

05

## Влияние магнитной обработки кристаллов и растворов KDP, ADP на температуру их равновесия

© С.И. Ковалёв, А.Е. Смирнов, А.Э. Волошин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН  
Москва, Россия

E-mail: skovalev@crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 18 октября 2011 г.  
В окончательной редакции 12 января 2012 г.)

Обнаружено и исследовано влияние магнитной обработки кристаллов и растворов KDP и ADP на температуру их равновесия. Максимум изменения температуры возникает сразу после „намагничивания“. Затем эффект монотонно спадает и за 5 h температура равновесия приближается к равновесному значению. Установлено, что наблюдаемое уменьшение растворимости зависит от содержания примесей и максимально для магнитообработанных кристаллов KDP с примесью хрома, а далее снижается в ряду: кристалл KDP, кристаллы KDP–ADP в растворе KDP–ADP, кристалл KDP в растворе KDP–ADP, раствор KDP. Для всех пяти изученных систем определены времена релаксации. Выявлено, что эффект быстро нарастает и насыщается при  $B = 0.02$  Т. Сделаны оценки энергетических эффектов в кристалле и растворе.

Воздействие предварительной магнитной обработки на морфологию поверхности кристаллов NaCl показано в [1]. Морфологические изменения в результате обработки магнитным полем обнаружены качественно — по характеру картин травления. С этой целью использовали методы декорирования и растровой электронной микроскопии. По мнению авторов, природа наблюдавшихся изменений состояла в том, что магнитная обработка приводит к нарушению метастабильного состояния примесных комплексов.

Качественный подход был дополнен количественными наблюдениями влияния предварительного намагничивания кристаллов NaCl на их растворимость [2]. Гравиметрически — по потере веса — измеряли растворимость кристаллов в 70% растворе этилового спирта. Результат экспериментов состоял в том, что предварительная магнитная обработка кристаллов уменьшала на 30% их удельную растворимость сравнительно с удельной растворимостью контрольных образцов. В [2] было выдвинуто предположение, что эффект магнитного воздействия заключается во влиянии магнитного поля на парамагнитные примесные центры. Такое влияние нарушает метастабильное состояние центров, что приводит к перераспределению примесей и других точечных дефектов.

Воздействие магнитной обработки на процессы роста и растворения кристаллов получило развитие в ряде более поздних исследований. Так, влияние магнитного поля на электроосаждение меди, т.е. ее выделение на поверхности электрода в ходе электрохимической реакции, наблюдалось в [3]. Установлено, что изменениям подвергается и морфология ямок травления кристаллов парацетамола в поле  $B = 0.5$  Т, приложенном в течение 15 min [4]. Обнаружено воздействие магнитного поля на морфологию поверхности кристаллов белка [5]. В частности, оказалось, что в конечной огранке кристаллов, выращенных в поле  $B = 10$  Т, не наблюдаются грани

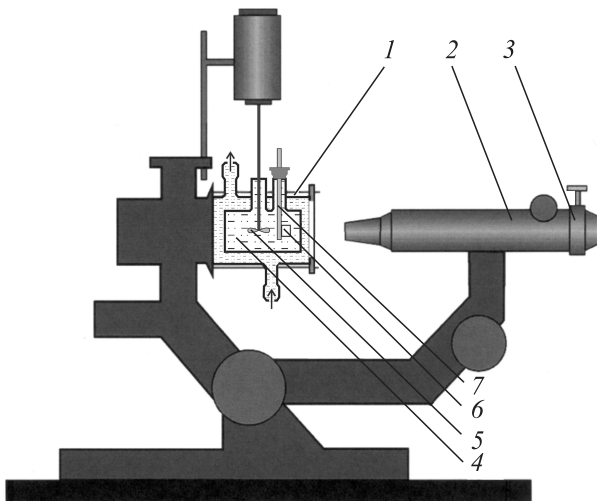
{011}, а в огранке образцов, выращенных без магнитной обработки, эти грани присутствуют.

Цель настоящего исследования состоит в изучении воздействия предварительной магнитной обработки немагнитных кристаллов и растворов KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), а также смешанных кристаллов KDP–ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) на их растворимость в воде. Кристаллы KDP и смешанные кристаллы KDP–ADP, использованные в эксперименте, выращены в Институте кристаллографии РАН.

