

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

QƏLƏVİ METALLARIN NİTRAT BİRLƏŞMƏLƏRİNİN BƏRK MƏHLULLARINDA QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

İxtisas: 2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Natella Məhəddin qızı Namazova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2023

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun “Kristalloqrafiya, kristallar fizikası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor **Vaqif İbad oğlu Nəsirov**

Rəsmi opponentlər:

Fizika elmləri doktoru, dosent
Yusif İmrayıl oğlu Aliyev

Fizika elmləri doktoru, professor
Cabir İbrahim oğlu İsmayılıv

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor **Əli Həsən oğlu Hüseynov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının
sədri:

Akademik

Arif Məmməd oğlu Həşimov

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

Fizika elmləri doktoru, dosent
Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva

Elmi seminarın sədri:

Fizika elmləri doktoru, professor
İmaməddin Rəcəbəli oğlu Əmiraslanov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Xarici şəraitdən asılı olaraq bərk cisimlərdə müxtəlif proseslər baş verə bilər. Bura polimorf çevrilmələr, yenidən kristallaşma, bərk məhlulların parçalanması, termik destruksiya, polimerləşmə və s. daxildir. Bu proseslərin hər biri müasir materiallar texnologiyası ilə sıx bağlıdır. Ona görə də həmin proseslərin mexanizminin tədqiqi həm elmi və həm də texnoloji baxımdan çox əhəmiyyətlidir.

Bu proseslər içərisində müxtəlif maddələrdə polimorf çevrilmələr xüsusi yer tutur. Polimorf çevrilmələri tədqiq etmək digər proseslər üçün ümumi olan bu və ya digər hadisələri də açıqlamağa imkan verir. Bütün materiallar içərisində polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmaq üçün ən əlverişlisi ərimə temperaturu çox yüksək olmayan optik-şəffaf kristallardır.

Hər hansı bir elementin və yaxud birləşmənin polimorfizmi xarici termodinamik şəraitdən asılı olaraq onun bir neçə kristal quruluşuna malik ola bilməsidir. Polimorf modifikasiyalar müxtəlif kristal quruluşuna malik olduqlarından maddənin fiziki xassələri, sıxlığı, bərkliyi, elektrik və optik xassələri və s.-də fərqli olur. Karbonun polimorf modifikasiyalarını xatırlamaqla buna əmin olmaq olar. Qrafit-qara, yüngül, asanlıqla parçalana bilən, almaz-ağ, möhkəmdir. Bəzən polimorf modifikasiyalar ferromaqnit, yarımkəçirici, pyeoelektrik xassələrinə görə biri-birindən fərqlənirlər. Belə ki, onlar müxtəlif kristal quruluşuna malikdirlər. Məsələn, ZnS-in modifikasiyalarından biri vryusit olub yaxşı yarımkəçirici olduğu halda, digər modifikasiyası sfalerit yarımkəçirici deyildir. Kvars pyeoelektrikdir, lakin onun yüksək temperatur modifikasiyası tridimit pyeoelektrik deyildir. Və ya MnO-nun 120°C-dən aşağı temperaturu modifikasiyası ferromaqnetik, 120°C-dən yuxarı temperaturdakı modifikasiya qeyri ferromaqnetikdir¹.

Qeyd etdiklərimizdən məlum olur ki, hər hansı bir maddə ilə işləyərkən onun polimorfizmə malik olub olmadığını hökmən müəyyən etmək lazımdır.

Rentgen şüalarının kəşfinə kimi bu prosesin termodinamikası

¹ М.П.Шаскольская. «Кристаллография», М. 1976.

tədqiqat obyektı olmuş və prosesin quruluş aspekti demək olar ki, öyrənilməmişdir. Rentgen şüalarının kəşfindən sonra polimorf modifikasiyaların kristal quruluşu, çevrilmə temperaturu bu çevrilmələrə aşqarların təsiri və bu kimi digər məsələlər tədqiq olunmuş və olunmaqdadır. Beləliklə, bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin əksəriyyəti demək olar ki, çevrilmə faktını qeyd etməyə və keçid temperaturunu təyin etməyə həsr olunmuşdur. Həmin işlərdə polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmağa diqqət yetirilməmiş və bu çevrilmələrin quruluş aspekti diqqətdən kənar qalmışdır. Həmin tədqiqatların bir çatışmazlığı da onların polikristal nümunələr də aparılması olmuşdur.

Keçən əsrin 60-cı illərində prof. A.İ.Kitayqrodskinin təşəbbüsü və rəhbərliyi altında bir sıra molekulyar kristallarda quruluş çevrilmələrinin mexanizmi tədqiq olunmuş və ilk dəfə olaraq monokristal daxilində monokristal yetişdirilmişdir. Daha sonra bu istiqamətdə ABO_3 tipli qələvi metalların nitrat birləşmələrində analoji tədqiqatlar AMEA-nın Fizika institutunda “Quruluş çevrilmələri” laboratoriyasında aparılmış və bir sıra mühüm nəticələr alınmışdır.

Tədqiq olunan həmin kristallar içərisində KNO_3 və $RbNO_3$ xüsusi diqqət çəkəndir. Belə ki, bu kristallarda quruluş çevrilmələri bir sıra fiziki hadisələrlə müşayiət olunur. Əvvəla qeyd edək ki, KNO_3 -də polimorf çevrilmə zamanı ritmik böyümə, qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanması, $\alpha \leftrightarrow \beta$ çevrilmə sürətinin ossilyasiyası müşahidə olunmuşdur. $RbNO_3$ -də bütün çevrilmələr zamanı ($IV \rightarrow III \rightarrow II \rightarrow I$) qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılır. Bu kristalın III-kub modifikasiyası digər modifikasiyalarına nəzərən ən yaxşı keçiriciliyə malikdir. Məhz buna görə də $RbNO_3$ -də polimorf çevrilmələrə ətraf mühitin təsirinin öyrənilməsi, KNO_3 və $RbNO_3$ -də K^+ və Rb^+ ionlarının Cs^+ , Na^+ , Ag^+ ionları ilə qismən izomorf əvəz olunmasının polimorf çevrilmələrin mexanizminə təsirinin tədqiqi həm elmi və həm də praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmaq morfoloji tədqiqatlar aparmağı, qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini təyin etməyi və prosesin

kinetikasının tədqiq etməyi tələb edir. Bu cür tədqiqatların aparılması üçün optik-şəffaf kristallardan istifadə etmək əlverişlidir. Məhz buna görə də təqdim olunan işdə optik şəffaf qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlul kristalları tədqiq olunaraq polimorf çevrilmələrin mexanizmi araşdırılmışdır.

Tədqiqatın obyektı və predmeti:

Tədqiqatın obyektı $K_{1-x}Ag_xNO_3, K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$), $RbNO_3, Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,050$) və $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristallarını yetişdirmək, optik mikroskop, rentgenoqrafik və DTA üsulları ilə həmin nümunələrdə polimorf çevrilmələrin xüsusiyyətlərinin tədqiqidir

Tədqiqatın əsas məqsədi və vəzifələri:

$K_{1-x}Ag_xNO_3, K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$), $RbNO_3, Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,050$) və $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristallarını yetişdirmək, optik mikroskop, rentgenoqrafik və DTA üsulları ilə həmin nümunələrdə polimorf çevrilmələrin xüsusiyyətlərini öyrənməkdir.

Həmin məqsədlə dissertasiya işinin hazırlanmasında aşağıdakı məsələlərin həlli:

- $K_{1-x}Ag_xNO_3, K_{1-x}Cs_xNO_3, RbNO_3, Rb_{1-x}Na_xNO_3$ və $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalların yetişdirilməsi;
- Tədqiq olunan bərk məhlul kristallarının kristalloqrafik parametrlərinin təyin olunması;
- $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmə zamanı kristal böyüməsinin morfoloqiyasının tədqiq olunması;
- Tədqiq olunan nümunələrdə polimorf çevrilmələrin öyrənilməsi;
- $RbNO_3$ -də polimorfizmin vakuumda, həm də arqon mühitində tədqiqi;
- $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmələrin öyrənilməsi;
- Tədqiq olunan nümunələrin bir qrupunda ($K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$) II \rightarrow III çevrilmə zamanı III modifikasiya kristalının

böyümə sürətinin temperaturdan asılı olaraq ölçülməsi və təcrübi nəticələr əsasında prosesin aktivləşmə enerjisinin hesablanması.

Müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:

- İzotermik kristallaşma üsulu ilə $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $K_{1-x}Cs_xNO_3$ bərk məhlul kristalları alınaraq rentgenoqrafik üsulla müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda həmin kristallar rombik, P.Ç.-dən sonra romboedrik quruluşa malikdir. Alınan nümunələrin kristal qəfəs parametrlərinin təyini;

- Nümunələrdə polimorf çevrilmələrin müəyyən yubanma temperaturu ilə baş verməsi və həmin temperaturun $\sim 2K$ -olması;

-Tədqiq olunan nümunələrdə yeni modifikasiyalı kristalların rüşeymi KNO_3 -də olduğu kimi həmişə [100] və [001] istiqamətlərdə deyil, həm də ixtiyari istiqamətdə böyüyə bilməsi;

- KNO_3 -də $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı müşahidə olunan III-modifikasiya kristallarının ritmik böyüməsi tədqiq olunan bərk məhlul kristallarında müşahidə edilməməsi;

- KNO_3 -də III və I modifikasiyalar arasındakı I-romboedrik modifikasiya $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında, habelə $RbNO_3$ -də IV və III modifikasiyalar arasındakı X modifikasiya $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ bərk məhlul kristalında mövcud olmaması;

- $RbNO_3$ -ün vakuumda tədqiqi nəticəsində məlum olmuşdur ki, $8 \cdot 10^{-1}$, $8 \cdot 10^{-2}$ tor təzyiqlərdə və 300-600K temperaturalarda alınan difraksiya mənzərəsi havada alınan mənzərə ilə üst-üstə düşür. $8 \cdot 10^{-3}$ tor təzyiqdə isə kristalın IV-modifikasiyası yalnız 560K temperaturda kub quruluşlu III-modifikasiyaya çevrilməsi;

- $RbNO_3$ -ün arqon mühitində tədqiqi zamanı $T=600K$ temperaturda indiyədək məlum olmayan yeni kub quruluşlu V-modifikasiyanın müşahidə olunması;

- $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ monokristalları məhlulda izotermik kristallaşma üsulu ilə alınmış, rentgenoqrafik və DTA üsulları ilə tədqiq olunması;

- İzotermik kristallaşma üsulu ilə $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalın alınması, kristalloqrafik parametrlərin təyin olunması, əsas kristalloqrafik istiqamətlərdə istidən genişlənmə əmsallarının

hesablanması. Müəyyən olunmuşdur ki, $RbNO_3$ üçün xarakterik olan polimorf çevrilmələr bu nümunədə mövcud olmaması;

- $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ monokristallarında $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III-faza kristalının böyümə sürəti temperaturdan asılı olaraq ölçülmüş və bu iki fiziki kəmiyyət arasında funksional əlaqənin müəyyən edilməsi;

-Təcrübi nəticələr əsasında tədqiq olunan kristallarda $II \rightarrow III$ çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması $II \rightarrow III$ çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin kiçilməsinə səbəb olunması.

Nəşrlər: Dissertasiya işinə aid 15 elmi əsər nəşr olunmuşdur. Onlardan 2-si Sci siyahısına daxil olan (Kristalloqrafiya jurnalında), 8-i Respublika jurnallarında nəşr olunmuş, 5-i isə konfrans materialıdır.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

-İzotermik kristallaşma üsulu ilə $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$), $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,050$), $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalları yetişdirilmiş və həmin kristallar optik mikroskopiya, rentgenoqrafiya və DTA üsulları ilə tədqiq olunaraq quruluş çevrilmələrinin qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir.

- Polimorf çevrilmələrə məruz qalan nümunələr üçün qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, bütün çevrilmələr ΔT temperatur yubanması ilə baş verir.

- Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan nümunələrdə quruluş çevrilmələri ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Monokristal daxilində monokristal yetişdirilməsi ana kristalın defektlilik dərəcəsiindən və temperatur rejiminin seçilməsindən asılıdır.

- KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması çevrilmə temperaturunun böyüməsinə səbəb olur.

- Arqon mühitində $RbNO_3$ -də $T = 600K$ temperaturda yeni kub qəfəslə modifikasiya müşahidə edilmişdir.

- $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında sürət ölçmələri nəticəsində III-modifikasiya kristalının böyümə sürətilə temperatur arasında empirik asılılıq müəyyən olunmuşdur.

- Müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -də $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı müşahidə olunan III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi, habelə III və II modifikasiya arasında olan I romboedrik modifikasiya $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında müşahidə edilmir. Eyni zamanda $RbNO_3$ kristalının IV və III modifikasiyaları arasındakı X modifikasiya $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ kristallarında müşahidə olunmur.

- Alınan təcrübələr göstərmişdir ki, tədqiq olunan nümunələrdə müşahidə edilən P.Ç. ikiölçülü rüşeymli mexanizmi ilə baş verir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

Polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsi morfologiyası və kinetikasının tədqiqi polimorf çevrilmələrə malik kristalların alınması texnologiyasında mühüm rol oynaya bilər. Bu çevrilmələrin qanunauyğunluqları partlayıcı maddələrin, əzəçılıq obyektlərinin və polimerlər texnologiyasının əsasını təşkil edir. Bundan başqa qeyri-xətti optik xassələrə malik olan $Rb_2Na(NO_3)_3$ qısa dalğalı lazer şüalarının çeviriciləri kimi tətbiq oluna bilər.

Morfoloji tədqiqatlardan, kinetik ölçmələrdən alınan nəticələr fizika, fiziki-kimya, kristalloqrafiya, genetik mikrobiologiya və b. dərslərdə istifadə oluna bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi:

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə edilmişdir:

- “Fizikanın müasir problemləri” konfransında (Bakı, 2014)
- Metallar fizikasının müasir problemləri V Beynəlxalq konfrans, (Bakı, 2016),
- “Modern trends in physics” Inter. Konf. (Baku, 2017),
- Uluslararası bilimsəl araşdırmalar konqrensində (Ankara, 2020),
- 10 th Int.Sci. Prakt. Conf. Washington, USA, 2022

Dissertasiya işinin mövzusunə dair yerli və xarici elmi nəşrlərdə 15 elmi əsər çap olunmuşdur. Bunların 10-u məqalə 5-i isə konfrans materialıdır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:
Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın strukturu və həcmi:

Dissertasiya işi 165 səhifə olmaqla – giriş, 5 fəsil, nəticələr, 25 cədvəl, 59 şəkil və 210 adda istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi (mətindəki boşluqlar və şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) - 171593 işarədir (giriş - 13280, I fəsil - 50719, II fəsil - 25458, III – fəsil - 19906, IV fəsil - 20566, V fəsil - 30862, nəticə - 2973 işarə).

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın girişində onun mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, məqsədi və qarşıya qoyulan məsələlər, habelə müdafiyyə çıxarılan müddəalar şərh olunmuş, dissertasiyanın elmi yeniliklərindən və praktiki əhəmiyyətindən bəhs olunmuşdur.

Birinci fəsil ədəbiyyat xülasəsindən ibarət olub, müxtəlif element və birləşmələrdə faza çevrilmələrinə baxılmış, polimorfizm və onun tədqiqi barədə ümumi məlumatlar verilmişdir. Bu fəsildə bir sıra üzvi birləşmələrdə, elementlərdə və qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorfizmə həsr olunmuş tədqiqat işləri nəzərdən keçirilmişdir. Eyni zamanda müxtəlif maddələrdə quruluş çevrilmələri prosesinin xüsusiyyətləri araşdırılmış, müxtəlif müəlliflər tərəfindən alınan bəzi ziddiyyətli nəticələrə kritik münasibət bildirilmişdir². Qeyd olunmuşdur ki, müxtəlif müəlliflər təcrübələri polikristal nümunələrdə apardığından, həmin təcrübələr quruluş çevrilmələrinin mexanizmini obyektiv şəkildə araşdırmağa imkan vermir.

