

TEMA 8

Nucleación y crecimiento cristalino

Termodinámica de la cristalización: equilibrio y sobresaturación

Para que se observe cristalización es necesario que exista un alejamiento de las condiciones de equilibrio (condición necesaria pero no suficiente)

Sobresaturación termodinámica

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{(\mu_S - \mu_0)}{kT}$$

$\sigma > 0 \rightarrow$ sobresaturación

$\sigma < 0 \rightarrow$ subsaturación

$\sigma = 0 \rightarrow$ equilibrio

$\Delta\mu$: Diferencia de potencial químico.

μ_S : potencial químico de la sustancia en el medio sobresaturado.

μ_0 : potencial químico de la sustancia en el mismo medio cuando éste se encuentra en equilibrio con el cristal.

Sobresaturación en soluciones acuosas (sólidos iónicos)

$$\mu_S = kT \ln PAI$$

$$\mu_0 = kT \ln K_{sp}$$

PAI: producto de actividades iónicas

K_{sp}: producto de solubilidad termodinámico

T: temperatura

K: cte de Boltzmann

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{kT} = \ln PAI - \ln K_{sp} = \ln \beta$$

$$\beta = \frac{a(A^+)a(B^-)}{K_{sp}} \quad \leftarrow \text{Sólidos iónicos binarios}$$

Otras expresiones de sobresaturación

$$S_{\pm} = \left(\frac{a(B^+)^x a(A^-)^y}{K_{sp}} \right)^{1/(x+y)} = \beta^{1/(x+y)}$$

$$S_{\pm} = \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right)^{1/2} = \beta^{1/2} \quad (\text{sólidos binarios con relación iónica 1:1})$$

Fuerza conductora de concentración $\Delta C = C - C_0$

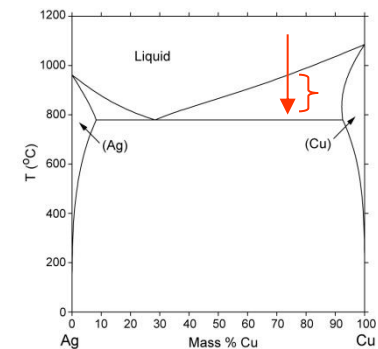
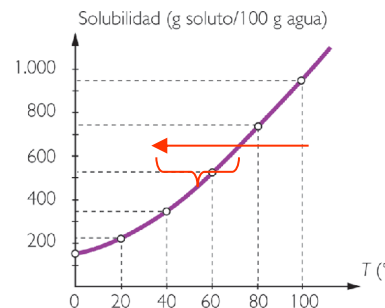
Razón de sobresaturación $S_R = \frac{C}{C_0}$

Sobreenfriamiento

$$\Delta T_1 = T - T_s$$

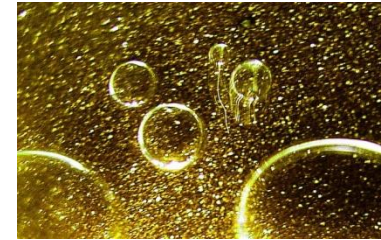
$$\Delta T_2 = \frac{T - T_s}{T_s} \quad \Delta T_3 = \frac{T}{T_s}$$

T = temperatura; T_s = temperatura de solidificación



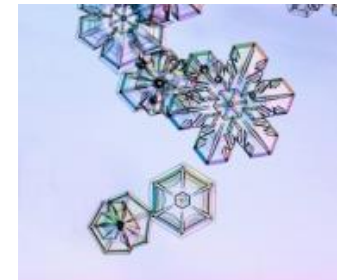
Nucleación: primera aparición de una fase dentro de otra cuando varían las condiciones termodinámicas

- Formación de burbujas de gas en el interior de un líquido



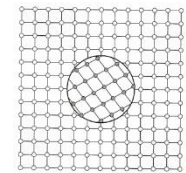
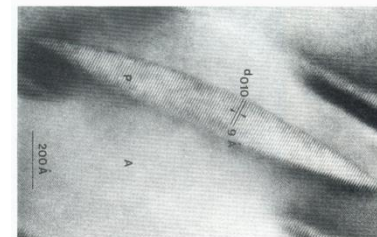
Ejemplo: burbujas en el champán (2 millones de burbujas por copa)

- Formación de un sólido cristalino en el interior de un gas



Ejemplo: Formación de nieve

- Formación de un sólido cristalino en el interior de otro sólido



Ejemplo: lamela de pigeonita en una matriz de augita (W.F. Müller)

- Formación de un sólido cristalino en el interior de un líquido



Ejemplo: Nucleación de Sulfato de cobre a partir de una solución acuosa sobresaturada

- Aparición del cristal cuyo posterior crecimiento se quiere estudiar
- Nucleación y crecimiento están íntimamente relacionados
 - Observación en la naturaleza, en el laboratorio y en la industria
 - Ecuaciones relacionadas

Ecuaciones fundamentales de la nucleación homogénea

$$\Delta G_{nuc}^* = \frac{16\pi \Omega^2 \sigma^3}{3k^2 T^2 (\ln S)^2}$$

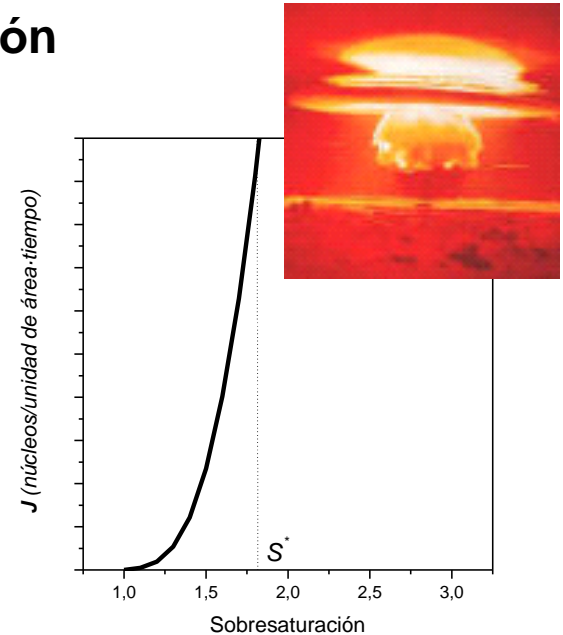
$$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{kT \ln S}$$

- Estas ecuaciones permiten tanto calcular la barrera energética que ha de ser superada para formar un núcleo, como determinar la variación de su radio con la sobresaturación.
- No proporcionan información alguna sobre la velocidad con que se forman los núcleos críticos en el seno de una solución con una sobresaturación dada.

Ecuación de la velocidad de nucleación

$$J = F_v A^* N^*$$

$$J = \frac{kT}{h_p} \exp\left(\frac{-\Delta G_{dif}}{kT}\right) \cdot 4\pi r_c^2 \cdot N_0 \exp\left(-\frac{16\pi \Omega^2 \alpha^3}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right)$$



- Esta ecuación es fuertemente dependiente de la sobresaturación

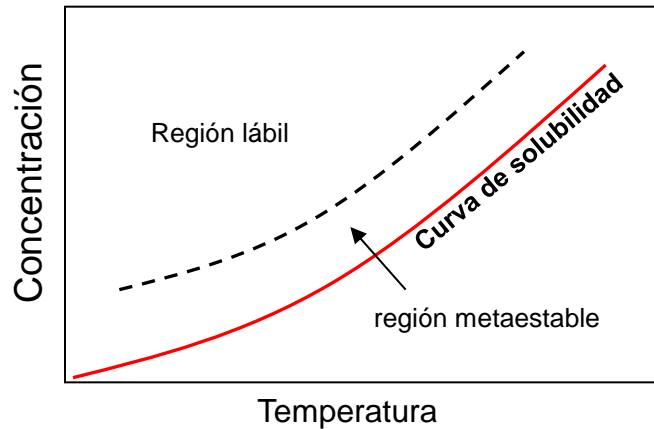
Pequeño aumento de $S \rightarrow$ gran aumento de la velocidad de nucleación



- Definición de una sobresaturación crítica S^*

Velocidad de nucleación de un núcleo por cm^3 y por segundo

- La existencia de una sobresaturación crítica permite separar estados metaestables de estados lábiles



Zona metaestable $S < S^*$ → probabilidad de nucleación muy baja

Zona lábil $S > S^*$ → nucleación catastrófica

$$J = \frac{kT}{h_p} \exp\left(\frac{-\Delta G_{dif}}{kT}\right) \cdot 4\pi r_c^2 \cdot N_0 \exp\left(-\frac{16\pi \Omega^2 \alpha^3}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right)$$

Nucleación heterogénea

- La nucleación espontánea suele inducirse por la presencia de impurezas en el medio de cristalización que actúan como catalizadores.

- Ejemplos:

Solución acuosa $\rightarrow >10^6$ partículas sólidas /cm³ con un tamaño $< 1\mu\text{m}$

Solución acuosa filtrada $\rightarrow <10^3$ partículas sólidas /cm³

Condensación de agua atmosférica debida a grandes partículas 1-10 μm

Cambio en la barrera energética para la nucleación

$$\Delta G_c^{het} = \varphi \Delta G_c^{hom}$$

$$\varphi < 1$$

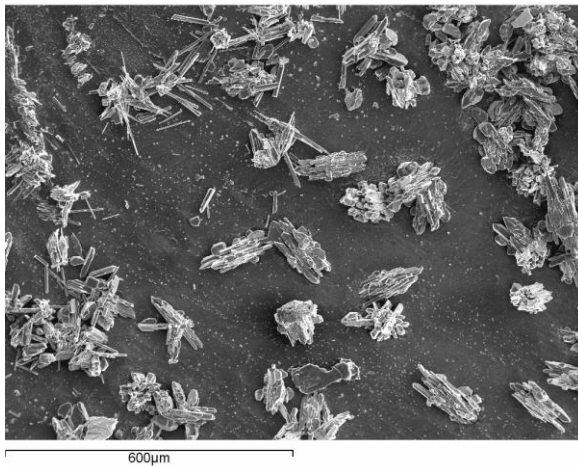
Ejemplos de nucleación heterogénea



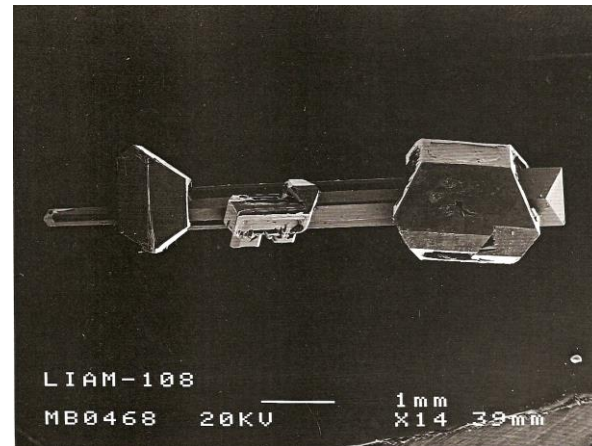
Geoda de cuarzo



Drusa de amatista



Cristales de BaCO_3 sobre un cristal de BaSO_4



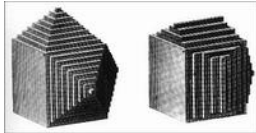
Cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre un cristal de LiNH_4SO_4

Introducción a la teoría del crecimiento cristalino

Análisis del cristal de Kossel.

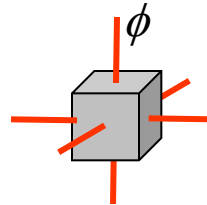
- Un cristal de Kossel es una idealización de la estructura cristalina que permite llevar a cabo un análisis energético de sus superficies en relación a su crecimiento.

