

RbNO₃ VƏ Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,025; 0,05; 0,1) KRİSTALLARINDA POLİMORF ÇEVİRMƏLƏRİN MÜQAYİSƏLİ TƏHLİLİ

A.F. HƏZİYEVA, Y.G. ƏSƏDOV, N.M. NAMAZOVA

Azərbaycan MEA-nın akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu, Az-1143,

Bakı, H.Cavid prospekti, 131

E-mail: sunaygun@rambler.ru

Müəyyən edilmişdir ki, RbNO₃-də IV→III çevrilməsi $T>427\text{K}$, III→II çevrilməsi $T>498\text{K}$, II→I çevrilməsi $T>564\text{K}$ temperaturlarda baş verdiyi halda, Rb_{1-x}Cs_xNO₃(x=0,025;0,05;0,1) bərk məhlul monokristallarında uyğun olaraq bu çevrilmələr 393K, 421K və 497K-dən yuxarı temperaturlarda baş verir. Başqa sözlə desək, RbNO₃-də Rb⁺ ionlarının Cs⁺ ionları ilə qismən əvəz olunması çevrilmə temperaturunun kiçilməsinə səbəb olur. RbNO₃-də IV və III-modifikasiya arasında müşahidə olunan x-modifikasiya isə bərk məhlul monokristalların heç birində müşahidə olunmamışdır.

Açar sözlər: Polimorfizm, tetraqonal, enantiotrop, romboedrik, modifikasiya, polimorf çevirmə.

PACS 61.50.Ks

GİRİŞ.

Məlumdur ki, polimorf çevrilmələrin mexanizminin araşdırılmasında morfolojiya və quruluş tədqiqatları nəticələrinin polimorf çevrilmələrin qanunauyğunluqlarının müəyyənəşdirilməsində böyük elmi və praktik əhəmiyyətə malikdir. Bu baxımdan, qələvi metal nitratlarının və onlar əsasında alınan bərk məhlul kristallarının alınması və müxtəlif üsullarla tədqiqi məqsədəuyğun sayılır. Bu məqsədlə, biz RbNO₃ kristallarında Rb⁺ ionlarının Cs⁺ ionları ilə qismən əvəz etməklə aldığımız Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,025;0,05;0,1) tip bərk məhlul monokristallarında

polimorf çevrilmələr prosesi nəticələrini tədqiqat üsullarından asılı olaraq təhlil etməyə çalışmışıq. Tədqiqat nəticələri təhlilə həm mikroskopik, həm də rentgenoqrafik aspektdən yanaşılacaq.

Ədəbiyyat məlumatlarına [1-4] əsasən demək olar ki, RbNO₃ kristallarında müxtəlif temperaturlarda morfoloji və rentgenoqrafik üsullarla tədqiqatlar aparılmış və maraqlı nəticələr alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, RbNO₃ otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi dörd polimorf modifikasiyaya malikdir. RbNO₃ birləşməsi üçün alınan kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1-də verilmişdir.

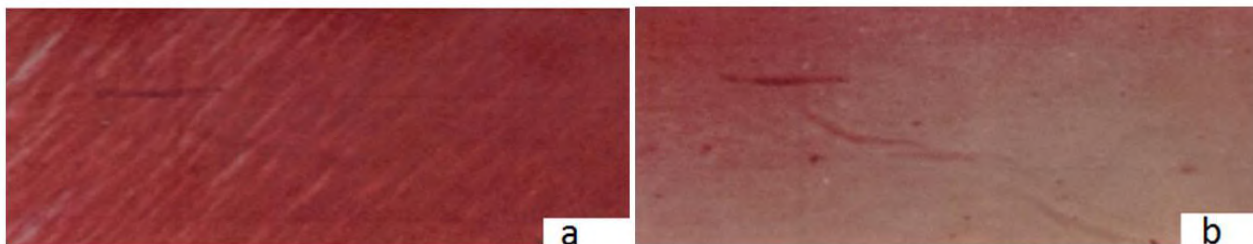
Cədvəl 1.

RbNO₃-də polimorf modifikasiyaların qəfəs parametrləri və onların mövcudolma temperatur intervalı.