² Китайгородский, А.И. Полиморфный переход монокристалл→ монокристалл в парадихлорбензоле / А.И.Китайгородский, Ю.В.Мнюх, Ю.Г.Асадов // Докл. АН СССР, - 1963. Т.48, №5, - с.1065-1068.

Bu fəsildə qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında bu yöndə aparılmış tədqiqat işləri nəzərdən keçirilmiş və təhlil olunmuşdur. Qələvi metalların nitrat birləşmələri onların bərk məhlullarında quruluş çevrilmələri arasında müəyyən oxşarlıqların mövcudluğu qeyd olunmuşdur.

İkinci fəsildə maye mühitdən kristalların yetişdirilməsi üsullarına baxılmış, maddənin rotation kristal halında rotation kristal→kristal çevrilmələrindən bəhs olunmuşdur.

Bu fəsildə müxtəlif maddə monokristallarının yetişdirilmə üsulları müqayisəli şəkildə təhlil olunmuş, məhluldan izotermik kristallaşma üsulunun üstünlükləri əsaslandırılmışdır³. Tədqiqat obyektləri olan $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) monokristallarının izotermik kristallaşma üsulu ilə yetişdirilməsi şərh olunmuşdur. Alınan kristallarda otaq temperaturunda aparılan rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. Bu fəsildə polimorf çevrilmələrin optik mikroskop vasitəsilə rentgenoqrafik üsullarla tədqiqi məsələlərinə baxılmışdır.

Cədvəl 1. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,060, 0,055$) monokristallarının otaq temperaturunda kristal qəfəsi parametrləri

Maddələr	Kristal qəfəsi parametrləri		
	a, Å	b, Å	c, Å
KNO_3	5,417	9,170	6,425
$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$	5,329	9,156	6,245
$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$	5,323	9,142	6,238
$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$	5,420	9,192	6,413
$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$	5,426	9,221	6,425

³ Laudise, R.A. The growth of single crystals: / R.A.Laudise. - New Jersey: Prentice-Hall, Englewood. Cliffs, - 1970. – 387p.

Optik mikroskop vasitəsilə polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsi morfoloqiyasının tədqiqindən, çevrilmə sürətinin ölçülməsindən, qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturunun təyininə bəhs olunmuşdur.

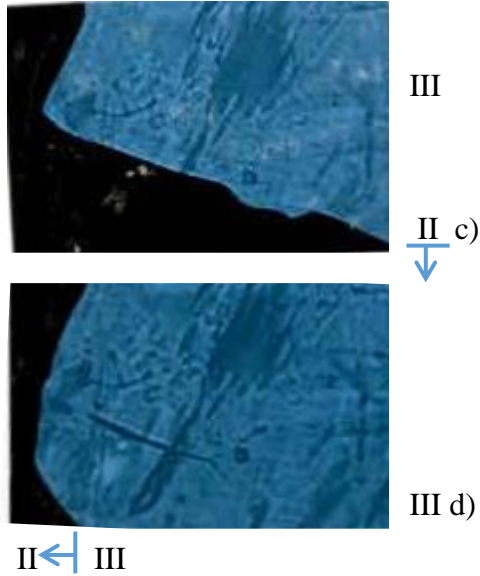
Üçüncü fəsildə tədqiq olunan nümunələrdə aparılan morfoloji tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Bu fəsilə $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) monokristallarında $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III və II modifikasiya kristallarının böyümə morfoloqiyasına baxılmışdır⁴.

Tədqiq olunan nümunələr “ЧДА” markalı kalium nitrat və “ХЧ” markalı argentium və seziyum nitratın suda məhlulundan alınmışdır. Alınan nümunələr iynəvari və müstəvi lövhə şəkilli olmuşdur. Təcrübə zamanı $1 \times 0,5 \times 6mm^3$ ölçülü monokristallardan istifadə olunmuşdur. İynənin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətində yönəlmişdir.

Təcrübələrin ilk mərhələsində tədqiq olunan kristallarda $II \leftrightarrow III$ polimorf çevrilmələri zamanı III və II modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuşdur.

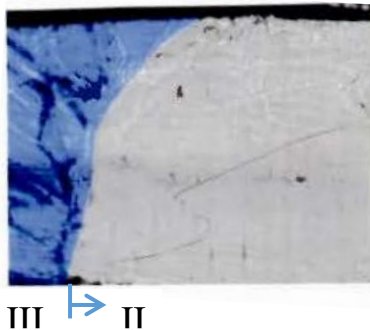
Təcrübələr göstərmişdir ki, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilməsi $T_{cev} > T_0$ temperaturunda baş verir. Temperatur yubanması baxılan halda $\sim 1 - 2K$ təşkil edir. $\Delta T = T_{cev} - T_0$, burada T_{cev} -çevrilmə, T_0 -tarazlıq temperaturlarıdır. Tədqiq olunan bu nümunələrdə $II \rightarrow III$ çevrilməsi II -modifikasiya kristalı daxilində III -modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsilə getsə də, prosesin morfoloqiyası qələvi metalların nitrat birləşmələrində baş verən uyğun çevrilmələrin morfoloqiyasından fərqlənir. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmə zamanı II və III modifikasiyaları ayrılan sərhəd düzxətli olmayıb, ana kristalın [001] yaranan daxili gərginlik fazalararası sərhəddin formaca dəyişməsinə səbəb olmuşdur (Şəkil 1).

⁴ Nəsirov, E.V., Bayramov, R.B. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ($x=0,025;0,05;0,1$) monokristallarında $II \leftrightarrow III$ çevrilmələri zamanı kristal böyüməsinin morfoloqiyası // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu “Fizika” jurnal, - 2010. c.16, №2, - s. 127-129.



Şəkil 1. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ çevrilmələr zamanı kristal böyüməsi morfoloqiyasını əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə $\times 90$

$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalının digər nümunələrində aparılan təcrübələr göstərir ki, bu halda da qarşılıqlı çevrilən modifikasiyaları ayıran sərhəd xətti $[001]$ kristalloqrafik istiqamətinə nəzərən əyilmişdir (Şəkil 2).



Şəkil 2. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ monokristalında $II \rightarrow III$ çevrilməni əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə $\times 90$ dəfə

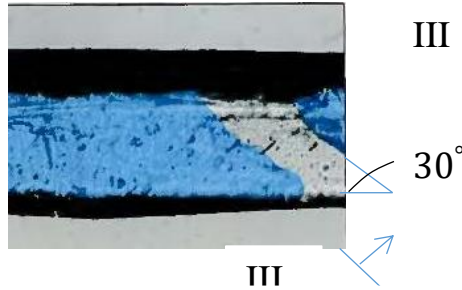
Tədqiq olunan nümunələrdə $T_{cev} \leq T_0$ temperaturda $III \rightarrow II$ polimorf çevrilmə baş verir və II -modifikasiyanın kristal rüşeymi temperatur yubanması baş vermədən sürətlə və çox tez yaranır. Tam $III \rightarrow II$ çevrilməsindən sonra II -modifikasiyanın vahid monokristal yaranır.

$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında aparılan təcrübələr göstərir ki, tədqiq olunan bu nümunələrdə, $T > 395K$ temperaturda $II \rightarrow III$ quruluş çevrilməsi baş verir. Müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərdə yeni yaranan kristalın böyümə sürəti müxtəlifdir, yəni

$$v_{[100]} \gg v_{[001]}$$

Bu nümunədə də temperatur yubanması $1 - 2 K$ -dir. Müqayisə üçün qeyd edək ki, bu parametr KNO_3 -də $(5 - 10)K$ -dır.