- Idea en cierto modo heredada de la visión que tenía Haüy (1784) de un cristal

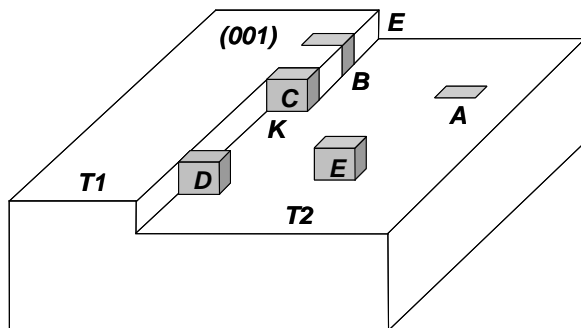


- Estructura cúbica simple.

- Enlaces no direccionales con energía ϕ



- Energía total del cristal (interacciones entre primeros vecinos): 6ϕ



T1 y *T2*: terrazas

E: escalón

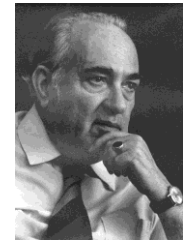
K: posición de rincón (“kink site”)



Walter Kossel



Iwan N. Stranski



Rostislaw Kaischew

Posición A: $5\phi \rightarrow 1\phi$ }
 Posición B: $4\phi \rightarrow 2\phi$ } Se reduce la energía de la configuración inicial pero son posiciones limitadas

Posición C: $3\phi \rightarrow 3\phi$

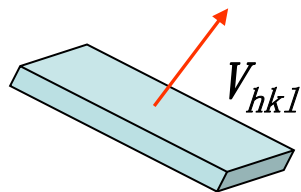
Posición D: $2\phi \rightarrow 4\phi$ }
 Posición E: $1\phi \rightarrow 5\phi$ } Aumenta la energía de la configuración inicial

La posición de rincón C es la única posición que permite el crecimiento (posición repetible) sin alterar la energía de superficie de la cara cristalina

Una vez que se ha formado un núcleo cristalino, su crecimiento posterior se produce por incorporación de unidades de crecimiento (átomos, iones, moléculas) a las superficies del núcleo que, en principio, se considerarán planas (caras cristalinas)

Condiciones generales para que se produzca el crecimiento de un cristal

- 1.- El medio de crecimiento ha de estar sobresaturado con respecto al cristal. La fuerza conductora del crecimiento cristalino es la **sobresaturación**
- 2.- El crecimiento tiene lugar por incorporación de unidades de crecimiento (iones, átomos o moléculas) en posiciones específicas (**posiciones de rincón o “kink sites”**) existentes a lo largo de monoescalones sobre la superficie del cristal.
- 3.- A lo largo de los escalones debe existir una cantidad relativamente elevada de posiciones de rincón. Debe existir un mecanismo de **generación de posiciones de rincón**.
- 4.- Debe existir un mecanismo de **generación continua de escalones**.
- 5.- La velocidad de crecimiento de una cara cristalina es el resultado de dos contribuciones:

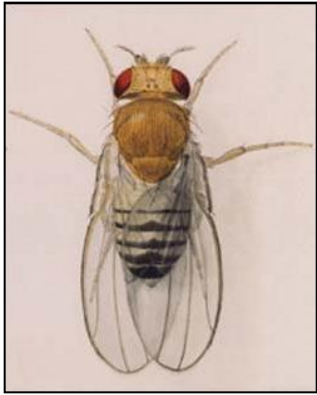


Cinética de generación de escalones
Cinética de propagación de escalones

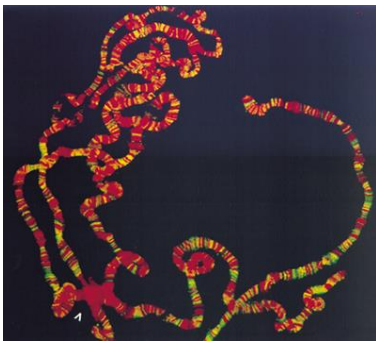
} Funciones de la sobresaturación

Sistemas modelo en biología

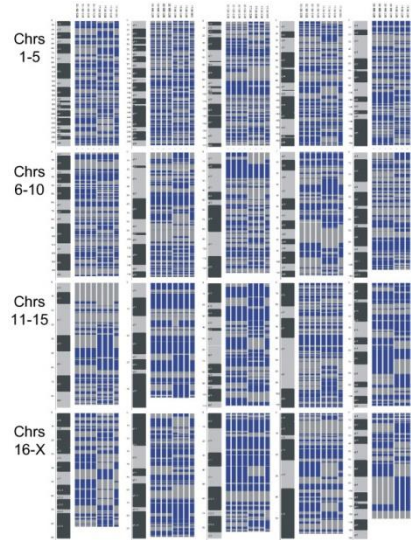
Drosophila melanogaster



Rata de laboratorio



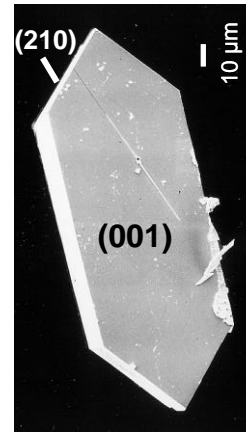
Cromosoma



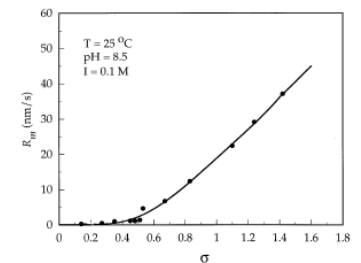
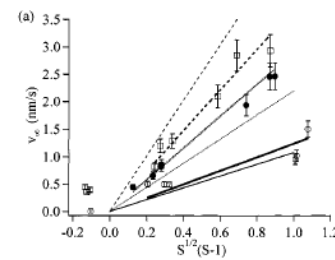
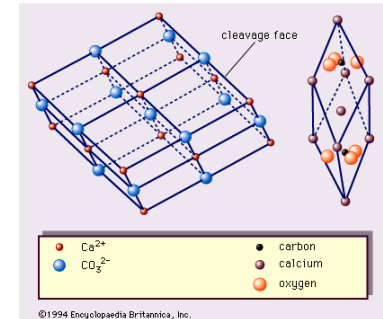
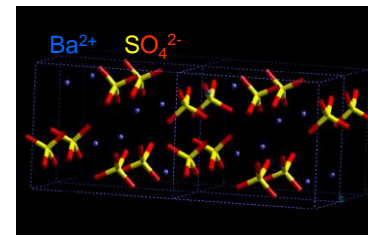
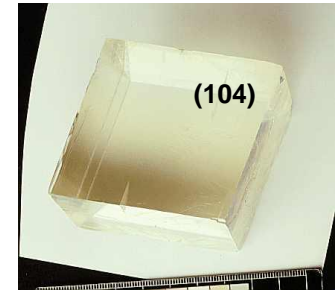
Secuencia de ADN

Sistemas modelo en crecimiento cristalino

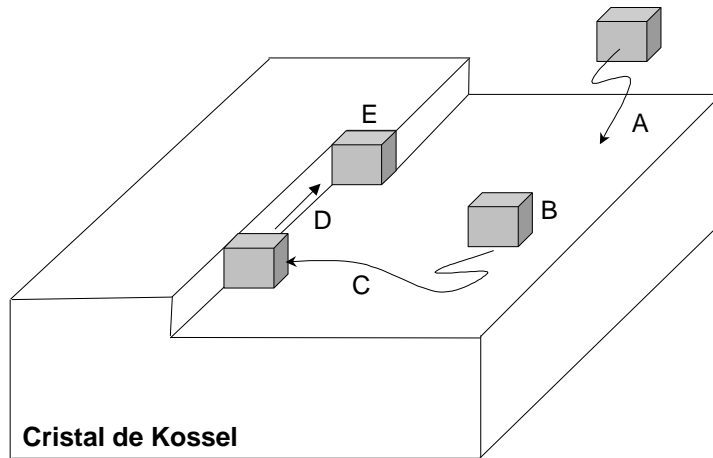
Barita ($BaSO_4$)



Calcita ($CaCO_3$)



Incorporación de una unidad de crecimiento a una superficie cristalina

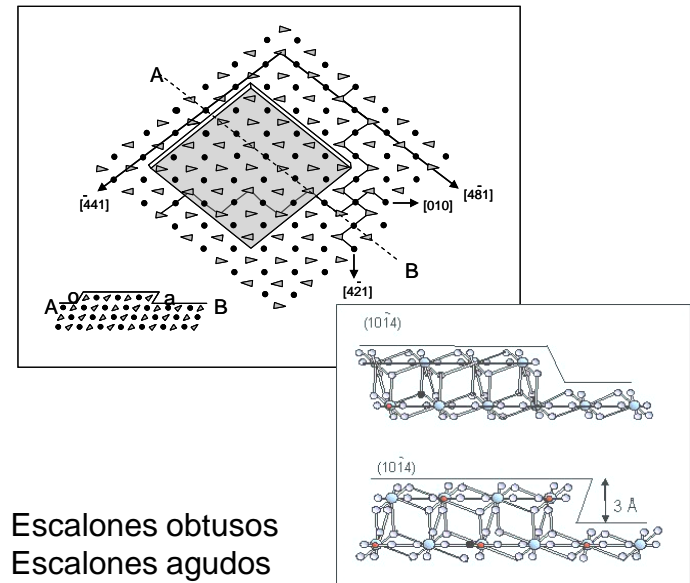
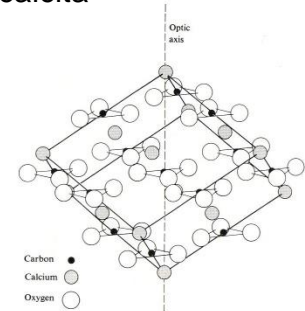


- A : transporte desde el medio a la superficie del cristal
- B : Adsorción
- C : Difusión sobre la superficie hasta alcanzar un escalón
- D : migración a lo largo del escalón
- E : incorporación en la posición de rincón

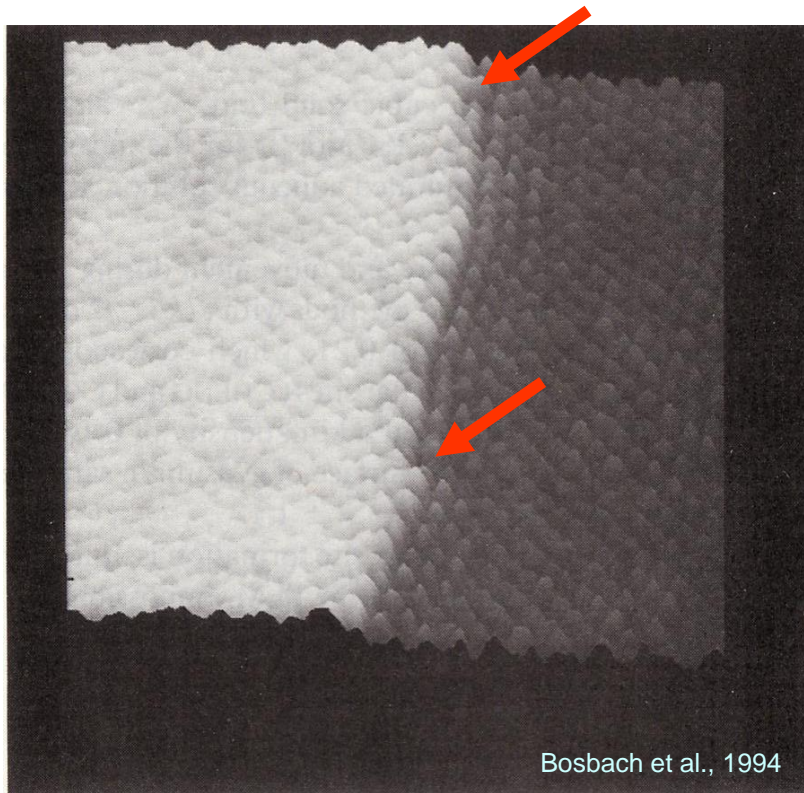
Cristalografía de los rincones

La geometría (energía) de las posiciones de rincón en cada escalón sobre cada superficie de un cristal es diferente

