

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

QƏLƏVİ METALLARIN NİTRAT BİRLƏŞMƏLƏRİNİN BƏRK MƏHLULLARINDA QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

İxtisas: 2223.01 – Kristalloqrafiya, kristallar fizikası
Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____ Natella Məhəddin qızı Namazova

Elmi rəhbər: _____ Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,
professor Vaqif İbad oğlu Nəsirov

Elmi rəhbər: _____ Kimya üzrə fəlsəfə doktoru,
Dos. Qəhrəman Hüseyn oğlu Hüseynov

Bakı - 2023

M Ü N D Ə R İ C A T

QISALDILMIŞ ADLAR VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏR	5
GİRİŞ	6
I FƏSİL. KRİSTALLARDA QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ.....	14
1.1. Polimorfizm və onun tədqiqi (ədəbiyyat xülasəsi).....	14
1.2. Üzvü birləşmələrdə polimorfizm.....	19
1.3. Elementlərdə polimorfizm.....	25
1.4. İon kristallarının polimorfizmi.....	31
1.5. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında polimorfizm...47	
II FƏSİL. QƏLƏVİ METALLARIN NİTRAT BİRLƏŞMƏLƏRİ BƏRK MƏHLULLARININ MONOKRİSTALLARININ YETİŞDİRİLMƏSİ VƏ TƏDQIQI METODLARI.....	53
2.1. Maye mühitdən kristalların yetişdirilməsi.....	53
2.2. Məhlul və ərintilər.....	55
2.3. Məhluldan kristalın yetişdirilməsi üsulları.....	57
2.4.1. Maddənin rotation-kristal (RKH) halı və Kristal→Rkh çevrilmələri.....	60
2.4.2. $KNO_3 - CsNO_3$, $KNO_3 - AgNO_3$ bərk məhlul kristallarının yetişdirilməsi.....	65
2.4.3. Polimorf çevrilmələrin tədqiqi üsulları.....	67
III FƏSİL. POLOMORF ÇEVRİLMƏLƏR ZAMANI KRİSTAL BÖYÜMƏSİNİN MORFOLOGİYASI.....	72
3.1. Ümumi qeydlər.	72
3.2. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ bərk məhlul monokristalında polimorf çevrilmələrin morfolojiyası.....	74
3.3. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında <i>II</i> → <i>III</i> polimorf çevrilmələrin	

morfolojiyası.....	82
3.4. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristallarında <i>II</i> → <i>III</i> polimorf çevrilmələrin morfolojiyası.....	85
3.5. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ bərk məhlul kristalında polimorf çevrilmələrin morfolojiyası.	90

IV FƏSİL. POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏRİN QURULUŞ ASPEKTİNDƏN

TƏDQIQI.....94

4.1. $K_{1-x}Ag_2NO_3$ və $Ag_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) bərk məhlulları kristal qəfəsinin quruluşu və faza çevrilmələri.....	94
4.2. Xarici mühitin polimorf çevrilmələrin xarakterinə təsiri.....	98
4.3. Rubidium nitratın arqon mühitində polimorfizmi.....	104
4.4. $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,05$) bərk məhlul kristallarında polimorf çevrilmələr.....	107
4.5. $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının rentgenoqrafik tədqiqi.....	111

V FƏSİL. POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏRİN KİNETİKASI.....116

5.1. Polimorf çevrilmələrin sürəti.....	116
5.2. Polimorf çevrilmələrin xətti sürəti haqqında nəzəri mülahizələr.....	117
5.3. Polimorf çevrilmələrinin sürətinə təsir edən amillər.....	123
5.4. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında polimorf çevrilmələrinin kinetikasi.....	126
5.5. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında polimorf çevrilmələrin aktivləşmə enerjisi.....	133
5.6. Alınan nəticələrin müzakirəsi.....	141

DİSSRTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ.....144

DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏR.....146

ƏDƏBİYYAT.....148

QISALDILMIŞ ADLAR VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏR

1. IV, III, II, I polimorf modifikasiyalar
2. VI-aşağı temperatur modifikasiyası
3. I- yuxarı temperatur modifikasiyası
4. M→M-monokristal→monokristal keçid
5. M→P-monokristal→polikristal keçid
6. T_0 -fazalar arasındakı tarazılıq temperaturu
7. P.Ç.-polimorf çevrilmə
8. T_c -polimorf çevrilmə temperaturu
9. $\Delta T = T_c - T_0$ - temperatur yubanması
10. DTA-diferensial termik analizi
11. RKH-rotation kristal halı
12. RKH→K- rotation kristal→kristal çevrilməsi
13. HMK-həcmə mərkəzləşmiş kub
14. ÜMK-üzəmərkəzləşmiş kub
15. K-kristal

GİRİŞ

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, yarımkeçirici, pyezonelektrik xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Belə ki, onlar müxtəlif kristal quruluşuna malikdirlər. Məsələn, ZnS-in modifikasiyalarından biri vryusit olub yaxşı yarımkeçirici olduğu halda, digər modifikasiyası sfalerit yarımkeçirici deyildir. Kvars pyezonelektrikdir, lakin onun yüksək temperatur modifikasiyası tridimit pyezonelektrik deyildir. Və ya *MnO*-nun 120°C -dən aşağı temperaturlu modifikasiyası ferromaqnetik, 120°C -dən yuxarı temperaturdakı modifikasiya qeyri ferromaqnetikdir.

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 tədqiqat obyektinə 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 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 qəfəs parametrlərinin təyin olunması;

- $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmə zamanı kristal böyümə morfoloqiyasının tədqiq olunması;

- Tədqiq olunan nümunələrdə polimorf çevrilmələrin öyrənilməsi;

- $RbNO_3$ -də polimorfizmin vakuumda, həm də arqon mühitində tədqiqi;

- $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ bərk məhlul kristallarında 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 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 qəfəsinin 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 $II \rightarrow III$ çevirmə 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 vakuumba tədqiqi nəticəsində məlum olmuşdur ki, $8 \cdot 10^{-1}$, $8 \cdot 10^{-2}$ tor təzyiqlərdə və 300-600K temperaturlarda 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 rüşeym mexanizmi ilə baş verir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.

Polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsi morfolojiyası və kinetikasının tədqiqi polimorf çevrilmələrə malik kristalların alınması texnologiyasında mühüm rol oynaya bilər. Bu çevrilmələrin qanunauyğunluqları partlayıcı maddələrin, əzəçilik 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. dərsliklərdə istifadə oluna bilər.

Aprobasiya və tətbiqi.

Dissertasiya işi “Fizikanın müasir problemləri” konfransında (Bakı, 2014), Metallar fizikasının müasir problemləri V Beynəlxalq konfransında (Bakı, 2016), “Modern trends in physics” Inter. Konf-da (Bakı, 2017), Uluslararası bilimsəl araşdırmalar konqrensində (Ankara, 2020), “Proceedings of the 10th International Scientific and Practical” Conference (Washington, USA) 2022-ci ildə müzakirə olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın strukturu bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə 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).

Dissertasiyanın girişində mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, elmi-praktiki yenilikləri verilmişdir.

Birinci fəsil əsasən ədəbiyyat xülasəsinə həsr olunmuşdur. Burada qələvi məhlulların nitrat birləşmələrinin polimorf çevrilmələrinə həsr olunmuş tədqiqat işləri nəzərdən keçirilmiş və çevirmə prosesinin xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Bundan başqa müxtəlif müəlliflər tərəfindən alınan ziddiyyətli nəticələrə kritik münasibət bildirilmişdir.

Bu fəsildə qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında bu yöndə aparılan işlər də nəzərdən keçirilmiş və təhlil olunmuşdur. Rotation kristal halı və ona çevrilmələrin xüsusiyyətlərinə də bu fəsildə baxılmışdır.

İkinci fəsildə polimorf çevrilmələrin tədqiqi üsullarına ümumi şəkildə baxılmış, optik mikroskopiya və rentgenoqrafik üsul ətraflı şərh olunmuşdur. Bundan başqa bu fəsildə kristalların alınma üsullarından, izotermik kristallaşma üsulunun üstünlüklərindən bəhs olunmuşdur. İzotermik kristallaşma üsulu ilə alınan tədqiqat obyektləri haqqında ilkin məlumatlar verilmişdir.

Üçüncü fəsil tədqiq olunan nümunələrdə aparılan morfoloji tədqiqatların nəticələrinin şərhinə həsr olunmuşdur. Bu fəsildə $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ (0,055,0,060) monokristallarında $II \leftrightarrow III$ çevirmə zamanı III və II modifikasiya kristallarının böyümə morfolojiyasına baxılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan nümunələrdə quruluş çevrilmələri ana kristal daxilində

yeni kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə baş verir. Bir sıra modifikasiyaların kristal quruluşlarının uyğunluqlarına baxmayaraq P.Ç. prosesinin müxtəlif formaları müşahidə olunur. O da qeyd olunur ki, yeni kristalın rüşeymi ana kristalın deffektli yerində yaranır və bəzi hallarda çevrilmədən sonra həmin deffektlər ana kristalda saxlanılır.

Dördüncü fəsildə $RbNO_3$, $Rb_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,050$), $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($0,055, 0,060$), $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristallarında aparılan rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Bu fəsildə tədqiq olunan kristalların monokristallıq dərəcəsinə, monokristal \rightarrow monokristal keçidə, habelə qəfəs parametrlərinin təyininə baxılmışdır. Bu fəsildə həmçinin $RbNO_3$ -ün vakuumda və arqon mühitində tədqiqinin nəticələri verilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, vakuum baxılan kristalda polimorf modifikasiyaların sayına təsir göstərməsə də, arqon mühitində yeni kub qəfəsi müşahidə olunur.

Beşinci fəsildə tədqiq olunan obyektlərdə II \rightarrow III polimorf çevirmə zamanı III modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperatur asılılığının tədqiqi nəticələri verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, temperatur artdıqca, böyümə sürəti də artır. KNO_3 – də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması prosesin sürətlənməsinə səbəb olur. Alınan təcrübi nəticələr əsasında P.Ç. zamanı kristalın böyümə sürətinin temperaturdan asılılığı üçün empirik funksional asılılıq müəyyən olunmuş, M. Folmerin məlum tənliyindən istifadə edərək prosesin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, KNO_3 – də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması baxılan nümunələrdə II \rightarrow III P.Ç.-nin aktivləşmə enerjisinin kiçilməsinə səbəb olur.

I FƏSİL. KRİSTALLARDA QURULUŞ FAZA ÇEVRİLMƏLƏRİ.

1.1. Polimorfizm və onun tədqiqi (ədəbiyyat xülasəsi).

1809-cu ildə Hemfri Devi göstərdi ki, almaz və qrafit eyni atomlardan, karbon atomlarından təşkil olunub. Sadəcə olaraq bərk fazada bu atomların düzülüşü müxtəlifdir [119]. Polimorfizm termini elmə 1821-ci ildə E.Mitçerlix tərəfindən gətirilmişdir [169]. Həmin vaxtdan başlayaraq polimorfizmə malik çoxsaylı üzvi və qeyri-üzvi birləşmələr, o cümlədən elementlər, dərman preparatları və metallar tapılmışdır. İndi bizə məlumdur ki, bir çox maddələr çox saylı -5-7 və hətta 10, 11 və daha çox kristal formasına malikdir.

Qeyd edək ki, texnologiya üçün böyük əhəmiyyətə malik olduğundan polimorfizm metal kristallarda ən intensiv öyrənilməyə başlanmışdır. Üzvi birləşmələrin kristallarında da bu hadisə kifayət qədər öyrənilmiş və bu barədə L.Deffet ətraflı məlumat vermişdir [120].

İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi polimorf çevrilmələr (P.Ç) metallarda intensiv sürətdə tədqiq olunmuşdur. Bu tədqiqatların əsas çatışmazlığı onların polikristal nümunələrdə aparılması və təcrübələr nəticəsində çevirmə prosesi haqqında heç bir informasiyanın olmamasıdır. Çoxsaylı kitablarda P.Ç. tədqiqi haqqında məlumatlar [37,38,56,77,41] -də verilmişdir.

Qeyri-metallarda P.Ç.-ə həsr olunmuş kifayət qədər ədəbiyyat məlumatları vardır. Bu tədqiqatların əksəriyyəti bu və ya digər maddədə P.Ç. faktının qeyd olunması, polimorf modifikasiyanın mövcud olma temperaturunun və kristal quruluşunun təyini, P.Ç. nəticəsində kristalın bu və ya digər fiziki xassələrinin sıçrayışla dəyişməsinin tədqiqi və s. məsələlərə həsr olunmuşdur.

Belə hesab edirik ki, bu tip işlərin xülasəsini burda vermək, təqdim olunan işin süni surətdə həcmi böyüdə bilər. Aydın məsələdir ki, eyni maddənin I növ faza keçidi nəticəsində alınan biri-biri ilə əlaqəli iki modifikasiyası müxtəlif kristal quruluşlarına malikdir və bu səbəb üzündən də həmin modifikasiyaların müxtəlif maddələrdə olduğu kimi, fiziki xassələri də müxtəlif olacaqdır.

Təqdim olunan işdə P.Ç.-nin termodinamikasına baxılmadığından həmin işləri təhlil etmədən qeyd edək ki, üzvi maddələr üçün bu işlərin ətraflı məlumatı [149, 201]-da verilmişdir.

P.Ç.-nin kinetikasının tədqiqi sahəsində ilk addımlar N.P.Hartsorn və onun əməkdaşları tərəfindən atılmışdır [140-142, 95]. Onlar kükürd, nitroanilin, azoksibenzol CBr_4 və HgI_2 -də kinetik tədqiqatlar aparmış, P.Ç.- xətti sürətini ölçmüşlər, Arenius tənliyinə əsaslanan müəlliflər bərk fazalar arasında qaz təbəqəsi varlığı hipotezini irəli sürmüşlər. Müəlliflər tədqiq etdikləri maddələrdə aktivləşmə enerjisinin sublimasiya istiliyi ilə üst-üstə düşməsinə görə bu nəticəyə gəlmişdilər.

Kükürd üçün sublimasiya istiliyi 23240 Kal olduğu halda, P.Ç. aktivləşmə enerjisi 22-23 kKal olmuşdur. Azoksibenzol üçün həmin rəqəmlər uyğun olaraq 23000 Kal və 22,5 kKal olmuşdur. Həmin müəlliflərə görə P.Ç. mexanizmini molekulun qeyri-tarazlıqlı fazadan buxarlanıb fazalar arası “qazabənzər” təbəqəyə düşüb, oradan əks tərəfdə olan termodinamik tarazlıqlı faza səthinə kondensə etməsi ilə izah oluna bilər. Bu fikir əsasən qəbul edilmədi. Sonradan maye tipli təbəqə ideyası da irəli sürüldü. Bütün bunlar [96] nəzəri işində öz əksini tapdı.

Hartsorn və əməkdaşları təcrübəni polikristal nümunədə aparmışdılar. Sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, təcrübənin gedişini təkmilləşdirdikdə belə, tədqiqatlar P.Ç. kinetikasi üçün fiziki mənası olan nəticələr vermir [39,161,72]. Məsəl üçün qeyd edək ki, paradixlorbenzol monokristallarında ölçmələr zamanı sürət üçün alınan nəticələr irəlidə qeyd olunan müəlliflərin aldığı nəticələrdən bir neçə tərtib fərqlənmişdir. Nümunənin monokristal və yaxud polikristal olmasından asılı olmayaraq ölçmələr həcmi olduqda nəticə daha mübahisəli olur. Belə ki, P.Ç.-nin sürətini kristal rüşeyminin böyümə sürətindən fərqləndirmək mümkün olmur [39,161]. Bu işlər yalnız texnoloji əhəmiyyətli ola bilər.

P.Ç. mexanizmi barədə təcrübə məlumatlarının olmamasına baxmayaraq, kristal quruluşun çevrilmədən əvvəl və sonra müqayisə etməklə N. Bürqer P.Ç. təsnifatını verməyə cəhd göstərmişdir [97-99]. Heç bir təcrübəyə əsaslanmadan o, ümumi şəkildə hər çevrilmə tipi üçün P.Ç.-nin sürətini vermişdir. Bürqerin təsnifatı [97]-də

verilmişdir. Bürqer təsnifatının müxtəlif bəndləri müxtəlif müəlliflər tərəfindən imtina edilmişdir [17].

Ədəbiyyat xülasəsinin təhlilindən görünür ki, 1960-61-ci illərə kimi polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdıran təcrübi tədqiqatlar aparılmamışdır. 1960-61-ci illərdə prof. A.İ.Kitayqrodskinin təşəbbüsü və rəhbərliyi altında bu problemin sistemli həllinə başlanılmış və paradixlorbenzolda aparılan təcrübələr nəticəsində [43,49,50] monokristal daxilində monokristal yetişdirilməsinə nail olunmuşdur. Rentgenoqrafik tədqiqatlar tədqiq olunan bu kristalda monokristal \leftrightarrow monokristal keçidin baş verdiyini təsdiq etmişdir. Təcrübələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, ana kristal daxilində yeni yaranan kristal qəfəsinin oriyentasiyası təsadüfə xarakter daşıyır. Başqa sözlə desək, bir monokristal daxilində digər monokristal maye fazadan böyüdüüyü kimi sərbəst böyüyə bilir. Alınan bu nəticələr əvvəllər nəzərə alınmış, fazaları ayıran sərhəd yaxınlığında ana və yeni yaranan kristal qəfəsinin qanunauyğun düzülüşü və bu sərhəddin hər iki qəfəsə nəzərən müəyyən qanunauyğun oriyentasiyaya malik olması haqqındakı nəticəni inkar edir. Bu təcrübələr həm də onu göstərir ki, maye və qaz fazadan kristal böyüməsi ilə, bərk fazadan kristal böyüməsi mexanizmi arasında müəyyən oxşarlıq ola bilər.

[49]-da göstərildiyi kimi yeni fazanın kristal mərkəzi ana kristalın defektli yerində yaranır və çevrilmə zamanı temperatur histerizisi müşahidə olunur. Histerizisin yaranma səbəbi mayedən kristallaşma zamanı müşahidə olunan ifrat soyumaya analogidir. Məlumdur ki, maye fazadan kristallaşma zamanı ifrat soyuma dərəcəsi verilmiş maddə üçün kristallaşma mərkəzinin yaranması şəraitindən asılıdır. Deyilənlərdən aydın olur ki, P.Ç. zamanı müşahidə olunan temperatur histerizisi (biz buna temperatur yubanması da deyirik) qaçılmaz hadisədir. Bu baxımdan [33]-ün müəllifləri əvvəllər müşahidə olunan “oriyentasiya yaddaşı” hadisəsini izah edə bilmişlər. “Oriyentasiya yaddaşı”-nın sıradan çıxması müəlliflərə görə çox sayılı P.Ç.-lər nəticəsində kristallaşma mərkəzi rolunu oynayan defektlərin sıradan çıxması ilə əlaqədardır. [51]-da heksaxlorestandan $\alpha \rightarrow \beta$, mulon və qlutar turşusunda $\beta \rightarrow \alpha$ çevrilmə zamanı paradixlorbenzolda olduğu kimi monokristal \rightarrow monokristal çevrilmə

müşahidə edilmiş və göstərmişdir ki, heksaxloretanda $\beta \rightarrow \alpha$ çevrilmə rotation kristal halına keçidlə müşayiət olunur. Başqa sözlə desək, müəllifə görə paradixlorestanda müşahidə olunan monokristal \rightarrow monokristal çevrilmə tədqiq olunan digər üzvi birləşmələrin kristalları üçün də xarakterikdir. Müəllifə görə kristal \rightarrow kristal keçidlə kristal \rightarrow rotation kristal (RKH) keçidin mexanizmi arasında prinsipial fərq yoxdur.

P.Ç. mexanizminin tədqiqi sahəsində sistemli təcrübələr AMEA-nın Fizika institutunun professoru Y.Əsədovun rəhbərlik etdiyi “Quruluş və quruluş çevrilmələri” laboratoriyasında aparılmışdır. Təcrübələr zamanı ilk dəfə olaraq monoklin selenin heksaqonal selenə dendrit keçidi müşahidə edilmişdi [17]. Müəllifə görə bu keçid iki mərhələdə baş verir. Birinci mərhələdə ana kristalın səkkiz atomlu molekulunun qapalı həlqəsi sökülür. İkinci mərhələdə isə sərbəst radikala bənzər sonluqlu molekulların qısa zəncirləri yaranır və bundan sonra heksaqonal selenin rüşeymi əmələ gəlir. Yarımkeçirici kristallarla yanaşı qələvi metalların nitrat birləşmələrində aparılan tədqiqatlar P.C, mexanizminin araşdırılmasına xeyli töhfələr vermişdir. KNO_3 -də aparılan tədqiqatlar nəticəsində ilk dəfə olaraq P.Ç. zamanı ana kristal daxilində yeni kristalın ritmik böyüməsi müəyyən olunmuş və fotoqrafik olaraq qeydə alınmışdır [18]. Ritmik böyümə qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasındakı sıxlıqlar fərqi ilə aşağıdakı kimi izah olunmuşdur: Ana kristal daxilində yeni kristalın rüşeymi yaranır və sürətlə [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür. Bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra iki fazanı ayıran sərhəd [001] istiqamətinsə hərəkət edir, yəni böyümə davam edir. Sıxlıqlar fərqi hesabına I və II kristallar arasındakı gərginlik müəyyən periodda bu kristallar arasında kontaktın pozulmasına səbəb olur. Lakin lamellər arasında kontakt pozulmur, tezliklə yeni rüşeymlər yaranır və proses davam edir. II-kristalın sıxlığı hər yerdə eyni olduğundan, zəiflənən kontaktın yeri P.Ç-dən sonra periodik izlər buraxır [19].

$CsNO_3$ -də pilləli [21], NH_4NO_3 -də elastiki [22] böyümələr müşahidə olunmuşdur. Maraqlı nəticələrdən biri də tədqiq olunan nitrat birləşmələrinin hamısında qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanmasıdır. Bu təcrübi fakt göstərir ki, ana kristal yeni yaranan

kristalda istiqamətləndirici təsir göstərir. Bu baxımdan maye və bərk fazadan kristal böyümələri fərqlənir.

NH_4NO_3 kristalında $\text{IV} \rightarrow \text{X}$ çevrilməsindən sonra ana kristala aid olan xarici üz dəyişməz qalır. X-modifikasiyasının elastik böyüməsinin $\text{X} \rightarrow \text{III}$ çevrilməsindən sonra yaranan deformasiya xətləri mexaniki deformasiya xətləri ilə üst-üstə düşməsi belə deməyə əsas verir ki, IV modifikasiya kristalında $[001]$ istiqamətilə $\sim 35^\circ$ bucaq əmələ gətirən istiqamət ən kiçik elastiki sabitlərə malikdir. Və bu yeni modifikasiya kristalın elastiki böyüməsinə səbəb olur. Onu da qeyd edək ki, tədqiq olunan nitrat birləşmələrindən RbNO_3 , CsNO_3 və NH_4NO_2 kristalında P.C zamanı yeni polimorf modifikasiyalar müşahidə olunmuş və x-modifikasiya adlandırılmışdır [21-23].