Maddə	Modifiya	Simmetriya	Qəfəs parametrləri			Fəza qrupu	Mövcudolma temperatur intervalı, K	Ədəb
			a, Å	b, Å	c, Å			
RbNO ₃	I	Kubik	7,32			Fm3m	564-587	[1]
	II	Romboedrik	5,48		10,71	R3m	492-564	[2]
	III	Kubik	4,35			Fm3m	437-492	[3]
	IV	Triqonal	10,48		7,45	P31	aşağı 437	[4]

RbNO₃ birləşməsində aparılan maraqlı tədqiqatlardan biri də morfoloji tədqiqatlar nəticəsində RbNO₃-də IV və III modifikasiyalar arasında yeni x-modifikasiyanın müəyyən edilməsidir [5-6]. Bu modifikasiya IV→III çevrilməsindən sonra alınan kubik III-modifikasiya soyudu-

laraq triqonal IV-modifikasiyaya çevrilən zaman müşahidə olunur. III→x çevrilmə ani olaraq baş verir, bütün ana kristal müəyyən istiqamətə yönəlmiş lamellərlə örtülür (şəkil 1).



Şəkil 1. RbNO₃-ün x-modifikasiyasının optik mikrofotoqrafiyası. Böyütmə 90 dəfə.

a. x-modifikasiya III→x polimorf çevrilməsindən sonra; b. x-modifikasiya relaksasiya prosesindən sonra.

Həmin lamellərin sərhəddi intensiv relaksasiya prosesi nəticəsində qısa zaman anında yox olur və yalnız bundan sonra kristalda $x \rightarrow IV$ çevrilməsi baş verir. Müəyyən olunmuşdur ki, RbNO₃-də $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ çevrilmələri mono-kristal \leftrightarrow monokristal tipli, $III \rightarrow x$ çevrilməsi isə martensit xarakterlidir. [7]-nin müəlliflərinə görə, RbNO₃-də $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ polimorf çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik oriyentasiya əlaqələri mövcuddur və bu da ana kristalın elastiklik xassələri ilə izah olunur.

Həmçinin, [8-10]-da RbNO₃-də polimorf çevrilmələr kompleks şəkildə tədqiq olunmuşdur. Belə ki, mikroskopik üsullarla $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının böyümə morfoloqiyası, rentgenoqrafik üsulla həmin modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri, habelə $IV \rightarrow III$ və $III \rightarrow II$ polimorf çevrilmələrinin kinetikası öyrənilmişdir.

TƏCRÜBÜ BÖLMƏ

Mikroskopik tədqiqatlar: Mikroskopik üsullarla yeni rüşeym kristalının böyümə morfoloqiyasını tədqiq etmək üçün qızdırıcı ilə təmin olunmuş MİN-8 markalı polyarizasiya mikroskopundan istifadə olunmuşdur. Proses okulyardan müşahidə edilərək, fotoaparat və video kamera ilə çəkilişlər aparılmışdır. Qeyd edək ki, təcrübələr polyarizəlanmış işıqda aparıldığından, polimorf çevrilmələr zamanı yeni modifikasiya kristalının optik oxunun istiqaməti dəyişə bildiyindən, ana və yeni yaranan kristal müxtəlif rənglərə boyanır və bu da yaranan kristal rüşeymini mikroskop altında ətraflı tədqiq etməyə imkan yaranır.