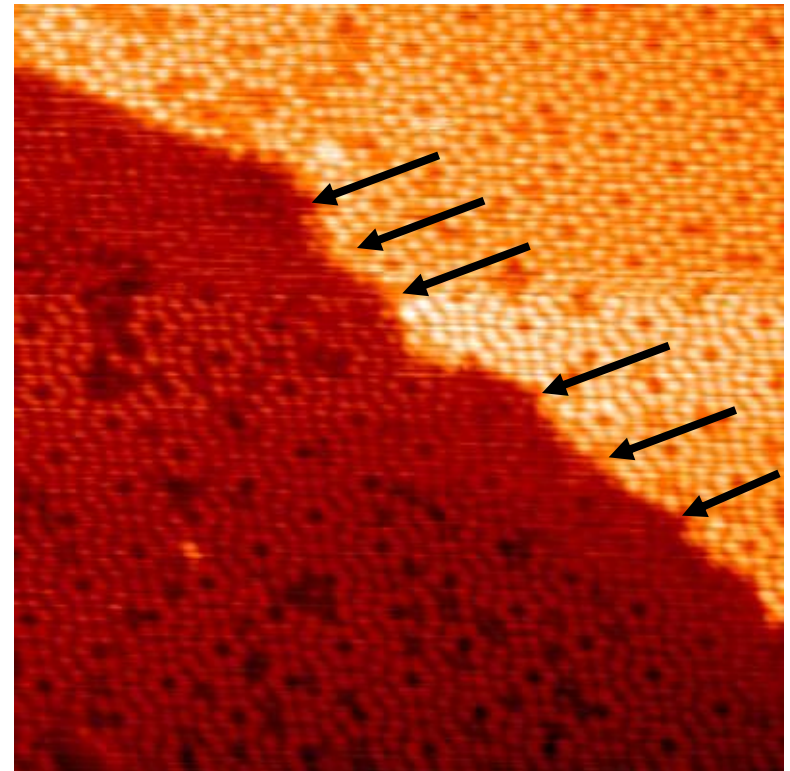
Ejemplo: cara (104) de la calcita



Las imágenes de AFM y STM de alta resolución de superficies muestran en ocasiones escalones y posiciones de rincón



Cara (010) de un cristal de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Superficie Si (7×7)

Número de rincones a lo largo de un escalón

Frenkel (1945) y Burton & Cabrera (1949) demostraron teóricamente que cualquier escalón en la superficie de un metal en equilibrio posee un número de posiciones para las cuales la energía necesaria para extraer un átomo desde el cristal a la fase vapor es igual a la energía de sublimación

$$\rho_k = e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}$$

ρ_k : densidad de posiciones de rincón
 X_0 : distancia media entre posiciones de rincón
 ε : energía de formación de la posición de rincón
 k : constante de Boltzmann
 T : temperatura absoluta
 c : tamaño de la unidad de crecimiento medida perpendicularmente al escalón

Cualquier escalón de un metal en contacto con un medio sobresaturado, aunque sea infinitesimalmente, crecerá (Burton & Cabrera, 1949).

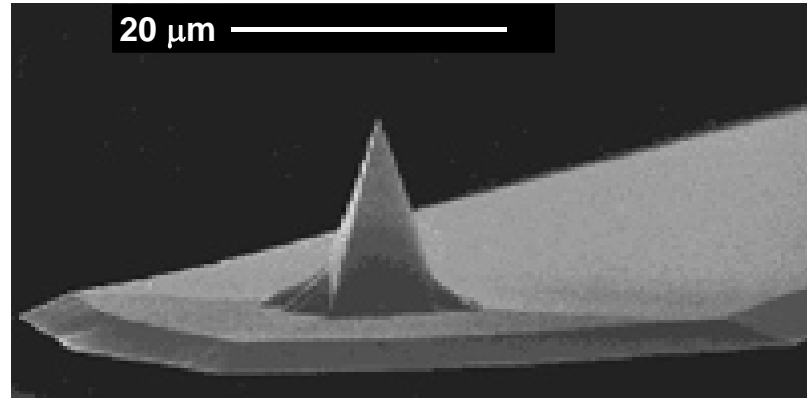
¿Y los cristales no metálicos?

Es necesario proponer un mecanismo de generación de posiciones de rincón (*kinks*)

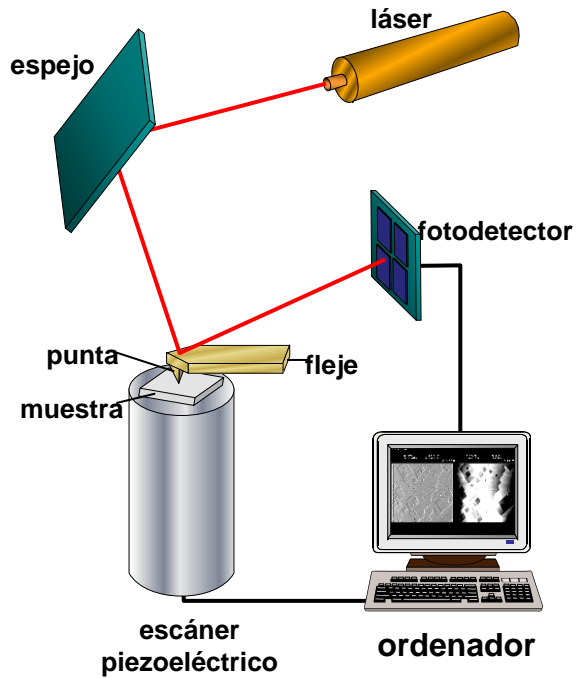
Funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica



30 cm

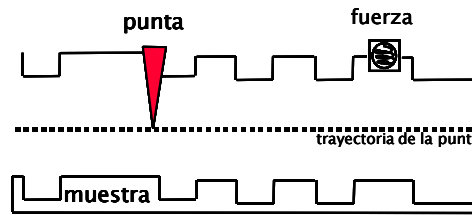


Si_3N_4



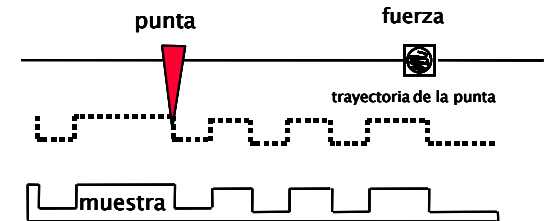
a

altura constante

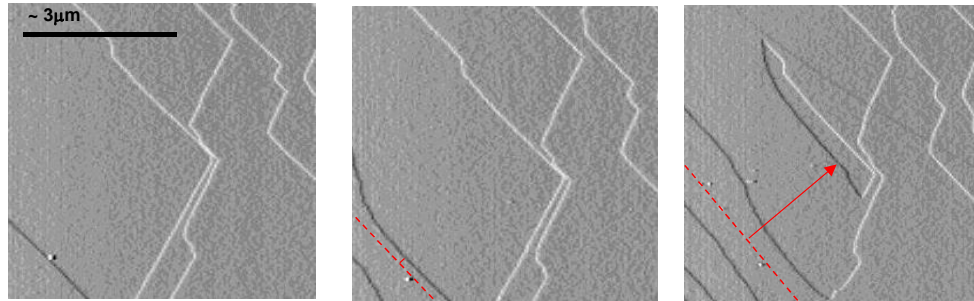


b

fuerza constante

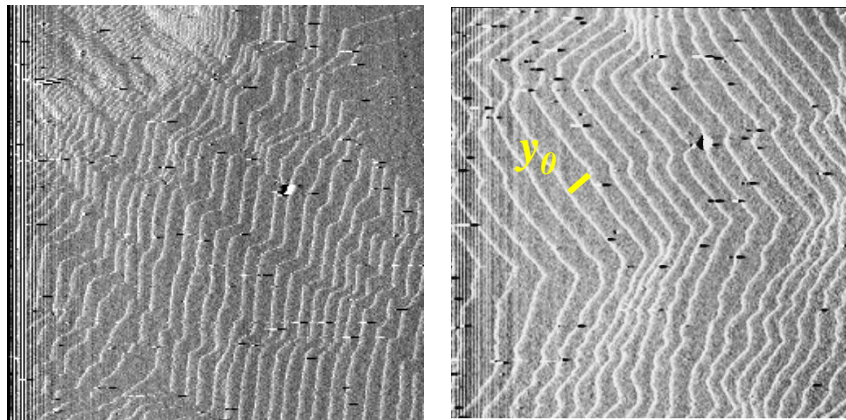


Velocidad de avance de un escalón sencillo



Avance de un escalón sencillo sobre una superficie (104) de calcita

Velocidad de avance de un escalón perteneciente a una familia de escalones paralelos



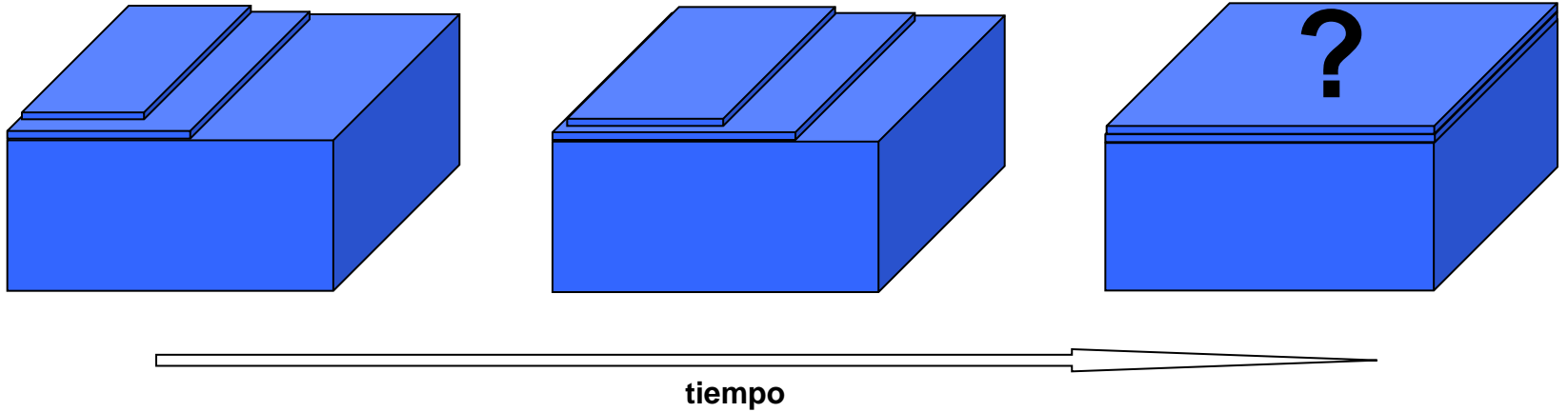
$10.4 \times 10.4 \mu\text{m}^2$

$10.4 \times 10.4 \mu\text{m}^2$

Avance de dos familias de escalones paralelos sobre una superficie (104) de calcita (crecimiento en presencia de Si)

Primer problema fundamental del crecimiento cristalino:

Una vez que los escalones alcanzan el borde del cristal el crecimiento se detiene



Es necesario un mecanismo de generación de escalones sobre las superficies de los cristales

Primer mecanismo de generación de escalones:



