

05;07;12

## Рентгеновские фазоконтрастные исследования растворения кристаллов NaCl

© А.П. Петраков, А.А. Кряжев

Сыктывкарский государственный университет,  
167001 Сыктывкар, Россия  
e-mail: petrakov@syktsu.ru

(Поступило в Редакцию 11 февраля 2004 г.)

Методом рентгеновского фазового контраста исследовано изменение раствора в процессе растворения кристаллов NaCl. Экспериментально изучено влияние концентрации раствора на коэффициент преломления рентгеновских лучей. Продемонстрирована возможность определения декремента преломления в локальной области раствора.

### Введение

Рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами с очень короткой длиной волны ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ), поэтому обладают высокой проникающей способностью. При прохождении электромагнитной волны сквозь объект происходит искажение фазового фронта, что приводит к преломлению рентгеновских лучей. Угол преломления зависит от энергии излучения и электронной плотности объекта [1].

Метод фазового контраста настолько чувствителен, что позволяет фиксировать изменение плотности растворов при растворении кристаллов. Растворение кристаллов сопровождается отклонением плотности и состава в отдельных микрообластях от их среднего значения по всему объему. Флуктуации могут быть настолько большими, что становится возможным наблюдение рассеяния света в видимой области спектра [2].

Массоперенос, происходящий в процессе растворения кристаллов, приводит к изменению концентрации в пространстве среды. Контроль данного параметра в ходе растворения позволяет определять динамику процесса и изучать эффекты взаимодействия кристалла с раствором.

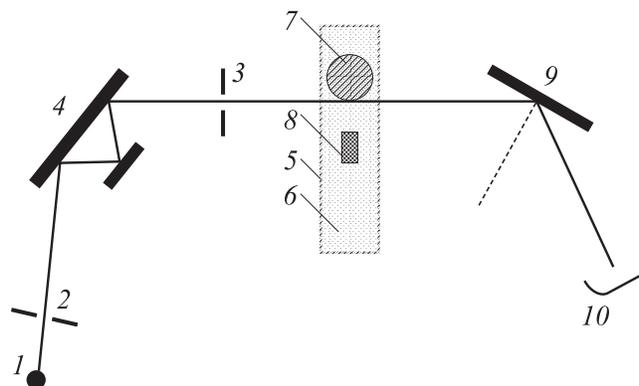
Целью настоящей работы является исследование методом фазового контраста локальных изменений физических свойств раствора в процессе растворения кристаллов NaCl.

### Методика эксперимента

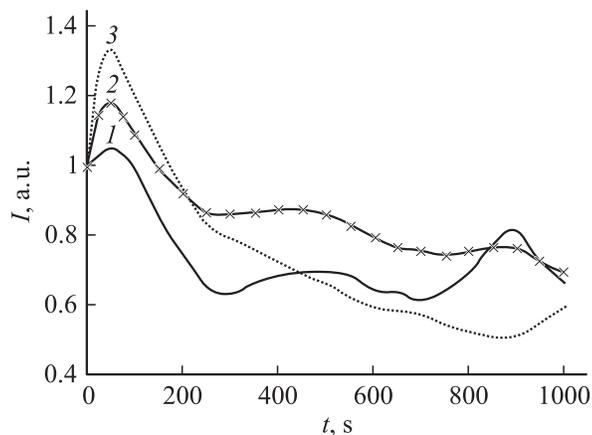
Исследования проводились на трехкристальном рентгеновском дифрактометре. В качестве монохроматора использовался монокристалл кремния с симметричным трехкратным отражением (111). Анализатором служил также монокристалл кремния, но с однократным аналогичным отражением. Для увеличения чувствительности анализатор был отклонен от точного брэгговского положения в сторону меньших углов на величину,

равную полуширине кривой дифракционного отражения (КДО) анализатора [3]. Использовалось излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ .

Рентгеновский луч после монохроматора проходил сквозь плоскопараллельную полиэтиленовую кюветку размером  $4 \times 10 \times 30 \text{ mm}$  с дистиллированной водой. В центре кюветки находился капроновый стержень радиусом  $0.7 \text{ mm}$ . На расстоянии  $1 \text{ mm}$  от стержня поочередно помещались монокристаллы NaCl весом:  $0.051$ ,  $0.105$  и  $0.161 \text{ g}$  ( $\pm 0.001 \text{ g}$ ). Каждый кристалл помещался в новую воду. Во всех экспериментах снималась зависимость интенсивности рентгеновского излучения от времени растворения кристалла. Рентгеновский луч проходил через границу стержня с раствором на одном уровне с растворяемыми кристаллами. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Интенсивность рентгеновского излучения регистрировалась сцинтилляционным детектором через  $1 \text{ s}$  в течение  $1000 \text{ s}$  после начала растворения кристаллов.