Методика эксперимента сводится к следующему [6,7]. Из соли KDP марки „ОСЧ“ и тридистиллята приготовили раствор KDP. Затравочные кристаллы размером  $1.5 \times 2 \times 3$  mm для измерений вырезаны из естественной грани (101) на нитяной пиле, что позволяет не создавать дополнительных напряжений в кристалле.

С целью определения исходной температуры равновесия кристалл–раствор образец помещали в раствор соли объемом  $30 \text{ cm}^3$  в кювете микрокристаллизационной установки. Кювета находилась в фокальной плоскости оптического микроскопа (рис. 1). Подобное расположение позволяет наблюдать конвективные потоки в растворе. Они сопутствуют процессам роста или растворения кристалла следующим образом: если потоки движутся вверх, то кристалл растет; если вниз, то — растворяется. Помимо этого методика дает возможность фиксировать и другие признаки роста/растворения, такие как острота/скругление ребер, движение макроступеней. С помощью изменения температуры термостатированного раствора можно достичь отсутствия наблюдаемых признаков роста/растворения. Такую температуру и принимают за температуру равновесия. Точность измерения температуры равновесия в системе кристалл–раствор в наших экспериментах составляет  $0.05^\circ\text{C}$ .

Эксперимент состоял в следующем. На образце, не подвергнутом магнитной обработке, измеряли исходную температуру равновесия раствора, после чего проводили измерения для намагниченных кристаллов, а в заклю-



**Рис. 1.** Микрокристаллизационная установка для *in situ* морфологических наблюдений: 1 — кварцевая кювета, соединенная с термостатом; 2 — оптический микроскоп; 3 — устройство для крепления видеокамеры; 4 — внутренняя емкость кюветы с раствором; 5 — мешалка; 6 — заправка; 7 — кристаллодержатель.

чение на немагнитном образце снова проверяли температуру насыщения раствора. Начальные и отрелаксированные значения совпадали.

Для изучения зависимости смещения равновесия кристалл–раствор в зависимости от времени выдержки после магнитной обработки кристаллы KDP помещали в магнитное поле напряженностью  $B = 0.5 \text{ T}$  на 15 min, выдерживали на воздухе разное время, а затем измеряли температуру их равновесия с раствором. Экспериментальная зависимость представлена на рис. 2, кривая 1. Из полученной кривой следует, что максимум эффекта смещения точки равновесия наблюдается сразу после магнитной обработки, а далее эффект монотонно спадает, и через 5 h температуры равновесия подвергнутого магнитной обработке и контрольного образцов сближаются.

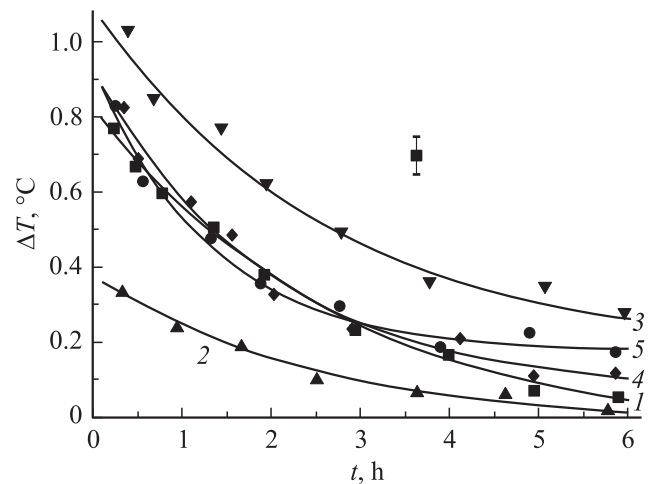
Затем предварительной магнитной обработке был подвергнут раствор KDP, помещавшийся в плоской кювете между полюсами магнита, и определена зависимость изменения его температуры равновесия от времени выдержки после магнитной обработки (рис. 2, кривая 2). Как видно из рисунка, характер зависимостей аналогичен, однако в данном случае эффект минимален.