Max Volmer



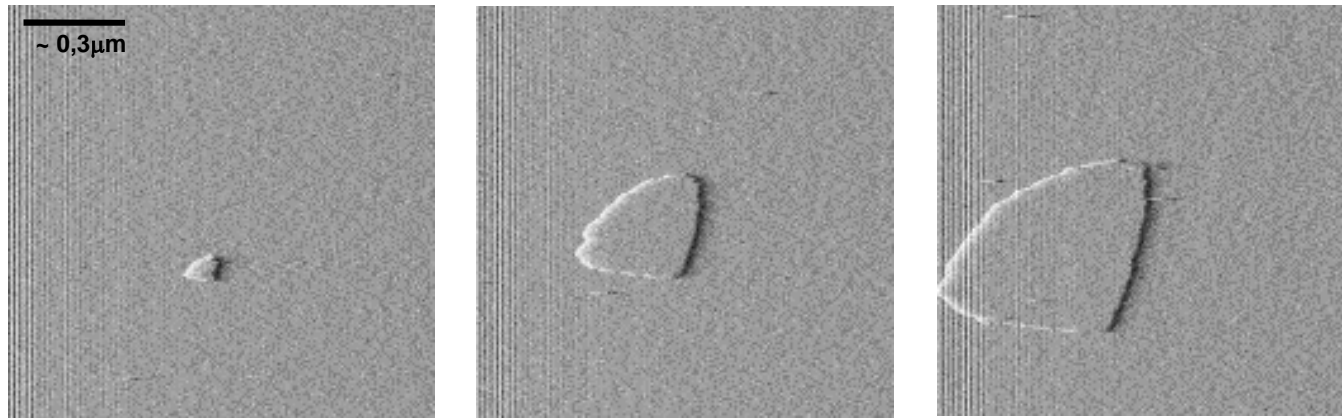
Walter Kossel



Iwan N. Stranski

La nucleación bidimensional

- Mecanismo propuesto entre 1922 y 1928
- Los núcleos bidimensionales aparecen de manera espontánea sobre las superficies cristalinas cuando la sobresaturación es lo suficientemente alta.
- Una vez formado un núcleo bidimensional crítico este crece hasta cubrir toda la superficie del cristal
- La nucleación repetida proporciona un mecanismo de generación continua de escalones



Isla bidimensional creciendo sobre una superficie (001) de barita

Ecuaciones fundamentales de la nucleación bidimensional

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{\pi \alpha^2 \Omega h}{kT \ln S}$$

$$r_{2D}^* = \frac{\alpha \Omega}{kT \ln S}$$

Ecuaciones de la nucleación homogénea

$$\Delta G_{nuc}^* = \frac{16\pi \Omega^2 \sigma^3}{3k^2 T^2 (\ln S)^2}$$

$$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{kT \ln S}$$

Tanto el radio crítico como la barrera energética para la nucleación bidimensional varían de forma inversamente proporcional a la sobresaturación.

Mecanismo de crecimiento por nucleación bidimensional

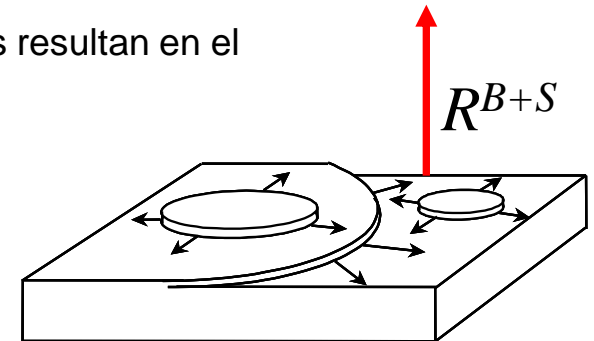
(Kossel, Volmer and Stranski, 1927)

Por encima de una sobresaturación crítica los escalones se generan sobre las superficies de los cristales por formación espontánea de islas monomoleculares

Modelo “Birth and Spread” (Ohara and Reid, 1973)

- Las islas bidimensionales nuclean aleatoriamente sobre las superficies cristalinas
- Las islas se propagan isotrópicamente (islas con forma de disco).
- No es posible el intercrecimiento entre islas.
- La coalescencia de las islas da lugar a una monocapa
- La nucleación repetida y la propagación de las islas bidimensionales resultan en el avance de las caras cristalinas.

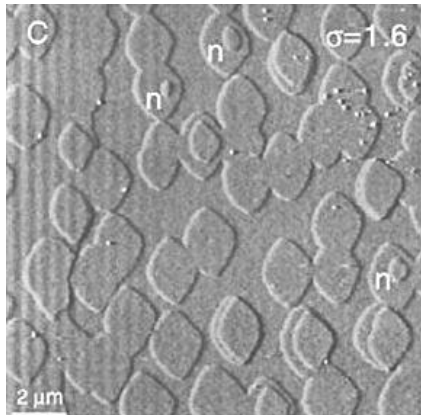
$$R^{B+S} = C \cdot S^{5/6} \cdot e^{\left(\frac{-D}{3 \cdot T^2 \cdot S}\right)}$$



R^{B+S} tiene una dependencia exponencial compleja de la sobresaturación

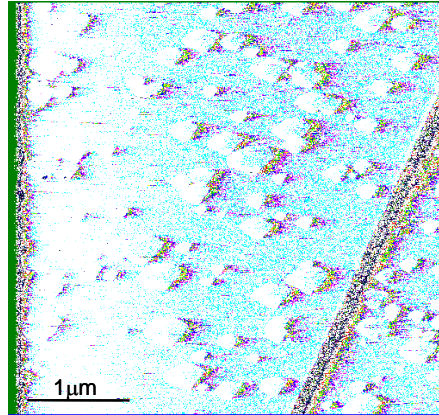
Ejemplos de funcionamiento del mecanismo *Birth and Spread*

CaCO₃ (104)



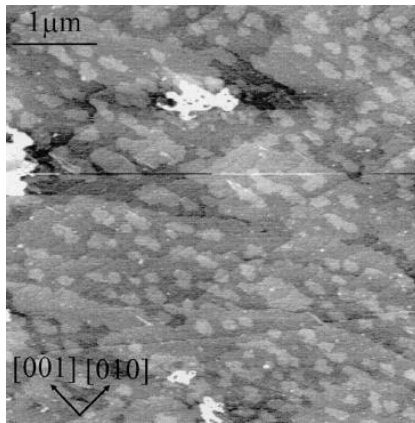
Teng et al., 2000

BaSO₄ (001)



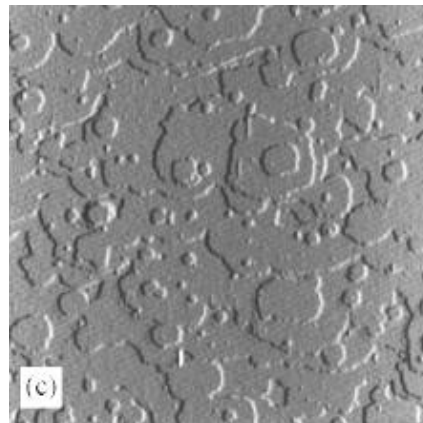
Pina et al., 1998

Ba(NO₃)₂ (001)

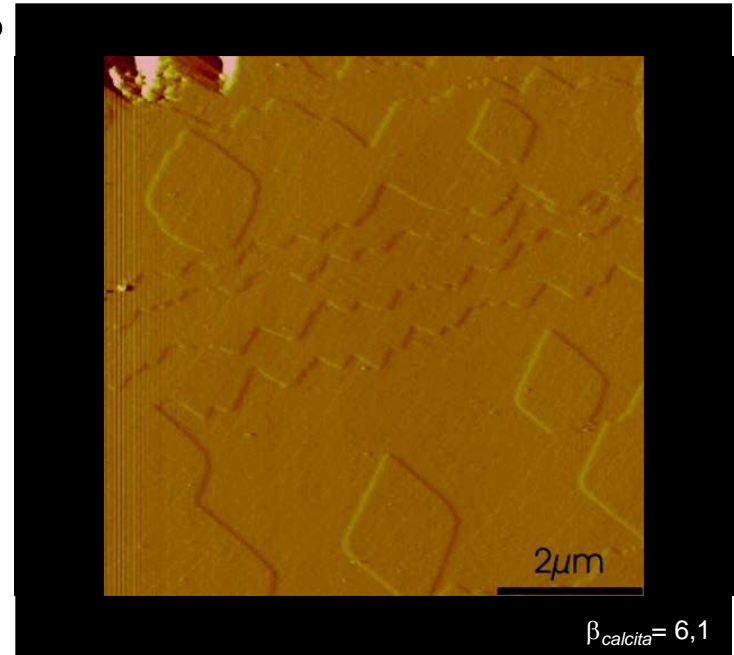


Maiwa et al., 1998

Thaumatococcus



Malkin et al., 2000



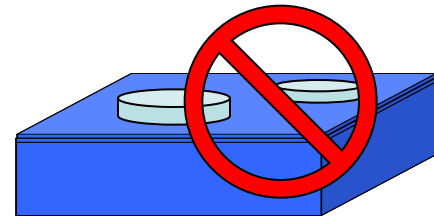
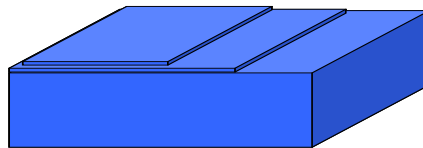
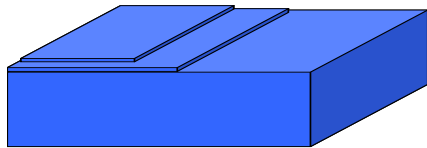
Nucleación bidimensional sobre calcita (104)

- Barrera energética ✓
- Nucleación aleatoria ✓
- Velocidades de nucleación y crecimiento similares ✓
- No existe intercrecimiento ✓

¿Qué aspecto no contempla el modelo?

Segundo problema fundamental del crecimiento cristalino:

La formación de islas bidimensionales sobre la superficie de un cristal requiere una sobresaturación mínima (25%). Sin embargo, se ha observado que las caras cristalinas crecen incluso en condiciones muy próximas al equilibrio



Es necesario un mecanismo de generación de escalones alternativo al de la nucleación bidimensional

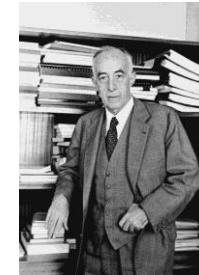
Segundo mecanismo de generación de escalones:

Espirales sobre dislocaciones helicoidales

- Mecanismo propuesto en 1949
- Burton W.K., Cabrera N. and Frank F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structures of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc.* **243** pp. 299-358.
- El modelo se basa en la idea de que los puntos de emergencia de una dislocación helicoidal proporcionan una posición de rincón



