstract: P18, p. 48.