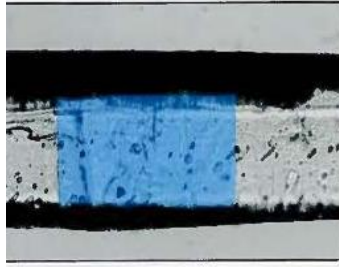
Baxılan bu nümunələrdə də polimorf çevrilmə iki fazanı ayıran sərhəd xəttinin hərəkəti ilə baş verir. Kristalın mikroskop altında görünən defektlərinə çatdıqda həmin sərhəd xəttinin əyilməsi baş verir.⁵ İki rüşeyimli bu proses zamanı hər iki sərhəd xətti $[001]$ istiqamətilə $\sim 30^\circ$ -li bucaq əmələ gətirir (Şəkil 3).



Şəkil 3. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmələri əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə $\times 90$ dəfə

$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında olduğu kimi $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında da $III \rightarrow II$ çevrilməsi kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsi ilə gedir. Şəkil 4-dən görüldüyü kimi əks proses iki qarşı-qarşıya böyüyən rüşeymin yaranması ilə gedir, II və III modifikasiya kristalını ayıran sərhəd xətti demək olar ki, düzxətli olub, ana kristalın

⁵ Bayramov, R.B. $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) monokristallarında quruluş faza çevrilmələri: / fizika üzrə fəlsəfə doktoru dis. / - Bakı, 2017.



II \rightarrow III \leftarrow II

Şəkil 4. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında II \leftrightarrow III polimorf çevrilmələri əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə x90 dəfə

[001] kristalloqrafik istiqamətində hərəkət edir. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında II \leftrightarrow III çevrilməsi $T > 457 K$ temperaturda ana kristal daxilində III-modifikasiya kristalının rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir.

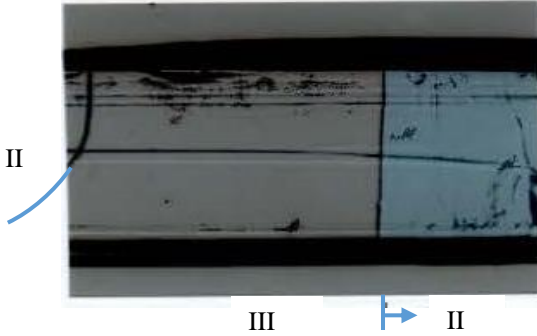
Təcrübələr göstərir ki, ana kristal daxilində defektli yerdə yaranan yeni kristal rüşeymi əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətdə baş verir (Şəkil 5).



II \leftarrow III \rightarrow II

Şəkil 5. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalının II-modifikasiyası daxilində III-modifikasiya kristalı rüşeymini yaranması və böyüməsinə əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə x90 dəfə

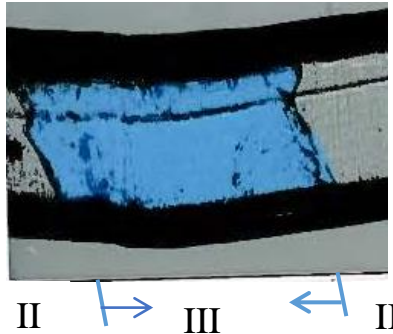
Həmin rüşeymin bu istiqamətdə böyüməsi başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində hərəkətilə davam edir (Şəkil 6).



Şəkil 6. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalının II- modifikasiyası daxilində III-modifikasiya kristalı rüseyminin yaranması və böyüməsini əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə x90 dəfə

Bu zaman $v_{[100]} \gg v_{[001]}$ olur. II \rightarrow III çevrilmə başa çatdıqdan sonra kristalı soyudaraq $T < 455 K$ temperaturda əks çevrilmə müşahidə olunur.

$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında II \rightarrow III polimorf çevrilmə $T > 455 K$ temperaturda baş verir. Temperatur yubanması $\sim 1K$ -dir. Bu nümunə üçün iki rüseyimli əks çevrilmələr xarakterikdir. Şəkil 7-dən görüldüyü kimi baxılan nümunədə III \rightarrow II çevrilməsi iki rüseyimli olub, sərhəd xətti [001] istiqamətilə müəyyən bucaq əmələ gətirir. Bir çox hallarda tədqiq olunan nümunələrdə aparılan təcrübələr zamanı



Şəkil 7. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında II \leftrightarrow III polimorf çevrilmə zamanı kristal böyüməsini əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə x90 dəfə

II → *III* çevrilmələr sərhəd xəttinin nizamlı hərəkətilə baş versə də, əks proses zamanı həmin nizam pozulur.

Beləliklə, morfoloji tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirib belə nəticəyə gəlmək olar ki,

a) polimorf çevrilmənin rüşeymli mexanizmi bu tip məhlullar üçün də xarakterikdir;

b) polimorf çevrilmə həmişə temperatur yubanması ilə gedir və bu baxılan tərkiblər üçün də doğru olub, KNO_3 -dəkinə nəzərən kiçikdir;

c) kristal daxilində yeni kristal rüşeymi əsasən [100] və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sora [001] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür;

d) bir çox hallarda yeni faza kristalının üzlənmiş böyüməsi müşahidə olunmur, lakin bu prosesin monokristal→monokristal tipli olmasına təsir göstərmir;

e) morfoloji tədqiqatlar nəticəsində qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin mövcudluğu haqqında müəyyən mülahizələr söyləmək olar;

f) tədqiq olunan kristallarda polimorf çevrilmə prosesi enantiotrop olub, temperatur histerizisi ilə baş verir;

g) KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ , Cs^+ ionları ilə qismən əvəz edilməsi *II* və *III* modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturunun, eləcə də çevrilmə temperaturunun böyüməsinə, çox rüşeymli çevrilmələrinin baş verməsinə səbəb olur;

s) KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ , Cs^+ ionları ilə qismən əvəz edilməsi nəticəsində *III*-modifikasiyanın ritmik böyüməsi, *III* və *II* modifikasiyalar arasındakı *I*-modifikasiya müşahidə olunmur;

Polimorf modifikasiyaların kristal qəfəsi parametrlərinin müxtəlif təzyiqlərdə qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Analoji tədqiqatlar arqon mühitində yerləşdirilmiş $RbNO_3$ -də aparılmış və $300K \leq T \leq 600 K$ temperatur intervalında difraktoqramlar alınmışdır.

Cədvəl 2. Polimorf modifikasiyaların kristal qəfəsi parametrlərinin müxtəlif təzyiqlərdə qiymətləri

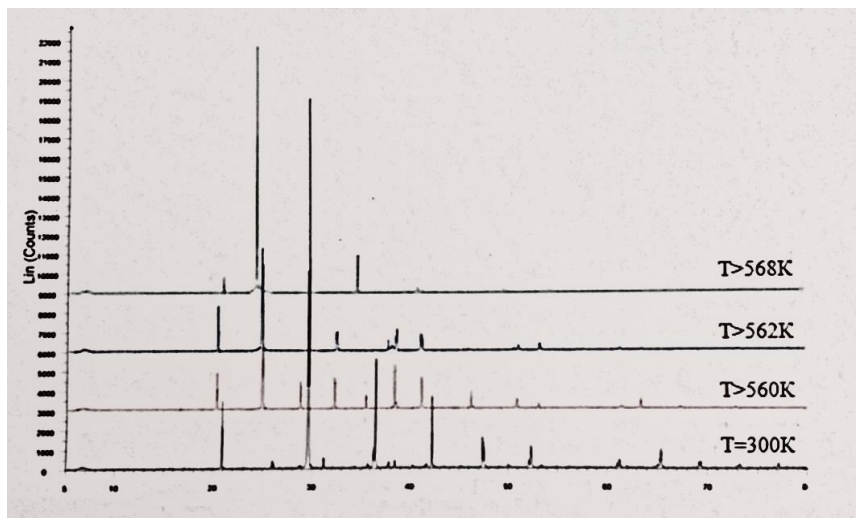
Təzyiq	Modifikasiyalar və elementar qəfələrin parametrləri					
	IV		III	II		I
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
760 mm.c.st	10.458	7.450	4.372	6.193	8.74	7.32
$8 \cdot 10^{-1}$ tor	10.458	7.450	4.372	6.193	8.74	7.32
$8 \cdot 10^{-2}$ tor	10.458	7.450	4.372	6.193	8.74	7.32
$8 \cdot 10^{-3}$ tor	10.458	7.421	4.372	6.199	8.74	7.32

Müəyyən edilmişdir ki, rubidium nitratın havada müşahidə olunan dörd polimorf modifikasiyası arqon mühitində də saxlanılır. Lakin polimorf çevrilmə temperaturları nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir. Bundan başqa $T < 600 \text{ K}$ temperaturda yeni kub qəfəs müşahidə olunur.