W. K Burton



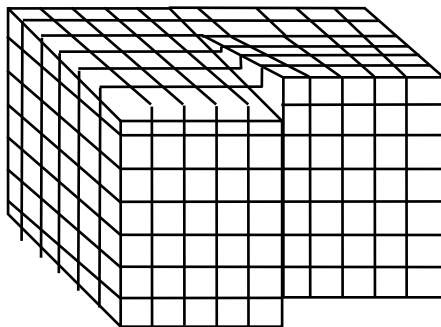
Nicolás Cabrera



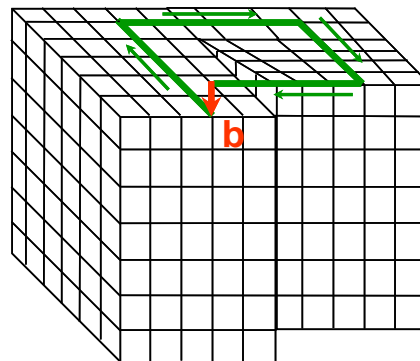
F. Charles Frank

Posición C: $3\phi \rightarrow 3\phi$

Dislocación helicoidal

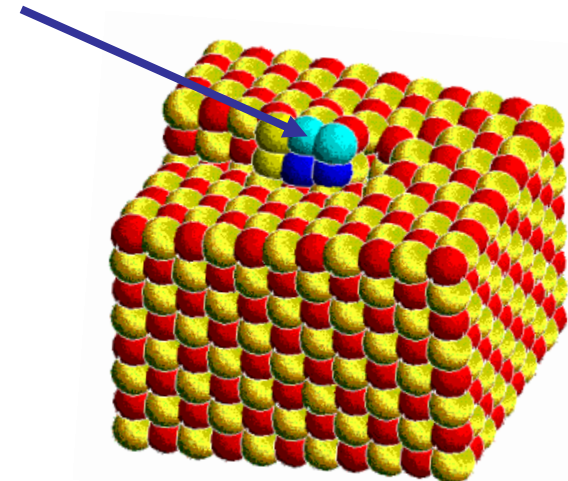


Circuito de Burgers



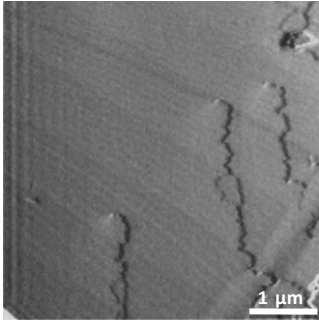
Vector de Burgers, $b \rightarrow$ una celda unidad o submúltiplos y múltiplos sencillos

Incorporación de unidades de crecimiento

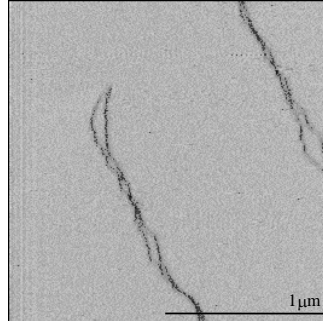


http://www.hpcc.ecs.soton.ac.uk/old/about_files/screw.bmp

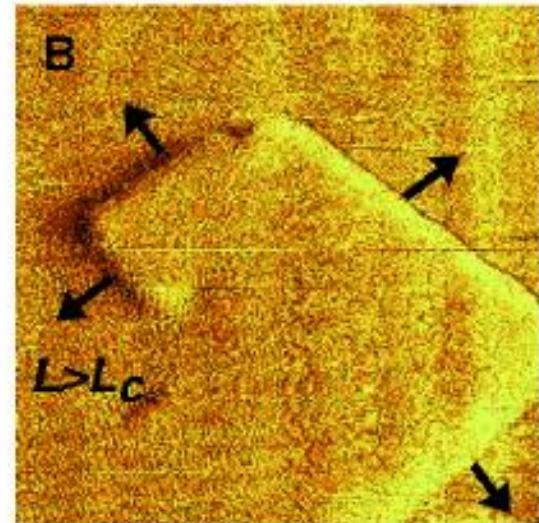
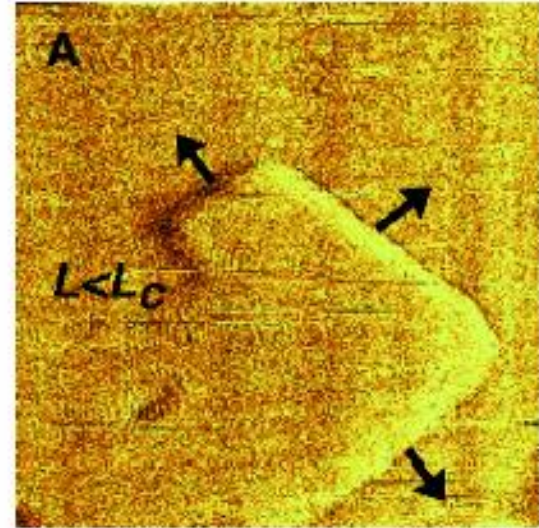
Dislocaciones helicoidales en
celestina (001)



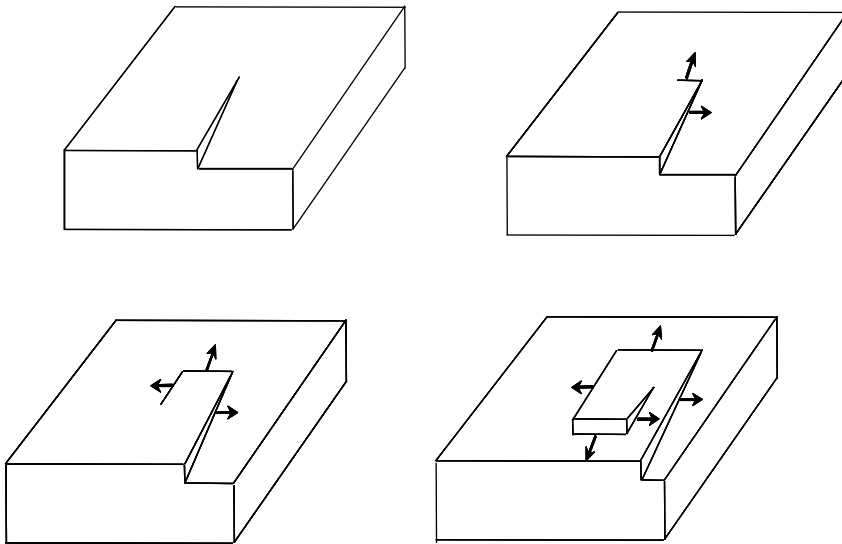
Dislocación helicoidal en
barita (001)



Primeros estadios de formación de una espiral
sobre la superficie (001) de un cristal de calcita
(1 x 1 μm²)

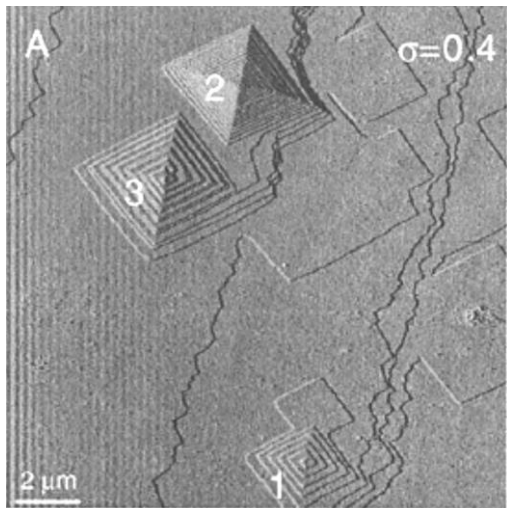


Desarrollo de una espiral de crecimiento



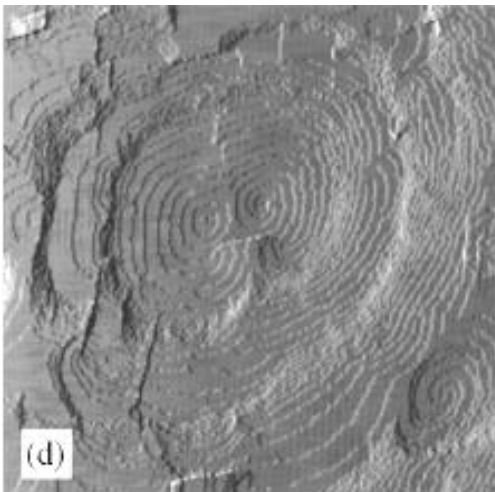
Espirales de Arquímedes o poligonales

CaCO₃ (104)



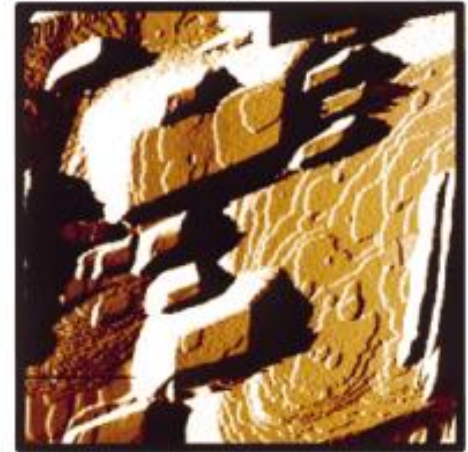
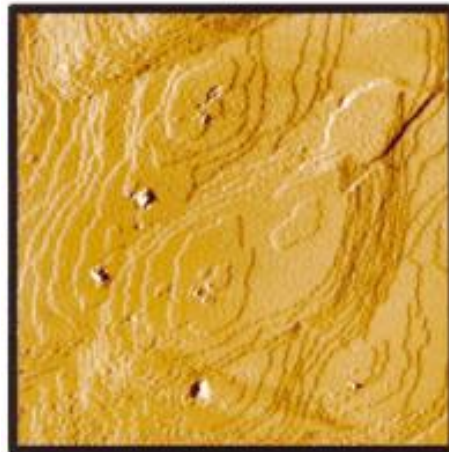
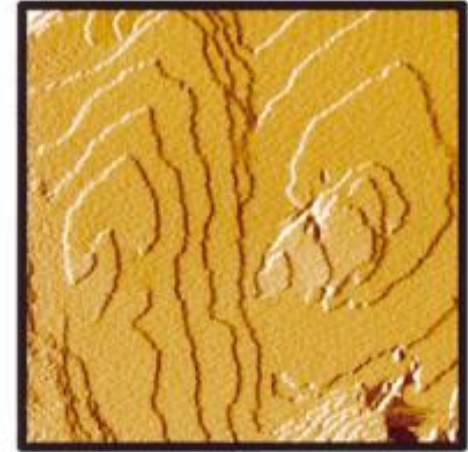
Teng et al. (2000) GCA

Lysozima



Malkin et al., 2000

Espirales de t-ARN

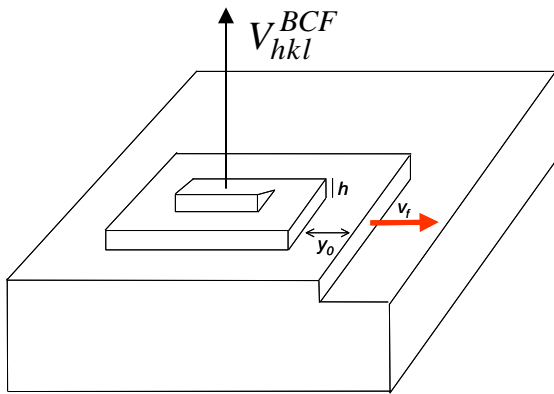


Kuznetsov et al. 1997 Acid Nucleic Research

Ecuaciones del mecanismo de crecimiento en espiral

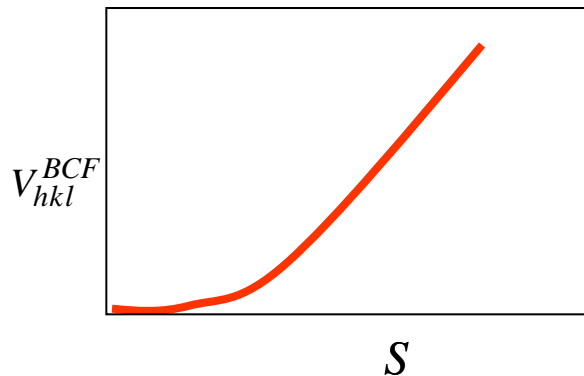
Modelo BCF

•Burton W.K., Cabrera N. and Frank F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structures of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc.* **243** pp. 299-358.



$$V_{hkl}^{BCF} = \frac{v_f h}{y_0}$$

NOTA: La distancia entre escalones se relaciona con el radio crítico bidimensional y, por lo tanto, es inversamente proporcional a la sobresaturación