Cu-Al sintezində martensit fazanın “elastiki” iynələri müşahidə olunmuşdur [33]. Ag_2Se -də də bu tip çevrilmə müşahidə edilmişdir [20].

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində prosesin kinetikasının tədqiqi də maraqlı nəticələr əldə etməyə imkan vermişdir.

Əvvəla sürət ölçmələri üçün aşağıdakı şərtlərə əməl olunmuşdur:

1. Ana kristal gərginliksiz və defektsiz olmalıdır.
2. Çevrilmə monokristal \rightarrow monokristal tipli olmalıdır.
3. Sürət ölçmələri kristalın eyni (hkl) üzündə aparılmalıdır.

KNO_3 -də ölçmələr iki mərhələdə aparılmışdır [24]. Birinci mərhələdə çevrilmə sürəti çevrilmələrin sayından, ikinci mərhələdə isə temperaturdan asılı olaraq ölçülmüşdür. Sürət ölçmələrinin çevrilmə sayından asılılığı göstərmişdir ki, kalium nitratda $\text{II} \rightarrow \text{III}$ çevrilmə zamanı sürət ossillyasiyası müşahidə olunur və kristalın ilkin sürətinin bərpası kristala verilən “istirahət” müddətindən asılıdır.

Tədqiq olunan nümunələrdə P.Ç. sürətinin temperaturdan asılılığı üçün empirik düstur verilmiş və göstərilmişdir ki, alınan nəticələr M. Folmerin maye fazadan iki ölçülü rüşeymli kristal böyüməsi üçün verdiyi tənlikdə yaxşı ödənilir. Bu nəticəyə əsaslanıb sürəti ölçülən kristallarda P.Ç.-lərin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır.

Biz irəlidə temperaturun təsiri ilə baş verən P.Ç. nəzərdən keçirdik. Onu da qeyd edək ki, təzyiqin təsiri ilə baş verən P.Ç.-ə də az iş həsr olunmamışdır [121,

130,152,73,4]. Təzyiqin təsiri ilə kiçik həcmli faza yaranır ki, bu da Le-Satelye-Braun prinsipinə uyğundur. Bu qaydaya görə təzyiqin təsiri ilə yaranan modifikasiya kristalı təşkil edən hissəciklərin sıx yığılmasına səbəb olur.

Sonda qeyd edək ki, müəyyən işlər necə deyərlər “martensit” tip keçidlərə həsr olunmuşdur. Bu çevrilmənin xarakterik əlaməti kimi kristallaşma mərkəzinin ani, prosesin sürətlə getməsi göstərilir. V.Vartiyev və A.Prixodka 1965-ci ildə apardıqları təcrübə zamanı iki kvarts lövhə arasında damcılandırılmış ərintidən kristal almış və həmin kristalda P.Ç. öyrənmişlər. Əlbəttə belə şəraitdə alınan kristal mükəmməl olmayacaq və sürətlə qızdırıldıqda P.Ç. prosesi ani baş verəcəkdir. Müəlliflər qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında istiqamət əlaqələrinin saxlanmasını da “martensit” çevrilmənin əlaməti kimi hesab edilir. V.Nəsirov göstərmişdir ki, KNO_3 -də P.Ç. zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələri mövcuddur. Lakin bu kristallarda P.Ç. ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir [57,58].

1.2. Üzü birləşmələrdə polimorfizm.

Polimorfizmə malik çoxsaylı üzü maddələrin xassələri [122]-də ümumiləşdirilmişdir. Bu əsərində müəllif 1200 üzü maddənin siyahısını vermiş və həmin maddələrdə termik və qeyri-termik üsullarla polimorfizmin müşahidə olunduğunu qeyd etmişdir.

Kimyəvi birləşmənin quruluşu ilə xassələri arasında əlaqənin mövcudluğu polimorfizmi ətraflı tədqiq etməyi tələb edir. Belə ki, maddənin xarakterik xüsusiyyətləri kristalın həll olma, sıxlıq və s. kimi xassələrinə təsir göstərir.

[143]-də bir sıra üzü maddələrin kristallarında polimorfizmin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Tədqiqatlar polyarizasiya mikroskopunda 100-479K temperatur intervalında aparılmışdır. İşdə yalnız baxılan maddələrdə polimorfizmin mövcudluğu qeydə alınmış modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu müəyyən edilmişdir.

Qeyd edək ki, XX əsrin əvvəllərinə kimi polimorfizmin termodinamikası öyrənilmişdir. Rentgen şüalarının kəşfindən sonra polimorfizm termodinamik

üsullarla yanaşı, rentgenoqrafik üsullarla da öyrənilməyə başlanmışdır. Eyni kimyəvi birləşmələrin ayrı-ayrı modifikasiya kristallarının, qəfəs parametrləri təyin olunmağa başlandı. Həm termodinamik və həm də baxılan səviyyədə quruluş tədqiqatları polimorfizmin mexanizmi barədə məlumat vermirdi. Quruluşun həndəsi təhlili də bir çox hallarda prosesin mexanizminin səhv modelinə gətirib çıxarırdı.

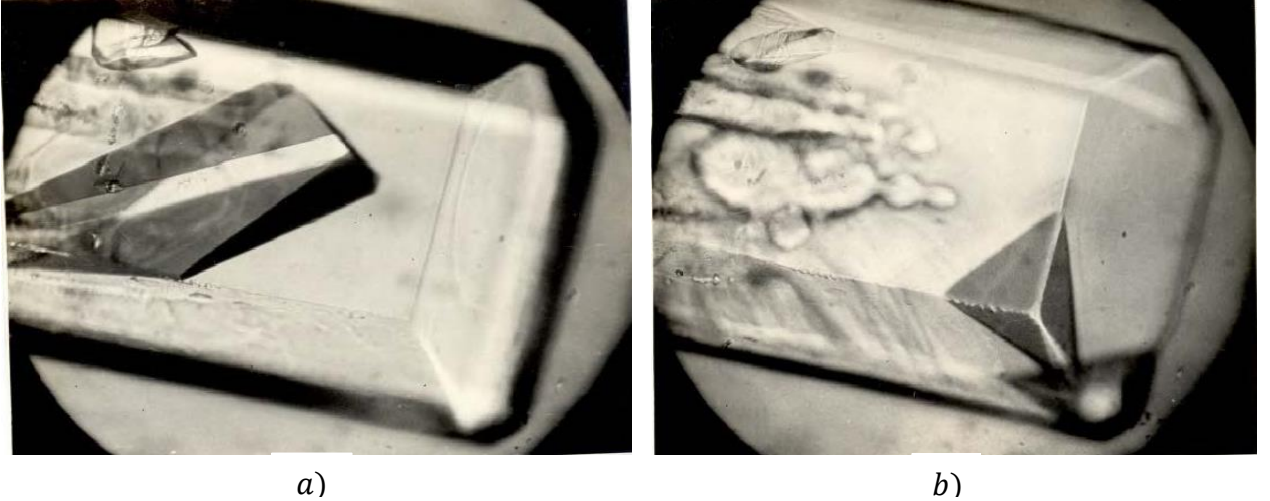
Polimorfizmin termodinamikasına həsr olunan işlərin yalnız bu və ya digər maddədə polimorfizmin varlığını təsdiq etdiyini nəzərə alıb, burda onları müzakirə etmədən qeyd edək ki, həmin işlər [71]-də ətraflı şərh olunmuşdur

Qeyd edək ki, problemin ilk tədqiqatı illərində polimorf çevrilmələr zamanı quruluş yenidən qurulmasının atom-molekulyar mexanizmi barədə faktiki olaraq heç bir təcrübi material yox idi. [79]-də P.Ç. temperaturu müəyyən edilmiş, prosesin enantiotrop və ya monotropluğu barədə məlumat verilmişdir. Bundan başqa modifikasiyaların stabil və yaxud qeyri-stabilliyi, fazaların hal diaqramı və s. haqda məlumatlarda bu işlərdə verilmişdir. Tədqiqatlar zamanı iki şüşə lövhə arasında kristallaşan maddə ərintisinin damcısından istifadə olunmuşdur.

İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi prosesin mexanizmini təyin etmək üçün belə təcrübə qoymaq lazımdır ki, bir kristalın daxilində digər kristalın böyüməsini vizual müşahidə etmək mümkün olsun. Bu hadisə şübhəsiz ki, proses zamanı bir fazadan digərinə keçən hissəciklərin molekul, atom və ya ion olub, olmamasından asılıdır. Yenidənqurmanın xarakteri P.Ç. zamanı valent əlaqələrinin pozulub pozulmamasından, molekulun öz konfigurasiyasını dəyişib dəyişməməsindən və s. asılı olacaqdır.

[25]-də qeyd olunduğu kimi böyük molekulardan təşkil olunmuş kristallarda diffuziya hadisəsi çətinləşir. Atomun və yaxud biratomlu ionun keçidi onların koordinatlarının dəyişməsi, molekulyar kristallarda yenidənqurma hissəciklərin oriyentasiyası və koordinatları ilə əlaqədardır.

[57,143,71,79,25]-dəki ədəbiyyat məlumatlarını təhlil edərək bu nəticəyə gəlmək olar ki, P.Ç.-lər monokristal nümunələrdə aparılmalı və yalnız bu halda müxtəlif maddələrə də P.Ç. mexanizmi haqqında real mülahizələr irəli sürmək olar.



Şəkil 1.1. Paradixlorbenzolda $\alpha \rightarrow \beta$ (a) və $\beta \rightarrow \alpha$ (b) çevrilmələri zamanı yeni kristal rüşeyminin üzlənmiş böyüməsini əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90 dəfə

Tədqiqat üçün müəlliflər p-dixlorbenzolu ($n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) seçmişlər. Bu üzvü maddənin ərimə temperaturu $T_{\text{er}}=326,2\text{K}$ olub, $T=305\text{K}$ temperaturda sıxlığı $\rho = 1,458 \text{ q/sm}^3$ -dur. Həmin maddənin kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi triklin (β -faza) və monoklin (α -faza) kristal qəfəslərinin parametrləri biri-birinə çox yaxındır. Lakin $\beta \rightarrow \alpha$ çevrilməsi nəticəsində kristal qəfəsinin qəfəs periodu iki dəfə artır.

Məhz buna görə [144] müəllifləri belə hesab edirlər ki, $\beta \rightarrow \alpha$ çevrilmənin səbəbi kristalın β -modifikasiyasında hər ikinci qat molekullarının öz ağırlıq vəziyyətləri ətrafında dönməsi və sonra (001) müstəvisində yarımperiod translyasiyasıdır ki, bunun nəticəsində triklin kristal monoklin kristala çevrilir [184,111,132].

Bu sadə münasibət tədqiqatçılarda belə bir fikir yaratmışdır ki, $\alpha \leftrightarrow \beta$ çevrilmələr zamanı α və β - modifikasiya kristalları arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılmalı, proses yeni yaranan modifikasiya kristalının rüşeymi yaranmadan getməlidir. Belə bir qənaətin səhv olduğu [49]-də tam sürətdə sübut olundu. Başqa sözlə, [49]-nin müəllifləri göstərdi ki, paradixlorbenzolda $\beta \rightarrow \alpha$ çevrilmə ana kristal daxilində yeni yaranan kristalın rüşeyminin üzlənmiş böyüməsidir və monokristal daxilində monokristal yetişdirilir.

Cədvəl 1.1

Paradixlorbenzolun α - və β - modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları

Modifikasiya	Simmetriya	Kristal qəfəsi parametrləri					Z	Fəza qrupu	Fazaların mövcud olma temperatur oblastı, K	Sıxlıq $\rho, \text{q/sm}^3$	Ədəbiyyat
		a Å	b Å	c Å	α	β					
α	Monoklin	14.80	5.78	3.99		113°	2	$P2_1/a$	305-273	1.5202	[58,59]
β	Triklin	7.32	5.95	3.98	93°10'	113°35'	1	$P\bar{1}$	305-326.2	1.5218	[60,61]
γ	Monoklin	8.52	7.41	6.021		127°51'	2	$P2_1/c$	<273	1.5205	[62]

Şəkil 1.1-dən göründüyü kimi həm $\alpha \rightarrow \beta$ (Şəkil 11,a) və həm də $\beta \rightarrow \alpha$ (Şəkil 11,b) çevrilmə zamanı monokristal daxilində monokristal öz məxsusi üzləri ilə böyüyür. Həmin müəlliflər göstərmişlər ki, tədqiq etdikləri kristalda $\alpha \leftrightarrow \beta$ çevrilmələr zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında heç bir kristalloqrafik istiqamət əlaqələr mövcud deyildir. Ana kristal yeni yaranan kristal üçün özünü “izotrop” mühit kimi aparır. Müəlliflər digər tərəfdən göstərmişlər ki, α - β -modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri olmasa da, tez-tez yeni yaranan kristalın əvvəlki oriyentasiyası təkrarlanır, başqa sözlə desək, oriyentasiya “yaddaş” hadisəsi baş verir. Bu hadisə kristalın deffektli yerində potensial rüşeyminin saxlanması ilə izah olunmuşdur [202].

Digər üzvi birləşmə olan paranitrofenolda bir monoklin modifikasiya digər monoklin modifikasiyaya çevrilir [112,113]. Qeyd edək ki, p-dixlorbenzoldan fərqli olaraq p- nitrofenolda P.Ç. monotrop tiplidir. p-nitrofenolun kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.2 –də verilmişdir.

Müqayisə üçün şəkil 1.2-də nitrofenolda $\alpha \rightarrow \beta$ çevrilmə zamanı β -modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsinin bir epizodu verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi α kristal daxilində β -kristal öz üzləri ilə böyüyür və baxılan kristalda monokristal \rightarrow monokristal çevrilmə baş verir.

Cədvəl 1.2

Paranitrofenolda α - β - modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları

Modifikasiya	Simmetriya	Kristal qəfəsi parametrləri				z	Fəza qrupu	Modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı T, K	Sıxlıq $\rho, g/sm^3$	Ədəbiyyat
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β					
α	Monoklin	15.403	11.117	3.785	$107^{\circ}09'$	4	$P2_1/a$	119	1.491	[53,54]
β	Monoklin	11.403	8.78	6.098	$107^{\circ}32'$	4	$P2_1/a$	199	1.51	[55,56]



**Şəkil 1.2. p-nitrofenolda $\alpha \rightarrow \beta$ çevrilmə əks etdirən mikrofotografiya
Böyütmə x90 dəfə**

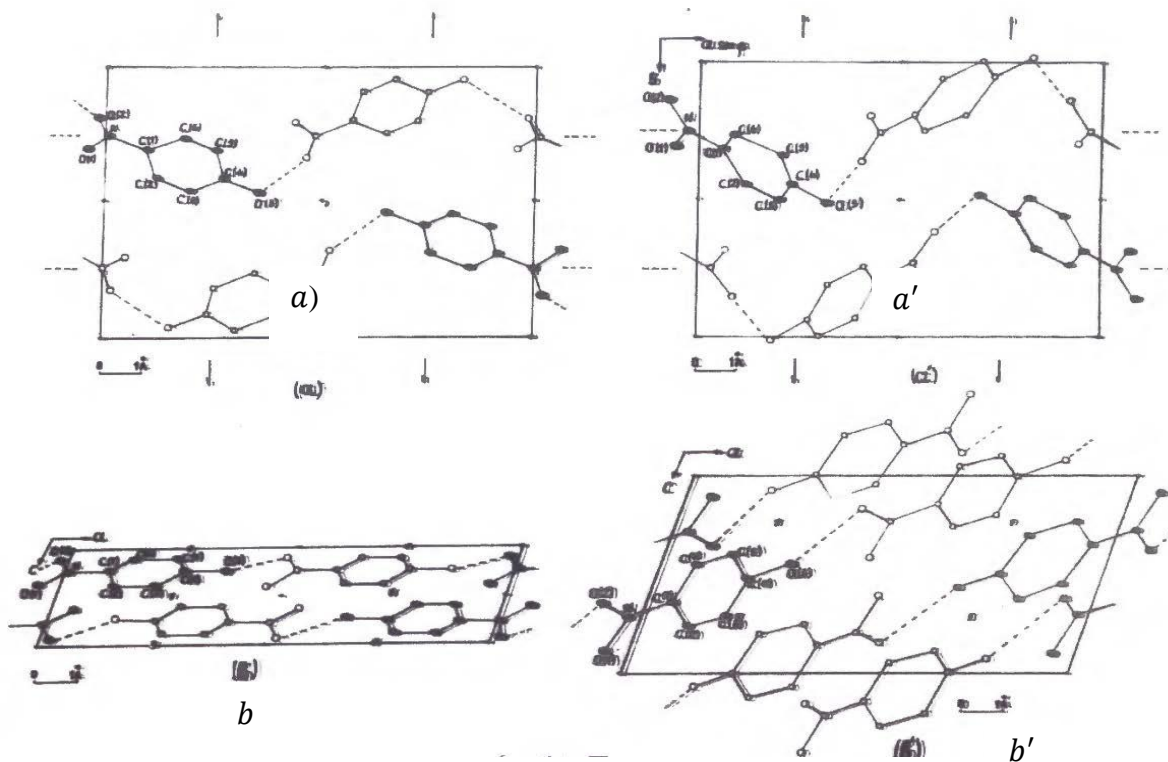
P-nitrofenolda α - və β - modifikasiya kristallarının elementar qəfəslərinin tamamilə fərqli olmasına baxmayaraq [001] istiqamətində hər iki modifikasiya kristalında molekullar arasındakı düzülüş eynidir (Şəkil 1.3).

α - modifikasiyada [010] istiqamətində, β - modifikasiyada [010] istiqamətində proyeksiya hər iki monoklin modifikasiyada onunla fərqlənir ki, $\alpha \rightarrow \beta$ çevrilmənin baş verməsi üçün α -modifikasiya molekullarının ağırlıq mərkəzi ətrafında 23° dönməsi kifayətdir [185,118]. [26]-da göstəriləndiyi kimi monotrop çevrilmə zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının quruluş uyğunluğu, yəni hər iki modifikasiya kristal qəfəsində molekulların oxşar yığılımı ana kristal daxilində yeni kristalın böyüməsini asanlaşdırır.

İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi bir qrup molekulyar kristalda, o cümlədən heksaxloretanda, malon turşusunda, qlutar turşusunda [143]-də verilən metodika üzrə P.Ç. mexanizmini tədqiq olunmuşdur.

Əvvəla, müəllif göstərmişdir ki, tədqiq olunan nümunələrdə bərk fazada yaranan yeni faza kristalının üzləri, məhluldan böyüyən ana kristalın üzlərinə tam uyğun gəlir. Bununla yanaşı göstərilmişdir ki, monokristal \rightarrow monokristal keçidin mexanizmi ilə monokristal \rightarrow rotation kristal halı keçidinin mexanizmi arasında heç bir fərq yoxdur və alınan nəticələr monokristal \rightarrow rotation kristal halına keçidinin “kooperativ” mexanizmi haqqında mülahizələri inkar edir [114,133,145]. Bu

mexanizmə görə qeyd olunan çevrilmə molekulların kristal qəfəsində öz əvvəlki orta vəziyyətləri ətrafında fırlaması ilə baş verir.



Şəkil 1.3. p-nitrofenolda [010] istiqamətində proyeksiyada molekulların düzülüşü

Aparduğumuz ədəbiyyat xülasəsinin nəticəsi kimi son olaraq deyə bilərik ki, bir kristal daxilində digər kristalın böyüməsi mexanizmi, maye və qaz mühitdən kristal göyərdilməsinə bir çox hallarda uyğun gəlir.

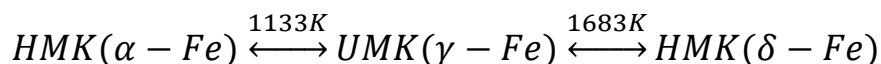
1.3. Elementlərdə polimorfizm.

Qeyd edək ki, P.Ç.- məruz qalan çoxsaylı kimyəvi elementlər mövcuddur. [74]-də elementlərin polimorf modifikasiyalarının sayı verilmişdir. Müəllif 30 elementin temperaturun təsiri ilə P.Ç. məruz qaldığını göstərmişdir. Əgər təzyiqin təsiri ilə baş verən P.Ç. də nəzərə alsaq, onda bu elementlərin sayı xeyli artacaqdır. [41]-də P.Ç məruz qalan elementlərin Mendeleyev cədvəlindəki ardıcılıqla sıyahısı verilmişdir.

Ədəbiyyatda elementlərin əksəriyyəti üçün P.Ç. zamanı istilik [186,146] və həcmi [181,48] effektlərin kəmiyyətləri verilmişdir. [186]-da P.Ç.-nin

temperaturunun ən ehtimallı qiyməti, istilik ΔH və həcmi ΔV effektlərin qiymətləri verilmişdir. Belə hesab edirik ki, bir neçə məlum elementlərdə P.Ç. haqqında məlumat versək, yerinə düşər.

1. Dəmirin HMK və ÜMK modifikasiyaları bir-biri ilə aşağıdakı kimi enantiotrop əlaqədədirlər:



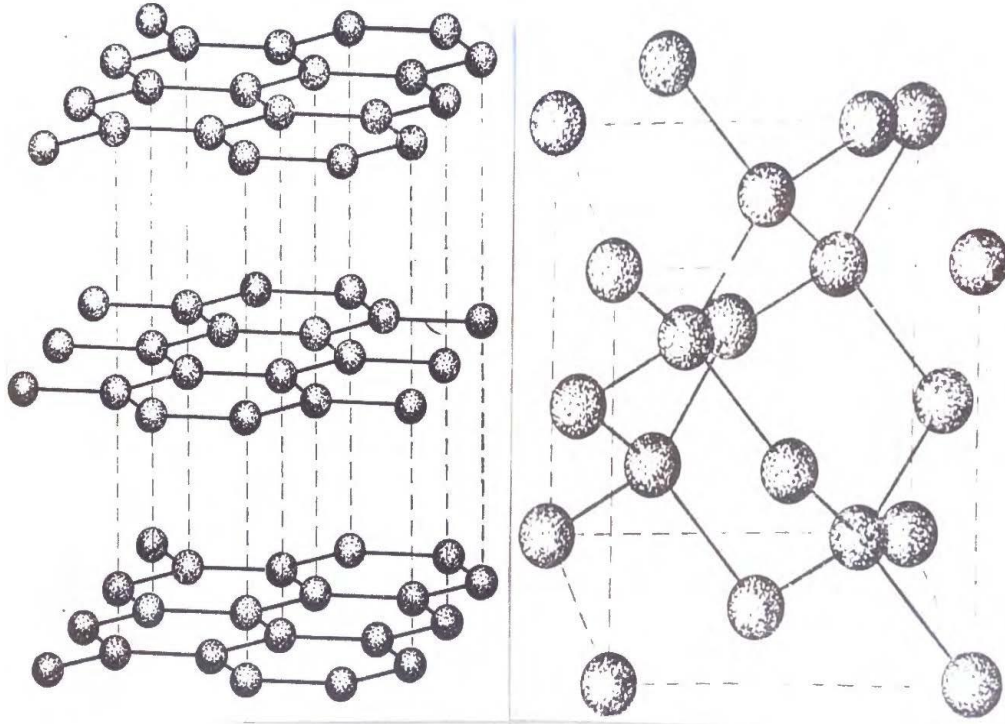
Dəmirdə iki HMK quruluş biri-birilə iki müxtəlif keçid nöqtəsilə əlaqəlidir.

