

$K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ MONOKRİSTALLARINDA II→III POLİMORF ÇEVİRİLMƏNİN KİNETİKASI

V.İ. NƏSİROV, R.B. BAYRAMOV

*AMEA, H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ-1143, Bakı, H. Cavid prospekti 131.*

E-mail: bayramov.razim@mail.ru

Optik mikroskop vasitəsilə $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında II→III polimorf çevrilməsi zamanı III modifikasiya kristalının böyümə sürəti, temperaturdan asılı olaraq, ölçülmüş və sürətlə temperatur arasında $\mathcal{G}=(-0.478\Delta T+0.721\Delta T^2-0.00041\Delta T^3)\cdot 10^{-2}\text{sm/san}$ empirik asılılığı müəyyən edilmişdir. Burada $\Delta T=T_{\zeta}-T_0$ olub, T_{ζ} -çevrilmə, T_0 -modifikasiyaların tarazlığı temperaturudur. II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmış və $E_{II\rightarrow III}=25,6\text{ kkal/mol}$ alınmışdır.

Açar zözlər: modifikasiya, polimorf çevrilmə, kinetika, böyümə sürəti, aktivləşmə enerjisi.

UOT: 548.736.3

Optik-şəffaf kristallarda polimorf çevrilmələrin mexanizminin araşdırılması, bu çevrilmələr zamanı yaranan kristalların böyümə morfoloqiyasını, qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasındakı kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini, habelə prosesin kinetikasını tədqiq etməyi tələb edir. Bu baxımdan, optik-şəffaf kristallar tədqiqat obyektini kimi çox əlverişlidir. Belə ki, bu kristallarda yeni yaranan kristalın böyümə morfoloqiyasını vizual müşahidə etmək mümkün olur, və bu da polimorf çevrilmələrin quruluş nəzəriyyəsinin yaradılmasında mühüm rol oynaya bilər. Bundan əlavə, qələvi metalların nitrat birləşmələrində quruluş çevrilmələrinin öyrənilməsi həm də böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Çünki bu tip nümunələrdə quruluş çevrilməsinin öyrənilməsi birbaşa qarışıq tərkibli monokristalların alınma texnologiyası ilə sıx bağlıdır. Digər tərəfdən, bu birləşmələr pirotexnikada, eləcə də bərk

raket yanacağında, habelə dərman preparatlarında komponentlərdən biri kimi istifadə olunur.

Təqdim olunan iş qələvi metalların nitrat birləşmələrində və onların qarışıqlarında bu istiqamətdə apardığımız işlərin davamı olub [1-3], $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmələrin, K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunmasının bu çevrilmələrin xarakterinə təsirinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Məlumdur ki, otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi kalium nitrat iki [3,4], rubidium nitrat isə dörd polimorf modifikasiyaya malikdir [6,7,8]. KNO_3 soyudulan zaman III və II modifikasiyalar arasında daha bir romboedrik I modifikasiya mövcuddur [5]. Bu modifikasiyaların kristalloqrafik parametrləri və mövcud olma temperatur oblastları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Kalium nitrat və rubidium nitratda polimorf modifikasiyaların kristalloqrafik parametrləri və mövcud olma temperatur oblastları

Maddə	Sinqoniya	Kristal qəfəsin parametrləri				Fəza qrupu	Temperatur intervalı T, K	Ədəbiyyat
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α			
KNO_3	Rombik	4,41	9,17	6,42		$Pnma$	300-400	4
	Romboedrik	7,41	-	10,71	$44^\circ 35'$	$R\bar{3}m$	400-610	5
		4,35	-	-	$76^\circ 56'$	$R\bar{3}m$	383-397	6
$RbNO_3$	Kubik	7,32	-	-		$Fm\bar{3}m$	564-587	7
	Romboedrik	5,48	-	10,71		$R3m$	492-564	8
	Kubik	4,30	-	-		$Pm\bar{3}m$	437-492	9
	Trigonal	10,48	-	7,45		$P3_1m$	<437	10

Tədqiqat obyektini olan $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ monokristalları otaq temperaturunda məhluldan izotermik kristallaşma yolu ilə alınmışdır. Kristalların təmizliyi və mükəmməlləşməsi üçün “ЧДА” markalı kalium nitrat, “ХЧ” markalı rubidium nitrat çoxsaylı yenidən kristallaşmaya məruz qalmışdır. Kristallar həm iynəvari, həm də nazik müstəvi lövhə şəklində alınmışdır. İynəvari kristalın ölçüləri $1\times 0,5\times 10\text{mm}$ olub, boyu [001] kristalloqrafik istiqamətdə yönəlmişdir. Təcrübələr qızdırıcı ilə təmin olunmuş МИН-8 polarizasiya mikroskopunda “Levenhuk C310NK” markalı kinokamera vasitəsi ilə aparılmış və

nəticələri kompüter vasitəsi ilə qeyd alınmışdır. Kristalın temperaturu lehimi kristal səthinə toxunan, 373K-də dəqiqliyi $\pm 0,5K$ olan termocüt vasitəsi ilə ölçülmüşdür.