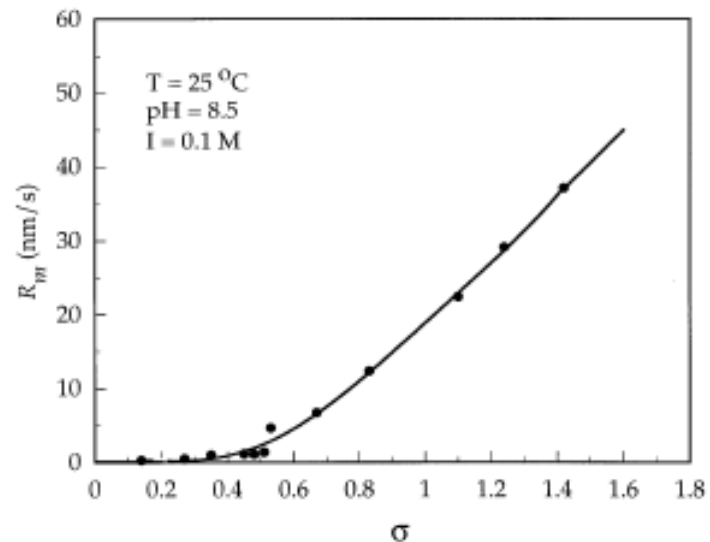
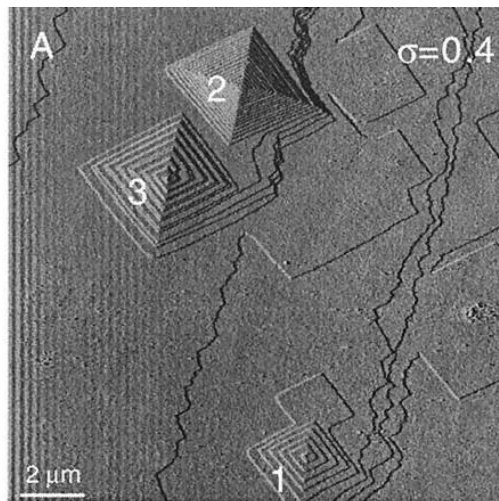
$$V_{hkl}^{BCF} = A \cdot T \cdot S^2 \cdot \tanh\left(\frac{B}{T \cdot S}\right)$$

Comprobación experimental del modelo BCF

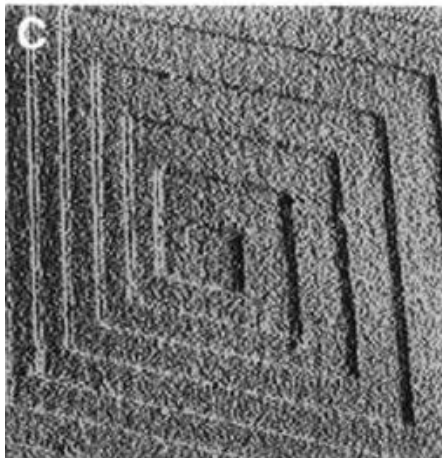
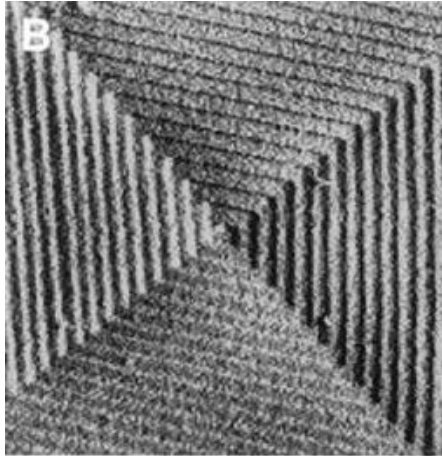
- Comprobaciones indirectas mediante experimentos macroscópicos → velocidades de cristalización proporcionales a S^2
- Comprobaciones directas mediante experimentos a nanoescala → medidas directas de avance de escalones monomoleculares, distancias entre escalones y alturas de las espirales.

Ejemplo : espirales sobre la superficie (104) de calcita

Teng H.H., Dove P.M. & DeYoreo J.J. (2000): Kinetics of calcite growth: surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**:2255–2266.



Disminución de la distancia entre escalones al aumentar la sobresaturación

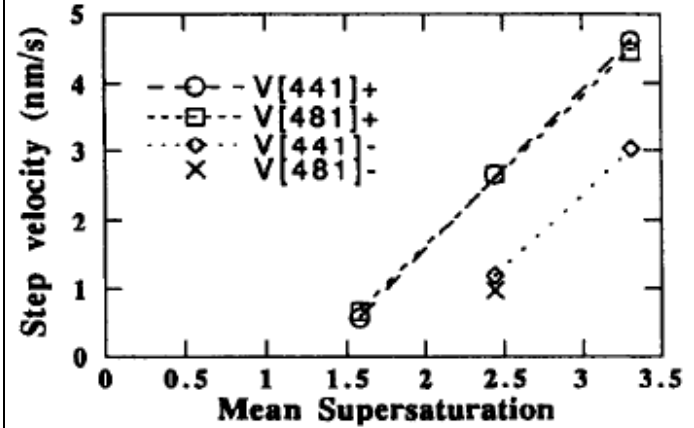


SOBRESATURACIÓN

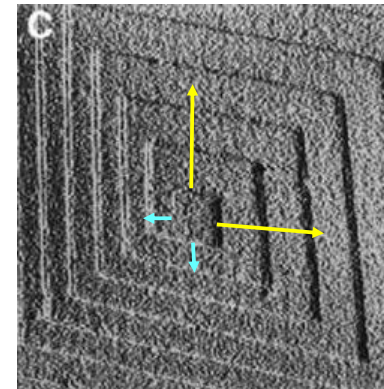
$$y_0 = 19r_2^*D = \frac{19\Omega\alpha}{kT \ln S}$$

Teng et al., 2000

Anisotropía de la velocidad de avance de los escalones



Gratz et al., 1993



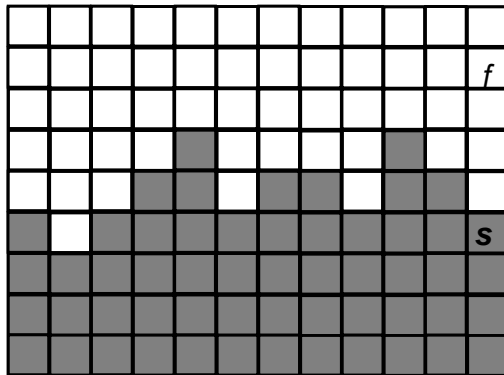
Espirales poligonales asimétricas con diferente anchura de las terrazas. (Efecto no contemplado por el modelo BCF).

Crecimiento difusivo o continuo

Rugosidad termodinámica: temperatura de transición

Para cualquier temperatura por encima del cero absoluto la superficie de un cristal posee una cierta rugosidad que se debe a la migración de átomos desde el interior del cristal (o desde la fase fluida con la que se encuentra en equilibrio)

Factor de Jackson (entropía de superficie)



Modelo bidimensional de Ising

Condición SOS (solid on solid)

$$\alpha = \frac{4\omega}{kT}$$

Cálculos para la cara (001) de un cristal e Kossel

$\alpha < 3$ superficies rugosas

$\alpha > 3$ superficies lisas

energía de enlace generalizada

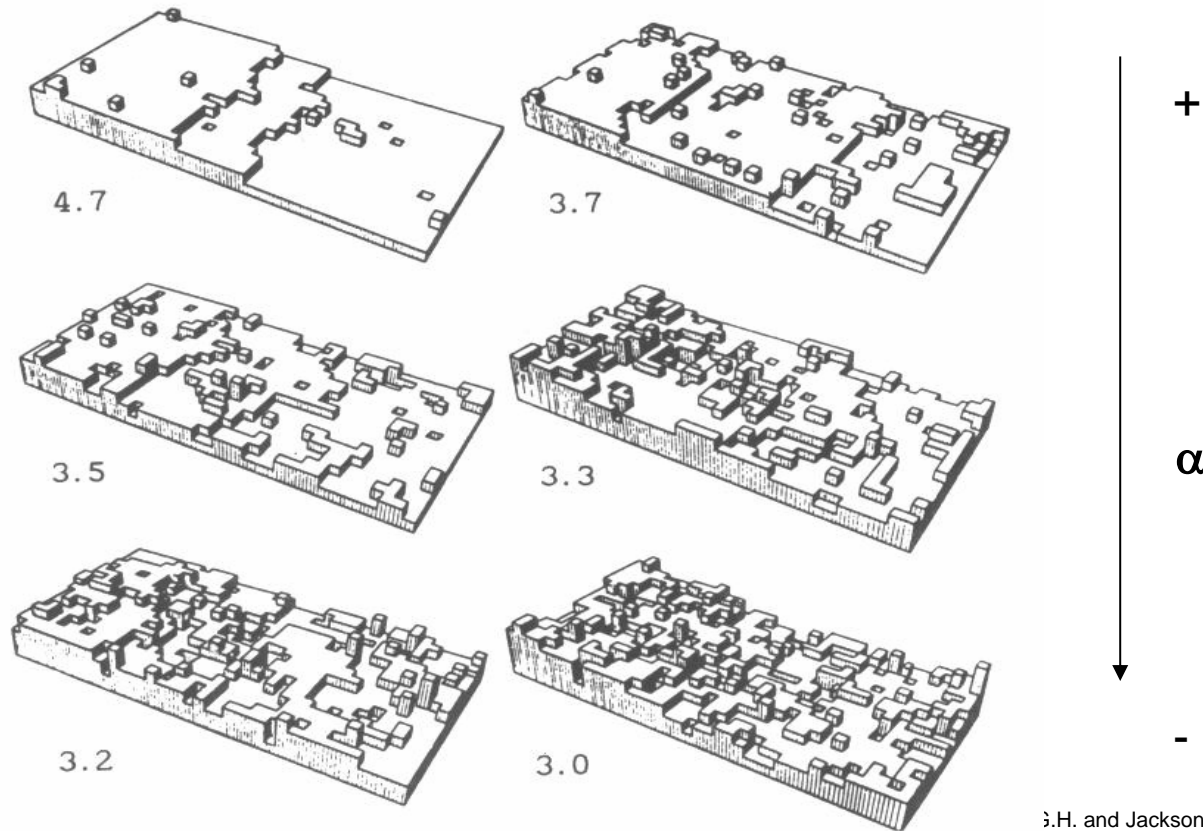
$$\omega = \phi_{sf} - \left[\frac{\phi_{ss} + \phi_{ff}}{2} \right]$$