2. Karbon, Almaz kub quruluşlu, bərk, sıxlığı $3,5 \text{ q/sm}^3$, kovalent tetraedrik rabitəli pis keçiricidir. Qrafit yumşaq ($\rho = 2,29 \text{ q/sm}^3$) heksaqonal quruluşlu laylı kristal olub, yaxşı keçiricidir [48,100,162,101,102,163] (Şəkil 1.4).

3. Qalay. Ağ qalay tetraqonal quruluşda kristallaşır, sıxlığı $\rho = 7,286 \text{ q/sm}^3$ olub, 291 K temperaturdan yuxarıda dayanıqlıdır. Boz qalay kubik quruluşa malikdir, sıxlığı $\rho = 5,80 \text{ q/sm}^3$ olub, 291K-dən aşağıda və ondan yuxarıda metastabil vəziyyətdə olur [187]. Boz qalayın quruluşu atomların düzülüşünə görə almazın quruluşu ilə identikdir və Fd3m fəza qrupuna aiddir. Hər bir atom eyni atomlar tərəfindən tetraedrik əhatə olunub, onlar arasında kovalent rabitə üstünlük təşkil edir.

Ağ qalayın quruluşu bir qədər mürəkkəb olub, boz qalayın təhrif olunmuş quruluşu kimi təsvir oluna bilər. O, tetraqonal elementar qəfəsə malik olub, fəza qrupu $I41/amd$ -dir. Bu quruluşda hər atom 4 qonşu atomla əhatə olunmuş, atomlar arası məsafə $3,02\text{Å}$ -dir. Ağ qalayın boz qalaya çevrilməsi çox kiçik sürətlə baş verir. Və metal xassəsi tamamilə dəyişir. Dəmir, karbon və qalayın kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.3-də verilmişdir.

Elementlərin dövrü sisteminin VI qrupunda yerləşən selen və kükürd də bir neçə polimorf modifikasiyaya malikdir. Amorf selen tarazlıqlı qarışıq olub, biri-birindən rabitə formasına görə fərqlənən iki tip molekuldan təşkil olunmuşdur. Bunlar Se_8 -həlqəsi monomer, Se-zəncirvari polimer [164,139,208]-dir.



Şəkil 1.4. Qrafit və almazın kristal quruluşu

Cədvəl 1.3

Dəmir, karbon və qalayın kristalloqrafik məlumatları

Modifikasiya	Kristal qəfəsi parametrləri		Z	Fəza qrupu	sıxlıq q/sm^3	Ədəbiyyat
	a, A	b, A^0				
α -dəmir 1189K	2.8664		2	$Im3m$	7.648	[63,67]
γ -dəmir	3.6467		4	$Fm3m$		[6,66]
δ -dəmir, 1673K	2.94		2	$Im3m$		[64,65]
Karbon (almaz)	3.5667	6.708	8	$Fd3m$	3.515	[68-74]
	2.4612		4	$C6_3/mmc$	2.267	
Karbon (qrafit)						
Qalay (boz)	6.484	3.1812	8	$Fd3m$	5.765	[73]
Qalay (ağ)	5.8313		4	$C4_1/amd$	7.296	

Qeyd etdiyimiz işlərin müəllifləri udulmanın infraqırmızı spektri ilə amorf, α -monoklin və heksaqonal selenin spektrlərini müqayisə etməklə bu nəticəyə gəlmişlər. Spektrlərin müqayisəsi göstərmişdir ki, amorf selenin spektri α -monoklin və heksaqonal selenin toplusundan ibarətdir, yəni amorf selen Se_8 , Se_x molekullarından təşkil olunmuşdur.

Heksaqonal selen ərimə temperaturuna kimi ($T_{er}=493K$) stabildir. Heksaqonal selenin molekulu sonsuz spiralvari zəncirlərdən ibarət olub bu zəncirlər [001] istiqamətində düzülüşlər [153,123,188]. Zəncirlərdə atomlar arasındakı ən qısa məsafə $2,32\text{\AA}$, zəncirlər arasındakı məsafə isə $2,53\text{\AA}$ -dir. Se-Se-Se valent bucağı 105° -dir. Bu quruluşda zəncirdəki atomlar arasında hetorepolyar rabitə mövcuddur. Zəncirlər isə biri-biri ilə Van-der-Vaals qüvvəsilə əlaqəlidir. Selenin kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.4-də verilmişdir.

Cədvəl 1.4

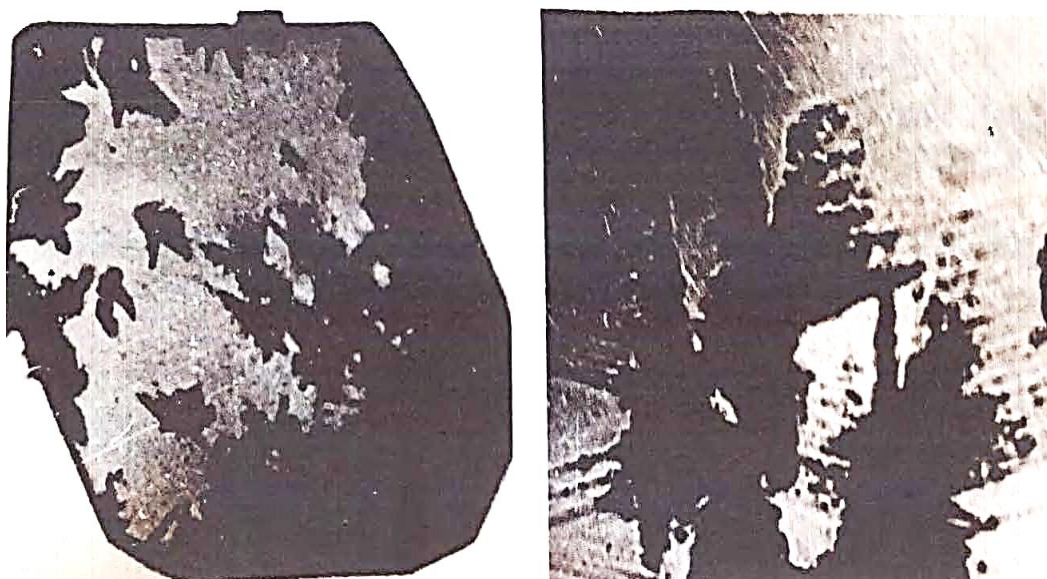
Selenin kristalloqrafik məlumatları

Modifikasiya	Kristal qəfəsi parametrləri				z	Fəza qrupu	Sıxlıq $\rho, g/cm^3$	Ədəbiyyat
	a, Å	b, Å	c, Å	β				
Heksaqonal	4.364		4.959		3	C312	4.807	[82]
α -monoklin selen	9.05	9.07	11.61	$90^\circ 46'$	4	$P2_1/a$	4.46	[80]
β -monoklin selen	12.85	9.07	9.31	$93^\circ 08'$	4	$P2_1/a$	4.51	[76,72]

Həm α - həm də β - qırmızı selen monoklin quruluşda kristallaşır. Lakin kristal qəfəsində atomların düzülüşü və eləcə də elementar qəfəs parametrləri fərqlidir [93,35]. α - və β - qırmızı selenin molekul həlqəsində Se-Se atomlar arasındakı məsafə $3,48\text{\AA}$ -dir [189,105]. α - və β - monoklin qəfəs parametrləri arasındakı fərq yalnız molekulların qəfəsdə düzülüş qaydalarının fərqliliyi ilə izah oluna bilər.

[27-29]-da selendə quruluş faza çevrilmələrinin ətraflı tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Məhluldan α -, β -monoklin monokristalları alınmış və α - və β -monoklin selenin heksaqonal selenə çevrilməsi mexanizmi tədqiq olunmuşdur.

Müəlliflər heksaqonal selenin α -, β -monoklin selendən dendrit böyüməsini müşahidə etmişlər (bax şəkil 1.5). Müəyyən edilmişdir ki, monoklin selen monokristalları heksaqonal quruluşa keçəndə eyni zamanda iki hadisə baş verir. 1) ana kristalın 8 molekullu qapalı həlqəsi dağılır; 2) molekulların sərbəst radikala bənzər sonluqlu qısa zənciri əmələ gəlir. Bu proseslərdən sonra heksaqonal selenin kristal mərkəzi (rüşeymi) yaranır.



Şəkil 1.5

Kükürd. Kükürdün bir neçə polimorf modifikasiyası vardır. Rombik, monoklin və romboedrik modifikasiyalar ətraflı tədqiq olunmuşdur. Adi romboedrik kükürd, monoklin və rombik kükürd kimi molekulyar kristaldır.

Kükürdün kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.5-də verilmişdir.

Otaq temperaturundan 368,5K temperatura kimi romboedrik kükürd stabildir. Quruluşun əsasını 8 atomlu Se_8 həlqəsi təşkil edir. Həlqədə qonşu atomlar arasındakı məsafə 2,04Å-dır. Eyni həlqəyə aid olmayan kükürd atomları arasındakı ən qısa məsafə 3,08Å-dır ki, bu da quruluşun molekulyar xarakterli olduğuna açıq aşkar dəlalət edir. Elementar qəfəsdə 16 bu cür həlqə biri-biri üzərində yerləşir.

Cədvəl 1.5

Kükürdün kristalloqrafik məlumatları

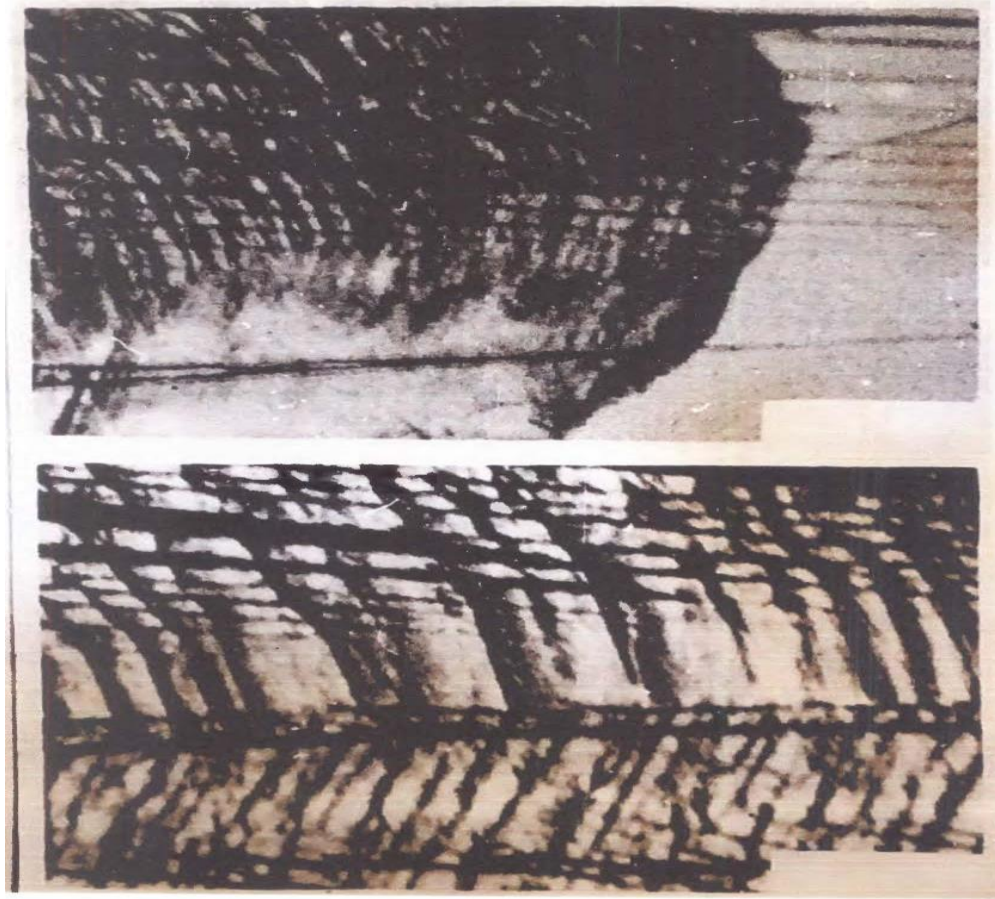
Modifikasiya lar	Kristal qəfəsi parametrləri				z	Fəza qrupu	Sıxlıq ρ / sm^3	Ədəbiyyat
	a, Å	b, Å	c, Å	β				
α -rombik kükürd	10.464	12.866	24.486		128	D_{2h}^{24}	2.07	87,87,89
β -monoklin kükürd	10.90	10.96	11.03	$83^{\circ}16'$	48	D_{2h}^5	1.96	90,91
γ -romboedrik kükürd	10.48		7.45	$115^{\circ}20'$	6	C_{31}^2	2.25	92,93,94

Kükürdün ikinci modifikasiyası $\alpha \rightarrow \beta$ çevirmə nəticəsində α -modifikasiyasından alınır. Həmin modifikasiyanı 392-365,5K temperatur intervalında kristallaşma yolu ilə maye kükürddən də almaq olur. Alınan bu kükürd modifikasiyası monoklin quruluşa malikdir.

Kükürdün romboedrik modifikasiya kristallarını onun toluoldakı məhlulundan almaq olar. Kükürdün bu modifikasiyası çox dayanıqlı deyildir. Bir neçə saat ərzində də bu modifikasiya plastik və rombik kükürd qarışığına çevrilir. Plastik və rombik kükürdə çevirmə, zəncirin yaranması ilə S_6 həlqəsinin açılması və S_8 həlqələrinin qismən formalaşması ilə baş verir.

Kükürd $\gamma \rightarrow \alpha$ monotrop çevrilməsi zamanı selendə olduğu kimi iki hadisə müşahidə olunur [30]:

1. Molekulların altılı S_6 həlqəsinin dağılması və S_8 molekulunun əmələ gəlməsi. Başqa sözlə desək, bu zaman $nS_6 \rightarrow mS_8$ prosesi baş verir.
2. Həlqəvi molekulların yaranması ilə sarı rombik kükürdün əmələ gəlməsi. [30]-da göstərildiyi kimi kükürddə $\gamma \rightarrow \alpha$ çevirmə monokristal \rightarrow monokristal tipli olub, çevirmə zamanı γ -modifikasiyası daxilində α - modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi müşahidə olunur (Şəkil 1.6).



Şəkil 1.6. Kükürd monokristalının γ -modifikasiyası daxilində α - modifikasiya kristalının böyüməsini əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə $\times 90$ dəfə

1.4. İon kristallarında polimorfizm.

Ədəbiyyat xülasəsinin bu hissəsində təqdim olunan dissertasiyada tədqiqat obyektini olan bir qrup qələvi metalların nitrat birləşmələrinin polimorf modifikasiyaları və onların kristal quruluşları, bilavasitə həmin maddələrdə baş verən quruluş çevrilmələrinə həsr olunmuş tədqiqat işlərindən bəhs olunmuşdur [209,88,89].

1. $RbNO_3$ -dən polimorf çevrilmələr.

Otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{er}=587K$) $RbNO_3$ -də 3 quruluş çevrilməsi baş verir [178]. $RbNO_3$ -ün polimorf modifikasiyalarının kristalloqrafiyası cədvəl 1.6-də verilmişdir.

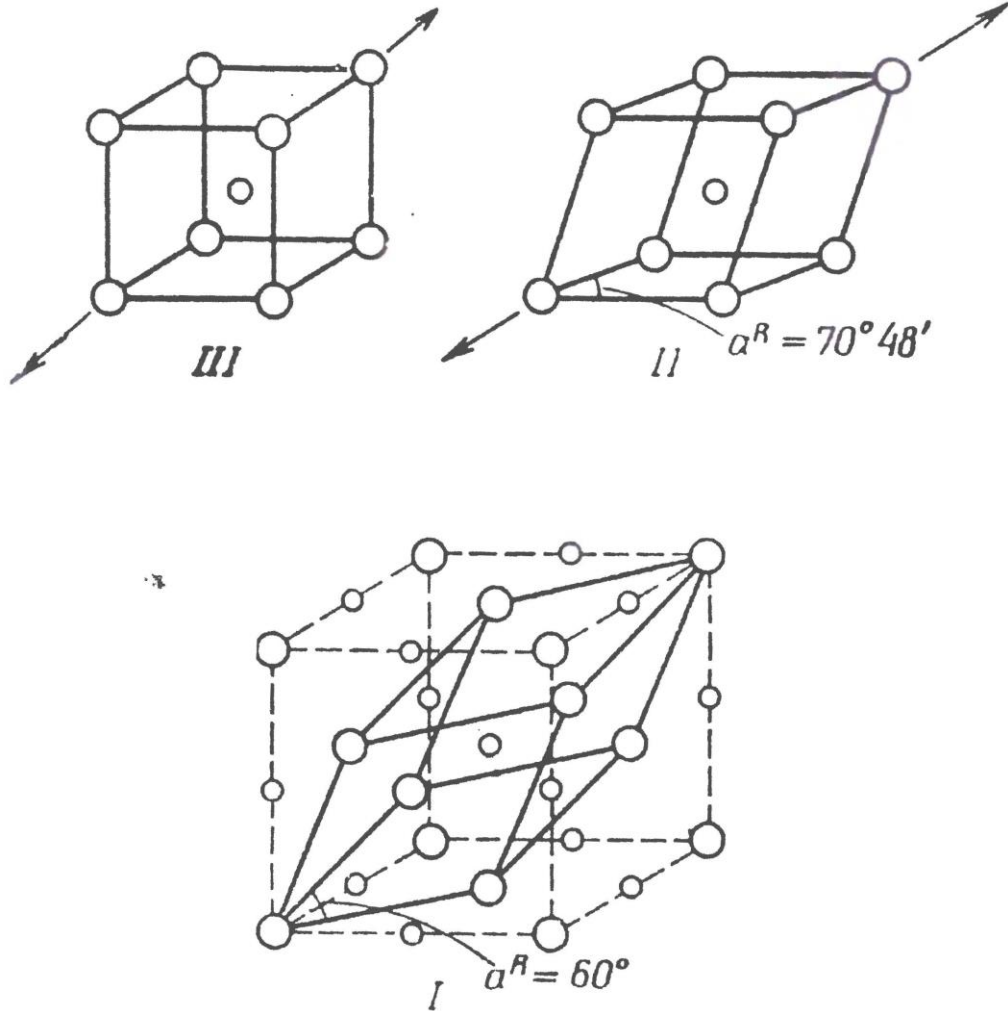
***RbNO₃*-ün polimorf modifikasiyaları və onların kristalloqrafik məlumatları**

Modifikasiyalar	Kristal qəfəsi parametrləri			z	Fəza qrupu	Fəzada mövcud olma temperaturu	Sıxlıq ρ / sm^3	Ədəbiyyat
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å					
kubik	7.32			4	Fm3m	564-587	2.50	[95,96]
romboedrik	5.48		10.71	3	R3m	492-564	2.64	[97,98]
kubik	4.35			1	Fm3m	437-492	2.90	[99]
romboedrik	10.48		7.45	9	P3 ₁	437-də aşağı	3.11	[100,101]

Rentgen şüalarının kəşfinə qədərki tədqiqatlara toxunmadan (irəlidə qeyd etdiyimiz kimi bu işlər prosesin mexanizmi barədə heç bir məlumat vermir) qeyd edək ki, [106]-da müəllif optik mikroskopun və rentgenoqrafik üsulların, habelə elektrikkeçirmənin tədqiqi nəticəsində müəllif IV (romboedrik), III (kubik), II (romboedrik) və I (kubik) modifikasiya kristalları arasında $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ çevrilmə zamanı kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanıldığı nəticəsinə gəlmişdir. Bu əlaqəni təsvir etmək üçün şəkil 1.7-a baxaq. Şəkildən görüldüyü kimi romboedrik qəfəsin ox bucaqları 70° ilə 78° arasındadır. 60° və 90° -li romboedrik bucaqlar uyğun olaraq NaCl və CsCl quruluş tipli qəfəslərinə uyğun gəlir [124,104,134]. Ona görə də romboedrik quruluşa kubik qəfəslər arasında aralıq hal kimi baxmaq olar. Şəkildə oksigen atomu göstərilmiş, Rb atomları böyük, N-atomları isə kiçik kürələrlə işarə olunmuşdur. Şəkildə romboedrik qəfəsin uzanması istiqamətləri oxla göstərilmiş, α -romboedrik bucaqdır [126].

RbNO₃ kristalında P.Ç.-in mexanizminin öyrənilməsinə mikroskopik və rentgenoqrafik tədqiqatlar da həsr olunmuşdur. Bu istiqamətdə tədqiqat apararı [107]-nin müəllifi göstərmişdir ki, *RbNO₃*-də P.Ç. martensit, deformasiya və relaksasiya

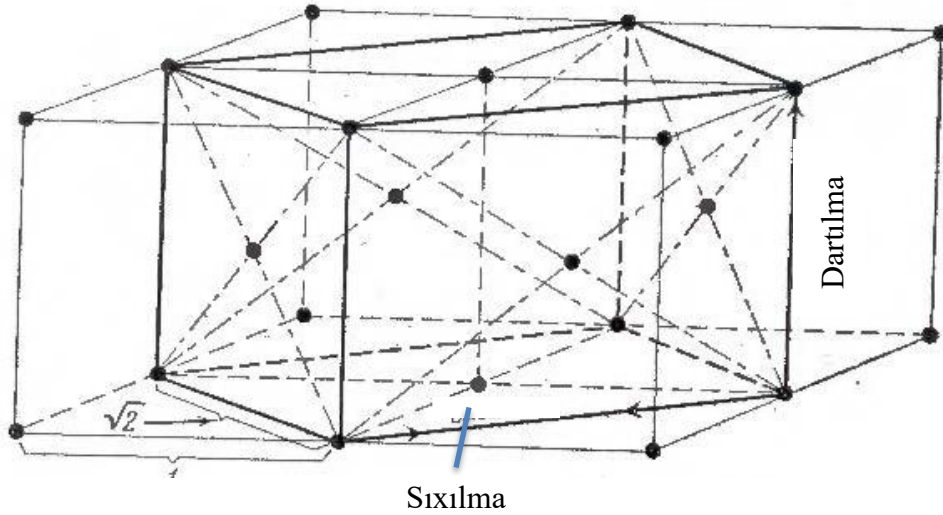
proseslərinin rəqabəti şəraitində baş verir. [154]-də $RbNO_3$ -un CsCl quruluş tipli III modifikasiyası monokristalında rentgen şüalarının diffuz səpilməsi öyrənilmişdir [209,88,89].