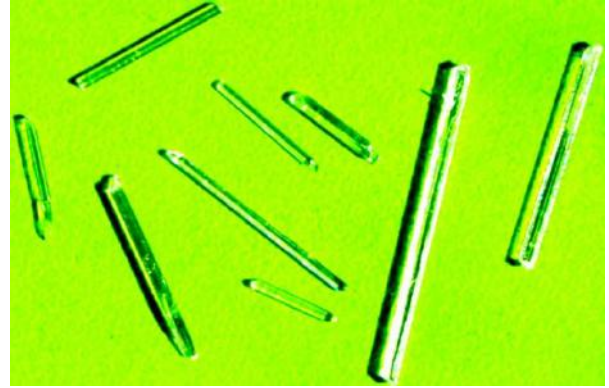
Mikroskopik tədqiqatlar kristal nümunənin seçimi qarşısında xüsusi tələblər qoyur. Hər şeydən əvvəl, kristal elə bir ölçüdə olmalıdır ki, mikroskopun görüş sahəsindən kənara çıxmasın və onun habitusu görüş sahəsində aydın görünsün. Bundan başqa, təcrübə üçün seçilən kristallar imkan daxilində makrodefektlərsiz olmalıdır. Belə ki, defektlər polimorf çevrilmənin gedişinə güclü təsir göstərə bilər. Yeri gəlmişkən onu da qeyd edək ki, tədqiq olunan maddələrin kristalları əsasən prizmatik, ya da sütunvari alındığından, təcrübələr həmin kristalların müşahidə üzünün defektsiz hissəsində aparılmışdır.

Tədqiq olunan kristallar "XФ" markalı RbNO₃ və CsNO₃-ün suda məhlulundan izotermik kristallaşma, yəni həlledicinin sabit temperaturda buxarlandırılması yolu ilə alınmışdır. Həmin üsulu tətbiq etməklə müxtəlif ölçülü lövhəvari və böyüməsi [001] kristalların c oxu istiqamətində olan iynəvari kristallar alınmışdır. Tədqiqat aparmaq üçün $1 \times 0,5 \times 5$ mm ölçülü prizmatik kristallardan istifadə olunmuşdur. Şəkil 2-də tədqiq olunan məhlul kristallarından $x=0,05$ at. %-ə uyğun olanlar göstərilmişdir.

RbNO₃-CsNO₃ sistem birləşmələrində polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmaq məqsədi ilə, tərəfimizdən tədqiqatlar aparılmış və həmin tədqiqatlarda RbNO₃-də Rb^{+1} ionlarının Cs^{+1} ionları ilə qismən əvəz etməklə aldığımız Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul monokristallarında polimorf çevrilmələrin mexanizminə təsirini öyrənmişik [11, 12, 13].

Hər şeydən əvvəl, tədqiq olunan nümunələrdə qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında tarazlıq

temperaturu təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, $IV \leftrightarrow III$ çevrilmələri zamanı IV və III modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu $T_0=393 \pm 0,5$ K, $III \leftrightarrow II$ çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu $T_0=421 \pm 0,5$ K, $II \leftrightarrow I$ çevrilmələri zamanı I və II modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu isə $T_0=497 \pm 0,5$ K olmuşdur. Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul kristallarının kristalloqrafik məlumatları cədvəl 2-də verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul monokristallarında $T_{\text{çev}} > T_0$ temperaturunda $IV \rightarrow III$ polimorf çevrilməsi baş verir və çevrilmənin temperatur yubanması $\Delta T \pm 1$ K-dır. RbNO₃-də isə baş verən $IV \rightarrow III$ çevrilməsi üçün bu temperatur $\Delta T \pm 5$ K-dir [5, 6].



Şəkil 2. Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO₃ tərkibli bərk məhlul monokristalları.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar: Morfoloji tədqiqatların doğruluğunu sübut etmək məqsədilə Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) tip bərk məhlul kristallarında quruluş faza keçidləri rentgenoqrafik üsulla da tədqiq edilmişdir [14, 15]. Qeyd etdiyimiz kimi tədqiqat üçün monokristallar alınmış və onların monokristallığı rentgenoqrafik olaraq sübut olunmuşdur. Tədqiqatın bu hissəsi "Bruker" firmasının D8 ADVANCE markalı ovuntu rentgendifraktometrinə aparıldığından aldığımız monokristallar ovuntu şəklində salınmışdır. Tədqiqatlar difraktometrin 40kV, 40mA, CuK_α ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$) şüalanma rejimində $300 \text{ K} < T < 723 \text{ K}$ temperatur intervalında işləyən TTK450 yüksək temperatur kamerasında aparılmışdır. İlk dəfə olaraq yüksəktemperaturlu rentgenoqrafik tədqiqatlar zamanı müəyyən olunmuşdur ki, RbNO₃-dən fərqli olaraq Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) kristallarında II-modifikasiyanın parametrləri: $a=3,945 \text{ \AA}$, $c=8,744 \text{ \AA}$, fəza qrupu $I4$ olan tetraqonal quruluşdur. Tədqiqatın nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir. Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) kristalları üçün alınan nəticələr ana kristal olan RbNO₃ birləşməsi üçün alınan kristalloqrafik nəticələrlə müqayisə edilmişdir (cədvəl 3).

