

УДК 548.4 + 548.523

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ KDP ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. Е. П. Ефремова<sup>1</sup>, Т. М. Охрименко<sup>1,\*</sup>, А. К. Лященко<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\* E-mail: kuznetsov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.06.2018 г.

После доработки 24.10.2018 г.

Принята к публикации 26.10.2018 г.

Экспериментально исследовано влияние добавок неэлектролитов с гидрофильной и гидрофобной гидратацией на рост кристаллов дигидрофосфата калия  $\text{KN}_2\text{PO}$  в кинетическом режиме при температурах насыщения растворов 323 и 303 К и относительном пересыщении 0.03. Установлено различное влияние добавок, зависящее от их вида, концентрации и индекса грани. Обнаружен эффект увеличения скорости роста граней  $\{101\}$  в присутствии добавок с гидрофильной гидратацией молекул и уменьшение скорости роста в случае гидрофобных добавок. Предложена модель, объясняющая различное влияние исследованных добавок на рост кристаллов. Влияние определяется изменениями структуры воды в приповерхностном слое кристаллизационного раствора, что следует учитывать при выращивании кристаллов из водных растворов в присутствии добавок неэлектролитов.

DOI: 10.1134/S0023476119040076

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известны многочисленные экспериментальные результаты положительного влияния ряда органических добавок на кинетику роста и качество кристаллов дигидрофосфата калия (KDP): уменьшение ширины “мертвой” зоны, увеличение скорости роста, уменьшение концентрации рассеивающих центров, увеличение лазерной прочности кристаллов и другие [1–8]. Это объясняется в основном изменением характера адсорбции фоновых катионных примесей на гранях кристалла вследствие их комплексообразования и гидратации в растворе с участием добавок неэлектролитов, а также гидратационными процессами в объеме раствора и на поверхности граней [9–11]. Указанные факты связываются как с возможностью ускоренной десорбции с поверхности кристалла примесей неорганических ионов под воздействием органических молекул, так и с дегидратацией поверхности в присутствии низких концентраций органической добавки. Однако последний фактор, обусловленный изменением гидратации примеси и структурно-кинетическими изменениями воды, остается к настоящему моменту наименее изученным. Сюда относится влияние гидратационных процессов как в объеме раствора, так и на поверхности кристалла. Эти процессы тесно связаны со структурой раствора и

молекулярно-кинетическим состоянием самой воды в растворах разного состава и концентраций.

Цель настоящей работы – исследовать роль структурно-кинетических изменений водных растворов неэлектролитов в механизме их воздействия на рост кристаллов KDP. Выбор в качестве примера добавок мочевины, диметилмочевины, изопропанола, этиленгликоля и муравьиной кислоты обусловлен различными особенностями гидратации молекул этих веществ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы KDP выращивали из растворов в кинетическом режиме в течение суток при относительном пересыщении  $\sigma = 0.025$  по методике, описанной в [2], в кристаллизаторе объемом 1 л. Температура насыщения растворов составляла 323 и 303 К, величина  $\text{pH} = 4.0\text{--}4.1$ . Пересыщение достигалось в течение  $\sim 30$  мин одномоментным снижением температуры воды в термостате кристаллизатора путем принудительного охлаждения до 320.5 и 300 К соответственно. Точность поддержания температуры в растворе эксперименте  $\pm 0.05^\circ$ . Изменение пересыщения в процессе роста составляло менее 0.1%, так как масса кристалла менялась незначительно. Скорости роста грани призмы  $\{100\}$  и пирамиды  $\{101\}$  измеряли в