Arqon mühitində tədqiq olunan $RbNO_3$ kristalında müxtəlif temperaturlarda alınan difraksiya mənzərəsinin hesabı cədvəl 3-də, alınan difraktoqram şəkil 8-də verilmişdir.

Cədvəl 3. Arqon mühitində tədqiq olunan $RbNO_3$ kristalında müxtəlif temperaturlarda alınan difraksiya mənzərəsinin hesabı

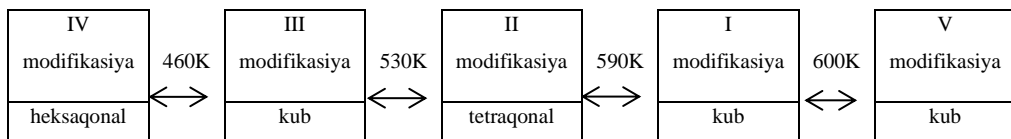
Temperatur, K	Modifikasiya	Sinqonya	Kristal qəfəsin parametrləri, Å		Fəza qrupu
			a	c	
325	IV	Heksaqonal	10,474	7,443	$P3m1$
460	III	Kubik	4,370	-	$Fm\bar{3}m$
530	II	Tetraqonal	6,193	8,740	$I4$
590	I	Kubik	7,320	-	$Fm\bar{3}m$
600	V	Kubik	3,657	-	$P23$



Şəkil 8. Arqon mühitində müxtəlif temperaturalarda alınan difraktoqramlar

$RbNO_3$ -də mövcud olan bütün modifikasiya kristallarının qəfəs parametrləri və fəza qrupları təyin olunmuş və *IV* və *III* modifikasiyalar arasında mövcud olan *X* modifikasiya baxılan halda müşahidə edilməmişdir⁶.

Beləliklə arqon mühitində rubidium nitratda quruluş çevrilmələrinin aşağıdakı sxem üzrə getdiyi müəyyən olunmuşdur.



Son zamanlar Na^+ ionları ilə elektrik keçiriciliyi təmin olunan elektrolitlərə xüsusi diqqət yetirildiyindən $NaNO_3$ -ün $RbNO_3$ -də bərk məhlul kristalları yetişdirilmiş və həmin nümunələrdə rentgendifraktometrik və DSC tədqiqatları aparılmışdır.

⁶ V.I.Nasirov, N.M.Namazova, G.G.Huseyhov, A.S.Amirov Polymorphism of rubidium nitrate in atmosphere of arqon, AMEA, Məruzələr, cild LXXI, №1, Bakı, 2015, s.21-25.

Rentgen tədqiqatları ADVANCE D8 tipli rentgendifrakrometrdə, DTA təcrübələri isə DSC 2004F1 qurğusunda aparılmışdır.

TOPAS və EVA proqramları ilə işlənən rentgendifraktoqramların təhlili göstərmişdir ki, $RbNO_3$ -də Rb^+ ionlarının Na^+ ionları ilə qismən əvəz olunması kristal qəfəsi parametrlərinin cüzi dəyişməsinə səbəb olur.

$Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,050$) kristallarının otaq temperaturunda kristal qəfəsi parametrləri cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4. $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,050$) kristallarının otaq temperaturunda kristal qəfəsi parametrləri

Temperatur, K	Maddələr	Sinqoniya	Kristal qəfəsin parametrləri, Å	
			<i>a</i>	<i>c</i>
300	$Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$	Triqonal	10,45	7,42
	$Rb_{0,950}Na_{0,050}NO_3$	Triqonal	10,42	7,39

DTA tədqiqatları zamanı nümunələr $10 K/dəq$ sürətlə qızdırılmış və işçi qaz kimi arqon götürülmüşdür. Qazın sistemdə axın sürəti $20 ml/dəq$ olmuşdur.

Təcrübələr nəticəsində $Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$ kristalının derivatoqramında üç endoeffekt müşahidə olunmuşdur. Həmin endoeffektlərin mərkəzləri $175,3^{\circ}C$, $222,2^{\circ}C$ və $285,5^{\circ}C$ olmuşdur. $Rb_{0,950}Na_{0,050}NO_3$ bərk məhlullarında isə bu endoeffektlər $165,3^{\circ}C$, $215,6^{\circ}C$ və $285,5^{\circ}C$ temperaturalarda müşahidə edilmişdir. Nəzərdən keçirilən DTA əyriələrində müşahidə olunan endotermik effektlər kristal quruluşunun dəyişməsilə izah oluna bilər. Beləliklə, $RbNO_3$ kristalında Rb^+ ionlarının Na^+ ionları ilə qismən əvəz olunması alınan kristalda quruluş çevrilmələrinin sayına təsir etmir və çevrilmə temperaturu nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişmir. Bu əvəz olunmanın elektrik keçiriciliyinə təsirini öyrənmək üçün şübhəsiz, əlavə təcrübələr aparmaq lazımdır.

Dördüncü fəsil tədqiq olunan kristalda rentgen və DTA tədqiqatlarının nəticələrinin təhlilinə həsr olunmuşdur. Rentgen tədqiqatları iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə nümunələrin laueqramları polimorf çevrilmədən əvvəl və sonra çəkilərək alınan kristalların monokristallığı və prosesin tipi müəyyən edilmişdir. Çəkilən lauelər nümunələrin monokristal, polimorf çevrilmə prosesinin isə monokristal→monokristal tipli olduğunu göstərmişdir.

Laueqramların çəkilişi nəticəsində məlum olmuşdur ki, iynə şəkilli kristalın boyu [001] istiqamətində, eni [100] kristalloqrafik istiqamətindədir.

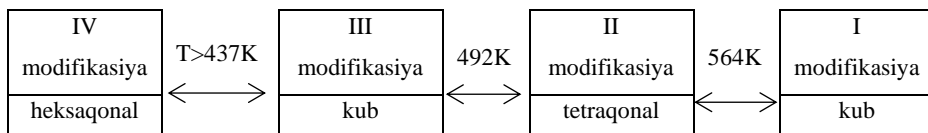
KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ , Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunmasının kristal qəfəsi parametrlərinə təsiri rentgendifraktometrik üsulla təyin olunmuşdur. Tədqiqatın nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. Təcrübələr göstərir ki, baxılan nümunələr otaq temperaturunda rombik qəfəsdə kristallaşır. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ ionları ilə əvəz olunması qəfəs parametrlərinin kiçilməsinə, Cs^+ ionları ilə əvəz olunması isə böyüməsinə səbəb olur.

Ədəbiyyat xülasəsindən məlum olur ki, müxtəlif kristallarda polimorf çevrilmə əsasən sabit təzyiqdə və temperaturun təsiri ilə öyrənilmişdir. Mühitin təsirini öyrənmək məsələsi nədənsə bu tədqiqatlardan kənar qalmışdır. Ona görə də polimorf çevrilmə mexanizmini araşdırdığımızdan qələvi metalların nitrat birləşmələrinin heç olmasa birində xarici mühitin polimorf çevrilmə mexanizminə təsirini araşdırmağa ehtiyac duyduq. Bu məqsədlə dünya ədəbiyyatında son zamanlar xüsusi diqqət yetirilən $RbNO_3$ kristalını tədqiqat obyektinə kimi seçdik. Yeri gəlmişkən qeyd edək ki, bu maddə bərk cisimlər ionikasısı adlanan elm sahəsinin mühüm parametrlərindən olan bərk elektrolitlərin alınmasında mühüm rol oynayır.⁷

$RbNO_3$ -də rentgen tədqiqatları ADVANCE D8 tipli rentgendifraktometrə 40kV gərginlik, 40mA cərəyan rejimində,

⁷ Алекперов, Ч.М. Скорость роста кристаллов при полиморфных превращениях IV ↔ III ↔ II в $RbNO_3$ и NH_4NO_3 / Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магерримова, Ю.Г.Асадов // Изв. АН. - Азербайджан, - 1989. №5, - с. 178.