Beləliklə, RbNO₃ və Rb_{1-x}Cs_xNO₃ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul monokristallarında aparılan morfoloji və rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərdi ki, RbNO₃-də Rb^{+1} ionlarının Cs^{+1} ionları ilə qismən əvəz olunması ana kristalla müqayisədə polimorf çevrilmələrin sayına təsir göstərməsə də, bu çevrilmələrin temperaturuna təsir göstərir. Belə ki, RbNO₃-də $IV \rightarrow III$ çevrilməsi $T > 427$ K, $III \rightarrow II$ çevrilməsi $T > 498$ K, $II \rightarrow I$ çevrilməsi $T > 564$ K temperaturalarda

baş verdiyi halda, həmin çevrilmələr $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,025;0,05;0,1$) bərk məhlul monokristallarında uyğun olaraq 393K, 421K və 497K-dən yuxarı temperaturlarda baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, bərk məhlul kristallarında polimorf çevrilmələr zamanı temperatur yubanması

nın (histerezis) $RbNO_3$ -ə ($\Delta T \sim 5^\circ$) nisbətən kiçilməsi ($\Delta T \sim 1^\circ$) ana kristalda olan defektlərin çoxalması ilə bağlıdır. Bizcə, ΔT -nin kiçik qiymətlər alması da bununla əlaqəlidir.

Cədvəl 2.

$Rb_{1-x}Cs_xNO_3(x=0,025;0,05;0,1)$ bərk məhlul monokristallarında müxtəlif temperatur intervalında quruluş çevrilmələri.

IV- Ромбоэдрическая модификация		393±1K ↔	III- Кубическая модификация		421± 1K ↔	II- Тетрагональная модификация		497±1K ↔	I- Кубическая модификация	
$Rb_{0,975}Cs_{0,025}NO_3$	a=10.484Å c=7.459Å		a=4.372Å	a=3.942Å c=8.765Å		a=7.370Å				
$Rb_{0,950}Cs_{0,050}NO_3$	a=10.482Å c=7.458Å		a=4.377Å	a=3.947Å c=8.738Å		a=7.362Å				
пр.гр. P31			пр.гр. Pm $\bar{3}$ m			пр.гр. I4			пр.гр. Fm $\bar{3}$ m	

Cədvəl 3.

$RbNO_3$ və $Rb_{1-x}Cs_xNO_3(x=0,025; 0,05; 0,1)$ bərk məhlul kristallarında polimorf modifikasiyaların mövcudolma temperatur intervalları.

Tərkib	IV- modifikasiya	III- Modifikasiya	II- modifikasiya	I- modifikasiya
$RbNO_3$	300-437K	437-492K	492-564K	564-587K
$Rb_{0,975}Cs_{0,025}NO_3$ $Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$ $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$	300-395K	395-425K	425-500K	500K-dən ər.temp.kimi

$RbNO_3$ -də Rb^+ ionlarının Cs^+ ionları ilə əvəz olunmasında Cs -nin miqdarının artması çevrilmə temperaturuna o qədər də təsir göstərmir. Bütün nümunələrdə polimorf çevrilmələr ana kristalın defektlı yerində yeni modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsilə baş verir. Həmin defektlər bəzən yeni yaranan rüşeymin böyüməsinə istiqamətləndirici təsir göstərir.

NƏTİCƏ

Çoxsaylı təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, həm ana kristal $RbNO_3$ -də, həm də $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$

($x=0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul monokristallarında polimorf çevrilmə kristal daxilində yeni modifikasiya kristalının rüşeyminin yaranması və böyüməsilə baş verir.