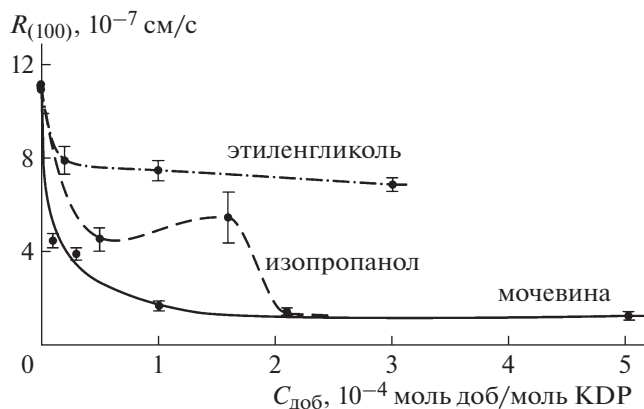


Рис. 1. Влияние примесей мочевины, этиленгликоля, изопропанола на кинетику роста граней (100) призмы кристаллов KDP; температура насыщения 323 К, относительное пересыщение  $\sigma = 0.025$ .

диапазоне концентраций добавок ( $C_{доб}$ ) в растворах KDP  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$  моль добавки/моль KDP. Добавками являлись мочевина, диметилмочевина, изопропанол, этиленгликоль и муравьиная кислота. Указанные концентрации добавок изопропанола, муравьиной кислоты, мочевины и диметилмочевины в растворе достигались путем либо непосредственного введения в кристаллизационный раствор предварительно рассчитанных количеств этих веществ, либо введением их в виде разбавленных водных растворов требуемой концентрации. Растворы со всеми добавками, кроме изопропанола, перед постановкой ростового эксперимента вымешивались над кристаллическим осадком вещества в течение 2–3 сут при температуре насыщения 323 и 303 К. Изопропанол вводили перед началом опыта непосредственно в профильтрованный кристаллизационный раствор, который предварительно вымешивался в течение 3 сут над осадком вещества при соответствующих температурах насыщения. Для приготовления кристаллизационных растворов использовали партии реактива одинаковой квалификации “х.ч.” одного производителя (Ловозерский химический комбинат), близкие по времени изготовления, и тридистиллированную воду с концентрацией катионных примесей  $< 10^{-7} - 10^{-8}$  мас. %. Каждой концентрации добавки соответствовали два–три ростовых опыта, по окончании которых проводили измерения суточного прироста каждой из четырех граней призмы {100} и пирамиды {101} на микроскопе МБС-9. Среднюю нормальную скорость роста граней  $R(C_{доб})$  рассчитывали из 8–12 измерений.

Затравками служили кристаллики KDP размером  $5 \times 5 \times 5 - 7$  мм по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  соответственно, ограненные простыми формами {101} и {100}. Затравки предварительно выращивали в растворе KDP без добавок при огранении пластинок  $Z$ -среза

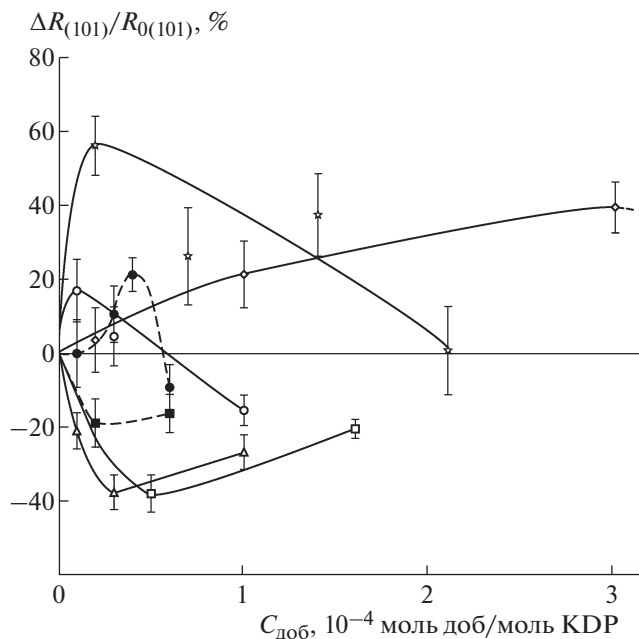


Рис. 2. Относительное изменение скоростей роста граней (101) пирамиды кристаллов KDP при введении в раствор добавок мочевины (● – 303 К и ○ – 323 К); муравьиной кислоты (★ – 323 К); этиленгликоля (◇ – 323 К); диметилмочевины (△ – 323 К); изопропанола (■ – 303 К и □ – 323 К). Относительное пересыщение  $\sigma = 0.025$ .

