

RUBIDIUM NİTRATDA IV↔III POLİMORF ÇEVİRİLMƏLƏRİ ZAMANI KRİSTALLARIN BÖYÜMƏ MORFOLOGİYASI

E.V. NƏSİROV, V.İ. NƏSİROV, Y.Q. ƏSƏDOV

AMEA Fizika İnstitutu

Az-1143, Bakı şəh. H. Cavid pr., 33

Optik mikroskop vasitəsilə IV↔III polimorf çevrilmələri zamanı yaranan kristalların böyümə morfologiyası tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, əksər hallarda III→IV çevrilməsi aralıq X -modifikasiyadan keçməklə baş verir. X -modifikasiya istiqamətlənmış lamellərdən ibarət olub, III→X çevrilməsi martensit xarakter daşıyır və çevrilmədən sonra intensiv relaksasiya prosesiləri baş verir.

Məlumdur ki, otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{sr}=587\text{K}$) rubidium nitratında dörd polimorf çevrilmə baş verir. Ayrı-ayrı modifikasiyaların quruluş məlumatları və onların mövcudolma temperatur intervalları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Rubidium nitrat kristalinin quruluş məlumatları və onların mövcudolma temperatur intervalları

Modifi-kasiya	Simmetriya	Qəfəs parametrləri			Z	Fəza qrupu	Mövcud olma intervalı, T,K	Sixlıq, q/sm ³	Ədəbiy-yat
		a, Å	b, Å	c, Å					
I	Kub	7,32			4	Fm3m	564-587	2,50	
II	Romboedr	5,48		10,71	3	R3m	492-564	2,64	
III	Kub	4,35			1	Fm3m	437-492	2,90	
IV	Romboedr	10,48		7,45	9	P31	<437	3,11	

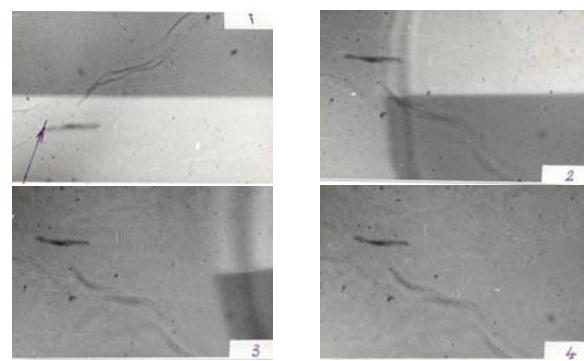
[1]-də optik onun mikroskopiya, rentgendifraksiya metodlarının köməyi və elektrikkeçiriciliyini ölçməklə RbNO₃-də termik çevrilmələr öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, IV↔III↔II↔I çevirmələri zamanı IV, III, II kristal qəfəsləri, habelə II və I modifikasiyaları arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələri vardır. [5,6]-da ortik və rentgenoqrafik metodlarla bu polimorf çevrilmələrin morfologiya və kristalloqrafiyası öyrənilmişdir. Müəlliflər belə nəticəyə gəlmışlər ki, rubidium nitratda polimorf çevrilmələr martensit, deformasiya və relaksasiya prosesləri zəminində baş verir. [7]-də CsCl quruluşlu III-modifikasiyada rentgen şüalarının [NO₃]⁻ ionlarının düzülüş pozulması ilə əlaqəli diffuz səpilməsi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, romboedrik modifikasiyaya kecid zamanı dielektrik nüfuzluğunun anomaliyası oblastında ölçülən intensivliklərin temperatur asılılığında anomaliya müşahidə olunmur [8-12]-də KNO₃, AgNO₃, TiNO₃, NH₄NO₃ kristallarında polimorf çevrilmələrin morfologiyası öyrənilmiş və ilk dəfə olaraq ritmik, elastiki böyümələr müşahidə edilmişdir. [13]-də isə optik mikroskopiya metodu ilə rubidium nitratda III↔II↔I çevirmələr zamanı III, II və I modifikasiyalarının böyümə morfologiyası tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, II-modifikasiyanın III↔II çevrilməsi zamanı böyümə morfologiyası I↔II çevrilməsi zamanı müşahidə edilən morfologiyadan kəskin surətdə fərqlənir.

Təqdim olunan iş rubidium nitratda IV↔III çevrilmələri zamanı III və IV modifikasiyaları böyümə morfologiyasının tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Rubidium nitratın sudakı məhlulundan otaq temperaturunda IV-modifikasiyanın mükəmməl kristalları alınmışdır. İşdə kristalların təmizliyinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. «OCÇ» markalı RbNO₃ yenidən coxsayılı kristallaşmaya məruz qalaraq əlavə təmizlənmişdir. Alınan kristallar (100) müstəvili lövhələr və ya [001] istiqamətdə böyük iynələr şəklində olmuşdur. Kristalın temperaturu onun səthinə toxunan termocüt vasitəsilə ölçülümiş və ölç-

mənin dəqiqliyi 100K temperaturda ±0,5K olmuşdur. IV, III modifikasiyalarının IV↔III çevrilmələri zamanı böyümə morfologiyası keçən polyarizə olunmuş işıq vasitəsilə təlqiq edilmişdir.