CuK_{α} şüalanma ilə ($\lambda = 1,540\text{Å}$) $TTK, 723K$ temperatur kamerasında, $300K < T < 600K$ temperatur, $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ bucaq intervalında aparılmışdır. Normal təzyiqdə və müxtəlif temperaturalarda aparılan təcrübələr göstərmişdir ki, bu nümunədə otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi üç quruluş çevrilməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



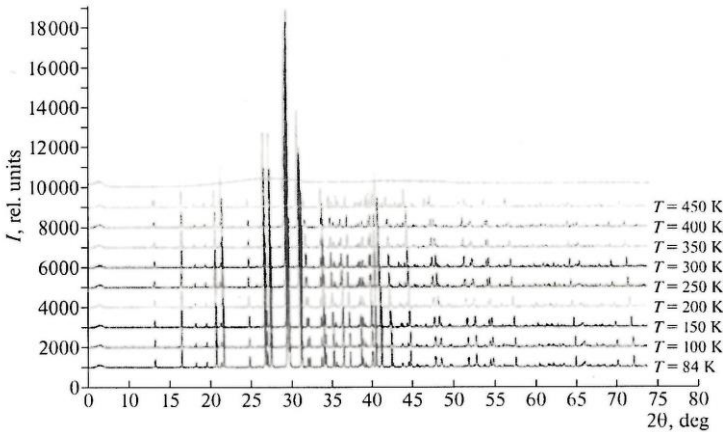
Analoji tədqiqatlar vakuum şəraitində də aparılmışdır. Rentgen özəyində $8 \cdot 10^{-1} \text{tor}$, $8 \cdot 10^{-2} \text{tor}$ və $8 \cdot 10^{-3} \text{tor}$ vakuum yaradaraq, $300K - 600K$ temperatur intervalında çəkilişlər aparılmışdır. $8 \cdot 10^{-1} \text{tor}$ və $8 \cdot 10^{-2} \text{tor}$ vakuumunda alınan difraksiya mənzərəsi normal təzyiqdə alınan difraksiya mənzərəsi ilə tam üst-üstə düşür. Vakuumin $8 \cdot 10^{-3} \text{tor}$ qiymətində tədqiq olunan kristalda $560K$ temperatura kimi quruluş çevrilməsi müşahidə olunmur. $T > 560K$ temperaturda IV - heksaqonal modifikasiya III -kub modifikasiyaya çevrilir. $T > 562K$ temperaturda kubik III -modifikasiya tetraqonal II - modifikasiyaya, $T > 568 K$ temperaturda tetraqonal modifikasiya öz növbəsində I -kubik modifikasiyaya çevrilir. Deməli, $8 \cdot 10^{-3} \text{tor}$ təzyiqdə heksaqonal qəfəsin parametrləri dəyişsə də, IV -modifikasiya $560K$ temperatura kimi stabilləşir, polimorf modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı kiçilir. Termodinamik baxımdan IV -modifikasiyanın $560K$ temperatura kimi stabilləşməsi sərbəst enerjinin minimumluq şərti ilə əlaqədardır⁸.

Planlaşdırılan təcrübələrin sonrakı mərhələsində 75 kütlə faizi $RbNO_3$ 25 kütlə faizi $NaNO_3$ götürülməklə izotermik kristallaşma üsulu ilə $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalları yetişdirilmişdir. Həmin kristallarda rentgendifraktometrik tədqiqatlar $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ bucaq intervalında aparılmış, alınan nəticələrin indekslənməsi TOPAS

⁸ V.I. Nasirov, N.M. Namazova, R.B. Bairamov, G.G. Guseinov, A.S. Amirov The Influence of Vacuum on Polymorphic Transformations in Rubidium Nitrate. Crystallography Reports, 2014, v.59, №.7, p.1084-1087.

proqramı ilə həyata keçirilmiş, kristal qəfəsi parametrləri EVA proqramı ilə dəqiqləşdirilmişdir.

$T = 84\text{K}$ temperaturda və normal təzyiqdə $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalından alınan difraksiya əksulonmaları parametrləri $a = 9,608 \text{ \AA}$, $b = 9,0265 \text{ \AA}$, $c = 5,392 \text{ \AA}$ olan rombik qəfəsdə indekslanır⁹. $84\text{K} - 450\text{K}$ temperatur intervalında alınan difraktoqramların təhlili göstərir ki, həmin temperatur intervalında $RbNO_3$ -ə xas olan polimorf çevrilmələr tədqiq olunan bu kristalda mövcud deyildir. Başqa sözlə desək, difraksiya əksulonmalarının intensivliyində və sayında heç bir dəyişiklik baş vermir. Kristaldan müxtəlif temperaturalarda alınan difraktoqramlar şəkil 9-da verilmişdir



Şəkil 9. $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının müxtəlif temperaturalarda difraktoqramları

Rentgendifraktometrik tədqiqatlar nəticəsində tədqiq olunan nümunənin müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərində istidən genişlənmə əmsalı hesablanmış və

$$\alpha_{[100]} = 3 \cdot 10^{-5} K^{-1}$$

$$\alpha_{[010]} = 3,7 \cdot 10^{-5} K^{-1}$$

$$\alpha_{[001]} = 2,2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$$

alınmışdır.

⁹ Nəsirov, V.İ. Рентгенографическое исследование кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$ / V.İ.Nəsirov, N.M.Namazova, Q.Q.Hüseynov [и др.] // - Баку: AzTU-nun elmi əsərləri Fundamental elmlər, - 2014. №2, - s. 136-140.

$b = f(T)$ əyrisində $T_1 = 150K$, $T_2 = 300K$ və $T_3 = 400K$ temperaturlarda istidən genişlənmə əmsalının qiymətində müəyyən anomaliya müşahidə olunur. Lakin rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərir ki, bu anomaliya kristalda baş verəcək quruluş çevrilmələri ilə əlaqədar deyildir.

Bəşinci fəsil tədqiq olunan bir qrup kristalda quruluş çevrilmələrinin sürətinin ölçülməsinə həsr olunmuşdur. Bu fəsildə quruluş çevrilmələrinin xətti sürətinə nəzəri yanaşmadan bəhs olunmuş və nəzəriyyədən alınan nəticələrin təcrübi nəticələrlə uzlaşmamasının səbəbləri göstərilmişdir¹⁰.

Tədqiqat üçün seçilən dörd tərkibin hər birinin altı nümunəsində $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmə zamanı III -modifikasiya kristalının temperaturdan asılı olaraq alınan böyümə sürəti üçün təcrübi nəticələr “MATLAB” proqramı ilə işlənmiş və $v = f(\Delta T)$ asılılığı üçün aşağıdakı empirik ifadə olunmuşdur.

$$v = (a\Delta T + b\Delta T^2 + c\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{ sm/san}$$

Burada $\Delta T = T_{\text{çev}} - T_0$ olub, $T_{\text{çev}}$ -polimorf çevrilmə temperaturu, T_0 -tarazılıq temperaturudur. Nümunə üçün şəkil 10-da $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilməsi zamanı III - modifikasiya kristalının $v = f(\Delta T)$ asılılıq qrafiki verilmişdir.