Şəkil 1.7. Rubidium nitratın III (CsCl tipli), II (romboedrik) və I (NaCl tipli) fazalarının quruluşlarının müqayisəsi

$RbNO_3$ -un kubik modifikasiya kristalının elementar qəfəsinin 463K temperaturda qəfəs parametri $a = 8,74\text{\AA}$ olub, elementar özəkdə 9 ion vardır. [108]-ə görə IV modifikasiyanın elementar özəyində ionlar oriyentasiya nizamına, [190]-ya görə isə III-modifikasiyada $[NO_3]^-$ ionları qeyri-nizamlı oriyentasiyaya malikdir. Rentgenoqrafik tədqiqatların nəticəsinə görə $RbNO_3$ -də $IV \leftrightarrow III \leftrightarrow II \leftrightarrow I$ çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri araşdırılmışdır [191,115]. Müəyyən olunmuşdur ki, $IV \leftrightarrow III$ P.Ç.

zamanı kubik modifikasiyasının [111] istiqaməti IV modifikasiyanın [001] istiqamətilə üst-üstə düşür. Kubik kristalın [100] istiqaməti triqonal modifikasiyanın [101] istiqamətilə üst-üstə düşür [108]. Bu iki modifikasiya kristalının quruluş əlaqəsi şəkil 1.8-dəki kimidir.



Şəkil 1.8. $RbNO_3$ -ün IV və III modifikasiyalarının elementar qəfəsləri arasında quruluş əlaqəsi

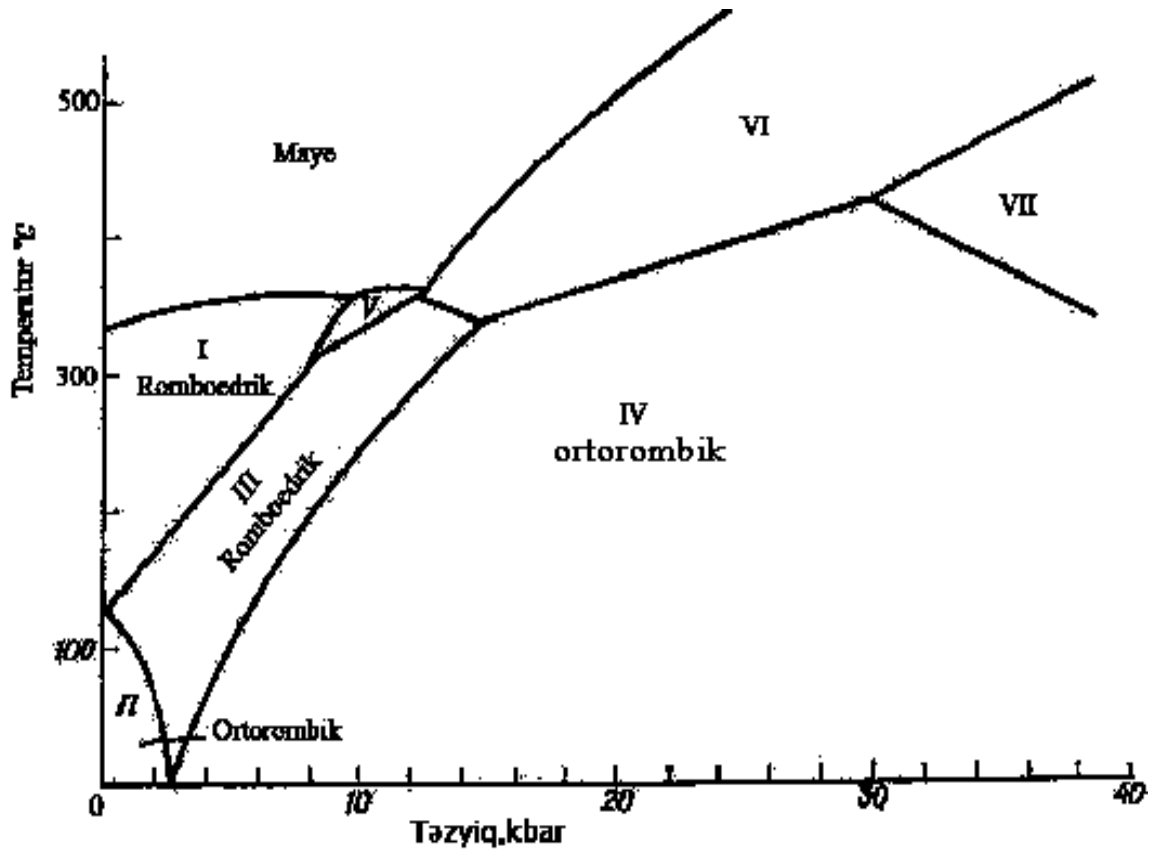
Qeyd edək ki, $TlNO_3$ və $CsNO_3$ -ün I və II modifikasiya kristalları arasında da bu cür quruluş əlaqəsi vardır. Belə ki, $RbNO_3$ -ün IV, $CsNO_3$ -ün II və $TlNO_3$ -ün III modifikasiyaları otaq temperaturunda rombik qəfəsə malikdir. Fəqət bu rombik quruluşlar heksaqonal simmetriyadan az fərqlənir və həmin qəfəsləri psevdaheksaqonal qəbul etmək olar. Baxılan kristallarda P.Ç.-dən sonra hər üç maddə primitiv kub qəfəsə malik olur. Məhz buna görə də belə qənaətə gəlmək olar ki, şəkil 1.8-də verilən $RbNO_3$ -də IV və II modifikasiya kristalları arasındakı quruluş əlaqəsini $TlNO_3$ - $CsNO_3$ -ün I və II modifikasiya kristalları arasındakı əlaqəyə də aid etmək olar.

2. KNO_3 -də polimorf modifikasiyalar və çevrilmələr.

KNO_3 -də rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələri [155,109]-da verilmişdir. Müəlliflər müəyyən etmişdir ki, bu kristalda 403K temperaturda quruluş çevrilməsi baş verir. Otaq temperaturunda rombik quruluşa malik olan II-modifikasiya həmin

temperaturda romboedrik I-modifikasiyaya çevrilir və ərimə temperaturuna kimi bu quruluş saxlanılır. Kristal soyudulan zaman $\sim 383\text{K}$ temperaturda I-modifikasiya kristalı romboedrik III-modifikasiya kristalına çevrilir. Qeyd edək ki, soyuma zamanı birbaşa $I \rightarrow II$ çevrilmə də müşahidə oluna bilər. Sonradan rentgenquruluş tədqiqatları ilə yanaşı KNO_3 -də kalorimetrik, dilatometrik tədqiqatlar aparılmış [192, 90] və müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan nümunədə qızdırılan zaman $II \rightarrow I$, soyudulan zaman isə $I \rightarrow III \rightarrow II$ və ya $I \rightarrow II$ çevrilmələri baş verir.

KNO_3 -un faza diaqramının (Şəkil 1.9) təhlili göstərir ki, yüksək təzyiqlərdə bu maddə də kristal quruluşu III modifikasiya kristalı quruluşu ilə eyni olan yeni modifikasiya mövcuddur [193, 182]. Təxminən 30 bar təzyiqdə bu modifikasiya dayanıqlı olub, təzyiq artdıqca həmin modifikasiyanın dayanıqlıq oblasti da genişlənir.

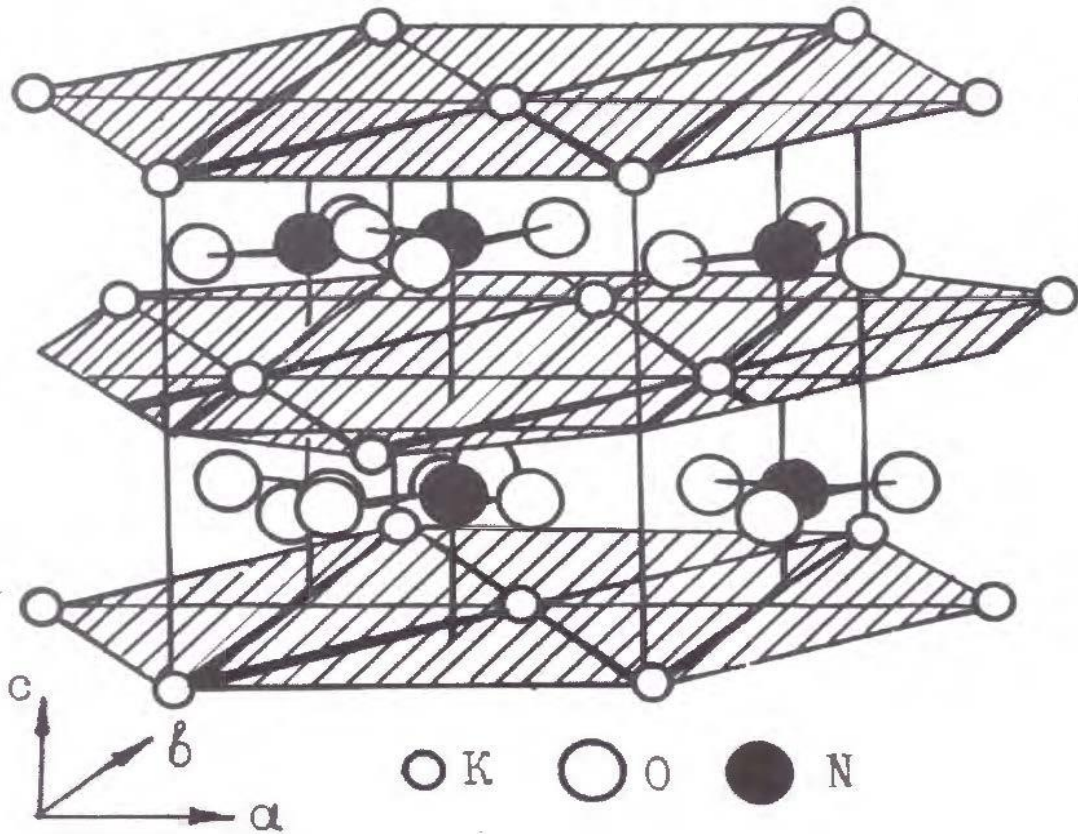


Şəkil 1.9. KNO_3 -ün faza diaqramı

KNO_3 -ün II-modifikasiya kristalının quruluşu [131]-də təyin olunmuş və [137]-in müəllifi tərəfindən dəqiqləşdirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu maddə

otaq temperaturunda və normal təzyiqdə araqonit tipli quruluşda kristallaşır [137]-yə görə rombik elementar qəfəsin parametrləri $a = 4.417\text{Å}$, $b = 9.170\text{Å}$, $c = 6.425\text{Å}$ -dir. Maddənin sıxlığı $\rho = 2,1 \text{ q/sm}^3$ fəza qrupu P_{nma} -dir. [174]-ün müəlliflərinə görə isə II-modifikasiya kristalının qəfəs parametrləri, $a = 5.41\text{Å}$, $b = 9.16\text{Å}$, $c = 6.43\text{Å}$, $Z=4$ və fəza qrupu $P_{m\bar{c}n}$ -dir

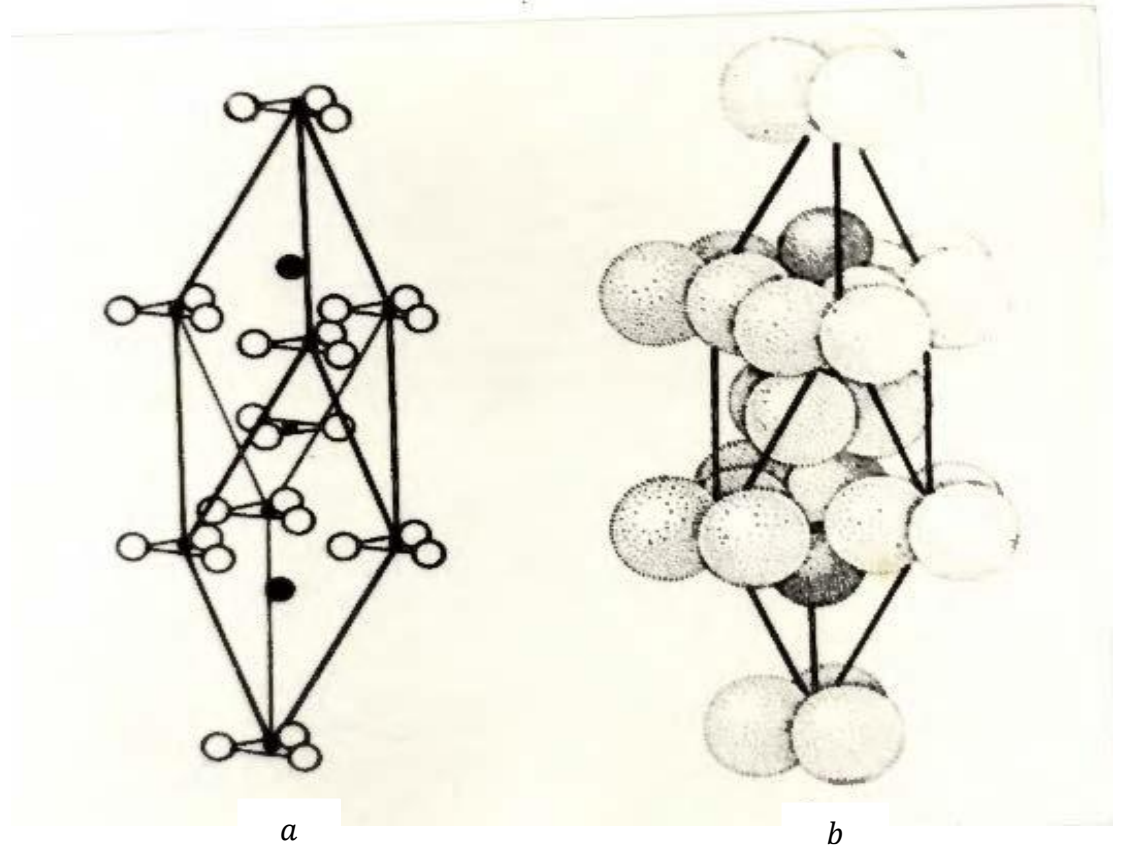
Araqonit quruluşunda N atomu oktaedrin mərkəz nöqtəsindən keçən ox üzərində yerləşir. Ona görə də araqonit quruluşunda NO_3 ionu üçün biri-birilə məxsusi oriyentasiya ilə əlaqəli iki vəziyyət mümkündür (Şəkil 1.10).



Şəkil 1.10. KNO_3 -ün rombik modifikasiyasında ionların düzülüşü

İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi KNO_3 -də polimorf çevrilmələr müxtəlif vaxtlarda müxtəlif alimlər tərəfindən tətbiq olunmuşdur. [203]-ə görə romboedrik quruluşa malik I-modifikasiya kristal qəfəsinin parametri $a = 7.148\text{Å}$, $\alpha = 44^{\circ}35'$, [174]-yə görə heksaqonal qəfəsin parametrləri $a = 5.420\text{Å}$, $b = 9.705\text{Å}$, $t = 2$, fəza qrupu

$R\bar{3}m$ -dir. Müəyyən edilmişdir ki, I-modifikasiyada hər NO_3 qrupu iki tip pozisiyada nizamsız şəkildə yerləşir (Şəkil 1.11).



Şəkil 1.11. a- KNO_3 -ün romboedrik I-modifikasiyasında molekulların düzülüşü b- 124K temperaturda quruluşda qeyri-nizamlılıq

[128]-ə görə KNO_3 -də $II \rightarrow I$ çevrilməsi həcmə nisbətən kiçik dəyişmə ilə baş verir. Başqa sözlə desək, müəllifə görə çevrilmə nəticəsində kristal qəfəsin həcmi təxminən 0,7% dəyişir və bu o deməkdir ki, proses ana kristal qəfəsi sökülmədən gedir.

KNO_3 -də rentgenoqrafik tədqiqatlarla yanaşı mikroskopik tədqiqatlarda da aparılmışdır. [52]-nin müəllifləri tərəfindən polarizasiya mikroskopu vasitəsilə aparılan tədqiqatlar nəticəsində monokristal \rightarrow monokristal çevrilmə müşahidə olunmamışdır. Buna səbəb təcrübənin sabit temperaturda aparılmaması olmuşdur. [156,157]-nin müəllifləri də polarizasiya mikroskopunda təcrübələr aparmış və bu təcrübələr də uğurlu nəticələnməmişdir.

Polimorf modifikasiyaların infraqırmızı spektrini öyrənməklə [74]-ün müəllifləri müəyyən etmişlər ki, III-modifikasiya vakuumda yaransa, onu otaq temperaturuna kimi soyutduqda, quruluş dəyişməz. Bu modifikasiya təzyiqə çox həssasdır və minimal ~30 bar təzyiqdə stabilləşir. Təzyiq artdıqca onun stabillik oblastı nəzərə çarpacaq dərəcədə genişlənir.

Qeyd edək ki, temperaturun təsiri ilə olduğu kimi KNO_3 -də təzyiqin təsiri ilə baş verən P.Ç.-də tədqiq olunmuşdur [129, 193, 165]. Bu tədqiqatlar nəticəsində kristal quruluş III-modifikasiya kristalı quruluşunu təkrar edən yeni bir modifikasiya müşahidə olunmuşdur. [52]-yə görə hidrostatik təzyiqin təsiri ilə bu maddədə $II \rightarrow III$ çevrilməsi baş verir.

Seqnetoelektrik xassəsi müşahidə olunan III- modifikasiya kristal qəfəsi romboedrik quruluşa malik olub, 393K də parametrləri aşağıdakı kimidir: $a = 4.365\text{\AA}$, $\alpha = 76^{\circ}56'$ [194]. Romboedrik qəfəsdə kalium atomları romboedrik özəyin təpələrində və NO_3 qrupu onun mərkəzində yerləşir. Bu quruluşa dipollar \underline{c} istiqamətində yönəlmiş, paraelektrik I-faza, seqnetoelektrik III-fazaya çevriləndə təxminən 5% sıxılır Küri nöqtəsindən yuxarıda [NO_3] qrupu 3-cü tərtib ox ətrafında fırlanır. Seqnetoelektrik oblastda bu fırlanma çətinləşir.

KNO_3 -də elektrik müqavimətini və dielektrik sabitinin temperatur asılılığını tədqiq etməklə 213K temperaturda yeni IV-modifikasiya müəyyən olunmuşdur [170,91]. IV- modifikasiyaya keçid prosesində elektrik parametrlərinin anomaliyası müşahidə olunmuşdur.

[129]-a görə 0-6 kbar təzyiq, 0-573 K temperatur intervalında KNO_3 -də iki heksaqonal və iki rombik modifikasiya mövcuddur. Müəyyən olunmuşdur ki, $I \rightarrow II$ və $III \rightarrow II$ çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılır. I- modifikasiya heksaqonal qəfəsə malik olub, P=1 bar, T=406 K temperaturda elementar qəfəs parametrləri $a = 5.423\text{\AA}$, $c = 19,728\text{\AA}$, $z = 6$ -dır. Həmin quruluşa malik III modifikasiya kristalının T=406K və P=500 bar təzyiqdə qəfəs parametrləri $a = 5.440\text{\AA}$, $c = 17,51\text{\AA}$, $z = 6$ -dır.

III-modifikasiyanın dielektrik nüfuzluğunu tədqiq edərkən müəyyən olunmuşdur ki, bu modifikasiyaya keçid [NO_3] qrupunun sürüşməsilə bağlıdır. Kristalda P.Ç. oblastında elektrik müqaviməti də tədqiq olunmuşdur [53].

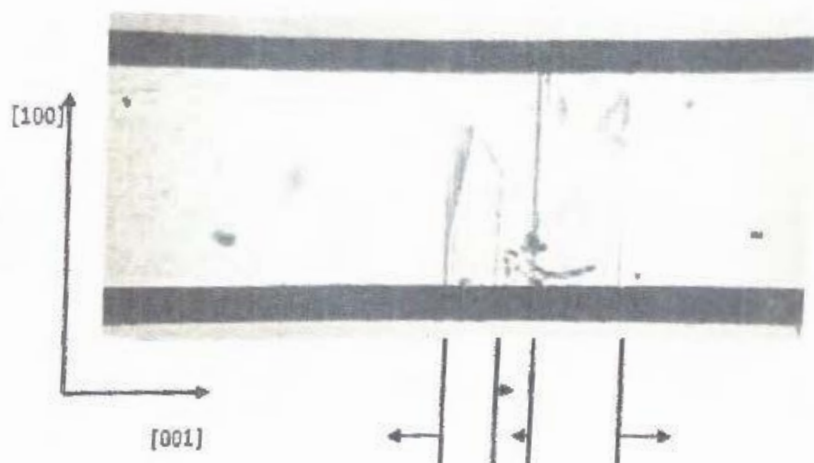
77K-575K temperatur intervalında, 100-130kHz tezlikdə KNO_3 -də polimorfizm tədqiq olunmuşdur. Tədqiqat zamanı nizam-qeyri-nizam faza keçid nöqtəsi ətrafında uzununa ultrasəs sürətinin anomal dəyişməsi və sönməsi müşahidə edilmişdir [Б.Н.Беломестных, А.А.Ботаки, ФТТ, т.13, вып., стр.261, 1992].

Qeyd etdiyimiz kimi P.Ç.-ə termodinamik aspektdən də çoxsaylı tədqiqatlar həsr olunmuşdur. Məsələn, [166]-də KNO_3 -də $II \rightarrow I$ çevrilmələri üçün ΔS entropiyası, [92]-də I və II, həmçinin II və III modifikasiyalar arasında entalpiyanın fərqi hesablanmışdır. 396 K temperaturda $II \rightarrow I$ çevrilməsi üçün $\Delta H = 3,00 \text{ kC/mol}$, 335K-də $I \rightarrow III$ çevrilməsi üçün $\Delta H = 2,33 \text{ kC/mol}$ - alınmışdır. Müəyyən olunub ki, bu halda $II \rightarrow I$ çevrilməsi üçün entalpiyanın qiyməti $\Delta S \sim 0,91$ və $I \rightarrow III$ çevrilməsi üçün isə $\Delta S \sim 0,45$ -dir.

[195]-də I- modifikasiyanın qeyri-nizamlı quruluşuna baxılmış və [92]-də DTA metodu ilə $II \rightarrow I$ və $I \rightarrow II$ P.Ç.-lər tədqiq olunmuşdur.

Onu da qeyd edək ki, γ -şüalarla şüalandırılmış KNO_3 -də də P.Ç. tədqiq olunmuşdur [158]. Müxtəlif dozalarla şüalandırılan müstəvi lövhə şəkilli KNO_3 nümunələrində müəyyən edilmişdir ki, şüalanmadan sonra seqnetoelektrik III-modifikasiya aradan çıxır. [183,196]-ya görə 873K temperatur, 40 kbar təzyiqdə də bu maddədə daha üç yeni modifikasiya V, VI, VII modifikasiyalar mövcuddur.