IV↔III polimorf çevrilməsi bir qayda olaraq $T_{cev} > T_0$ (T_{cev} -çevrilmə temperaturu, T_0 -modifikasiyaların tarazlıq temperaturu) temperaturda baş verir. [8-12]-də göstərildiyi kimi, temperturlar fərqi $\Delta T = T_{cev} - T_0$ kristalların mükəmməliyindən asılı olub, KNO₃, AgNO₃, TiNO₃, NH₄NO₃ üçün $\Delta T = \pm 5\text{K}$ -dir. Baxılan halda IV↔III çevrilməsi temperaturunun III və IV modifikasiyaların tarazlıq temperaturundan maksimal meyli $\Delta T = \pm 4\text{K}$ olmuşdur. Mikroskopun qızdırıcı stolunun üzərinə IV-modifikasiyanın ikiləşən müstəvili monokristalı qoyulmuşdur (Şəkil 1, foto 1). Yeni kristalın böyümə morfologiyasını tədqiq edərkən istiqamət seçmək üçün şəkildəki kimi (bax Şəkil 1, foto 1) oxla göstərilmiş xətti defekt götürülmüşdür.

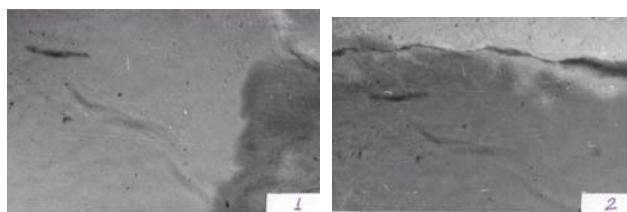


Şəkil 1. IV→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiyanın əmələ galməsi və böyüməsi morfologiyasının optik mikrofotoqrafiyası. Böyümə 90x.

Foto 1. İkiləşmiş ana IV-kristal, foto 2 və 3- $T_{cev}=437\text{K}$ temperaturda ana IV- kristalda III-kristalın böyümə prosesi, foto 4- tam IV→III çevrilməsindən sonra III- modifikasiyanın kristallı.

$\Delta T_{\text{çev}} = T_0 + \Delta T = (437 \pm 2) K$ temperaturda III-modifikasiyanın rüseyimi mikroskop altında görünməyən yerdə, ikişən kristalın hər ikisində yaranaraq xətti böyükür (şəkil 1, foto 2). III-modifikasiyanın ikili ana kristalin (I) və (II) hissələrində müxtəlif sürətlərə malik olmasına baxmayaraq böyükən kristalın sərhədinin arxasında ikişəmə yox olur. Nəticədə ikişəmiş IV-modifikasiyanın rombik kristalı, III-modifikasiyanın vahid kub monokristalına çevirilir (şəkil 1, foto 4).

Temperaturu tarazlıq temperaturundan ~2 K aşağı saldıqda III-modifikasiyanın kub qəfəsində rombik IV-modifikasiya kristalinin rüseyimi yaranır (şəkil 2, foto 1). Şəkil 2, foto 1 və 2-dən göründüyü kimi III \rightarrow IV çevrilməsindən sonra alınan ikişən kristalda ikişəmə sərhədi əyilir və yerini (I)-ə doğru dəyişir.

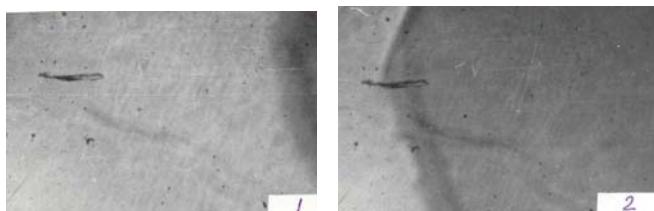


Şəkil 2. III \rightarrow IV çevrilməsi zamanı IV-modifikasiyanın böyüməsinin optik mikrofotoqrafiyası. Böyümə 90x. Foto 1 və 2- ana III-kristalda IV-kristalın böyümə prosesi.

Əgər IV-modifikasiya kristalını yenidən qızdırısaq, IV \rightarrow III çevrilməsindən sonra alınan (şəkil 1, foto 4) III-modifikasiya kristali keyfiyyətcə birinci sıkl çevrilmə zamanı alınan III-modifikasiya kristalından geri qalmır (şəkil 3, foto 1). Temperaturu tarazlıq temperaturundan ~2K aşağı saldıqda III-modifikasiya kristalı əvvəlcə X-modifikasiyaya çevirilir. Başqa sözlə desək, IV-modifikasiyanın rüseyimi yaranana kimi yeni X-modifikasiya ani olaraq dalğa kimi bütün III-modifikasiya kristalında yayılır və kristal səthi lamellərlə örtülür (şəkil 3, foto 2). Bundan sonra relaksasiya prosesi baş verir və kristal yenidən şəffaflaşır (Şəkil 3, foto 3). Sənərək mərhələdə isə X-modifikasiya daxilində IV-modifikasiyanın kristalli yetişir. Şəkil 4, foto 1 və 2-dən görünür ki, çevrilmə nəticəsində məhluldan alınmış IV-kristalda ikişəmə yox olur.