Sürət ölçmələrindən əvvəl II↔III çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuş və $T_0=452K$ alınmış, ölçmələr bu temperatur ətrafında aparılmışdır. Polimorf çevrilmə zamanı yeni faza kristalının böyümə sürətini ölçərkən, aşağıdakılar nəzərə alınmışdır:

1.İlkin kristal mümkün qədər gərginliksiz və defektsiz olmalıdır.

2.Çevrilmə monokristal→monokristal tipli olmalıdır.

3.Yeni modifikasiya kristalının (*hkl*) üzünün böyümə sürəti $g_n^{(hkl)}$ bu üzə normal \vec{n} istiqamətində ölçülməli, ölçülən hər sürətin hansı (*hkl*) üzünə aid olduğu qeyd olunmalıdır.

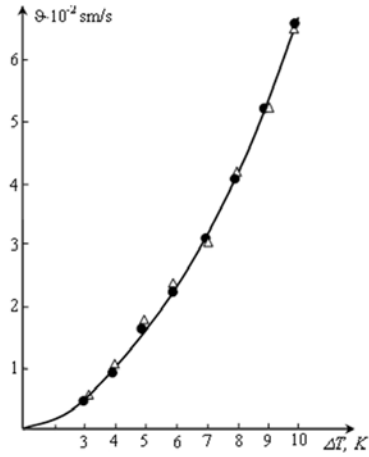
Beləliklə, $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında II→III çevrilmələrinin kinetikasi II və III modifikasiyaları ayıran sərhəddin yerdəyişmə sürətinə görə [8]-də verilən meto-dika üzrə aparılmışdır.

Altı nümunədə aparılan təcrübi nəticələr ən kiçik kvadratlar metodu ilə işlənərək II-modifikasiya kristalı daxilində böyüyən III-modifikasiya kristalı sürətinin ΔT -dən asılılığı üçün aşağıdakı empirik asılılıq müəyyən edilmişdir.

$$g = (-0.478\Delta T + 0.721\Delta T^2 - 0.00041\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{sm/san}$$

Burada $\Delta T = T_c - T_0$ olub, T_c -çevrilmə, T_0 -isə tarazlıq temperaturudur.

Cədvəl 2-də təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələr, şəkil 1-də isə $g = f(\Delta T)$ asılılığının qrafiki verilmişdir.



Şəkil 1. $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında kristallarında II→III polimorf çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan asılılıq qrafiki. ● - empirik nəticələr; Δ - təcrübi nəticələr.

Cədvəl 2.

$K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında II→III polimorf çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələr.

ΔT	$g_{emp} \cdot 10^{-2} \text{sm/s}$	$g_{ec} \cdot 10^{-2} \text{sm/s}$
3	5,01	4,96
4	9,26	9,45
5	15,76	15,85
6	22,89	22,65
7	30,97	31,39
8	42,07	41,53
9	52,79	53,07
10	65,93	66,04

Cədvəl 2 və şəkil 1-dən görüldüyü kimi, temperaturun artması ilə II-modifikasiya kristalı daxilində III modifikasiya kristalının böyümə sürəti artır. Bundan başqa KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin artmasına səbəb olur. Doğrudan da, $\Delta T=10K$ temperaturda KNO_3 -də $g=4,68 \cdot 10^{-2} \text{sm/san}$ olduğu halda, $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında bu sürət $g=66,04 \cdot 10^{-2} \text{sm/san}$ -dir. Başqa sözlə desək, K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II-modifikasiya kristalı daxilində III modifikasiya kristalı sürətinin ~ 10 dəfə artmasına səbəb olmuşdur.