Qeyd etdiyimiz kimi P.Ç.-mexanizmini müəyyən etmək üçün morfoloji tədqiqatlar aparılmalı, qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini müəyyənləşdirmək və prosesin kinetikasını tədqiq etmək lazımdır. Bu baxımdan kompleks tədqiqatlar [57]-də aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -də ritmik xarakterli $II \rightarrow III$ çevirmə bir çox hallarda ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsi ilə gedir. Yeni yaranan kristal rüşeymi əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür, bu



Şəkil 1.12

istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra proses [001] istiqamətində davam edir (Şəkil 1.12). Proses enantitrop olub, monokristal-monokristal tiplidir.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $II \leftrightarrow III$ çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən II və III modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılır. Sürət ölçmələri nəticəsində $II \rightarrow III$ çevirmə sürətinin temperatur asılılığı üçün empirik düstur verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, alınan təcrübə nəticələri M. Folmerin maye fazadan iki ölçülü rüşeymli kristal böyüməsi üçün nəzəri tənliklə yaxşı uzlaşır. Həmin tənliyə alınan təcrübə nəticələri tətbiq etməklə $II \rightarrow III$ çevirmənin aktivləşmə enerjisi hesablanaraq $E_{II} = 23,3 \text{ kKal/mol}$ alınmışdır. Sonda KNO_3 -da polimorf modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.7-də verilmişdir.

Cədvəl 1.7.

KNO_3 -da polimorf modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları

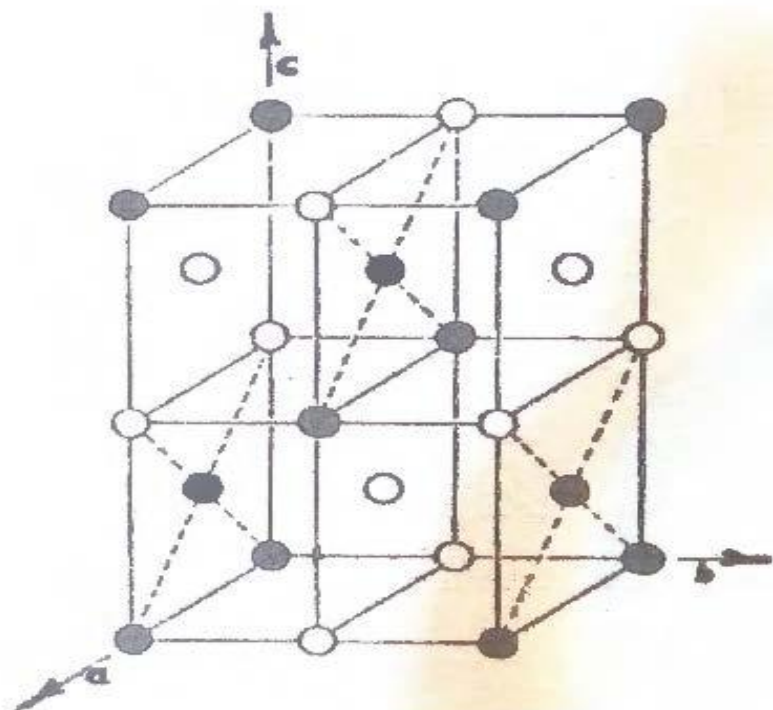
Modifikasiyalar	Kristal qəfəsi parametrləri				Fəza qrupu	Modifikasiyaların mövcud temperatur intervalı T,K	Ədəbiyyat
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α			
rombik	5.41	9.16	6.43		Pmma	300-400	[70]
romboedrik	7.148			$44^{\circ}35'$	R3c	400-610	[3]
romboedrik	4.365			$76^{\circ}56'$	$R\bar{3}m$	383-397	[196]

3. $AgNO_3$ -də polimorf modifikasiyalar və çevrilmələr. Gümüş nitratda otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{or}=483K$) bir quruluş çevrilməsi baş verir. 432,5K temperaturda rombik quruluşlu aşağı temperatur faza yüksək temperaturlu heksaqonal quruluşlu fazaya çevrilir [58]. Müəllifin aldığı nəticələrə görə nümunə soyudulan zaman heksaqonal → rombik çevrilmə baş verir və II-modifikasiyanın fəza qrupu $P222, P2_12_12_1$ -dir.

[161]-də II-modifikasiyanın fəza qrupu üçün Anma, kristal qəfəsi parametrləri üçün $a = 6.995\text{Å}, b = 7,328\text{Å}, c = 10,113\text{Å}$ verilmişdir. Kristalın sıxlığı üçün $4,359\text{ q/sm}^3, z = 8$

alınmışdır. Ag^+ ionunun psevdatranslyasiyası şəkil 1.13-də verilmişdir [139].

Gümüş nitratın II modifikasiya kristalının quruluşu, digər qələvi metalların nitrat birləşmələrinin müvafiq modifikasiyalarının kristal quruluşlarından fərqlənir. Buna səbəb gümüşün kovalent rabitə yaratmağa



Şəkil 1.13. Ag ionunun psevdatransilyasiyası

meyli ilə izah oluna bilər. Belə ki, $[NO_3]^-$ ionu ətrafında düzülüş triqonal deyildir. Fəqət hər ionlar seriyası ən yaxın qonşu kimi altı əks işarəli ionla əhatə olunmuşdur.

Qeyd etdiyimiz kimi P.Ç. nəticəsində $II \rightarrow I$ çevrilməsi baş verir. I-modifikasiya qəfəs parametrləri $a = 5.161\text{Å}$ və $c = 8,311\text{Å}$ olan heksaqonal quruluşa malikdir [33].

[123, 188] müəllifləri müəyyən etmişdir ki, təzyiq artdıqca I-modifikasiyanın mövcud olma temperatur intervalı da böyüyür. Kalorimetrik tədqiqatlar göstərmişdir

ki, $II \rightarrow I$ çevrilməsi qismən izotermik xarakterli olub, bunun nəticəsində entropiya $R \ln 2$ -nin bir neçə faizini təşkil edir. Düz DTA üsulu ilə $II \leftrightarrow I$ çevrilməsinin tədqiqi göstərmişdir ki, prosesin aktivləşmə enerjisi $E = 593 \text{ Kal/mol}$ -dur [189].

$AgNO_3$ -də P.Ç.-nin termodinamikası [105]-də DTA üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. Müəlliflərin fikrincə bu maddənin müxtəlif fiziki xassələrinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi maddədə nitrat qrupunun oriyentasiya qeyri-nizamlığı ilə əlaqədardır ki, bu da nəticədə “nizam-qeyri-nizam” faza keçidinə səbəb olar

[125]-in müəllifləri tərəfindən gümüş nitratda 303-444K temperatur intervalında kinetik tədqiqatlar aparılmışdır. Tədqiqat obyektini kimi 0,005mm qalınlıqlı lövhə şəkilli monokristallar götürülmüş və təcrübələr polyarizasiya mikroskopu və kinokamera vasitəsilə aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, temperatur artdıqca $II \rightarrow I$ çevrilmə sürəti monoton böyüyür. $I \rightarrow II$ çevrilmə sürəti isə maksimumdan keçir. Həmin maksimum $\Delta T = 60K$ temperaturu yaxınlığında müşahidə olunur və bu sürət otaq temperaturunda sıfır olur ($\Delta T = T_{\text{çev}} - T_0$ burada $T_{\text{çev}}$ - çevrilmə temperaturu, T_0 - tarazlıq temperaturudur) $276 < \Delta T < 328K$ temperatur intervalında sürət üçün alınan empirik ifadə aşağıdakı formadaadır:

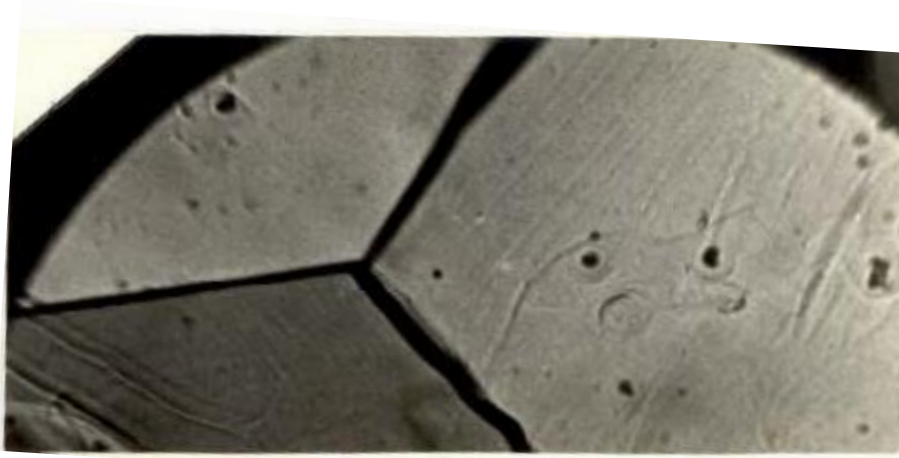
$$v = (7,28\Delta T - 13) \cdot 10^{-4} \text{ sm/san}$$

$T > 433K$ temperaturda sürət üçün

$$v \sim k \cdot T^{2,8}$$

ifadəsi verilmişdir. Burada k - ana kristalda kristal böyüməsinin istiqamətindən asılı olan sabitdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\Delta T < 4K$ olduqda izotermik şəraitdə gedən kristallaşma prosesi dayanır. Kristal səthində sürüşmə xətləri yarananda $I \rightarrow II$ prosesi çətinləşir. Müəlliflərə görə böyük ölçülü kristallarda böyümə sürəti də böyük olur. Çevrilmə zamanı elastiki və plastiki deformasiya müşahidə edilir.

$AgNO_3$ - də ətraflı mikroskopik və rentgenoqrafik tədqiqatlar [59]-da aparılmışdır. [59]-un müəllifi müəyyən etmişdir ki, $T=432,4K$ temperaturda gümüş nitratda $II \rightarrow I$ çevrilməsi ana kristal daxilində yeni yaranan kristalın rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Kristalda potensial kristal mərkəzlərinin sayından asılı olaraq proses bir və ya bir neçə kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsi ilə gedə bilər. Şəkil 1.14 $II \rightarrow I$ çevrilməsinin iki rüşeymlə baş verdiyi nümayiş etdirilir. Əks proses də yeni faza kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsi ilə gedir. Rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, $AgNO_3$ $II \leftrightarrow I$ çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılır. [31,167]-in müəlliflərinə görə eyni $\mp\Delta T$ qiymətlərində II-modifikasiyanın böyümə sürəti I-modifikasiyadan fərqlidir.



Şəkil 1.14. $AgNO_3$ – də $II \rightarrow I$ p.ç. zamanı ikirüşeyimli böyümə
Böyütmə x90 dəfə

Başqa sözlə desək $v_I > v_{II}$ -dir. Müəyyən edilmişdir ki, bütün kristallar üçün $\Delta T = -30K$ temperatúra kimi sürət dəyişməsi eyni qaydada baş verir. $\Delta T > -30K$ -dən başlayaraq hər bir kristal üçün sürət əyrisi müxtəlif formalara malikdir. [59]-a görə I-modifikasiyanın böyümə sürəti temperaturdan asılı olaraq $v_{II \rightarrow I} = 13\Delta T \text{ sm/san}$ şəklində ifadə olunur. Tarazlıq temperaturundan çox da böyük olmayan temperaturlarda kristalın izotermik böyüməsi davam edir. $I \rightarrow II$ çevrilmə zamanı II-modifikasiya kristalının böyüməsi $\Delta T > -30K$ temperatúra kimi monoton olaraq

artaraq $\Delta T = -30\text{K}$ -dən -55K temperatura kimi davam edir və $\Delta T = -55\text{K}$ temperaturda maksimumdan keçir. Beləliklə AgNO_3 -də və $II \leftrightarrow I$ P.Ç. enantiotrop olub, monokristal \rightarrow monokristal tiplidir. AgNO_3 -ün polimorf modifikasiyalarının kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.8-də verilmişdir.

Cədvəl 1.8

AgNO_3 -ün polimorf modifikasiyasının kristalloqrafik məlumatları

Modifikasiya	Kristal qəfəsi parametrləri			Fəza qrupu	Modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı T, K	Ədəbiyyat
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			
Rombik	6.995	7.328	10.113	$Pnma$	300-432.5	[132]
Heksaqonal	5.161		8.311	$P222_1$	432.5-417	[29]

4. CsNO_3 -də polimorf modifikasiyalar və çevrilmələr.

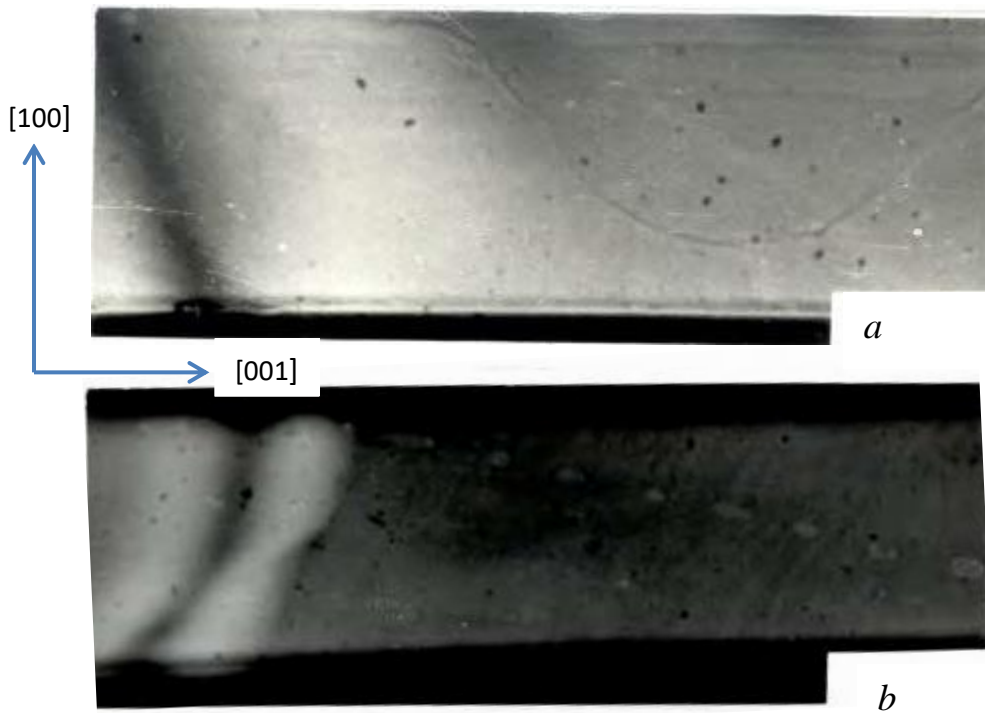
CsNO_3 -də iki polimorf modifikasiya mövcuddur. [135]-ə görə aşağı temperatur modifikasiyası rombik psevdatriqonal quruluşa malik olub, kristal qəfəsi parametrləri $a = 10.87\text{Å}$ və $c = 7,76\text{Å}$, fəza qrupu $P3/m$, $z=9$ və sıxlığı $\rho = 3,668 \text{ q/sm}^3$ -dir. [159]-a görə bu modifikasiya $a = 4.45\text{Å}$, $\alpha = 89^\circ 40'$ parametrli romboedrik qəfəsə malikdir. Nizamlı triqonal modifikasiya (II) 434K temperaturda kubik qəfəsli I modifikasiyaya çevrilir. Həmin kristal qəfəsinin parametri $a = 8.98\text{Å}$, fəza qrupu $Pa3$, sıxlığı $\rho = 3,57 \text{ q/sm}^3$ -dur. Bu quruluş maddənin ərimə temperaturuna kimi (687K) saxlanılır [159]. Müəlliflər kubik qəfəsdə atomlar arası məsafəni və atomların vəziyyətini təyin etmişlər.

İnfraqırmızı və Raman spektrini tədqiq etməklə [150,197]-in müəllifləri belə qənaətə gəlmişlər ki, CsNO_3 və RbNO_3 -dən otaq temperaturunda alınan spektrlər eyni olduğundan, onların fəza qrupu da eyni olmalıdır. Lakin rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda CsNO_3 $P3/m$

fəza qrupunda, $RbNO_3$ isə $P3_212$ fəza qrupunda kristallaşır [85]. Eyni zamanda $RbNO_3$ -ün və $CsNO_3$ -ün aşağı temperatur modifikasiya kristallarının quruluşu [127]-də təhlil olunmuşdur. $CsNO_3$ -ün II-modifikasiyasının təcrübi təyin olunan parametrləri $a = 10.92\text{Å}$, $c = 7,77\text{Å}$ və $RbNO_3$ -ün IV modifikasiya kristalınıninki ilə $a = 10.15\text{Å}$, $c = 7,47\text{Å}$ müqayisə olunaraq onların quruluş uyğunluğu qənaətinə gəlinmiş və hər iki maddənin fəza qrupu üçün $P3_1$ və ya ona izomorf $P3_3$ alınmışdır.

İrəlidə qeyd olunanlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, $RbNO_3$ -də $IV \rightarrow III$, $CsNO_3$ -də $II \rightarrow I$ P.Ç. mexanizmi eyni olmalıdır. Bunu aydınlaşdırmaq üçün şübhəsiz ki, morfoloji tədqiqatlar aparılmalıdır. Bu tip tədqiqatlar [60,22]-də aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, $T > 484,5K$ temperaturda $CsNO_3$ -də $II \rightarrow I$ P.Ç. baş verir. Proses iki modifikasiya kristalını ayıran sərhəd qarşısında ölçüləri kristalın ölçülərindən asılı olmayan eni 0,05mm olan interferensiya zolaqlarının müşayiəti ilə gedir (Şəkil 1.15).

Zolaqların əmələ gəlməsi II və I modifikasiyaları ayıran sərhəddin pəzşəkili formada hərəkəti ilə izah olunmuşdur. Təcrübələr zamanı müəyyən olunmuşdur ki, müxtəlif kristallarda bu zolaqlar bir, iki və ya üç sayda ola bilər.



Şəkil 1.15. $CsNO_3$ -də $II \rightarrow I$ P.Ç.-ni əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90

Şəkil 1.15a-da birzolaqlı, b-də isə iki zolaqlı çevrilmə nümayiş etdirilmişdir. Müəlliflər yüksək temperatur I-modifikasiyanı soyudarkən aralıq bir modifikasiyanın mövcudluğunu aşkar etmişlər. X-modifikasiya adlandırılan bu modifikasiyaya keçid çox böyük sürətlə, “dalğa” şəklində baş verir. Yalnız bundan sonra II-modifikasiyaya keçid başlayır. Beləliklə, kristal qızdırılan zaman II→I, soyudulan zaman isə $I \rightarrow x \rightarrow II$ çevrilməsi baş verir. X-modifikasiyanın kristal quruluşu hələ də təyin olunmamışdır.

Qeyd edək ki, qələvi metalların nitrat birləşmələrindən KNO_3 və $RbNO_3$ -də də belə bir aralıq modifikasiya vardır [18,21]. Həmin aralıq modifikasiya $RbNO_3$ -də III→IV çevrilməsi zamanı, KNO_3 -də isə II→I çevrilməsi zamanı müşahidə olunur.

$CsNO_3$ -də kinetik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, II→I P.Ç. zamanı $v = f(\Delta T)$ funksional asılılığı aşağıdakı kimidir [22]:

$$v_{II \rightarrow I} = (-0,082\Delta T + 0,19\Delta T^2 - 0,0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{ sm/san}$$

Burada $\Delta T = T_{\text{ç}} - T_0$, hardakı $T_{\text{ç}}$ -çevrilmə temperaturu, T_0 -tarazlıq temperaturudur. Alınan təcrübi nəticələrə görə tədqiq olunan nümunədə II→I çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmış və $E_{II \rightarrow I} = 28,85 \text{ kKal/mol}$ alınmışdır [61].

Beləliklə, $CsNO_3$ -ün polimorf modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1.9-də verilmişdir.

Cədvəl 1.9

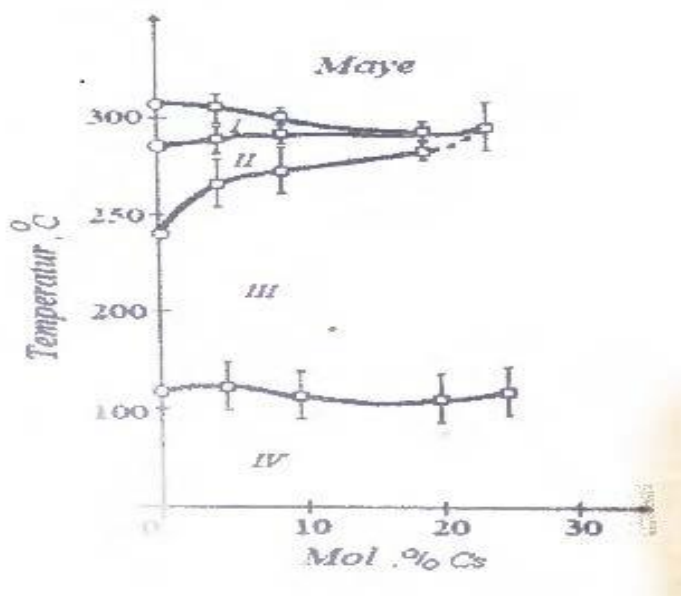
$CsNO_3$ -ün polimorf modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları

Modifikasiya	Kristal qəfəsi parametrləri			Fəza qrupu	Modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı T, K	Ədəbiyyat
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			
Triqonal	10.87		7.76	$P3/m$	<434-487	[139]
Kubik	8.98			$Pa3$	434-687	[141,135]

1.5. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında polimorfizm.

İrəlidə verdiyimiz ədəbiyyat xülasəsindən məlum olur ki, qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələr müxtəlif üsullarla müxtəlif alimlər tərəfindən uzun müddətdir ki, öyrənilmiş və bu gün də öyrənilməkdədir. Aparılan tədqiqatların bir hissəsi prosesin mexanizmi haqqında məlumat verməsə də, digər hissəsində bu barədə müəyyən informasiya əldə etmək olur. Bir daha xatırladaq ki,

P.Ç. mexanizmini araşdırmaq üçün mikroskopik və rentgenoqrafik tədqiqatlar paralel şəkildə aparılmalıdır. Mikroskop vasitəsilə P.Ç.-morfologiyasını müşahidə etmək və yeni faza kristal rüşeyminin (kristal mərkəzinin) böyüməsini izləmək üçün tədqiqat obyektini kimi optik-şəffaf kristallar əvəz olunmazdır. Məhz buna görə də bir qrup optik-şəffaf kristallarda P.Ç. tədqiqatçı alimlərin diqqət mərkəzində olmuşdur. Belə



Şəkil. 1.16.

kristallara misal olaraq elə irəlidə nəzərdən keçirdiyim qələvi metalların nitrat birləşmələrini göstərmək olar. Həm tətbiq imkanlarına və həm də tədqiqat münasibətlərinə görə bu kristallar artıq bir əsrə yaxındır ki, quruluş məsələləri ilə məşğul olan tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir.