ϕ_{sf} : energía enlace sólido-fluido

ϕ_{ss} : energía enlace sólido-sólido

ϕ_{ff} : energía enlace fluido-fluido

Simulación de la rugosidad

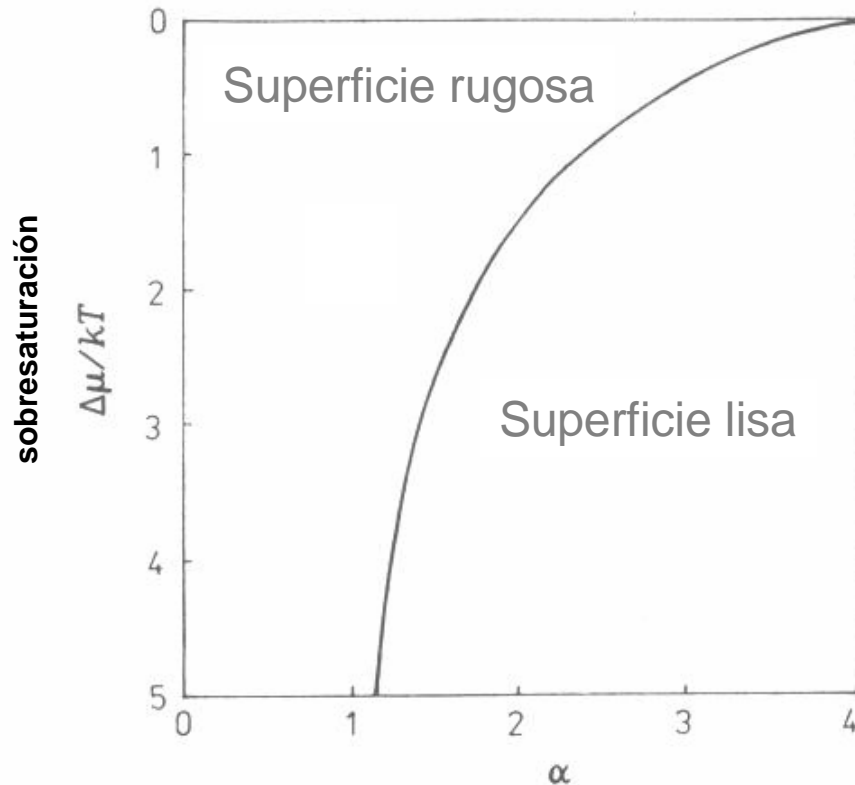


J.H. and Jackson K.A. (1977)

- Al disminuir el factor α de Jackson aumenta la rugosidad de la superficie
- Al aumentar la temperatura aumenta la rugosidad
- Existe una temperatura transicional para la cual los escalones pierden su identidad y la superficie de un cristal muestra una elevada rugosidad

Rugosidad cinética

La rugosidad de una superficie cristalina puede verse modificada considerablemente cuando se produce un alejamiento del equilibrio, es decir, al generar de algún modo una sobresaturación.



**DOS REGÍMENES DE CRECIMIENTO
CRISTALINO: RUGOSO Y LISO**

Relación entre sobresaturación y factor α
(Temkin, 1966)

Ecuación para el crecimiento difusivo

$$V_{hkl}^{Ing} = k_c \Omega_{UC} C_{EV} S_V$$

Ω_{UC} volumen de la unidad de crecimiento

k_c : coeficiente cinético de transferencia

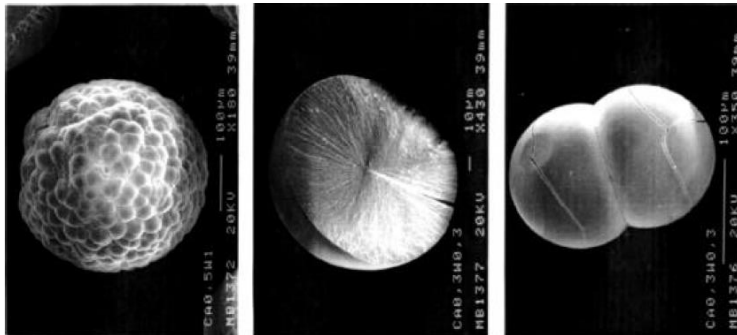
S_V = sobresaturación en el volumen de la solución: $S-1$

C_{EV} : concentración de equilibrio

- Velocidad de crecimiento directamente proporcional a la sobresaturación
- El control cristalográfico del proceso de crecimiento será muy reducido y la simetría externa de los cristales resultantes quedará claramente marcada por la geometría del aporte y por las inestabilidades de la interfase fluido-cristal

Ejemplos de crecimiento difusivo

Esférulas de Scheelita CaWO_4 crecidas en gel
 $\beta_{sch} > 10000$



Pina et al. Cryst. Res. Technol (2000) 35, 1015-1022

Cristal de hielo



Foto: Pedro Maia

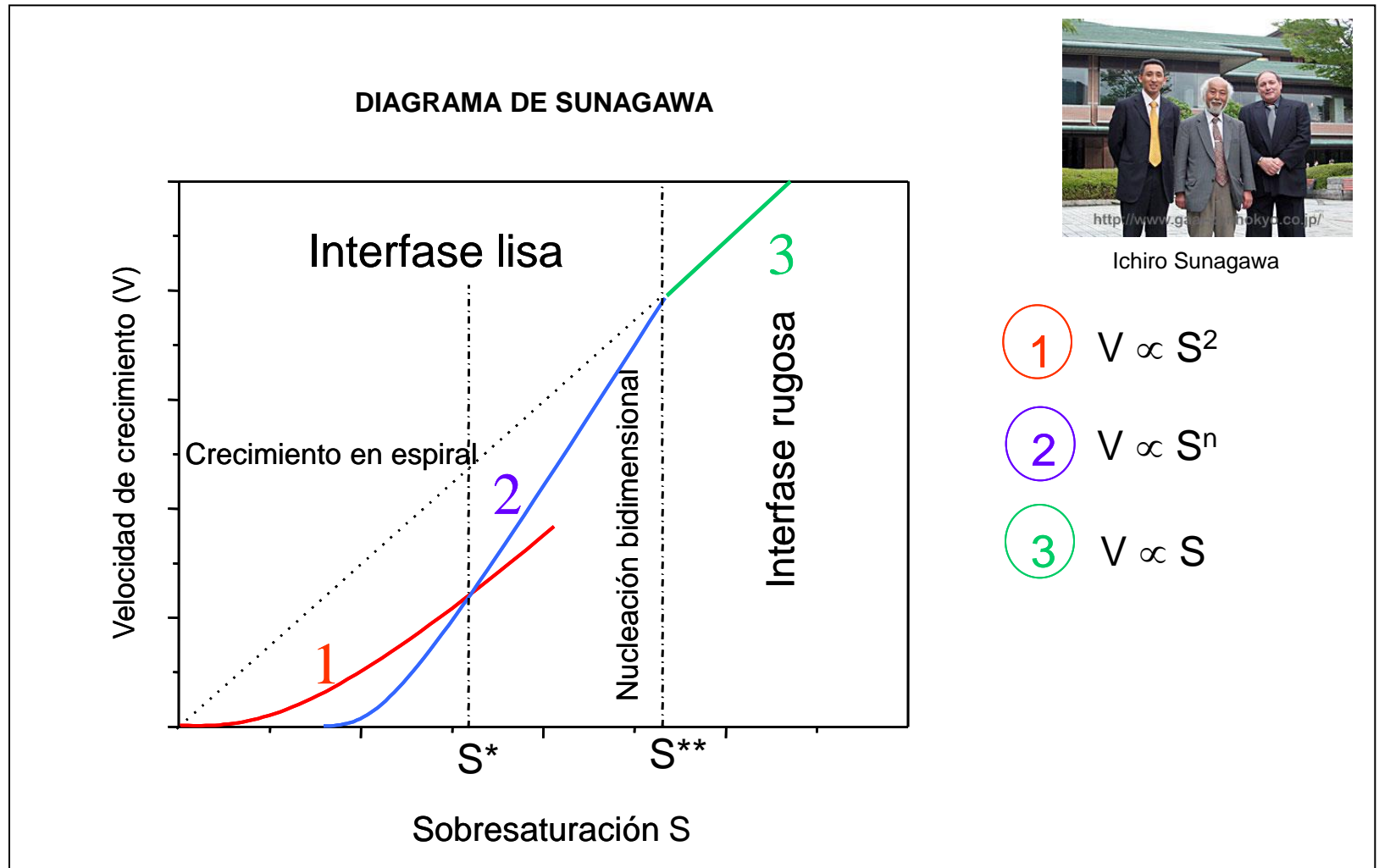
Pirolusita (MnO_2)



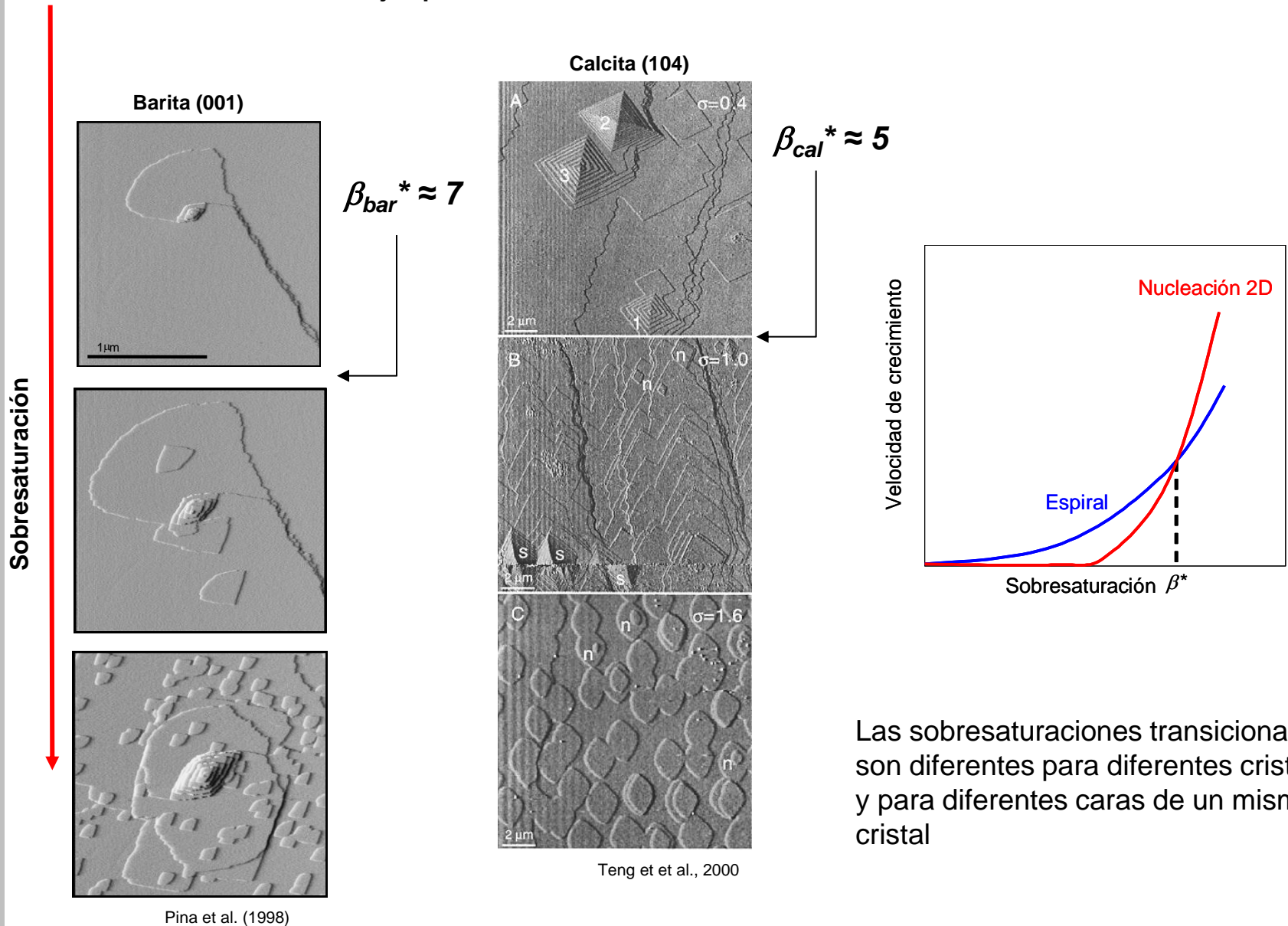
Foto: Antonio del Ramo

Transiciones entre mecanismos de crecimiento

- Al variar la sobresaturación, el mecanismo de crecimiento de una cara cristalina puede cambiar.