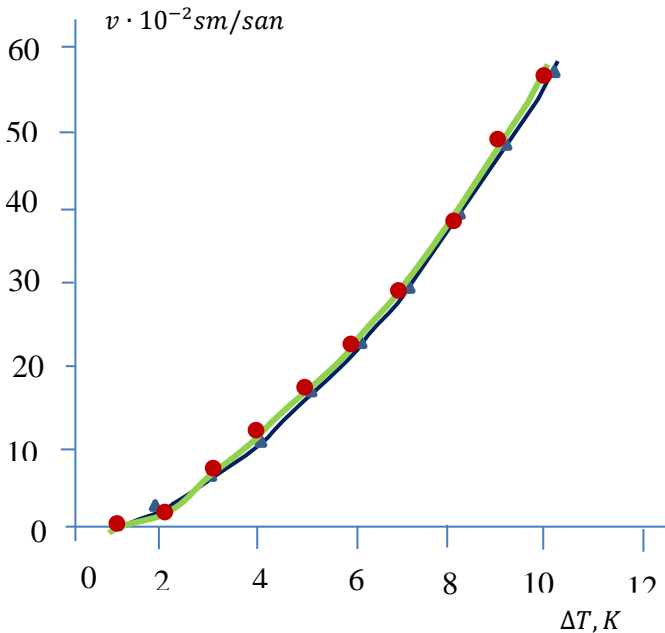
Cədvəl 5-də $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) kristallarında polimorf çevrilmə sürətinin temperaturdan asılılığı üçün alınan düsturdakı əmsalların qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 5. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) kristallarında polimorf çevrilmə sürətinin temperaturdan asılılığı üçün alınan düsturdakı əmsalların qiymətləri

Maddə	Çevrilmə	Əmsallar		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$	II→III	0,2815	0,4484	0,0081
$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$	II→III	-0,6374	0,9212	-0,01668
$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$	II→III	-0,4044	0,7481	-0,003343
$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$	II→III	-0,01645	0,4491	-0,006718

¹⁰ Bayramlı, R., Nəsirov, V., Nəsirov, E., Namazova N. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ monokristalında quruluş faza çevrilmələri // Uluslararası bilimsel araşdırmalar kongresi, - Ankara: - 6-8 mart, - 2020, - s.31-36.

Şəkil 10-dan görünür ki, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalından sürət ölçmələri üçün alınan təcrübi nəticələr empirik düsturdan alınan nəticələrlə yaxşı uzlaşır. Eyni nəticələr tədqiq olunan digər nümunələrdə də alınmışdır. Bundan başqa qeyd etmək lazımdır ki, $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmə zamanı III -modifikasiya kristalının böyümə sürəti KNO_3 -dəkinə nəzərən tədqiq olunan bərk məhlul kristallarında ~ 10 dəfə böyükdür. Başqa sözlə desək KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması sonuncuda polimorf çevrilmə sürətinin böyüməsinə səbəb olur.



Şəkil 10. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilməsi zamanı III modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan asılılıq qrafiki
 Δ -təcrübi nəticələr, ■-empirik düsturdan hesablanan nəticələr

Tədqiq olunan kristallarda $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmə aktivləşmə enerjisini təyin etmək üçün qaz və maye fazadan kristal böyüməsi üçün verilən kinetik tənliklər təhlil olunmuş və alınan təcrübi nəticələrin M.Folmerin maye fazadan ikiölçülü rüşeymli böyümə üçün verdiyi tənlik ilə yaxşı uzlaşmışdır.

$$v = k_1 e^{-\frac{k_2}{T_0}} \cdot e^{-\frac{k_3}{T_0 \Delta T}}$$

Tənlik kristal ikiölçülü rüşeymin ayrı-ayrı molekulların ardıcıl birləşməsilə yaranması şərtindən alınmışdır. Əgər bu tənliyi kristal daxilində kristal böyüməsi sürətinə tətbiq etsək, onda $k_1 = Bvd$, $v = 10^{12} - 10^{13} \text{ san}^{-1}$ molekulların rəqs tezliyi, d -böyümə istiqamətində atomlar arasındakı məsafə, $B = 10^7$ ana kristalda yeni böyüyən kristal səthinə keçən molekulların sayı, $k_2 = \frac{E}{R}$ molekulların ana kristaldan yeni kristal səthinə keçməsi üçün enerji həddini müəyyən edən kəmiyyət, E -1 mola düşən aktivləşmə enerjisi, k_3 -isə yeni kristalın ikiölçülü rüşeyminin yaranmasına sərf olunan enerji, T_0 -qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturudur¹¹.

Tədqiqat obyektini olan $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) kristallarında sürət ölçmələrinin nəticələrini Folmer tənliyinə tətbiq edərək $\ln v = f\left(\frac{1}{T_0 \Delta T}\right)$ xətti asılılığı alınmış və düz xəttin meylinə görə k_2 və k_3 əmsalları təyin olunmuşdur. Daha sonra baxılan tənliyin köməyi ilə tədqiq olunan nümunələrdə $II \rightarrow III$ çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Cədvəl 6-da $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) bərk məhlul kristalları üçün alınan k_2 və k_3 əmsallarının, habelə $II \rightarrow III$ çevrilmə prosesinin aktivləşmə enerjisinin qiymətləri verilmişdir.

Sürət ölçmələrindən alınan nəticələr göstərir ki, KNO_3 -də olduğu kimi tədqiq olunan bərk məhlul kristallarında da temperatur artdıqca polimorf çevrilmə zamanı ana kristal daxilində yaranan yeni kristalın böyümə sürəti də artır.

KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması nəticəsində alınan bərk məhlulda polimorf çevrilmə zamanı yeni kristal böyüməsinin sürəti ~ 10 dəfə böyüyür. Bu da ionların bir kristal qəfəsindən digərinə keçməsinə asanlaşdırır, yəni irəlidə qeyd etdiyimiz fazalararası potensial çəpər kiçilir.

¹¹ Folmer, M. Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung) / Chemistry, - 1939. №3, - p.38-56.

Cədvəl 6. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) bərk məhlul kristalları üçün alınan k_2 və k_3 əmsallarının, habelə $II \rightarrow III$ çevrilmə prosesinin aktivləşmə enerjisinin qiymətləri

Tərkib	k_2 , dər	k_3 , dər ²	Aktivləşmə enerjisi, kC/mol
$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$	983,5	4576	81,77
$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$	8308,8	3947	69,00
$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$	8465,3	3857,6	70,40
$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$	9807,9	4152,4	81,50

Nəticədə $II \rightarrow III$ çevrilmə prosesinin aktivləşmə enerjisi kiçilmişdir. Doğrudan da $II \rightarrow III$ çevrilmənin aktivləşmə enerjisi KNO_3 -də $97,8 \frac{kC}{mol}$ olduğu halda $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ -də $69,0 \frac{kC}{mol}$, $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ -də $81,5 \frac{kC}{mol}$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ -də $81,7 \frac{kC}{mol}$ və $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ -də $70,4 \frac{kC}{mol}$ olmuşdur.

Digər tərəfdən sürət ölçmələrindən alınan nəticələrin M.Folmerin iki ölçülü rüşeymli maye→bərk çevrilməsi üçün verdiyi tənliklə yaxşı uzlaşması tədqiq olunan kristalda $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmənin ikiölçülü rüşeymli mexanizmlə baş verməsi mexanizmini irəli sürməyə əsas verir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. İzotermik kristallaşma üsulu ilə $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,055, 0,060$) və $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x=0,025, 0,050$) monokristalları yetişdirilmiş, mikroskopik, rentgenoqrafik və DTA üsulları ilə tədqiq edilərək, müəyyən olunmuşdur ki, $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristalları otaq temperaturunda rombik, $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ kristalları isə triqonal quruluşa malikdir.

2. Müəyyən olunmuşdur ki, qələvi metalların nitrat birləşmələrində alınan quruluş çevrilmələrinin xüsusiyyətləri onların bərk məhlullarında baş verən çevrilmələr üçün də xarakterikdir. Bu kristallarda yeni modifikasiya kristalının rüşeymi ixtiyari oriyentasiyaya malik olmayıb, ana kristalın defektli yerində yaranaraq, əvvəlcə əsasən [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir. Başqa sözlə desək, ana kristal yeni kristala yönəldici təsir göstərir.