В связи с тем, что согласно нашей гипотезе магнитное поле влияет на примесные центры, вызывая перераспределение примесей в объеме [8,9], представляло интерес исследовать воздействие предварительного намагничивания кристаллов со специально введенной примесью на смещение температуры равновесия кристалл–раствор. С этой целью была измерена зависимость изменения температуры равновесия от времени после магнитной обработки кристалла KDP с примесью трехвалентного хрома (рис. 2, кривая 3). По характеру полученная кривая

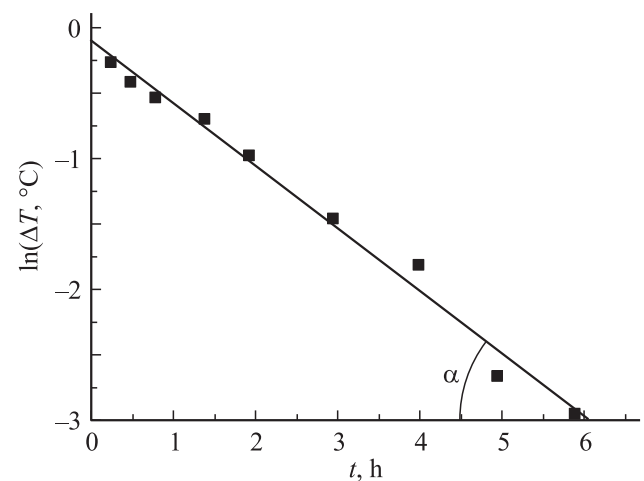
совпадает с предыдущей, однако величина эффекта в примесном кристалле выше.

На рис. 2 представлены также зависимости изменения температуры равновесия от времени выдержки после магнитной обработки кристалла KDP в растворе KDP–ADP (кривая 4) и кристалла KDP–ADP в растворе KDP–ADP (кривая 5). В целом построенные зависимости подобны полученным ранее (максимум эффекта сразу после намагничивания, а затем постепенный спад), но характер спада эффекта несколько отличается, а величины максимумов уступают таковым для кристаллов со специально введенной примесью хрома.

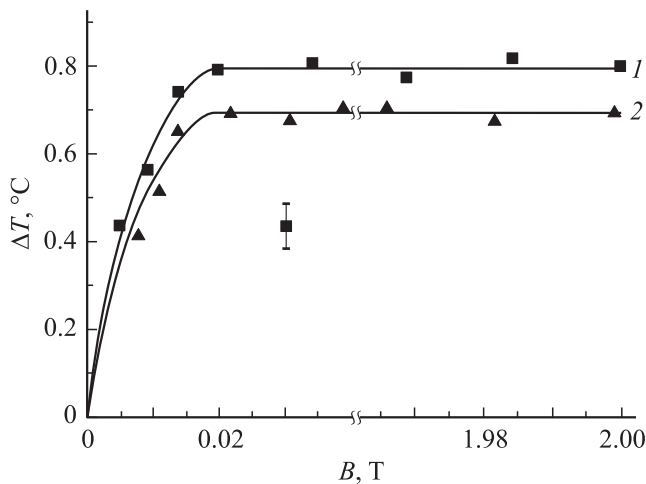
Путем логарифмирования экспериментальных данных и их последующей экстраполяции были получены линейные зависимости температуры  $\Delta T$  от времени  $t$  в логарифмических координатах.



**Рис. 2.** Зависимость изменения температуры равновесия от времени после магнитной обработки. Обработаны магнитным полем: 1 — кристалл KDP; 2 — раствор KDP; 3 — кристалл KDP с примесью хрома; 4 — кристалл KDP (раствор KDP–ADP); 5 — кристалл KDP–ADP (раствор KDP–ADP).



**Рис. 3.** Зависимость изменения температуры равновесия от времени после магнитного воздействия в логарифмических координатах для случая обработки кристалла KDP.



**Рис. 4.** Зависимость изменения температуры равновесия от величины магнитной индукции. Обработаны магнитным полем: 1 — кристалл KDP (раствор KDP); 2 — кристалл KDP-ADP (раствор KDP-ADP).

рифмических координатах. По углу наклона указанных прямых к оси абсцисс были определены  $\tau$  — времена жизни магнитоиндуцированных состояний. Прямая, построенная для случая обработки магнитным полем кристалла KDP, приведена на рис. 3. В случае предварительно обработанных магнитным полем кристаллов KDP  $\tau = 2.09$  h. Для намагниченных растворов KDP  $\tau = 2.01$  h. Для кристаллов KDP с примесью хрома  $\tau = 4.38$  h. В случае обработки кристаллов KDP в растворе KDP-ADP  $\tau = 2.73$  h. Наконец, для кристаллов KDP-ADP в растворе KDP-ADP  $\tau = 3.78$  h.