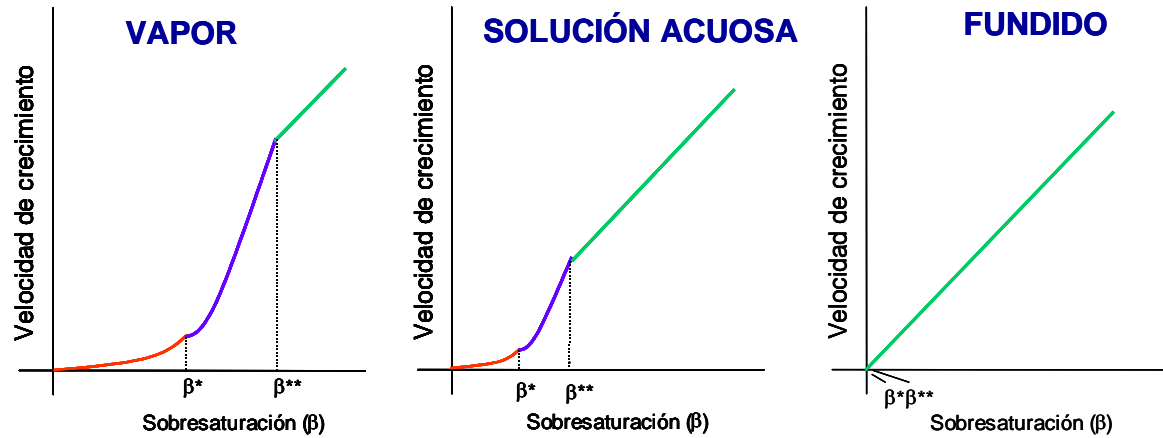


Ejemplos de transiciones entre mecanismos de crecimiento



Las sobresaturaciones transicionales son diferentes para diferentes cristales y para diferentes caras de un mismo cristal

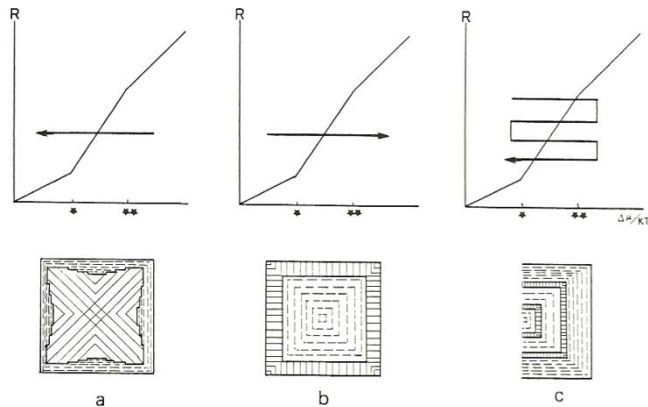
MECANISMOS DE CRECIMIENTO EN DIFERENTES MEDIOS



MECANISMOS DE CRECIMIENTO Y MORFOLOGÍAS INTERNAS EN LOS CRISTALES

560

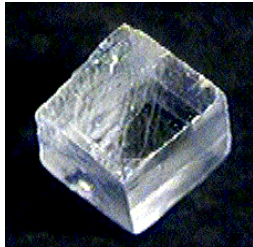
I. Sunagawa



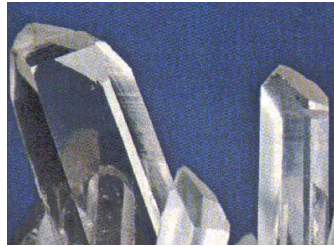
- Los cambios en las velocidades y en los mecanismos de crecimiento pueden quedar registrados como morfologías internas

- Las morfologías internas son un registro de la historia de crecimiento de un cristal

Morfología cristalina: morfologías naturales, experimentales y teóricas.



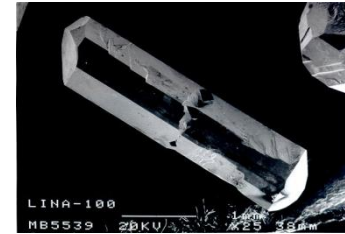
calcita



cuarzo



granate



β -LiNaSO₄

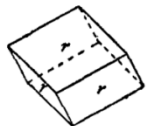


FIG. 1.



FIG. 2.



FIG. 3.

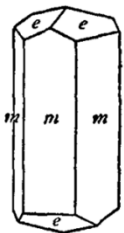


FIG. 4.

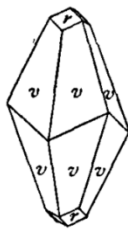


FIG. 5.

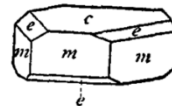


FIG. 6.

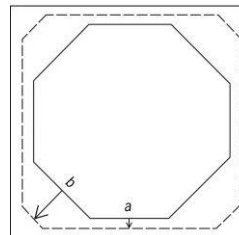
Morfologías de la calcita

- Las morfologías cristalinas dependen de dos tipos de factores:

Internos → estructura cristalina, energía de los enlaces

Externos → sobresaturación, geometría del aporte de las unidades de crecimiento, impurezas

Es fundamental obtener morfologías de referencia teóricas que sólo dependan de los factores internos



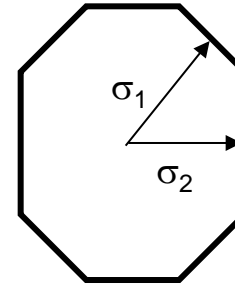
Las caras con menor velocidad de crecimiento tiene mayor representación en la morfología del cristal

Morfologías teóricas de equilibrio



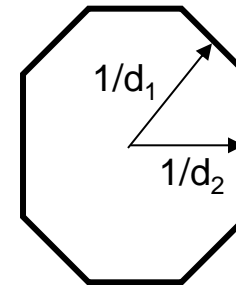
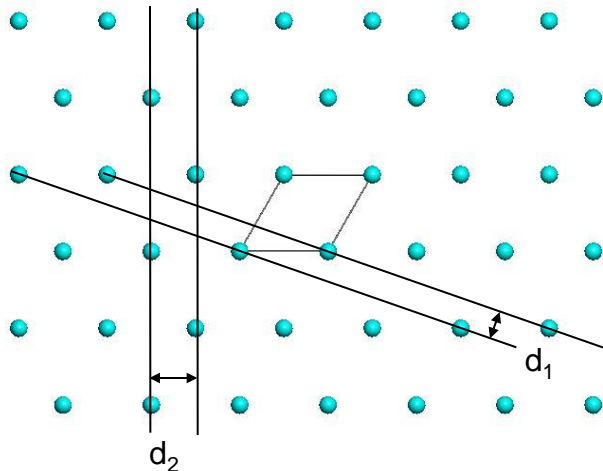
Morfología de equilibrio de una pompa de jabón

Gráfico de Wulff



- La velocidad de crecimiento de una cara al centro del cristal es proporcional a su energía de superficie

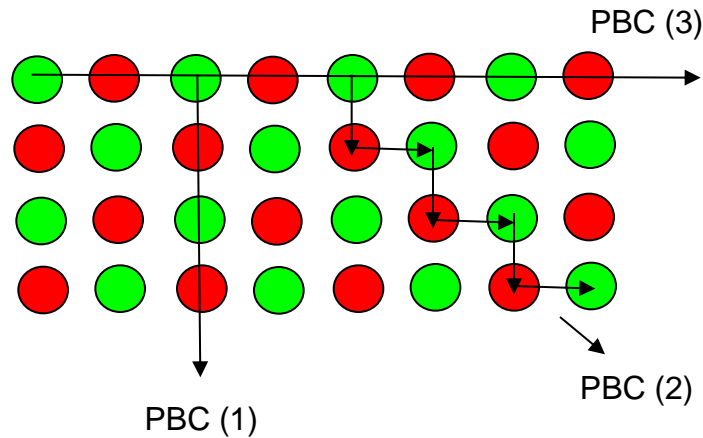
Morfologías de Bravais-Friedel-Donnay-Harker



- La distancia de una cara al centro del cristal es proporcional al inverso del espaciado interplanar

Morfologías de crecimiento teóricas

Teoría de las cadenas de enlace periódico (PBCs) de Hartman y Perdok (1955)



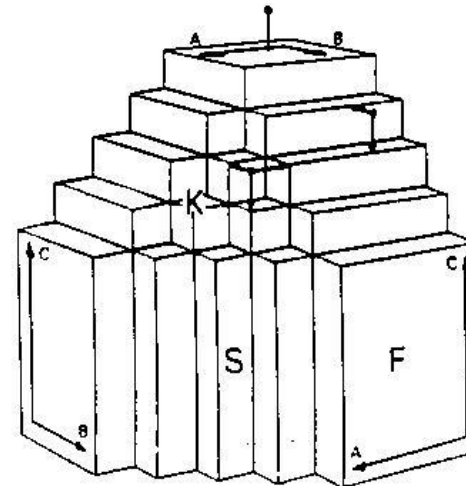
Las caras de tipo F son dominantes en la morfología de un cristal

$$E_{\text{cristal}} = E_{\text{capa}} + E_{\text{fijación}}$$

Se puede demostrar que las caras F crecen con velocidades proporcionales a la energía de fijación de cada capa de crecimiento

$$R_{hkl} = C E_{\text{fijación } hkl}$$

Clasificación de Hartman y Perdok de las caras cristalinas

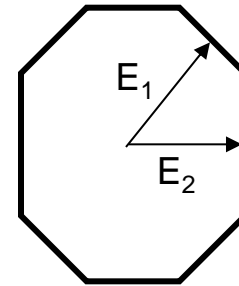


2. Hypothetic crystal with three PBCs: A // [100], B // [010] and C // [001]. F

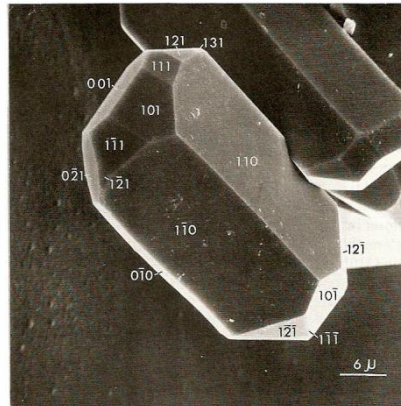
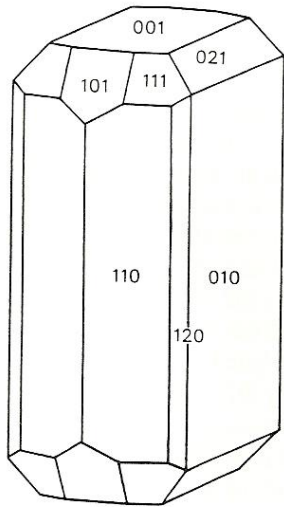
- *Caras K (Kinked) perpendiculares a un PBC
- *Caras S (Stepped) paralelas a un PBC.
- *Caras F (Flat) paralelas a dos o más PBCs

Construcción de morfologías de crecimiento teóricas

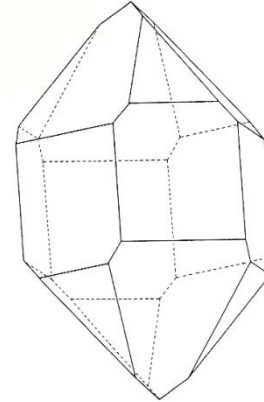
- La velocidad de crecimiento de una cara F al centro del cristal es proporcional a su energía de fijación



Morfología de crecimiento teórica del olivino ('t Hart, 1978)



Olivino (Co_2SiO_4) crecido en condiciones hidrotermales ('t Hart ,1977)



Morfología de crecimiento teórica del cuarzo- α



Jacinto de Compostela



Cuarzo hialino