Şəkil 3. IV-kristalın III \rightarrow X \rightarrow IV çevrilməsi zamanı böyüməsinin optik mikrofotoqrafiyası. Böyümə 90x. Foto 1- III-modifikasiya kristallı, foto 2- III \rightarrow X çevrilməsindən sonrakı kristal, foto 3- relaksasiya prosesindən sonrakı X-kristal.



Şəkil 4. X-modifikasiyalı kristalda X \rightarrow IV çevrilməsindən sonra IV-modifikasiya kristalının böyüməsinin optik mikrofotoqrafiyası. Böyümə 90x. Foto 1 və 2- X-modifikasiyalı kristalda IV-modifikasiyanın böyümə prosesi.

III \rightarrow X \rightarrow IV tipli polimorf çevrilmə müxtəlif maddələrin sudakı məhlulundan alınan bir çox kristallarda müşahidə edilir. KNO_3 kristalında yüksək temperaturlu modifikasiya otaq temperaturlu modifikasiyaya aralıq modifikasiyadan keçir [8-9]. [10]-da göstərildiyi kimi ammonium nitrat kristallarında IV-modifikasiya III-modifikasiyaya X-modifikasiyadan keçir. X-modifikasiyayanın böyümə sürətinin çox böyük olması mövcudluğunun qısa müddətliliyi onun kristal quruluşunu təyin etməyə imkan vermir. Baxılan halda III \rightarrow X çevrilməsi martnesit xarakter daşıyır.

-
- [1] R.N.Brown, A.C.McLaren. Acta Cryst. 15, 1962, 977.
 - [2] R.N.Brown, A.C.McLaren. Proc.Roy.Soc. A266, 1962, 329.
 - [3] U.Korhonen. Ann.Acad.Sci.Fennici A1, 1951, 37.
 - [4] L.Pauling, J. Sherman, Z.Kristallogr. Kristalgoem. 84, 1933, 213.
 - [5] S.W. Kennedy, W.M.Kriven. Pittsburgh Pa, Aug.10-14, 1981 (Warrendale Pa, 1982, p. 1545-1549).
 - [6] S.W.Kennedy. Phys.Stat.Sol. (a) 2, 1970, 415.
 - [7] Y. Shinnaka, S. Yamamoto. J.Phys.Soc.Japan, 50, 1981, 2041.
 - [8] Yu.Q.Asadov, V.I.Nasirov, Dokl. AN SSSR, 191, 1970, 1280. (Rus dilində).
 - [9] Yu.Q.Asadov, V.I.Nasirov. Kristalloqrafiya, 15, 1970, 1204. (Rus dilində).
 - [10] Yu.Q.Asadov, Ç.M.Alekperov. Kristalloqrafiya, 23, 1978, 632. (Rus dilində).
 - [11] Yu.G.Asadov, V.I.Nasirov, G.A.Jabrailova. J.Crystal Growth 15, 1972, 45.
 - [12] V.I.Nasirov., Yu.Q.Asadov. Dokl.NAN Azerb.,V. LVIII, №1-2, 2002,76.
 - [13] V.I.Nasirov., Yu.Q.Asadov. AMEA, «Xəbərlər», CXXVI, №5, 2006, 145.

RUBİDİUM NİTRATDA IV↔III POLİMORF ÇEVİRİLMƏLƏRİ ZAMANI KRİSTALLARIN BÖYÜMƏ MORFOLOGİYASI

Э.В. Насиров, В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов

МОРФОЛОГИЯ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОЛИМОРФНОМ IV↔III ПРЕВРАЩЕНИИ В НИТРАТЕ РУБИДИЯ

Методом оптической микроскопии были исследованы морфология роста кристаллов при IV↔III полиморфном превращении. Установлено, что в большинстве случаев III→IV превращение происходит через промежуточную X модификацию. X модификация состоит из ориентированных ламелей. Превращенные III→X носит мартенситный характер и после превращения происходят интенсивные релаксационные процессы.

E.V. Nasirov, V.I. Nasirov, Yu.G. Asadov

ON CRYSTAL GROWTH MORPHOLOGY DURING IV↔III TRANSFORMATIONS IN RUBIDIUM NITRATE

Growth morphology upon IV→III polymorphic transformations was studied in RbNO₃ by optical microscopy. The III→IV transformation is shown to frequently occur via intermediate X-modification associated with the martensitic mechanism. When III→X transformation takes place, multiple deformation lines appear in X-crystal, which in a short time disappear due to relaxation.

Received: 04.10.06.