Qeyd etmək lazımdır ki, baxılan maddələrin kristal qəfəsində qismən anion əvəzləməsinin prosesin mexanizminə təsirinin öyrənilməsi də, bizcə, vacib məsələlərdəndir. Son zamanlar bu istiqamətdə müxtəlif təcrübələr aparılmış və aparılmaqdadır. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlulları alınmış və uyğun tədqiqat işləri aparılmışdır. Aydın məsələdir ki, bu bərk məhlulları əldə etmək

üçün hər şeydən əvvəl həmin sistemlərin hal diaqramları qurulmalıdır. [198]-in müəllifləri $RbNO_3 - CsNO_3$ sistemində faza əmələgəlmə prosesini tədqiq etmiş və seziyum duzlarının $\sim 25\text{mol}\%$ miqdarında $RbNO_3$ -ün I və II modifikasiyalarının reallaşmadığını, yüksək temperatur modifikasiyası kimi I və yaxud II-modifikasiyanın yox, III-modifikasiyanın qaldığını müəyyən etmişlər. Müəlliflərin müəyyən etdiyi $RbNO_3 - CsNO_3$ sisteminin faza diaqramı şəkil 1.16-dəki kimidir.

DTA və rentgenoqrafik üsullarla $AgNO_3 - RbNO_3$ sisteminin faza diaqramı qurulmuş və müəyyən edilmişdir ki, bu sistemdə 164°C temperaturda bir invariant ($AgNO_3$ -də P.Ç. hesabına), 164°C , 222°C və 289°C temperaturlarda ($RbNO_3$ -dəki faza keçidləri hesabına) üç invariant reaksiya mövcuddur [52].

Normal təzyiqdə düz və əks DTA çəkilişlərinin köməylə $RbNO_3$ də P.Ç. və ikili ($Cs, RbNO_3$) sistemi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, müşahidə olunan çevrilmələr ərimə temperaturuna yaxın baş verir [210]. Baxılan sistemin faza diaqramı evtektik xarakterli olub, aşağı temperaturda üç məhdud, iki kəsilməz bərk məhlul müşahidə olunur. Göründüyü kimi tədqiqatların üsulları prosesin mexanizminə toxunmadan onun mövcudluğu və mövcud olma temperatur intervalı barədə informasiya verir. [160]-da aparılan tədqiqatlar da bu qəbildəndir. Belə ki, müəllif $KNO_3 - RbNO_3$ sistemini raman spektrinin köməylə tədqiq etmişdir. Diqqəti çəkən nəticə kimi onu qeyd etmək olar ki, KNO_3 -ün II modifikasiyasında Rb^+ ionu K^+ ionunu 67% , KNO_3 -ün III modifikasiyasında isə $80\text{ mol}\%$ əvəz etdikdə $K_{1-x}Rb_xNO_3$ bərk məhlulu əldə oluna bilər.

$KNO_3 - RbNO_3$ binar sisteminin [151], $AgNO_3 - LiNO_3 - RbNO_3$ üçlü sisteminin [148] faza diaqramları qurularaq üçlü tarazlıq sxemi verilmiş və daha üç ikili sistem müşahidə olunmuşdur.

Qeyd edək ki, faza diaqramlarının qurulması ilə yanaşı bu sistemlərin müxtəlif fiziki xassələrinin öyrənilməsinə də çoxsaylı tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Məsələn, [34]-ün müəllifi $KNO_3 - RbNO_3$ binar kristal sisteminin nanoməsəmali dielektrik xassələrini öyrənmişdir. Müəllif müəyyən etmişdir ki, x-in bütün qiymətlərində ($K_{1-x}Ag_xNO_3$) $AgNO_3$ -ün miqdarı atdıqca, nanomasamələrin ölçüləri

kiçildikdə dielektrik nüfuzluğu və elektrik keçiriciliyi böyüyür. $(KNO_3)_{1-x}(NaNO_3)_x$ ($x = 0,0025; 0,75; 0,10$) bərk məhlullarında dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığından müəyyən edilmişdir ki, KNO_3 -ün seqnetoelektrik III fazası kristal qızdırıldıqda belə reallaşa bilər [54]. Tərkibdə $NaNO_3$ -ün miqdarı artdıqca, III fazanın mövcud olma temperatur oblastı genişlənir.

$K_{1-x}Na_xNO_3$ -də dielektrik ölçmələri [93]-ün müəllifləri, $Na_{1-x}K_xNO_3$ -də isə P.Ç. [151]-in müəllifləri tərəfindən tədqiq olunmuşdur.

$RbNO_3$ və onun bərk məhlulları, $Cs_xK_{1-x}NO_3$, $K_xRb_{1-x}NO_3$ bərk məhlullarında elektrik, dilalometrik və rentgenoqrafik tədqiqatlar aparılmaqla P.Ç. öyrənilmişdir [199].

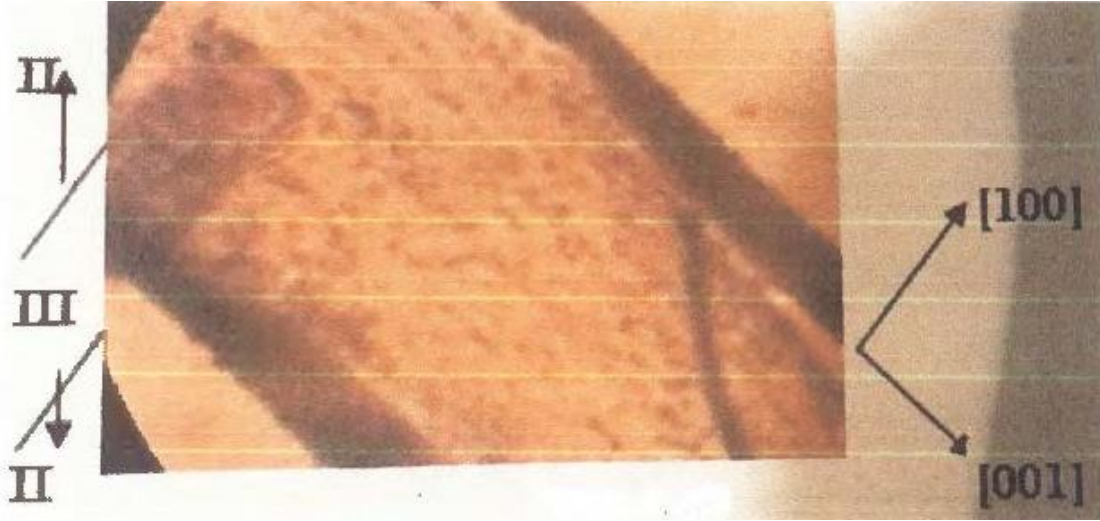
Tədqiqatlar göstərmişdir ki, x -in miqdarının artması baxılan nümunələrdə IV→III P.Ç. temperaturuna təsir göstərir. III→II P.Ç.-nin sürəti II→I P.Ç.-nin sürətindən böyük olur. Daha doğrusu IV→III çevrilməsi II→I nəzərən daha sürətli gedir. Müəlliflər bunu anion-kation radiusları nisbətinin habelə $RbNO_3$ fazalarının müxtəlifliyi ilə izah etmişlər.

İrəlidə nəzərdən keçirdiyimiz işlərin təhlili polimorfizmə həsr olunmuş ilkin işləri xatırladır. Həmin işlərdə polimorfizmin mexanizminə toxunmadan müxtəlif üsullarla müxtəlif maddələrdə polimorfizmin varlığını aşkarlayır, çevrilmə temperaturunu təyin edir, ən yaxşı halda ayrı-ayrı modifikasiyaların kristal quruluşunu, qəfəs parametrlərini təyin edirdilər. Əlbəttə bu sistemlər üçün faza diaqramının qurulması, bu və ya digər bərk məhlul kristalının yetişdirilməsinə köməklik edir. Sadəcə olaraq nəzərdən keçirdiyimiz işlərdə baxılan bərk məhlullarda P.Ç. mexanizmləri haqqında heç bir məlumat verilmir. Qeyd edək ki, bu sistem birləşmələrində P.Ç.-in mexanizmini araşdırmaq istiqamətlərində ilk addım AMEA-nın Fizika institutunun “Quruluş və quruluş çevrilmələri” laboratoriyasında aparılmışdır.

İlk dəfə olaraq izotermik kristallaşma üsulu ilə $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul monokristalları yetişdirilmiş və həmin kristallarda optik polyarizasiya mikroskopu və rentgenoqrafik üsullarda P.Ç.

tədqiq olunmuşdur. [5-62]. İlk rentgen tədqiqatları göstərmişdir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarını Ag^+ ionları ilə əvəz etdikdə aşağı temperatur fazasının rombik qəfəsinin parametrləri kiçilir, Rb^+ ionları ilə əvəz etdikdə isə böyüyür [6,7,8].

Morfoloji tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur tədqiq olunan nümunələrdə $T > T_0$ temperaturda II→I P.Ç. baş verir. Bu çevrilmə ana kristal daxilində yeni kristalın rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir (Şəkil 1.17).



Şəkil 1.17. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında II→III çevrilməsi zamanı rüşeym əmələ gəlməni əks etdirən mikrofotografiya

Şəkil 1.17-dən görüldüyü kimi III-modifikasiya kristalının rüşeymi əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətdə böyüyür. Bu istiqamətdə proses başa çatdıqdan sonra hər iki modifikasiya kristalını ayıran sərhəd xətti [001] kristalloqrafik istiqamətində soldan sağa doğru hərəkət edir [62]. Aparılan rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərmişdir ki, tədqiq olunan nümunədə baş verən II→III P.Ç. monokristal→ monokristal tipli olub, enantitropdur. Kinetik tədqiqatların nəticələri də maraqlıdır. Təcrübələr göstərmişdir ki, verilmiş temperaturda $K_{1-x}Ag_xNO_3$ kristalında II→III P.Ç. sürəti həmin temperaturda KNO_3 kristalındakından təxminən 10 dəfə böyükdür. Bundan başqa təcrübələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, KNO_3 -də III və II modifikasiyalar arasında mövcud olan I-romboedrik modifikasiya baxılan bərk məhlul kristalında reallaşmır [9].

Bundan əlavə müəyyən olunmuşdur ki, sürət ölçmələrindən alınan nəticələr M.Folmerin maye fazadan iki ölçülü rüşeymli böyümə üçün aldığı nəzəri düsturla yaxşı uzlaşır [136]. Həmin düsturu tətbiq etməklə II→III çevrilmə prosesinin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Burada bir məsələyə diqqət yetirmək lazımdır. Belə ki, KNO_3 -də sürət ölçmələrindən alınan nəticələr də Folmerin məlum nəzəri düsturu ilə yaxşı uzlaşmışdı. Alınan bu nəticə bizə baxılan bərk məhlul və KNO_3 -də P.Ç.-in eyni mexanizmlə baş verdiyini göstərir.

Analoji tədqiqatlar $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarında aparılmış, ümumən bu kristallarda P.Ç. rüşeymli mexanizmlə baş verdiyi müəyyən olunmuşdur. Bu sistemin müxtəlif nümunələrində az da olsa müəyyən fərqlər də müşahidə edilmişdir. $Rb_{0,995}Cs_{0,05}NO_3$ kristallarında $IV \rightarrow III \rightarrow II \rightarrow I$ P.Ç. morfoloqiyası $RbNO_3$ -dəkindən müəyyən qədər fərqlənsə də, proses enantiotrop olub, monokristal→ monokristal tiplidir [10, 63, 64].

Rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərmişdir ki, hər iki sistem kristallarında P.Ç. zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini saxlanılır.

Qeyd edək ki, analoji tədqiqatlar $K_{1-x}Rb_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0.015, 0.035, 0.045$) bərk məhlul monokristallarında da aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan nümunələrdə P.Ç.-nin yubanma temperaturu $\Delta T \approx 1K$ -dir. Morfoloji tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, bu bərk məhlullarda baş verən P.Ç. iki ölçülü rüşeymli mexanizmə malikdir. Sürət ölçmələri əsasında tədqiq olunan nümunələrdə $II \rightarrow III$ çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. KNO_3 -də çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $97,2 kC/mol$ olduğu halda $Rb_{0,985}Cs_{0,15}NO_3$ üçün bu qiymət $103,6 kC/mol$, $Rb_{0,985}Cs_{0,15}NO_3$ üçün $100,8 kC/mol$ olmuşdur [2].

Beləliklə, bir qrup qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında aparılan tədqiqatlar nəticəsində belə qərara gəlmək olar ki,:

1. Baxılan bərk məhlullarda P.Ç. ana kristal daxilində yeni kristalın kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir.

2. Tədqiq olunan bərk məhlul kristallarında temperatur yubanması $\Delta T \approx 1K$ -dir. Həmin yubanma həm KNO_3 və həm də $RbNO_3$ –də $\sim(5 - 10K)$ -dir. Deməli, bərk məhlul halında temperatur histerizi çox kiçikdir. Bundan əlavə qarşılıqlı çevrilən *II* və *III* modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturu da (T_0) KNO_3 –dəkindən $\sim 50K$ böyükdür.

3. KNO_3 –də K^+ ionlarının istər Rb^+ və istərsə də Cs^+ ionları ilə əvəz olunması *II* \rightarrow *III* çevrilmənin morfolojiyasına mənfi təsir göstərir. Bu da həmin çevrilmənin monokristal \rightarrow monokristal tipli getməsinə çətinlik yaradır.

4. Tədqiq olunan kristallarda KNO_3 –də *III* və *II* modifikasiyalar arasında mövcud olan I-modifikasiya reallaşmır.

5. KNO_3 -də *II* \rightarrow *III* çevrilməsi zamanı müşahidə olunan ritmik böyümə yalnız $K_{0,975}Ag_{0,25}NO_3$ kristalında müşahidə olunur.

6. Tədqiq olunan nümunələrin hamısında *II* \leftrightarrow *III* çevrilmələri zamanı *II* və *III* modifikasiyalar arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılır.

II FƏSİL. QƏLƏVİ METALLARIN NİTRAT BİRLƏŞMƏLƏRİ BƏRK MƏHLULLARININ MONOKRİSTALLARININ YETİŞDİRİLMƏSİ VƏ TƏDQIQI METODLARI

2.1. Maye mühitdən kristalların yetişdirilməsi

Hər şeydən əvvəl qeyd edək ki, kristal faza çevrilməsi nəticəsində qeyri-nizamlı haldan yəni buxar, ərinti, amorf hallarından və yaxud yenidən kristallaşma nəticəsində digər kristal halından göyərtilə bilir. Kristallaşma müəyyən temperaturda baş verən keyfiyyət sıçrayışıdır.

Yetiştirilmə mühitindən asılı olmayaraq kristallaşma prosesi iki mərhələdə baş verir. Birinci mərhələdə kristal fazanın submikroskopik rüşeymi əmələ gəlir. İkinci mərhələdə isə həmin rüşeym böyüyür. Kristalın yetişdirildiyi mühit kristallaşma mühiti adlanır.

Məlumdur ki, qaz mühitində onu təşkil edən hissəciklər nizamsız halda, mayelərdə isə bütün hissəciklər yaxın nizama malik olurlar. Yaxın nizama malik oblastlar kvazikristallik oblastlar olub, burada uzaq nizam mövcud deyildir. Mayeni təşkil edən hissəciklər rəqsi hərəkətlə yanaşı irəliləmə hərəkətində də olurlar.

Kristalı təşkil edən hissəciklərin düzülüşündə uzaqnizam hökm sürür. Kristalı təşkil edən hissəciklərin mərkəzləri arasındakı məsafə müəyyən istiqamətdə onların ölçülərinə nəzərən demək olar ki, eynidir. Kristal maddələrdə hissəciklərin rəqsi hərəkəti üstünlük təşkil edir.

Amorf cisimlərdə yaxın nizam olduğu halda, uzaq nizam yoxdur. Məhz buna görə də amorf cisimlərə ifrat soyudulmuş maye mühit kimi baxıla bilər.

Maddənin kristallaşması prosesinə, onu təşkil edən hissəciklər arasında yaxın və uzaq əlaqələrin doyması prosesi kimi də baxmaq olar.

Müxtəlif maddələrdə onları təşkil edən hissəciklər arasında müxtəlif rabitə tipləri və onlara ayrılan müxtəlif rabitə enerjiləri mövcuddur. Hissəciklər arasında məsafə artdıqca qarşılıqlı təsir qüvvəsi kəskin sürətdə kiçilir. Qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin kinetik enerjilərinin artması bu rabitənin qırılmasına səbəb olur.

Buradan təzyiq və temperaturun faza çevrilmələrində rolu görünür. Təzyiqin böyüməsi bir tərəfdən hissəciklər arasında məsafənin kiçilməsinə, kimyəvi rabitənin yaranmasına səbəb olursa, digər tərəfdən kristal cisim asan ovxalana biləndirsə, bu rabitənin pozulmasına, kristalın dağılmasına səbəb olar. Təzyiqin kifayət qədər olması kimyəvi rabitənin xarakterinin dəyişməsinə, sıx yığımlar quruluşlarının əmələ gəlməsinə, adi təzyiqdə həmin maddə üçün qeyri-adi olan kristallik rabitənin yaranmasına səbəb ola bilər.

Temperatur artırıldıqca kristal təşkil edən hissəciklərin hərəkət enerjiləri artır və bu da onların arasındakı rabitənin və nəticədə maddənin bərk haldan maye, daha sonra qaz halına keçməsinə səbəb olur. Beləliklə, konsentrasiya-temperatur sahəsini üç oblasta bölmək olar:

1. Mütləq qeyri-dayanıqlı stabil oblast;
2. Nisbi dayanıqlı metastabil oblast;
3. Mütləq dayanıqlı stabil oblast;

Mütləq dayanıqlı oblast doymamış məhlul halına uyğundur. Buraya daxil edilən kristal həll olur. Metastabil oblastda məhlula daxil edilmiş kristal böyüməyə başlayır. Stabil oblastda güclü kristallaşma baş verə bilər.

Beləliklə, stabil hal ifrat doymuş məhlulun (və ya ifrat soyudulmuş ərintinin) nisbi dayanıqlı halı olub, sistemə kristal-maya daxil edildikdə dayanıqlılıqdan çıxır. Kristal-mayanın ölçüsü müəyyən kristalın ölçüsündən kiçik olmamalıdır. O, eyni ölçüyə malik olmalıdır ki, mühitlə tarazlıqda ola bilsin [82, 86].

Qeyd etdiklərimizdən məlum olur ki, lazimi ölçülü və keyfiyyətli kristallar əldə etmək üçün metastabil sistemlərə kristal-maya daxil etməli və sistemdən istilik alınmalıdır. Metastabil oblastın eni bir çox amillərdən, o cümlədən sistemin təbiətindən aşqarlardan, təmizliyindən, mexaniki təsirlərdən, məhlulun soyudulma sürətindən və s. asılıdır.

Əgər irəlincədən iki mühiti ayıran səthin yaranması üçün (kristal-maya) müəyyən A işi görülərsə, kristalın metastabil fazadan böyüməsi asanlaşır [45]. Bunu

ərintini müvəqqəti ifrat soyutmaqla da əldə etmək olar. Kristal rüseyminin əmələ gəlmə ehtimalı görülən A işi ilə aşağıdakı əlaqədədir:

$$\alpha = e^{-\frac{A}{kT}}$$

Burada k-Bolsman sabiti, T-mütləq temperaturdur.

Mühitin tərkibində aşqarın olması kristallaşma prosesini asanlaşdırır. Əgər sistem aşqarlardan tam təmizlənsə, həmin sistem ifrat soyudulsa belə, kristallaşmaya bilər.

Kristallaşmanı xarakterizə edən parametrlərdən biri də zamandır. Məhz bu səbəbdən kristallaşma kinetik proses adlanır.

Bir çox hallarda kristal əridilib soyudulduqdan sonra amorf hala keçir. Bu xassə böyük ölçülü maddələr üçün xarakterikdir. Bunlara misal olaraq karamelə çevrilən şəkəri, şüşəyə çevrilən kvarsı və b. göstərmək olar.

Amorf cisimləri kristallaşdırmaq üçün uzun müddət yumşalma temperaturunda saxlayır və sonra ora kristal-maya daxil edilir. Prinsipcə belə şəraitdə bütün amorf cisimlər kristallaşa bilər.

Maddə maye halından kristal halına keçəndə bir qayda olaraq xüsusi həcmi kəskin sürətdə dəyişir. Bu dəyişmənin işarəsi kristal quruluşundan asılıdır. Kristal cisimlərin əksəriyyətinin kristallaşma nəticəsində həcmi kiçilir. Bu kiçilmə dəmir, qurğuşun və qalayda xüsusilə güclü olur. Su, bismut, silisium və b. kristallaşarkən genişlənir. Kristallaşma prosesinin tədqiqində həcm dəyişməsinin, işarə və qiymətinin təyini mühüm rol oynayır.

2.2. Məhlul və ərintilər.

Məhlul elə bir sistemdir ki, həmin sistemdə bir maddə digərinin və ya digərlərinin mühitində bərabər sürətdə paylanır. Ümumi şəkildə bu anlayış maddənin istənilən aqreqat halına, qaz qarışıqlarına, maye məhlullarına, bərk məhlullara aid edilə bilər.

Məhlulu təşkil edən hissəciklərin atomlar, molekullar, ionlar ola bilər. Buna uyğun olaraq, atom, molekulyar, ion (elektrolit) məhlullarını fərqləndirirlər. Bu məhlullara bəzən əsil məhlullar da deyirlər.

Verilmiş şəraitdə məhlulda həll olunanın maddənin yeni porsiyaları həll oluna bilirsə, bu doymamış məhluldur. Əgər bu şərt ödənilmirsə və eyni zamanda həll olunan maddə artıqlığı yoxdursa, belə məhlul doymuş məhlul adlanır.

Temperatur artdıqca maddənin həll olma qabiliyyəti artdığından və temperatur kiçildikcə azaldığından ifrat doymuş məhlul əldə etmək olar. Bu halda doymuş məhluldan fərqli olaraq ifrat doymuş məhlulda həll olunan maddə artıqlığı olacaqdır. Zaman keçdikcə həmin maddə artıqlığı belə məhluldan kristal şəklində ayrılır.

Qeyd etdiklərimizdən məlum olur ki, məhluldan kristal əldə etmək üçün onu ifrat doymuş hala gətirmək lazımdır.

Yeri gəlmişkən onu da qeyd edək ki, təmiz birləşmənin konqruent bölünmədən əriməsi nəticəsində alınan maye ərinti adlanır.