**Рис. 1.** Схема эксперимента: 1 — источник излучения; 2, 3 — щели; 4 — кристалл-монохроматор; 5 — полиэтиленовая плоско-параллельная кюветка; 6 — раствор; 7 — капроновый стержень; 8 — растворяемый кристалл; 9 — кристалл-анализатор; 10 — детектор.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности рентгеновского излучения, регистрируемого детектором, от времени растворения кристаллов весом: 1 — 0.051, 2 — 0.105, 3 — 0.161 г.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности рентгеновского излучения от времени растворения монокристаллов. Интенсивность, регистрируемая детектором до помещения кристалла в раствор, принята за 1. Статистическая ошибка измерений 0.3%. На всех кривых виден максимум вблизи 50 с. Высота максимума растет с номером кривой. В дальнейшем с течением времени интенсивность рентгеновского излучения спадает на всех кривых почти равномерно до 250 с, после чего спад замедляется. На кривых 1 и 2 наблюдается даже увеличение интенсивности в области 500 и 900 с. Увеличение интенсивности на кривой 3 зафиксировано только после 900 с.

В таблице приведены времена, при которых наблюдались экстремумы декремента преломления  $\delta$  и соответствующие им значения  $n/n_0$  ( $n$  — электронная плотность растворителя в момент измерения,  $n_0$  — электронная плотность воды). Из таблицы видно, что первый экстремум наблюдался на всех кривых в области 50 с. Второй экстремум на кривых 1 и 2 образовался после 300 с растворения, а все последующие наступали периодически через 200 с.

Вода имеет большую диэлектрическую постоянную  $\sim 78.3$  при  $25^\circ\text{C}$  [2]. Этим объясняется высокая растворимость полярных соединений. Вода обладает ближним порядком, и в этом приближении можно говорить о структуре воды. При растворении ионы располагаются в структуре воды, либо в ее полостях, либо замещают молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Растворение приводит к нарушению структуры воды из-за несовпадения размеров ионов и молекул воды, а также вследствие вынужденной ориентации молекул воды. Ионы могут вызвать не только разрушение структуры, но и упорядочение. Объясняется это тем, что взаимодействие ионов с молекулами воды

приводит к смещению электронной плотности на катион, в результате чего усиливается взаимодействие молекул воды первого гидратного слоя с молекулами воды второго слоя. При растворении соединения  $\text{NaCl}$  ионы  $\text{Na}^+$  стремятся упорядочить структуру, а ионы  $\text{Cl}^-$  — разрушить. Как разрушение, так и упорядочение влияют на процессы, сопровождающие растворение кристаллов.

Метод фазового контраста основан на изменении коэффициента отражения кристаллом-анализатором в результате преломления рентгеновских лучей в исследуемом объекте. Наибольшее преломление происходит на границе сред, имеющей округлую форму [4], поэтому измерение интенсивности рентгеновского излучения проводилось на границе капронового стержня. В рассматриваемой схеме при перемещении цилиндрического стержня на воздухе в направлении, перпендикулярном рентгеновому лучу, при входе стержня в рентгеновский луч наблюдается максимум, а при выходе — минимум [5]. Эксперименты проводились вблизи точки минимума.

Растворение кристаллов сопровождается увеличением плотности раствора и соответственно декремента преломления. В результате на границе стержня разница декрементов преломления уменьшается, а это сопровождается повышением интенсивности излучения. Интенсивность отраженного от кристалла-анализатора рентгеновского луча определяется выражением [6,7]

$$I = I_a R(\Delta Q - \beta),$$

где  $I_a$  — интенсивность, обусловленная поглощением;  $R(\alpha)$  — КДО от кристалла анализатора;  $\Delta Q$  — угол поворота анализатора;  $\beta$  — угол преломления, который зависит от изменения декремента преломления.