Alınan təcrübi nəticələr, maye fazadan böyümə üçün verilən bir sıra nəzəri düsturlarla yoxlanılmış və müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan kristallarda II→III çevrilmənin sürəti M. Folmerin ikiölçülü rüşeyimli böyümə üçün verdiyi

$$g = \kappa_1 \exp\left(-\frac{\kappa_2}{T_0}\right) \exp\left(-\frac{\kappa_3}{T_0 \Delta T}\right) \text{ düsturu ilə yaxşı}$$

uzlaşır [12]. Burada κ_1 ilk yaxınlaşmada temperaturdan asılı olmayıb $\kappa_1 = B \nu d$ -dir. $\nu = 10^{12} - 10^{13} \text{san}^{-1}$ molekulların rəqs tezliyi, $B=10^7$ -bir fazadan digərinə keçən molekulların sayı, d -atomlararası məsafə, $\kappa_2 = \frac{E}{R}$, harada ki, E -1 mola düşən aktivləşmə enerjisi, R -universal qaz sabiti, T_0 -tarazlıq temperaturu, ΔT -temperatur yubanması, κ_3 - ikiölçülü rüşeymin yaranmasına sərf olunan enerjidir. Bu düsturdan istifadə edib $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi üçün $E_{II \rightarrow III} = 25,6 \text{ kkal/mol}$ alınmışdır. Müqayisə üçün qeyd edək ki, KNO_3 -də II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $E_{II \rightarrow III} = 23,4 \text{ kkal/mol}$ -dur [13].

Beləliklə, təcrübələr göstərir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin artmasına səbəb olur.

- [1] *B.İ. Hacırov, P.B. Bəyramov, Ю.Г. Асадов, А.С. Амиров.* Докл. НАН Азерб., 2013. № 2. с.24.
- [2] *V.I. Nasirov, R.B. Bairamov, Yu.G. Asadov, A.F. Khazieva.* Cryst. Reports., 2014, v.59, N.7. P.1079.
- [3] *V.İ. Nəsirov, R.B. Bəyramov, Y.Q. Əsədov.* Azerbaijan Journal of Physics., 2013, v. 19, n. 2, p. 89.
- [4] *D.A. Edward.* Z. Kristallogr., 1931, B.80. s.154.
- [5] *P.E. Tahvonen.* Ann. Acad. Sci. Fennic., 1947, v.44, p. 20.
- [6] *P.W. Bridgman.* Proc. Am. Acad., 1916, v. 52, p.57.
- [7] *R.N. Brown, A.C. McLaren.* Acad. Cryst., 1962, v.15, p. 977.
- [8] *M. Shamsuzzona, B.W. Lucas.* Can. J. Chem., 1988, v. 66, p. 819.
- [9] *R.N. Brown, A.C. McLaren.* Proc. Roy. A, 1962, v. 266, p. 329.
- [10] *Yu.G. Asadov, V.I. Nasirov, G.A. Jabrailova.* J. Cryst. Growth., 1972, v. 15, p.45.
- [11] *Ю.Г. Асадов, Э.В. Hacırov.* Кристаллография, 2010, t. 55, № 5, с. 945.
- [12] *M.G. Folmer.* Kinetik der Phasen. Deuzden and Leipzig, 1934, v.3, p.38.
- [13] *Ю.Г. Асадов, В.И. Hacırov.* Кристаллография, 1972, t. 17, № 5, с.991.

V.I. Nasirov, R.B. Bairamov

KINETICS OF THE POLIMORPHIC TRANSFORMATIONS II→III IN $K_{0.965}Rb_{0.035}NO_3$ SINGL CRYSTALS

The growth rate of the III–modification as a function of the temperature at the II→III transformation in $K_{0.965}Rb_{0.035}NO_3$ singl crystals have been measured by method of optical microscopy. It was found that the growth rate of the III-modification is described by the empirical equation $\mathcal{G}=(-0.478\Delta T+0.721\Delta T^2-0.00041\Delta T^3)\cdot 10^{-2}\text{cm/sec}$, $\Delta T=T_{tr}-T_0$, where T_{tr} is transformation temperature, T_0 is modification equilibrium temperature. The activation energy calculated on the base of kinetic measurements of the II→III transformation $E_{II\rightarrow III}=25,6\text{kcal/mol}$.

В.И. Насиров, Р.Б. Байрамов

КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ II→III В МОНОКРИСТАЛЛАХ $K_{0.965}Rb_{0.035}NO_3$

Методом оптической микроскопии измерена скорость роста кристаллов III модификации в зависимости от температуры при превращении II→III в монокристаллах $K_{0.965}Rb_{0.035}NO_3$. Показано, что скорость роста III-модификации в зависимости от температуры превращения описывается эмпирической формулой: $\mathcal{G}=(-0.478\Delta T+0.721\Delta T^2-0.00041\Delta T^3)\cdot 10^{-2}\text{см/с}$. Здесь $\Delta T=T_{np}-T_0$, где T_{np} - температура превращения, T_0 -температура равновесия. Из кинетических измерений вычислена энергия активации II→III превращения $E_{II\rightarrow III}=25,6\text{ккал/мол}$

Qəbul olunma tarixi: 04.03.2015