Məhlulun tarazlıqdan meyl etmə dərəcəsi onun ifrat doyması, ərintininki isə ifrat soyuması ilə xarakterizə olunur. Maye halında olan məhlul və ərintinin bu xarakteristikası bir çox hallarda kristallaşmanın hərəkətverici qüvvəsi adlanır və bu sistemin iki halının sərbəst enerjilərinin fərqi ilə təyin olunur. Maddənin məhlulda və kristalda bu enerji fərqi (kimyəvi potensiallar fərqi) aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C_0}$$

Burada C -ifrat doymuş məhlulun konsentrasiyası, C_0 -doymuş məhlulun konsentrasiyası, R -universal qaz sabitidir.

Mütləq ifrat doyma

$$\alpha = \Delta c = c - c_0$$

Nisbi ifrat doyma

$$\beta = \frac{\Delta c}{\Delta c_0}$$

İfrat doyma əmsalı və ya ifrat doyma dərəcəsi

$$\gamma = \frac{c}{c_0}$$

kimi təyin olunur. $\gamma > 1$ olsa, məhlul ifrat doymuş halda olur, $\gamma < 1$ olduqda isə məhlul bu halda olmur.

Onu da qeyd edək ki, ərinti halında irəlidə yazdığımız ifadələrdə c və c_0 əvəzinə T və T_0 götürülür. T -ifrat soyudulmuş ərintinin temperaturu, T_0 -isə böyüdülən kristalın ərimə temperaturudur.

Əgər kristal qaz fazadan böyüdülürsə, onda c və c_0 -ın yerinə ifrat doymuş buxarın və doymuş buxarın təzyiqi, uyğun olaraq P və P_0 götürülür.

2.3. Məhluldan kristalın yetişdirilməsi üsulları

Hər şeydən əvvəl bir daha qeyd edək ki, məhluldan kristal yetişdirmək üçün həmin məhlulu ifrat doymuş hala gətirmək lazımdır. Kristallaşma prosesinin sürəti nə qədər böyük olsa, mükəmməl kristalların yetişdirilməsi bir o qədər çətinləşir. Yaxşı üzlənmiş, düzgün formalı kristallar əldə etmək üçün kristallaşma prosesi çox zəif sürətlə baş verməlidir. Məhz buna görə də mükəmməl kristallar əldə etmək üçün məhlul doymuş haldan ifrat doymuş hala ehməlcə keçirilməlidir. Bunu temperaturu nizamlamaq və ya həlledicinin müəyyən hissəsini buxarlandıraraq məhlulun konsentrasiyasını artırmaqla əldə etmək olar.

Beləliklə, məhlulda həll olunan maddənin miqdarını artırmaqla və yaxud temperaturunu aşağı salıb, maddə hissəciklərinin hərəkət sürətini kiçiltməklə həmin hissəciklərin qanunauyğun şəkildə qruplaşmasına səbəb olur, yəni kristal rüşeymini yaradır və nəticədə bu rüşeymin böyüyərək lazım olan kristalı əmələ gətirməsinə nail olunur. Rüşeym onlarla atom və molekullar sistem olub, həmin atom və molekullar

bu sistemdə biri-birinə nəzərən elə vəziyyətdə olur ki, həmin vəziyyət kristal qəfəsini yarada bilir [87].

Məhluldan kristal yetişdirərkən həlledicinin seçimi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu seçim məhlulun ifrat doymuş hala gətirilməsində və mükəmməl kristalların yetişdirilməsində mühüm rol oynayır. İfrat doymaya görə məhluldan kristal yetişdirilməsi üsulları [168]-in müəllifi tərəfindən aşağıdakı kimi təsnif olunmuşdur: İzotermik və qeyri-izotermik üsullar. İzotermik üsul məhlulun temperaturunun sabit saxlanması ilə tətbiq olunur. İzotermik üsul şəraitdən asılı olaraq bir neçə formada tətbiq olunur. Suda məhluldan kristal yetişdirilən zaman həlledicini buxarlandırır və ya digər həlledicini daxil edib, həll olunmanı zəiflətməklə həyata keçirilir.

Hidrotermik şəraitdə suda məhluldan kristal alan zaman temperatur fərqi yaratmaqla kristal əldə oluna bilər.

Adi şəraitdə suda məhluldan kristal alan zaman kimyəvi və elektrokimyəvi reaksiyalardan istifadə olunur.

[168]-in müəllifi qeyri-izotermik, yəni temperatur dəyişməsilə kristal yetişdirilməsi üsullarını iki qrupa ayırmışdır. Birinci qrupa məhlulun ehməlcə soyudulması, ikinci qrupa isə nümunə boyu temperatur qradienti olduqda zona əriməsinin tətbiqi daxildir.

Onu da qeyd edək ki, məhluldan kristal yetişdirilən zaman absorpsiya, həmçinin elektrostatik təbiətli qüvvələrin təsiri ilə həlledici, kristallaşan modifikasiya kristal qəfəsinin rabitə qüvvələrinə güclü əlavə təsir göstərir [109]. Nəticədə yetişən kristalın tarazlıq formasından müəyyən dərəcədə fərqli böyüməsi müşahidə olunur.

Yeri gəlmişkən qeyd edək ki, A.Giibbs və P.Küri tərəfindən inkişaf etdirilən kristal böyüməsinin termodinamik nəzəriyyəsinə görə kristal və onu əhatə edən mühitin tarazlılığı halında kristal minimum səth enerjisi ilə xarakterizə olunan formanı almağa çalışır.

$$u = \sum s_i \sigma_i = \min (V = \text{const}, T = \text{const})$$

Burada s_i -kristal çoxüzlüsünün i -ci üzünün sahəsi, σ_i -həmin üzün xüsusi səth enerjisi, V -kristalın həcmi, T -mütləq temperaturdur. Gibbis-Küri prinsipi ilə təyin olunan kristal forması kristalın tarazılıq forması adlanır.

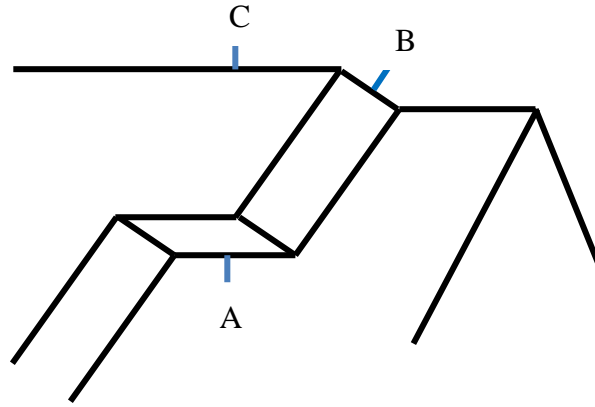
Məhluldan mükəmməl kristallar əldə etmək üçün böyümə sürəti çox kiçik, saatda millimetrin yüzdə birini təşkil etməlidir. Ona görə də böyümə prosesi uzun müddət tələb edir. Hər bir maddənin suda məhlulundan kristal alınmasının ümumi mənzərəsi aşağıdakı kimidir. Əvvəlcə kimyəvi stəkana həlledici tökülür az miqdarda kristal alınacaq maddə onda həll edilir. Bu proses o vaxta kimi davam edilir ki, həll olunanın həlledicidə həlli dayanır və məhlul doymuş hala gəlir. Alınan bu doymuş məhlul azca qızdırılır və onda həlledicinin sonrakı porsiyası həll edilir. Həmin məhlul soyudulduqda ifrat doymuş hala gəlir (otaq temperaturunda) və bu məhlulda böyük sürətlə kristallaşma baş verir. Həll olunanla həlledicinin miqdarı nisbəti xüsusi cədvəllərin köməyi ilə təyin olunur.

Doymuş hala gətirilmiş məhlulu azca qızdırıb, qabın ağzı süzgəcli kağızla örtülür. Həlledicinin buxarlanması hesabına məhlul ifrat doymuş hala gəlir və kristallaşma baş verir. Təmiz kristallar almaq üçün məhlulu süzgəcdən keçirmək lazımdır.

Kristallaşma zamanı məhlula kənardan yad cisim düşməməlidir. Bu cisimlər məhlulda yeni kristal mərkəzi rolunu oynaya və kiçik kristalcıqlar yarada bilər. Həmin kristalcıqlar əsas kristalın böyüməsinə maneçilik törədir və parazit kristallar adlanırlar.

Kristal böyüməsinin mexanizmi ondan ibarətdir ki, kristallaşma zamanı hər növbəti hissəcik (atom, molekul və ya ion) kristalın elə hissəsinə oturur ki, həmin hissədə ilişmə qüvvəsi ən böyük və deməli potensial enerji ən kiçik olsun. Şəkil 2.1-də kristal təşkil edən hissəciyin kristal səthində yaxınlaşmasının üç mümkün halı verilmişdir. A vəziyyətində həmin atoma təsir edən cazibə qüvvəsi B vəziyyətindəkindən, B vəziyyətindən isə C vəziyyətindəkindən böyükdür.

Ona görə də atom və molekullar yeni səth yaratmaqdan, irəlicədən böyüməkdə olan səth üzərinə düşür.



Şəkil 2.1. Böyüən kristalda A,B,C vəziyyətlərinin sxematik təsviri

I.Stranski və R.Kaişev NaCl kristalı ionunun A,B,C vəziyyətlərinə düşməsi üçün lazım olan enerjiləri hesablamış və

$$\varphi_1 = 0,066 \frac{e^2}{r}$$

$$\varphi_2 = 0,181 \frac{e^2}{r}$$

$$\varphi_3 = 0,874 \frac{e^2}{r}$$

almışlar [75]. Burada e -elektronun yükü, r -əks işarəli ionlar arasındakı ən qısa məsafədir. Alınan bu nəticələr göstərir ki, kristal üzərində yeni müstəvi torun yaranma ehtimalı çox kiçikdir. Belə ki, bunun üçün nisbətən böyük enerji tələb olunur.

2.4.1. Maddənin rotation-kristal (RKH) və Kristal→RKH çevrilmələri.

Maddənin rotation kristal halı quruluşuna və mövcudolma temperatur intervalına görə kristal və maye arasında yer tutur. Xarici ədəbiyyatda bunlara plastik kristallar da deyirlər. Maddənin bu halı bir sıra tədqiqatçıların diqqət mərkəzində

olmuşdur. Lakin həmin tədqiqatlar nəticəsində $K \rightarrow PKH$ prosesinin mexanizmi barədə heç bir mülahizə irəli sürülməmişdir.

Məlumdur ki, RKH molekulların mərkəzlərinin kristal qəfəsinin saxlanması və fırlanma hərəkəti nəticəsində molekulların uzaq oriyentasiya nizamının pozulması ilə xarakterizə olunur. Quruluşun bu xüsusiyyəti Y.İ.Frenklə əsas vermişdir ki, bu faza çevrilməsinin oriyentasiya əriməsi adlandırılır [80]. Lakin bu termin çevrilmə haqqında yayılan səhv təsəvvürləri, yəni müəyyən temperatura çatdıqdan sonra məhlulların kristal qəfəsində tutduqları orta vəziyyət ətrafında fırlanması kimi təsəvvürlərin qarşısını ala bilmədi. Müşahidə olunana bir sıra təcrübi faktlar, o cümlədən kristal qəfəsi simmetriyasının, molekulların mərkəzlərinin fəza torunun və sıx yığılma qaydasının kəskin dəyişməsi, habelə sıxlığın kifayət qədər sıçrayışla dəyişməsi bu mexanizmin doğruluğuna qarşı idi.

RKH-nın quruluşunun tədqiqinə həsr olunmuş əsərlərin təhlili bir sıra maraqlı faktların aşkarlanmasına səbəb olur. Söhbət hal diaqramında öz mövcud olma oblastı olan maddənin özünəməxsus halından gedir. Ona görə də [44]-ün müəllifləri maddənin bu halı RKH adlandırmışlar.

Maddənin bu halının xüsusiyyətləri haqqında A.Timmermans tərəfindən [204] və [179]-da ətraflı məlumatlar verilmişdir. RKH-nın iki xüsusiyyətini qeyd edək. Əvvəla, yüksək simmetriyalı qəfəsə malikdirlər ki, bu da kürə və silindirlərin yığılması üçün xarakterikdir. İkincisi isə rentgenoqramda reflekslərinin sayı adi kristallardan xeyli azdır. Bu da o deməkdir ki, elementar özəkdə səpilmə təxminən iki anqstrom tərtibindədir. RKH-molekulları formaca kürəyə yaxın olan, yaxud silindrə yaxın olan maddələr üçün xarakterikdir.

Aşağı simmetriyalı molekulun yüksək simmetriyalı halda iki cür düzülüşü mümkündür: ya kristalın oxlarına nəzərən bütün oriyentasiyalar eyni ehtimallı olmalı (mərkəzi molekul da ya kürə və yaxud silindr simmetriyasına malik olmalıdır), ya da ki, molekullar müəyyən ixtiyari oriyentasiyadan kristalın simmetriya elementlərindən alınan bir neçə fiksə olunmuş oriyentasiyalarda olmalıdır. Sonuncu halda

simmetriyadan məhrum olan molekul üzə mərkəzləşmiş kub qəfəsin düyünlərində 48 müxtəlif oriyentasiyalarda olacaqdır.

İrəli sürülən hipotezlərin doğruluğuna müəyyən şübhə olsa da, yəqindir ki, RKH-da molekulların düzülüşündə yaxın nizam və hətta domen quruluşu mövcuddur. Bütün RKH olan maddələrdə molekulların reoriyentasiyası labüddür. Deməli həmin maddələrdə yaxın nizam tamamilə labildir.

Maddənin RKH-da yaxın nizamını təsdiq edən bir sıra faktlar vardır [204].

Qeyd etdiyimiz kimi maddənin RKH xassələrinə görə kristallarla mayələr arasında aralıq vəziyyəti tutur. Bu hal üçün molekulların ağırlıq mərkəzlərinin düzülüşünə görə uzaq nizam mövcuddur. Lakin qəfəsdə molekulların oriyentasiyası xaotikdir. Dielektrik sabitinin temperatur asılılığı dipol mayələrinəndəki kimidir [40].

Tədqiqatlar nəticəsində kristalda molekulun demək olar ki, “sərbəst” və ya bir qədər “çətinləşmiş” fırlanması ehtimal olunmuşdur. Məsələn, L.Poulinq [180] və başqalarına görə RKH-nın mövcud olma intervalında kristal qəfəsinə molekulun müəyyən ox ətrafında tam fırlanması baş verir və bu qazlarda molekulların sərbəst fırlanmasına bənzəyir. Digər tədqiqatçılar, məsələn Y.I.Frenkel belə hesab edirdi ki, maddənin RKH-na keçid temperaturunda molekula kristalda öz oxunun düzgün düzülüş qaydasını itirir. Onlar qazanılmış oriyentasiya ətrafında fırlanma rəqsini icra edirlər. Lakin molekulların ağırlıq mərkəzlərinin düzülüşünün düzgünlüyü saxlanılır.

Maddənin R.K.H.-da termik, mexaniki və optik xassələri müxtəlif alimlər tərəfindən tədqiq olunmuşdur. Bütün bu tədqiqatlar RKH-da müşahidə olunan anomal xassələri araşdırmaq məqsədini güdmüşdür.

Kristal → RKH faza çevrilməsinin termodinamikası, az saylı kalorimetrik ölçmələri nəzərə almasaq, çox az öyrənilmişdir. [179]-un müəllifləri bərk tsikloheksanda polimorf çevrilmələri tədqiq edərək, müəyyən etmişlər ki, nümunədə RKH → K çevrilməsi temperatur yubanması ilə baş verdiyi halda K → RKH çevrilməsi yubanmadan gedir. Müəlliflərə görə RKH → K çevrilməsi zamanı temperatur yubanması 60°C olduğu halda K → RKH çevrilməsi həmişə –8,3°C

temperaturda baş verir ki, bu da qarşılıqlı çevrilən faza kristalları arasında tarazlıq temperaturudur.

$K \rightarrow RKH$ çevrilməyə məruz qalan maddələr içərisində ən çox öyrəniləni CBr_4 -dur. [46]-da çevirmə nöqtəsinə yaxın temperaturda CBr_4 -ün izotermik sıxılması zamanı aparılan təcrübələrin nəticələri verilmişdir.

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

ölçmələri həm sabit (75atm) həm də dəyişən ($\Delta P = 127 \text{ atm}$) təzyiqlərdə aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, $K \rightarrow RKH$ çevrilməsi zamanı izotermik sıxılma əmsalı 24% artır. Bu zaman həcmi genişlənmə zamanı da 12,5% artır.

İzotermik sıxılma əmsalı üçün alınan qiymətlərə və [171]-ə görə sabit həcmdə istilik tutumu C_V hesablanmışdır. Məlum termodinamik

$$C_p = C_V + \frac{\alpha^2 VT}{K_T}$$

münasibətinə görə $t = 70^\circ\text{C}$ -də $C_V = 26,14 \text{ Kal/mol.dər}$ alınmışdır. C_V - istilik tutumu iki komponentdən ibarətdir. Onlardan biri daxili molekulyar hərəkətlə, digəri isə qəfəsin istilik tutum ilə əlaqədardır:

$$C_V = C_{d.m} + C_{q\text{əf}}$$

Aparılan infraqırmızı spektroskopiya tədqiqatlarına görə 70°C -də $C_{dm} = 14,55 \text{ kal/moldər}$ və deməli $C_{q\text{əf}}$ -üçün alınan bu qiymət göstərir ki, molekul fırlanmır və yalnız rəqs edə bilər. Belə ki, fırlanma oriyentasiyası istilik tutumuna təsir etmir.

CBr_4 -ün faza diaqramına görə bu maddədə $46,6^\circ\text{C}$ -dən $46,9^\circ\text{C}$ -yə kimi keçid temperaturuna malik iki modifikasiya vardır. Yüksək təzyiqdə daha bir modifikasiya da mövcuddur. Baxılan nümunədə çevrilmə və ərimə istilikləri uyğun olaraq $1420 \pm 15 \text{ kal/mol}$ və $945 \pm 25 \text{ kal/mol}$ -dur. [172]-də alınan nəticələr maraqlıdır. Müəlliflər təcrübi olaraq C_p , genişlənmə əmsalı α və izotermik sıxılma β -ni təyin edərək

$$C_p = C_V + \frac{T\alpha^2V}{\beta}$$

ifadəsindən C_V -ni hesablamışlar. Həmin ölçmənin nəticələri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2.1.

α , β , C_p və C_V -nin təcrübi və hesablanmış qiymətləri

$t^\circ\text{C}$	V	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$	C_p	C_V	C_{dax}	$C_{q\text{əf}}$
0°C	0,2836	3,61	24,5	28,95	24,95	13,23	11,7
37,7	0,2882	5,05	29,9	31,70	25,55	14,05	11,5
55,8	0,3119	5,82	38,7	33,0	25,8	14,83	11,5

$C_{q\text{əf}}$ –in təcrübi təyini zamanı xəta $0,5 \text{ kal/mol dər}$ -ni aşmamışdır. Əgər RKH fazasında molekul sərbəst fırlanma halında olsaydı, onda $C_{q\text{əf}} = \frac{9}{2}R \text{ kal/mol dər}$, fırlanma rəqsi hərəkətdə olsaydı onda $C_{q\text{əf}} = 6R \text{ kal/mol dər}$ olmalı idi. Sonuncu rəqəm təcrübi nəticələrə uyğun gəlir.

Beləliklə, qeyd etdiyimiz düsturdan istifadə edərək ionun RKH-fazasında hərəkəti öyrənilmiş və belə nəticəyə gəlinmişdir ki, ionlar sərbəst fırlanma yox, fırlanma rəqsi hərəkətini edirlər.

Müxtəlif maddələrdə bu fırlanmanın xarakterini müəyyənləşdirmək üçün Marşal P. və əməkdaşları tərəfindən CF_4 , CCL_4 və CBr_4 maddələrində çevrilmə və

ərimə entropiyaları və $\frac{T_{\text{çev}}}{T_{\text{ər}}}$ nisbəti ölçülmüşdür. Alınan nəticələr cədvəl 2.2-dəki kimidir.

Cədvəl 2.2.

CF_4 , CCL_4 və CBr_4 -də $\frac{T_{\text{çev}}}{T_{\text{ər}}}$ nisbətinin qiymətləri

Maddələr	CF_4	CCL_4	CBr_4
Ölçülən kəmiyyətlər			
$\frac{T_{\text{çev}}}{T_{\text{ər}}}$	0,85	0,901	0,881
$S_{\text{çev}}$	4,64	4,86	4,98
$S_{\text{ər}}$	1,87	2,40	2,60

Alınan nəticələrin uyğunluğu göstərir ki, baxılan birləşmələrdə çevrilmənin xarakteri eynidir. Bricmenin təcrübələrinə görə [110], $\frac{dT}{dp}$ -ni ölçməklə [205]-in müəllifi CBr_4 və CCL_4 -də çevrilmənin eyni tipli olduğunu sübut etmişdir. Çətinliyinə görə çevirmə nöqtəsində C_p izotermin sıxılma əmsalının ölçmələrindən qeyri-dəqiq nəticələr alınmışdır. Həmin səbəbdən də CBr_4 -də çevirmə səhv olaraq çevirmə temperaturuna yaxınlaşdıqca istilik tutumu sonsuz böyüdüüyü çevirməyə aid edilmişdir, CF_4 və CCL_4 -də isə istilik tutumu çevirmə temperaturunda sonlu qiymətə malik olduğu müəyyən edilmişdir.

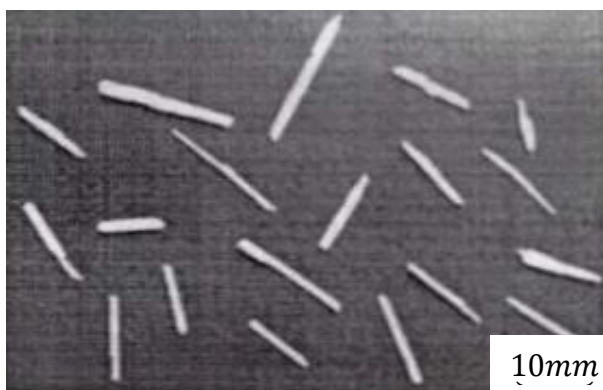
J.Marşal və əməkdaşları [173] CBr_4 və NH_4Cl -da termodinamik tədqiqatlar apararaq C_V -ni hər iki maddə üçün hesablamış və belə nəticəyə gəlmişlər ki, Kristal \rightarrow RKH çevrilməsi zamanı molekulların hərəkəti dəyişmir və əvvəlki kimi harmonik rəqs edirlər. CBr_4 -də çevirmə istiliyi üçün alınan orta qiymət (1594,5 *kal/mol*) müəlliflərinin aldığı qiymətdən xeyli fərqlənmişdir (1420 *kal/mol*). Bundan başqa müəlliflər bir fazadan digər fazaya keçən maddə miqdarının temperatur asılılığını təyin edən cədvəl tərtib etmişlər (bax cədvəl 2.3).