1. İlk dəfə olaraq yüksəktemperaturlu rentgenoqrafik tədqiqatlarla $RbNO_3$ -dən fərqli olaraq $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) kristallarında II-modifikasiyanın parametrləri: $a=3.945\text{Å}$, $c=8.744\text{Å}$, fəza qrupu I4 olan tetragonal quruluşa malik olduğu təyin olunmuşdur.

- | | |
|--|--|
| [1] R.N.Brown, A.C.Mclaren. Acta Cryst., 1962, 15 p.977. | [9] J. Pohl, D. Pohl, G. Adiwidjaja. Acta.Cryst.,1992, B48, p.160-166. |
| [2] R.N. Brown, A.C. McLaren. 1962, Proc. Roy.Soc. A266 p.329. | [10] S. Yamamoto, Y. Suematsu, Y. Shinnaka. J.Phys. Soc. Japan, 1977, v.43, №6, p.1962. |
| [3] U. Korhonen. Ann. Acad. Sci. Fennical., 1951, A1 p.37. | [11] A.Ф. Хазиева, В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов. АМЕА, Хəбərlərlər, cild XXIX, №5, 2009, s.157-161. |
| [4] L.Pauling, J.Cherman. Z.Krist., 1933. N84 p.213. | [12] A.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. АМЕА Мəruzələrlər, cild LXV, №2, 2009, s.66. |
| [5] В.И Насиров., Ч.М.Алекперов, Ф.Г.Магеррамова. Изв. Пед. Унив., 1995, т.1-2, с.70. | [13] A.Ф. Хазиева, В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов. АМЕА, Хəбərlərlər, cild XXIX, №5, 2009, s.157-161. |
| [6] В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов, Э.В.Насиров. Изв. НАН Азерб., 2006. т.15, №5, с.150. | [14] В.И. Насиров, А.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов, А.С.Амиров. АМЕА, Мəruzələrlər, 2011, cild LXVII, №2, с.33-38. |
| [7] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. Докл. АН СССР, 1970, т.191, №6, с.1280. | [15] В.И. Насиров, А.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов. Кристаллография, 2011, т.56, №5, с.1146-1150. |
| [8] Ю.Г. Асадов, Ч.М. Алекперов, В.И. Насиров. Структура и полиморфные превращения в монокристаллах KNO_3 , $AgNO_3$, $TiNO_3$, NH_4NO_3 . Пре-принт, ИФАН Азерб., 1988, №302, с.63. | |

А.Ф.Хазиева., Ю.Г.Асадов, Н.М. Намазова

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРИСТАЛЛОВ
RbNO₃ И Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x = 0,025; 0,05; 0,1)**

Было установлено, что для RbNO₃ структурнофазовый переход IV→III осуществляется при температуре $T > 427\text{K}$, III→II при температуре $T > 498\text{K}$, а II→I при температуре $T > 564\text{K}$. Однако эти переходы в монокристаллах Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,025;0,05;0,1) в твердом растворе происходит выше температур 393K, 421K и 497K. Иными словами в RbNO₃ замена ионов Rb⁺ ионами Cs⁺ приводит к уменьшению температуры превращения. x-модификация твердых кристаллов, между IV и III модификациями RbNO₃ не наблюдалась.

A.F. Haziieva., Yu.G. Asadov, N.M. Namazova

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS OF CRYSTALS
RbNO₃ AND Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x = 0.025, 0.05, 0.1)**

It was established that the transition in RbNO₃ IV→III is carried out at a temperature $T > 427\text{K}$, for III→II at a temperature $T > 498\text{K}$, and the transition for II→I at a temperature $T > 564\text{K}$. However, transition in monocrystals Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,025; 0,05; 0,1) in the solid solution occur above the temperatures 393K, 421K and 497K. Thus, the replacement of Rb⁺ ions in RbNO₃ to Cs⁺ ions, are the causes of decrease the transformation temperature. The x-modification of solid crystals between IV and III modifications RbNO₃ is not observed.

Qəbul olunma tarixi: 28.06.2016