в течение 2 сут в статическом режиме при температуре 323 К и относительном пересыщении  $\sigma = 0.02$  (т.е. в условиях “мягкой” регенерации). Затравки приклеивали в центр платформы из оргстекла, помещенной под центробежной помпой, которая использовалась для перемешивания раствора и обеспечивала кинетический режим роста (линейная скорость потока раствора была не менее 30 см/с).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученный экспериментальный материал представлен в виде совокупности кинетических зависимостей  $R_{(101)}(C_{доб})$  и  $R_{(100)}(C_{доб})$  при двух различных температурах насыщения раствора 323 и 303 К.

Для граней {100} кристаллов KDP экспериментальные зависимости скорости роста  $R(C_{доб})$  при температуре 323 К однотипны и сводятся к уменьшению скорости роста кристаллов во всем изученном диапазоне концентраций добавок. В качестве примера они приведены на рис. 1 для добавок мочевины, этиленгликоля и изопропанола в начальной области изученного интервала концентраций.

Для граней {101} вид зависимостей  $R(C_{доб})$  более сложный. На рис. 2 полученные результаты (также для начальной области концентраций)

представлены в виде зависимости  $\Delta R_{(101)}/R_{0(101)}$  от  $C_{\text{доб}}$ , где  $\Delta R_{(101)} = R_{(101)} - R_{0(101)}$ ,  $R_{(101)}$  – средняя нормальная скорость роста грани {101} в растворе с концентрацией добавки  $C_{\text{доб}}$ ,  $R_{0(101)}$  – средняя нормальная скорость роста грани {101} в контрольном растворе данной серии. Относительное изменение скорости роста граней выражено в процентах.

В случае добавок мочевины и муравьиной кислоты наблюдается максимум в начальной области концентраций добавок ( $\sim 1 \times 10^{-5}$  моль доб./моль KDP). При дальнейшем увеличении концентрации всех добавок до  $1 \times 10^{-2}$  моль доб./моль KDP (на рис. 2 эта часть диапазона представлена частично) экспериментальные зависимости описываются следующим образом. Для добавок мочевины скорость роста, пройдя через максимум при  $1 \times 10^{-5}$  моль доб./моль KDP, уменьшается и далее остается постоянной (несколько ниже скорости роста контрольных кристаллов) вплоть до концентрации  $\sim 1 \times 10^{-2}$  моль доб./моль KDP. Характер воздействия добавок диметилмочевины и изопропанола противоположен действию мочевины и муравьиной кислоты – это кривые с минимумами в области концентраций  $3 \times 10^{-5}$  и  $5 \times 10^{-5}$  моль доб./моль KDP соответственно. Скорость роста кристаллов с добавками диметилмочевины при увеличении ее концентрации в растворе от  $3 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-2}$  моль доб./моль KDP монотонно увеличивается, оставаясь при этом чуть ниже скорости роста контрольных кристаллов. В случае изопропанола скорость роста, пройдя через минимум при  $5 \times 10^{-5}$  моль доб./моль KDP, также несколько возрастает, оставаясь ниже скорости роста контрольных кристаллов вплоть до значений  $1.5 \times 10^{-4}$  моль доб./моль KDP. Последующее увеличение концентрации этой добавки до  $1 \times 10^{-2}$  моль доб./моль KDP приводит к падению скорости роста и значительному увеличению дефектности кристаллов из-за включений маточного раствора обеими пирамидами {101} и {100}, что делает некорректным кинетические измерения. В случае добавки этиленгликоля фиксируется увеличение скорости роста граней {101} до концентраций  $3 \times 10^{-4}$  моль доб./моль KDP, далее скорость роста постепенно снижается, приближаясь при значении  $1 \times 10^{-2}$  моль доб./моль KDP к скорости роста контрольных кристаллов.