Рост интенсивности на всех кривых первые 50 с обусловлен увеличением плотности раствора на границе

Значения декремента преломления ( $\delta$ ) и относительной электронной плотности ( $n/n_0$ ) в экстремальных точках на рис. 1

$t, \text{s}$	№ кривой	экстремум	$\delta \cdot 10^{-6}$	$n/n_0$
50	1	max	3.254	1.023
	2	max	3.259	1.025
	3	max	3.263	1.026
300	1	min	3.185	1.001
	2	min	3.193	1.004
	3	—	—	—
500	1	max	3.215	1.011
	2	max	3.222	1.013
	3	—	—	—
700	1	min	3.189	1.003
	2	min	3.191	1.003
	3	—	—	—
900	1	max	3.262	1.025
	2	max	3.253	1.023
	3	min	3.185	1.001

стержня вследствие растворения кристаллов. Высота максимума растет с массой кристалла. Объясняется это тем, что вместе с массой кристалла растет и площадь его поверхности. Увеличение растворяемой поверхности сопровождается ростом концентрации растворенных ионов.

Последовавший затем спад происходит из-за увеличения расстояния до ближайшей грани кристалла, вызванного ее растворением. Расстояние стало настолько большим, что ионы, пришедшие ранее в исследуемую область, диффундируют в остальную часть кюветки быстрее, чем поступают новые от растворяемых кристаллов.

Наступившее затем замедление падения интенсивности и даже увеличение ее вызвано гидродинамическими струями. Исследования проводились в открытой кюветке, что неизбежно должно было сопровождаться испарением гидродинамических струй, увеличивающих концентрацию растворенных частиц в отдельных областях раствора [8].

Пользуясь приведенной выше формулой, можно получить зависимость декремента преломления растворителя от времени растворения (декремент преломления капрона и воды  $3.52 \cdot 10^{-6}$ ,  $3.18 \cdot 10^{-6}$  соответственно). Для этого необходимо знать временную зависимость интенсивности, обусловленную только поглощением. Данная величина получалась в экспериментах, проводимых без кристалла-анализатора. Найденный таким образом декремент преломления менялся со временем так же, как интенсивность на рис. 1. Максимальные и минимальные значения приведены в таблице. Там же приведены и значения  $n/n_0$ , показывающие изменение электронной плотности растворителя. Они были получены на основании того, что декремент преломления пропорционален электронной плотности.

Из таблицы видно, что в экстремумах, соответствующих максимумам, электронная плотность раствора существенно отличается от аналогичной величины для воды. В минимумах значения также выше, чем для воды, но незначительно. Смена экстремумов с периодом 200 с после 300 с растворения на кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что при испарении растворителя образуются области, в которых увеличение и уменьшение электронной плотности происходят периодически с течением времени.

Столь позднее наступление минимума на кривой 3 свидетельствует о том, что на процессы, вызванные испарением растворителя, влияет вес растворяемых кристаллов. Объяснить это можно следующим образом. В растворе образуются сравнительно устойчивые аквакомплексы, состоящие из ионов, окруженных молекулами воды. В процессе растворения концентрация ионов в некоторой области достигает такого значения, что происходит конкуренция ионов за воду. Борьба за молекулы воды оказывает влияние на процесс зарождения гидродинамических струй. Увеличение интенсивности на кривой 3 (рис. 1) после 900 с растворения означает,

что конкуренция за молекулы воды не может исключить образования гидродинамических струй, но может задержать время начала их образования. На кривых 1 и 2 увеличение интенсивности наступает значительно раньше, чем на кривой 3, поскольку при растворении соответствующих кристаллов концентрация ионов ниже предела, за которым происходит конкуренция за молекулы воды.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Рентгеновские фазоконтрастные исследования позволяют измерять декремент преломления в локальных областях растворов, меняющийся в процессе растворения кристаллов NaCl. Испарение растворителя с открытой поверхности вызывает периодическое изменение электронной плотности в отдельных областях раствора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-03-16239 и 02-04-64688).

## Список литературы

- [1] Davis T.J., Gao D., Gureyev T.E., Stevenson A.W., Wilkins S.W. // Nature. Letters. 1995. Vol. 373. N 16. P. 595–598.
- [2] Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.
- [3] Бушуев В.А., Петраков А.П. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 209–214.
- [4] Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 808–813.
- [5] Петраков А.П. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 84–89.
- [6] Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 586–595.
- [7] Gureyev T.E., Wilkins S.W. // Nuovo Cimento. 1997. Vol. 19. D. N 2–4. P. 545–552.
- [8] Ракин В.И. Пространственные неоднородности в кристаллообразующей среде. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 371 с.