3. Təcrübi olaraq tədqiq olunan nümunələrdə polimorf çevrilmələrin enantitrop və monokristal→monokristal tipli olduğu sübut olunmuş, III-faza kristalının ritmik böyüməsi, habelə III və II modifikasiyalar arasında I-romboedrik modifikasiya müşahidə olunmamışdır.

4. İzotermik kristallaşma üsulu ilə $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalı göyərdilərək, müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmə otaq temperaturunda və normal təzyiqdə parametrləri $a = 9,701\text{Å}$, $b = 9,099\text{Å}$ və $c = 5,331\text{Å}$ olan rombik qəfəsdə kristallaşır. $RbNO_3$ -ə xas olan polimorf modifikasiyalar bu birləşmədə mövcud deyildir.

5. Vakuumda və arqon mühitində $RbNO_3$ -də polimorf çevrilmələri tədqiq olunmuş və müəyyən olunmuşdur ki;

a) $8 \cdot 10^{-1}$ tor $8 \cdot 10^{-2}$ tor təzyiqlərdə kristaldan alınan difraksiya mənzərəsi normal təzyiqdə alınan mənzərə ilə üst-üstə düşür. $8 \cdot 10^{-3}$ tor təzyiqdə isə $RbNO_3$ -ün IV modifikasiyası $T = 580K$ temperatürə kimi stabilləşir

b) arqon mühiti tədqiq olunan kristalda polimorf çevrilmə temperaturunun artmasına səbəb olur;

c) arqon mühitində normal təzyiqdə və $T=600K$ temperatürdə kristal qəfəsinin parametri $a = 3,657\text{Å}$, fəza qrupu $P23$ olan yeni

modifikasiya müşahidə olunur, heksaqonal və kub modifikasiyalar arasında X modifikasiya sıradan çıxır.

6. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürəti ΔT -dən asılı olaraq ölçülmüş, sürətlə temperatur arasında empirik asılılıq müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə əvəz olunması yeni faza kristalının böyümə sürətinin ~ 10 dəfə artmasına səbəb olur.

7. Sürət ölçmələri nəticələrini M.Folimerin ikiölçülü rüşeymli böyümə üçün verdiyi tənliyə tətbiq edərək $II \rightarrow III$ çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Bu $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ üçün $69,00 \frac{kC}{mol}$, $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ üçün $81,5 \frac{kC}{mol}$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ üçün $81,77 \frac{kC}{mol}$, $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ üçün $70,4 \frac{kC}{mol}$ olmuşdur. KNO_3 -də həmin çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin $97,8 \frac{kC}{mol}$ olduğunu nəzərə alsaq, KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması prosesin aktivləşmə enerjisinin kiçilməsinə səbəb olur. Bu da temperatur yüksəldikcə sürətin artması, modifikasiyalar arası sərhəddə enerji çəpərinin hündürlüyünün kiçilməsi ilə əlaqədardır.

8. Alınan təcrübi nəticələrin M.Folmerin maye və qaz fazadan ikiölçülü rüşeymli mexanizmlə kristalın böyüməsi üçün verdiyi tənliklə yaxşı uzlaşması, tədqiq olunan nümunələrdə polimorf çevrilmələrin ikiölçülü mexanizmlə baş verməsini təsdiq edir.

Dissertasiyanın mövzusu üzrə dərc olunmuş işlərin siyahısı

1. V.I. Nasirov, N.M. Namazova, R.B. Bairamov, G.G. Guseinov, A.S. Amirov The Influence of Vacuum on Polymorphic Transformations in Rubidium Nitrate. Crystallography Reports, 2014, v.59, №.7, p.1084-1087.
2. V.İ.Nəsirov, N.M.Namazova, Q.H.Hüseynov RbNO₃ kristallarında quruluş çevrilmələrinə xarici mühitin təsiri. “Fizikanın müasir problemləri” VIII Respublika Konfransı materialları. BDU, Bakı, 2014, s.324-326.
3. В.И.Насиров, Н.М.Намазова, Г.Г.Гусейнов, И.М.Мамедов Рентгенографическое исследование кристаллов Rb₂Na(NO₃)₃ AzTU-nun elmi əsərləri Fundamental elmlər, Bakı, №2, 2014, s.136-140.
4. V.İ. Nəsirov, R.B. Bayramov, E.V Nəsirov, N.M.Namazova K_{0,965}Cs_{0,035}NO₃ monokristallarında II↔III çevrilmələrin morfoloqiyası, AAHDM-nin Elmi əsərlər, XXIV buraxılış, Bakı, 2015, s.99-102.
5. V.I. Nasirov, N.M.Namazova, G.G.Guseinov, A.S.Amirov Growth and X-ray Diffraction Study of Rb₂Na(NO₃)₃ Crystals, Crystallography Reports, Vol.60, №6, 2015, pp.841-843.
6. V.I.Nasirov, N.M.Namazova, G.G.Huseyhov, A.S.Amirov Polymorphism of rubidium nitrate in atmosphere of arqon, AMEA, Məruzələr, cild LXXI, №1, Bakı, 2015, s.21-25.
7. V.İ. Nəsirov, R.B. Bayramov, E.V. Nəsirov, N.M.Namazova K_{0,985}Rb_{0,015}NO₃ monokristallarında polimorf çevrilmənin kinetikasi, “Metallar Fizikasının Müasir Problemləri” V Beynəlxalq Elmi-Praktik Konfrans, Bakı, 2016, s.265-266.
8. A.F.Həziyeva, Y.G.Əsədov, N.M.Namazova RbNO₃ və Rb_{1-x}Cs_xNO₃ (x=0,025; 0,05; 0,1) kristallarında polimorf çevrilmələrin müqayisəli təhlili AMEA Məruzələr, cild XXII, № 3, Bakı 2016, s.10-13.
9. R.B. Bayramov, N.M. Namazova, V.I. Nasirov K_{1-x}Rb_xNO₃ (x=0,015; 0,035; 0,045) Growing Crystals of Solid Solutions and

- Differential Thermal Analysis, BSU "Modern Trends in Physics" International Conference, Baku, 2017, s.108-110.
10. R.Bayramlı, V.Nəsirov, E.Nəsirov, N.Namazova $K_{0,945}G_{0,055}NO_3$ monokristalında quruluş faza çevrilmələri, Uluslararası bilimsel araşdırmalar kongresi Ankara, 6-8 mart 2020, s.31-36.
 11. N.M.Namazova $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x=0,025, 0.05$) kristallarının alınması, rentgenoqrafik və DTA üsulları ilə tədqiqi, AMEA Məruzələr, cild XXVI, № 4, Bakı, 2020, s. 9-12.
 12. N.Namazova, R.Bayramlı, E.Nəsirov, V.Nəsirov $Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$ bərk məhlul kristalında polimorf çevrilmələr BAKU ENGINEERING UNIVERSITY, 2nd International Science and Engineering Conference, Baku 2021. s.216-218.
 13. V.İ. Nəsirov, R.B. Bayramlı, E.V Nəsirov, A.G.Rzayeva, N.M.Namazova $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ və $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ monokristallarında quruluş faza çevrilmələrinin kinetikasi V INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE OF YOUNG RESEARCHERS, Baku 2021, s.984-988.
 14. N.M.Namazova $Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$ bərk məhlul kristalında polimorfizm Heydər Əliyev adına Hərbi İnstitutun Elmi əsərlər məcmuəsi, Bakı, № 2 (39), 2022, s.44-46.
 15. Байрамлы Р.Б., Насиров В.И., Намазова Н.М. Насиров Э.В. Структурные превращения II ↔ III в монокристаллах $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$, Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference, Washington, USA, №132, 2022, s.362-365.

Nesir'

Dissertasiyanın müdafiəsi 31 yanvar 2024-cü il tarixində saat 09:30 da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az-1143, Bakı şəh., H. Cavid pr. 131

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 29 dekabr 2023-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 21.12.2023

Kağızın formatı: A5

Həcm: 38040

Tiraj: 100