При понижении температуры до 303 К характер зависимости  $R(C_{\text{доб}})$  для таких неэлектролитов, как мочевина и изопропанол, в целом не меняется, но в первом случае сопровождается смещением максимума зависимости  $R(C_{\text{доб}})$  для граней {101} в область больших концентраций добавки  $4 \times 10^{-5}$  моль доб./моль KDP (рис. 2). Грани {100} в аналогичных условиях не растут. Для кристаллов с добавками изопропанола снижение

температуры уменьшает скорость роста граней обеих простых форм, но более существенно ( $\sim$  в 6 раз) граней призмы. В этом случае наблюдается некоторое смещение минимума на кривой зависимости  $R(C_{\text{доб}})$  для граней {101} в область меньших концентраций добавки (порядка  $2 \times 10^{-5}$  моль доб./моль KDP).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные результаты свидетельствуют о различном влиянии исследованных добавок на рост кристаллов KDP, зависящим от индекса грани, вида добавки и ее концентрации в растворе, температуры кристаллизации. Как видно из рис. 2, имеются характерные особенности влияния первых порций добавок на рост граней {101}, связанные, вероятно, с гидратацией молекул неэлектролитов в растворе. Влияние гидратации на структурно-кинетические свойства воды растворов неоднократно рассматривалось в [12–16]. В случае преобладания у молекул неполярных групп реализуются гидрофобная гидратация и стабилизация тетраэдрических конфигураций воды [12, 14, 15]. Влияние полярных групп в большинстве случаев ведет к ориентационным нарушениям исходной сетки водородных связей. Эти различия хорошо видны по данным СВЧ-диэлектрической релаксации в области максимума дисперсии молекул воды в растворе [12]. В первом случае величины энтальпии активации процесса диэлектрической релаксации ( $\Delta H_{\epsilon}^{++}$ ) растут, а во втором падают при переходе от воды к раствору. Такие эффекты отражают изменения степени связанности и структурированности исходной сетки Н-связей при переходе от воды к раствору. У рассматриваемых в настоящей работе молекул добавок присутствуют именно такие противоположные эффекты. Для растворов мочевины характерна типичная гидрофильная гидратация [12, 13, 16], а для растворов диметилмочевины на первый план выступает роль ее неполярных групп [12]. То же самое наблюдается для растворов изопропанола. В случае растворов муравьиной кислоты (в отличие от других кислот этого ряда) влияние ее полярной группы преобладает, что ведет к падению величины  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  [12]. Растворы этиленгликоля показывают промежуточные и близкие к нулю изменения  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  и  $\Delta S_{\epsilon}^{++}$  (проявления противоположного знака компенсируются) [12, 14].

Отметим, что рассматриваемые эффекты влияния добавок на процессы роста кристаллов не полностью тождественны указанным выше данным. По данным диэлектрической релаксации (и других свойств растворов) изменения в растворах неэлектролитов отмечаются при значительно больших концентрациях (обычно больше 0.5 мол. % неэлектролита) [12–15]. Их влияния на другие