Установлено, что эффект чувствителен к напряженности магнитного поля. На первых порах он быстро нарастает, но начиная с  $B = 0.02$  Т имеет место „насыщение“ влияния магнитного поля на растворимость кристаллов KDP (рис. 4, кривая 1).

Зависимость изменения температуры равновесия кристалл-раствор от величины магнитной индукции была измерена так же для системы „кристаллы KDP-ADP в растворе KDP-ADP“. Кривая оказалась подобной той, что была получена для образцов KDP, но максимальная величина смещения уменьшилась (рис. 4, кривая 2).

Мы оценили энергию эффектов, наблюдаемых в результате предварительной магнитной обработки кристаллов и растворов. Для этого наблюдаемые смещения температуры равновесия были пересчитаны в изменения растворимости кристалла KDP с использованием кривой его растворимости [10]. Полученные значения составили  $4.7 \cdot 10^{-4}$  мольных долей при обработке кристалла и  $2.1 \cdot 10^{-4}$  мольных долей при обработке раствора.

Условие равновесия кристалл-раствор выражается равенством их химических потенциалов

$$\mu_c = \mu_s.$$

Если пренебречь наличием в кристалле примесей, суммарное количество которых порядка  $10^{-4}$  атомных

долей, то химический потенциал кристалла  $\mu_c$  равен  $\mu_c^0$  при температуре  $30^\circ\text{C}$ , при которой и проводились измерения. Химический потенциал раствора в приближении регулярных растворов записывается следующим выражением:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln x + (1 - x)^2 \Omega,$$

где  $\Omega$  — параметр, учитывающий взаимодействие ионов соли и молекул воды между собой и друг с другом

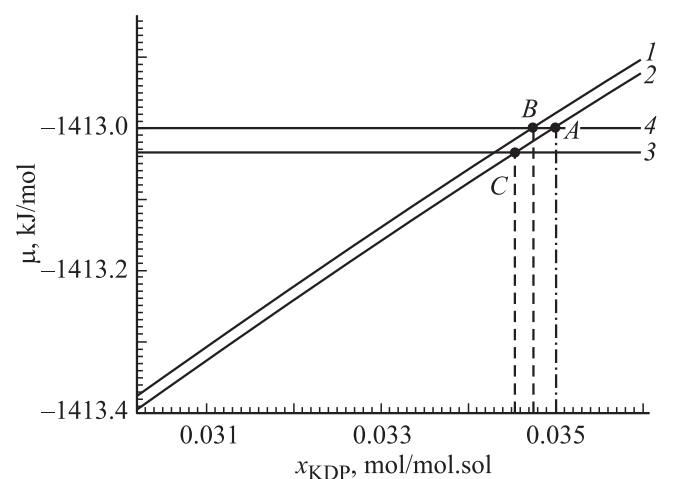
$$\Omega = zN[\Delta H_{AB} - 1/2(\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB})].$$

На графике равновесию кристалла с раствором соответствует точка A пересечения двух кривых (рис. 5).

После обработки магнитным полем раствора растворимость кристалла уменьшается на  $2.1 \cdot 10^{-4}$  мольных долей, и кривая химического потенциала раствора должна пройти через точку B. Такому изменению ее положения соответствует изменение параметра взаимодействия на  $\sim 20$  J/mol, т.е. примерно на 1% от его величины.

Поскольку химический потенциал кристалла при постоянной температуре является константой, наблюдаемое нами изменение растворимости  $4.7 \cdot 10^{-4}$  мольных долей при обработке кристалла магнитным полем можно получить только опустив линию  $\mu_c = \text{const}$  (точка C). Это соответствует уменьшению химического потенциала кристалла на величину  $\sim 35$  J/mol.

В связи с тем, что энергия приложенного магнитного поля на несколько порядков меньше наблюдаемого эффекта, можно утверждать, что кристалл изначально находился в неравновесном состоянии, которое не было учтено в исходном приближении. Наиболее вероятным представляется воздействие магнитного поля на ансамбль точечных дефектов в кристалле, среди



**Рис. 5.** Зависимость химических потенциалов кристалла и раствора KDP от растворимости: 1 — раствор + магнитное поле; 2 — раствор без магнитного поля; 3 — кристалл + магнитное поле; 4 — кристалл без магнитного поля.  $\mu_c^0 = -1413$  kJ/mol,  $\mu_s^0 = -1402$  kJ/mol,  $x = 0.035$  mol/mol.sol пара,  $\Omega = 2.84$  kJ/mol.