процессы в растворах и гетерогенные равновесия также присутствуют в растворах средних концентраций [14]. При малых концентрациях добавок, которые рассматриваются в настоящей работе, изменения структуры воды в растворе вряд ли существенны. Так или иначе, в исходном рассмотрении речь идет об особенностях изменений сетки водородных связей, появляющихся в водно-неэлектролитной подсистеме при первых добавках молекул неэлектролитов. Таким образом, рассматривается предельный наклон полученных в работе экспериментальных кривых. Он может быть описан в схеме взаимодействия собственных и примесных дефектов тетраэдрической структуры воды, выделяющей эффекты разного знака. Наиболее близко такому описанию (в том числе, по концентрациям) соответствуют растворы неполярных газов, где реализуется типичная гидрофобная гидратация [17]. Есть и другие примеры проявления подобных процессов в растворах невысоких концентраций [18]. Отметим, что указанные выше разнознаковые изменения сетки связей относятся к двойной системе вода—неэлектролит, а не к растворам солей, где возможны дополнительные эффекты. Значения времен релаксации растворов солей ( $\tau$ ) характеризуют изменения вращательной подвижности молекул воды в гидратных оболочках ионов. Для большинства растворов с гидрофильной гидратацией ионов характерно уменьшение  $\tau$  в растворе соли [19, 20]. Поведение релаксационных характеристик отличает водные растворы фосфатов от других систем. Результаты исследований диэлектрической релаксации растворов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  показывают, что ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в отличие от других анионов не нарушают (а возможно, даже стабилизируют) исходную структуру воды [19, 21]. Возможные структурные модели внедрения таких анионов в структуру воды были также рассмотрены в [14]. При этом в системе сохраняется исходный тетраэдрический порядок.

Как следует из данных [22], тетраэдрическая структура воды сохраняется и на поверхности граней (101) кристаллов KDP. Установлено наличие четырех адсорбированных слоев воды, два из которых имеют льдоподобную структуру. Таким образом, можно говорить о единой водно-электролитной сетке Н-связей в объеме и на поверхности (без нарушенных переходных слоев), на динамику которой могут влиять находящиеся в ней молекулы неэлектролитов. Различия гидрофобной и гидрофильной гидратации молекул добавок вблизи растущей поверхности кристалла могут проявляться по знаку структурно-кинетических изменений воды. Это должно влиять на перенос ионов  $\text{K}^+$  к поверхности. Как известно, этот ион принадлежит к слабо гидратирующимся ионам (отрицательная молекулярно-кинетическая гид-

ратация по Самойлову [23]). Соответственно, в случае рассмотренных добавок с гидрофильной гидратацией молекул, приводящей к нарушениям исходной сетки Н-связей и увеличению подвижности молекул среды, возможно увеличение подвижности иона  $\text{K}^+$ . В случае добавок, где преобладает гидрофобная гидратация неполярных групп (растворы диметилмочевины, изопропанол), происходит стабилизация исходной сетки, и перенос ионов  $\text{K}^+$  может быть замедлен. Это следует из экспериментальных данных по росту кристаллов KDP, где в начальной области концентраций наблюдаются соответствующие разнознаковые эффекты. Данная закономерность относится именно к начальной области концентраций примесей. В таком случае общие условия комплементарности, реализующиеся в приповерхностном слое в рамках единой сетки Н-связей, не нарушены концентрационными эффектами агрегации молекул неэлектролитов на поверхности.

Снижение температуры насыщения раствора до 303 К во всех исследованных случаях уменьшает скорости роста граней обеих простых форм во всем изученном диапазоне концентраций добавок. При этом для граней {101} сохраняется положительный эффект от введения добавки с гидрофильной гидратацией (мочевина) и отрицательный — в случае добавки с гидрофобной гидратацией (изопропанол) (рис. 2). Следовательно, изменения, связанные с температурой, не меняют сущности рассматриваемых эффектов.

Отсутствие положительного эффекта влияния добавок с гидрофильной гидратацией (мочевина, этиленгликоль) на скорость роста граней {100} (рис. 1), возможно, связано с более прочным взаимодействием последних с молекулами воды кристаллизационного раствора (хемосорбция воды через образование водородных связей с группами  $\text{PO}_4$  на поверхности грани (100) [24]). В связи с этим отметим, что авторы [24, 25] наблюдали заметное влияние рН на структуру приповерхностного слоя кристаллизационного раствора, находящегося в контакте с гранью (101) кристалла KDP. В случае грани (100) такая зависимость отсутствует. Причину этого явления они видят в различной кристаллографической структуре граней и, как следствие, в различном характере их взаимодействия с раствором. Особенности возникающих при этом связей на границе кристалл—раствор и в проведенных экспериментальных исследованиях являются, по-видимому, основной причиной разницы в кинетике роста граней {101} и {100} кристаллов KDP.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученного экспериментального материала установлено различное действие

исследованных добавок, зависящее от вида добавки, ее концентрации и индекса грани. Для грани (100) наблюдается общее уменьшение скорости роста во всем диапазоне концентраций добавок. Для граней (101) обнаружена специфика, определяющаяся разным знаком влияния первых порций добавок неэлектролитов.

В начальной области концентраций при добавках мочевины, этиленгликоля и муравьиной кислоты наблюдается увеличение скорости роста этих граней. Эффект соответствует гидрофильной гидратации молекул неэлектролита и нарушению единой тетраэдрической сетки водородных связей в водном растворе и на поверхности кристалла, облегчающих диффузию ионов калия к растущей поверхности.

В случае добавок диметилмочевины и изопропанола наблюдается противоположный эффект — уменьшение скорости роста граней. Этот эффект соответствует гидрофобной гидратации и стабилизации структуры воды молекулами неэлектролитов. Таким образом, изменения структуры воды в приповерхностном слое необходимо учитывать в исследовательской и практической деятельности по выращиванию кристаллов KDP в присутствии добавок неэлектролитов.

Авторы статьи выражают благодарность С.В. Ефремову и В.С. Васильевой за полезные обсуждения результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Велихов Ю.Н., Демирская О.В., Пуляева И.В.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 509.
2. *Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М. и др.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 1003.
3. *Кузьмин С.П., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М. и др.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 914.
4. *Kuznetsov V.A., Okhrimenko T.M., Rak M.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 193. № 2. P. 164.
5. *Кирьянова Е.В., Новожилова И.В.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 2. С. 218.
6. *Yang Shangfeng, Su Genbo, Li Zhengbong et al.* // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. № 4. P. 383.
7. *Охрименко Т.М., Ефремова Е.П., Кузнецов В.А.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 921.
8. *Podder J.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. № 1. P. 70.
9. *Охрименко Т.М., Ефремова Е.П., Лященко А.К. и др.* // Тез. докл. IV Междунар. конф. “Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация”, Иваново, 9–22 сентября 2006. С. 107.
10. *Охрименко Т.М., Ефремова Е.П., Лященко А.К.* // Тез. докл. IV Междунар. симп. “Механизмы действия сверхмалых доз”. Москва, 28–29 октября 2008. С. 82.
11. *Ефремова Е.П., Охрименко Т.М., Лященко А.К.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 520.
12. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 93. P. 29.
13. *Лященко А.К., Дунашев В.С., Засецкий А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 837.
14. *Lyashchenko A.K.* // Relaxation Phenomena in Condensed Matter / Ed. Coffey W. Advanced in Chem. Phys. Ser. 1994. V. LXXXVII. P. 379.
15. *Лященко А.К., Новскова Т.А.* // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: ЛКИ, 2008. С. 417.
16. *Лященко А.К., Харькин В.С., Ястремский П.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2777.
17. *Lyashchenko A.K.* // J. Res. Institute for Catalysis, Hokkaido University. 1977. V. 25. № 3. P. 129.
18. *Кулов Н.Н., Лилеев А.С., Лященко А.К. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 6. С. 1430.
19. *Lyashchenko A., Lileev A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 2008.
20. *Lileev A., Lyashchenko A.* // J. Mol. Liq. 2009. V. 150. P. 4. 10.1016/j.molliq.2009.08.008
21. *Лященко А.К., Лоцманова Е.А., Лилеев А.С.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 965.
22. *Reedijk M.F., Arsik J., Hollander F.F.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 6. P. 066103.
23. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
24. *Kaminsky D., Radenovic N., Deij M.A. et al.* // Cryst. Growth Design. 2006. V. 6. № 2. P. 588.
25. *Kaminsky D., Radenovic N., Deij M.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. № 1–5. P. 245404.