которых есть и парамагнитные примеси. В результате воздействия магнитного поля меняются характеристики связей этих ионов с решеткой кристалла и другими примесями, что может приводить к образованию комплексов точечных дефектов либо, наоборот, к разрушению уже существующих. Эти процессы вызывают изменение свободной энергии кристалла, например за счет снижения уровня упругих напряжений, создаваемых точечными дефектами и их неоднородным распределением, и приводят к перемене энтропии кристалла за счет изменения статистики точечных дефектов. Однако по нашим оценкам такие эффекты существенно меньше наблюдаемого. Так, энергия упругой деформации составляет примерно  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  J/mol (упругая деформация номинально чистого кристалла KDP из-за наличия примесей равна  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-4}$ , модуль упругости —  $\sim 10^{10}$  Pa), а добавка к энтропийному члену, учитывающая наличие в кристалле примесей с общей концентрацией  $10^{-4}$  атомных долей, составляет  $\sim 2$ – $3$  J/mol. Объяснение наблюдаемого явления требует дополнительных исследований.

Что касается раствора, то здесь изменение параметра взаимодействия означает изменение энергии взаимодействия ионов соли с молекулами воды, т.е. изменение энергии сольватации. Как уже упоминалось, такое изменение порядка 1%, на наш взгляд, вполне возможно. Механизм подобного явления не выяснен, однако обычно его связывают с воздействием парамагнитных примесей, в том числе растворенного в воде кислорода, на энергетическое состояние молекул воды. Мы полагаем, что как в кристалле, так и в растворе магнитная обработка приводит к изменению атомной структуры примесных центров.

Таким образом, методом измерения температуры равновесия обнаружен эффект влияния магнитной обработки кристаллов и растворов KDP и смешанных кристаллов и растворов KDP–ADP на их растворимость. Показано, что эффект максимален сразу после намагничивания, а затем постепенно спадает. Максимум уменьшения растворимости наблюдается в кристаллах со специально введенной примесью хрома. Для всех исследованных систем найдены времена релаксации. Установлены быстрый рост и насыщение эффекта по напряженности магнитного поля. Проведены оценки энергетических эффектов, наблюдаемых в кристалле и растворе.

Авторы выражают благодарность В.И. Альшицу за обсуждение работы и ценные замечания.

## Список литературы

- [1] Г.И. Дистлер, В.М. Каневский, В.В. Москвин, С.Н. Постников, Л.А. Рябинин, В.П. Сидоров, Г.Ф. Шнырев. Докл. АН СССР **268**, 594 (1983).
- [2] В.М. Каневский, Г.И. Дистлер, А.Е. Смирнов, Ю.М. Герасимов, Е.И. Кортукова, А.А. Урусовская. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 2408 (1984).
- [3] G. Hinds, F.E. Spada, J.M.D. Coey, T.R. Ni'Mhi'ocha'in, M.E.G. Lyons. J. Phys. Chem. B **105**, 9487 (2001).
- [4] Yin Da-Chuan, I. Wakayama Nobuko, Hitoshi Wada, Weidong Huang. J. Phys. Chem. B, **107**, 14140 (2003).
- [5] V.E. Ivashchenko, V.V. Boldyrev, Yu.A. Zacharov, T.P. Shakhtshneider, A.E. Ermakov. Mat. Res. Innovat. **5**, 214 (2001).
- [6] А.Э. Волошин, А.Э. Гликин, С.И. Ковалев, Е.Б. Руднева, Л.Ю. Крючкова. Кристаллография **48**, 1134 (2003).
- [7] А.Е. Гликин, С.И. Ковалев, Е.Б. Руднева, Л.Ю. Крючкова, А.Е. Волошин. J. Crystal Growth **255**, 150 (2003).
- [8] С.И. Ковалев, А.Е. Смирнов, А.Э. Волошин. Кристаллография **52**, 170 (2007).
- [9] С.И. Ковалев, А.Е. Смирнов, А.Э. Волошин. Хим. физика **28**, 30 (2009).
- [10] L.N. Rashkovich. KDP-family Single Crystals. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and N. Y. (1991). 202 p.