$t^{\circ}\text{C}$	46,799	46,827	46,836	46,850	46,850
Yüksək temperatur fazasına keçmə %-lə	14,65	30,65	46,7	62,7	78,75

Göründüyü kimi maddənin əsas kütləsinin çevrilməsi biri-birindən $0,06^{\circ}\text{C}$ fərqlənən temperaturlarda baş verir. Bununla çevrilmə prosesi zamanı yubanma temperaturunun mövcudluğunun prosesin xarakterinə ciddi təsirini qeyd etmək lazımdır.

2.4.2. $KNO_3 - CsNO_3$, $KNO_3 - AgNO_3$ bərk məhlul kristallarının yetişdirilməsi.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün $RbNO_3$, $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055; 0,060$) və $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalları izotermik kristallaşma üsulu ilə yetişdirilmişdir. Bu məqsədlə lazımi nisbətdə “ЧДА” markalı KNO_3 , “ХЧ” markalı $RbNO_3$, $CsNO_3$ götürülərək destillə olunmuş suda məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə ($1 \times 2 \times 10$ mm) ölçülü monokristallar əldə olunmuşdur. Alınan nümunələr müstəvi lövhə və iynə şəklində olmuşdur. Rentgen tədqiqatları göstərmişdir ki, iynənin boyu $[001]$ kristalloqrafik istiqamətində yönəlmişdir. Nümunə üçün şəkil 2.2-də $Rb_2Na(NO_3)_3$ və şəkil 2.3-də $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristallarının fotosəkilləri verilmişdir.



Şəkil 2.2. $Rb_2Na(NO_3)_3$ bərk məhlul monokristallarının fotosəkilli



Şəkil 2.3 $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ bərk məhlul monokristalının fotosəkilli

Təqdim olunan şəkillərdən görünür ki, tədqiq olunan nümunələrin məhlullardan alınan monokristalları müxtəlif xarici formalara malikdir. Alınan nümunələrin içərisindən mikroskopik tədqiqatlar aparmaq üçün münasib ölçüdə nümunələr seçilmişdir. Onu da qeyd edək ki, kristalları aşqarlardan təmizlənməsi üçün bir neçə dəfə yenidən kristallaşmaya məruz qoyulmuşdur.

Yeri gəlmişkən qeyd edim ki, müxtəlif kristallarda quruluş çevrilmələrinin tədqiqi zamanı buraxılan ən böyük səhv tədqiq olunan nümunələrin mükəmməlliyinə və təmizliyinə xüsusi diqqətin yetirilməməsidir. Ədəbiyyat xülasəsində qeyd etdiyimiz kimi aparılan təcrübələrin əksəriyyətində nümunələr əsasən iki şüşə lövhə arasında ərinti damcısının kristallaşması yolu ilə alınmışdır. Bu şəraitdə maddə böyük gərginlik altında kristallaşır və belə kristallarda morfoloji tədqiqatlar obyektiv nəticələr almağa imkan vermir.

Alınan kristalların monokristallığına əmin olmaq üçün otaq temperaturunda bütün yetişdirilən kristalların laueqramları çəkilmişdir. Nümunə üçün şəkil 2.4-də $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının otaq temperaturunda çəkilmiş laueqramı verilmişdir.



Şəkil. 2.4. $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının otaq temperaturunda çəkilmiş laueqramı [177]

Nümunələrin kristalloqrafik parametrlərini təyin etmək üçün rentgenoqrafik üsul tətbiq olunmuşdur. Laboratoriyada mövcud olan Almaniyanın Bruker firmasının ADVANCE D8 rentgen difraktometri ovuntu ilə işlədiyindən, alınan monokristallar çəkilişlər üçün ovuntu halına salınmışdır.

2.4.3. Polimorf çevrilmələrin tədqiqi üsulları.

Hər şeydən əvvəl bir daha qeyd edək ki, polimorfizm bir fiziki hadisə kimi kəşf olunduqdan sonra termodinamik aspektdən onun tədqiqinə çox saylı əsərlər çap olunmuşdur.

Termodinamik baxımdan P.Ç. maddənin aqrekat halının dəyişməsinə analogidir. Bu o deməkdir ki, maddənin aqrekat hallarında olduğu kimi polimorf modifikasiyaların da daxili enerjisi, istilik tutumu həcmi genişlənməsi, entropiyası və digər termodinamik parametrləri müxtəlif olmalıdır. Polimorf çevrilmə nəticəsində bu parametrləri təsvir edən əyriyə sıçrayışa məruz qalır və yaxud da kəşir. Bu sıçrayış və yaxud kəşimlər haqqında müəyyən informasiya əldə etmək olar.

Həmin parametrləri kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün DTA, DSK, adiobatik kalorimetriya və digər termodinamik üsullardan istifadə olunur. Maddənin bu və ya digər fiziki xassələrini, o cümlədən elektrik, optik və digər xassələrini müxtəlif temperatur və ya təzyiqlərdə öyrənməklə tədqiq etmək olar. Məlum səbəblərdən aydındır ki, çevrilmə temperaturunda həmin xassələr sıçrayışla dəyişəcək və həmin sıçrayışa görə baxılan maddədə polimorf çevrilmənin mövcudluğu və çevrilmə temperaturu haqqında müəyyən informasiya əldə etmək olar.

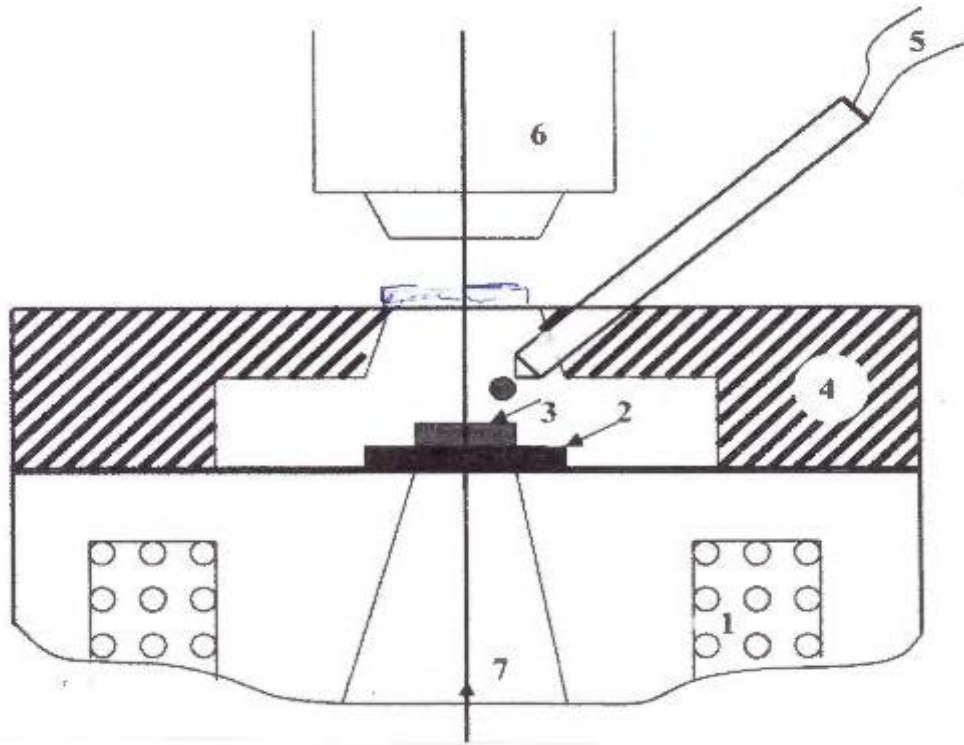
Polimorf çevrilmələrin tədqiqi üsullarına spektral təhlil üsulunu da aid etmək olar. Maddənin müxtəlif temperaturalarda udma və ya kombinasiyalı səpilmə spektrini çəkib, müxtəlif modifikasiyada spektr xətlərinin sayı və intensivliyinə görə tədqiq olunan maddədə polimorfizmin mövcudluğu barədə məlumat əldə etmək olar.

İrəlidə qeyd etdiklərimizdən başqa P.Ç. tədqiq etmək üçün digər üsullar da mövcuddur. Bura neytronoqrafik, EPR, NMR və başqa üsullar da daxildir.

Polimorf çevrilmələrin termodinamik, spektral təhlil, EPR, NMR və fiziki xassələrin dəyişməsinə görə tədqiqi prosesin mexanizmi barədə heç bir informasiya vermir. Prosesin mexanizmini araşdırmaq üçün hər şeydən əvvəl çevrilmələr zamanı yeni kristalın böyümə morfologiyasını, qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini, habelə prosesin kinetikasını tədqiq etmək lazımdır. Bir daha qeyd edək ki, irəlidə qeyd etdiyimiz üsulların heç biri

prosesin mexanizmini araşdırmağa imkan vermir. Yalnız bu və ya digər maddədə P.Ç.-mövcudluğunu aşkar etmək, çevrilmə temperaturunu təyin etməyə imkan verir.

Morfoloji tədqiqatlar aparmaq üçün tədqiq olunan nümunələr optik şəffaf olmalıdır. Optik polyarizasiya mikroskopu vasitəsilə belə kristallarda polimorf çevrilmələr zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının böyümə morfologiyasını vizual müşahidə edib, fotolövhdə qeydə almaq olar. Xüsusi konstruksiya olunmuş qızdırıcı ilə təmin olunmuş mikroskopda prosesin kinetikasını da tədqiq etmək olar. Belə bir qızdırıcı ilə təmin olunmuş optik mikroskopun prinsipial sxemi şəkil 2.5-də verilmişdir [94].



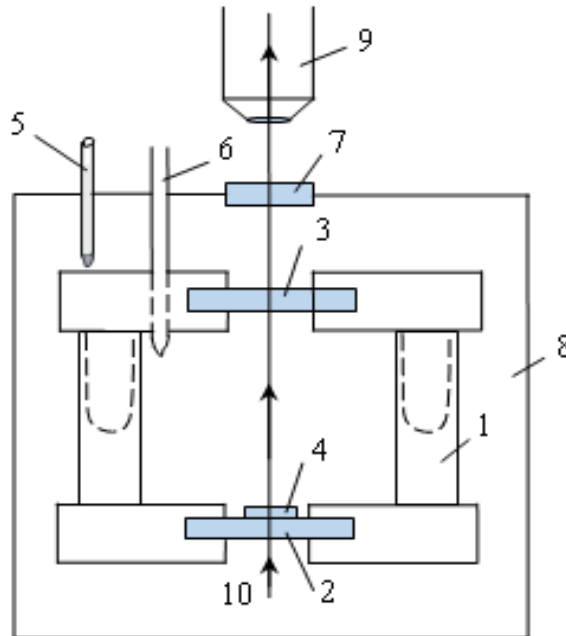
Şəkil 2.5. Qızdırıcı ilə təmin olunmuş optik mikroskop

P.Ç. zamanı kristalda polyarizə olunmuş işıqda müşahidə aparmaqda məqsəd ana və yeni kristalları fərqli rənglərdə görməkdir. Belə ki, quruluş çevrilməsi zamanı bir çox hallarda qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının optik oxları fərqli istiqamətlərə yönəlir və kristallar polyarizələnmiş işıqda fərqli rənglərdə görünür.

Şəkil 2.5-dən görüldüyü kimi qızdırıcı optik stolun (1) üzərinə qoyulmuş və polyarizələnmiş işıq şüasının keçməsi üçün yol açılmışdır. (3) kristal (2) qoruyucu şüşəsi ilə qızdırıcı üzərinə qoyulmuşdur. Kristalın temperaturu (5) termocütü

vasitəsilə ölçülür. Kristalın istilik izolyasiyasını təmin etmək üçün (4) örtüyü ilə örtülür. Kristaldan keçən (7) şüası mikroskopun (6) obyektivi üzərinə düşür və müşahidə aparılır. Mikroskopa foto-kinoaparat qoşmaqla kristal böyüməsinin morfoloqiyası lentə alınır.

Təzyiqin təsiri ilə baş verən P.Ç. zamanı kristal böyümələrinin morfoloqiyasını tədqiq etmək məqsədilə V.İ.Nəsirov XI Paris Universitetinin bir qrup əməkdaşı ilə xüsusi konstruksiyalı özək hazırlamışdır [65]. Həmin özəyi tətbiq etməklə paradixlorbenzolda polimorf çevrilmənin kinetikasi təzyiqdən asılı olaraq tədqiq olunmuşdur [65]. Həmin özəyin prinsipial sxemi şəkil 2.6-da verilmişdir. Polyarizəlanmış işıq şüası (10) özəyin (2) pəncərəsindən daxil olub (3) pəncərəsindən çıxaraq mikroskopun obyektivi (9) üzərinə düşür. Tədqiq olunan kristal (4) şüşə lövhəsi üzərinə qoyulur. Özəyə (6) borusu vasitəsilə təzyiq verilir. Təzyiq özəyini bütövlükdə termostata (8) yerləşdirib eyni zamanda təzyiq və temperaturu dəyişməklə P.Ç. prosesini izləmək olar. Temperatur (5) termometri ilə ölçülür. Onu da qeyd edək ki, işıq şüasının termostatdan çıxması üçün ona da bir şüşə pəncərə (7) qoyulur.



Şəkil 2.6 Yüksək təzyiq almaq üçün tətbiq olunan özək

Bu üsul tətbiq olunanda da okulyara kinokamera və fotoaparat qoşula bilir. Müşahidə kamera vasitəsilə aparılır.

Kristallarda P.Ç. tədqiqi üçün ən etibarlı və mühüm üsul rentgenoqrafik üsuldur. Bu üsulu tətbiq etməklə ayrı-ayrı modifikasiya kristallarının quruluşunu, qəfəs parametrlərini, fəza qrupunu, habelə mövcud olma temperatur intervalını təyin etmək olur. P.Ç. tipini müəyyən etmək üçün ən sadə üsul çevrilmədən əvvəl və sonra kristalın laueqramlarının çəkilməsidir [138].

Bizim tədqiqatlarımız zamanı МИН-8 polyarizasiya mikroskopundan, Bruker firmasının ADVANCE D8 difraktometrindən, Laue çəkilişi zamanı isə PKB-86 rentgen kamerasından istifadə olunmuşdur. Rentgen difraktometrə tədqiqatlar $CuK_{\alpha}(\lambda = 1.5406\text{Å})$ şüalanmada 40kV, 40mA rejimində, TTK 723K temperatur kamerasında $300K \leq T \leq 600K$ temperatur, $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ bucaq intervalında aparılmış, difraksiya əks olunmalarının indekslənməsi və işlənməsi zamanı TOPAS və EVA proqramları tətbiq olunmuşdur.

III FƏSİL. POLOMORF ÇEVRİLMƏLƏR ZAMANI KRİSTAL BÖYÜMƏSİNİN MORFOLOGİYASI

3.1. Ümumi qeydlər.

Polimorf çevrilmələrin mexanizminin araşdırılması digər tədqiqatlarla yanaşı morfoloji tədqiqatların da aparılması tələb edir. Bu baxımdan tədqiqat obyektini kimi optik şəffaf kristalların seçilməsi təbiidir.

Qızdırıcı ilə təmin olunmuş mikroskop vasitəsilə aparılan təcrübələr bir kristal modifikasiyası daxilində digər modifikasiyanın kristal mərkəzinin yaranması və böyüməsini birbaşa, yəni vizual müşahidə etməyə imkan verir. Ona görə də P.Ç. mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün ilk növbədə morfoloji tədqiqatlar aparmaq zəruridir.

Qeyd edək ki, indiyə kimi bir sıra optik-şəffaf kristallarda morfoloji tədqiqatlar aparılmış və maye fazadan kristal böyüməsilə bərk fazadan kristal böyüməsi arasında müəyyən oxşarlıqlar aşkar edilmişdir [11]. Maye və qaz mühitdən böyüyən kristal formalarının bərk mühitdə kristal böyüməsi formalarına uyğunluğu, maye və bərk mühitlərdən kristal böyümələrinin mexanizminin uyğunluğu haqqında ilk təsəvvürləri yaradır. Lakin maye fazadan kristal böyüməsi zamanı kristal rüşeymi hər tərəfdən çox kiçik hidrostatik təzyiqa məruz qalır. Bu zaman kristal üzünün mayeyə doğru böyüməsinə heç bir mexaniki təsir mane olmur. Lakin kristalı əhatə edən mühitdə müxtəlif təsirlər kristal üzünün böyüməsinə mənfi təsirini göstərə bilər. Buna misal olaraq kristalın böyüyən istiqamətində temperatur sahələrinin qeyri-bərabərliyi nəticəsində həmin üzün keyfiyyətinin pisləşmə bilməsini göstərmək olar.

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində və onların bir qrup bərk məhlullarında aparılan morfoloji tədqiqatlar bir sıra maraqlı faktların qeydə alınmasına səbəb olmuşdur. Belə ki, morfoloji tədqiqatlar göstərmişdir ki, tədqiq olunan maddələrin hamısında proses temperatur yubanması ilə baş verir. Qələvi metalların nitrat birləşmələrində bu yubanma $\sim 5 - 10 K$ temperatur intervalındadırsa, onların bərk məhlul kristallarında bu yubanma $1 - 2 K$ temperatur intervalındadır. Temperatur

yubanmasının qiyməti kristalın ölçüsündən, mükəmməllik dərəcəsiindən və daxili gərginliyindən asılıdır. Alınan bu nəticədən belə çıxır ki, baxılan maddələrin bərk məhlul kristalların nitrat birləşmələrinin özünə nəzərən daha mükəmməldir.

Onu da qeyd edək ki, P.Ç. zamanı temperatur yubanması maye fazadan böyüməsi zamanı məhlulun ifrat doyma halına gətirilməsinə bənzəyir.

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində aparılan təcrübələr nəticəsində göstərilmişdir ki, P.Ç. zamanı yeni modifikasiya kristalının rüşeymi ana kristal daxilində yaranır və bu rüşeym əvvəlcə kristalın [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür, bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra isə [001] kristalloqrafik istiqamətində davam edir. Bir çox hallarda həmin rüşeym kristalın mikroskop altında görünən defektli yerində yaranır və həmin defektlər kristal böyüməsinə istiqamətləndirici təsir göstərə bilər. Bundan başqa çevrilmədən sonra potensial rüşeym mərkəzi rolunu oynayan defektlərin kristalda uzun müddət saxlanması faktı da müşahidə olunmuşdur.

Mükəmməl kristallar əldə etmək üçün P.Ç. çox kiçik sürətlə, yəni T_0 tarazlıq temperatura ətrafında çox kiçik temperatur yubanmasında ($\Delta T = T_{cev} - T_0$) aparılmalı, tədqiq olunan nümunə imkan daxilində az defektli olmalıdır. Sadəcə olaraq qeyd etdiyiniz “az defektli kristal” anlayışı da nisbi anlayışdır.

Burda bir məsələnin də qeyd olunması mühümdür. Təcrübələr göstərir ki, qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında sərt kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlandıqda bir modifikasiya kristalı digər modifikasiya kristalının böyüməsinə istiqamətləndirici təsir göstərir. Belə olan halda qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasında istiqamət əlaqələrinin müəyyənləşdirilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Qeyd edək ki, təcrübələr göstərir ki, qələvi metalların nitrat birləşmələrində P.Ç. sayı və temperaturu kationların ion radiusundan asılı deyildir. Bu baxımdan həmin birləşmələrdə kation əvəzlənməsinin çevrilmələrin sayı və temperaturuna təsirinin öyrənilməsi kristalloqrafik baxımdan böyük maraq kəsb edir. Məhz buna görə də qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarının bir qrupunda

analoji tədqiqatlar aparılmış [12,66,67] və təqdim olunan bu iş də həmin tədqiqatların davamıdır.

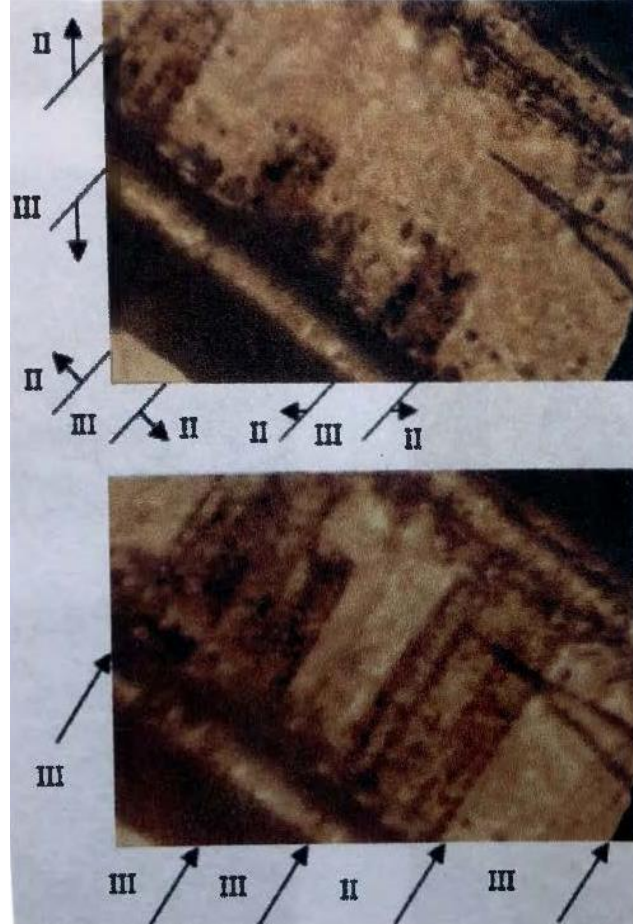
3.2. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ bərk məhlul monokristalında polimorf çevrilmələrin morfolojiyası.

İrəlicədən qeyd edək ki, tədqiqat üçün nümunələr fəsil II-də verilən metodika üzrə yetişdirilmişdir. İzotermik kristallaşma zamanı “УДА” markalı KNO_3 və “ХУ” markalı $AgNO_3$ götürülmüşdür. Alınan nümunələr iynəvari və müstəvi lövhə şəklində olmuşdur. İynələrin uzunluğu 5-10 mm olub, boyu [001] kristalloqrafik istiqamətdə yönəlmişdir. Təcrübələr aparmaq üçün mikroskopun tam görüş sahəsində yerləşən nümunələr seçilmişdir. Müşahidələr qızdırıcı ilə təmin olunmuş MHH-8 markalı polyarizasiya mikroskopunda okulyara qoşulmuş “Levenuk C310NK” tipli kinokamera ilə aparılmışdır. P.Ç. zamanı kristal böyüməsi kompüterdə izlənilmiş və kristalın temperaturu termocüt (mis-konstantan) vasitəsilə ölçülmüş və onun dəqiqliyi $100^{\circ}C - d\pm 0,5^{\circ}$ olmuşdur.

Aparılan tədqiqatların nəticələrini şərh etməzdən əvvəl təqdim olunan işin yerinə yetirildiyi laboratoriyada gümüş nitratin, kalium nitratin bəzi məhlullarında yerinə yetirilən analoji təcrübələrin əsas nəticələrini nəzərdən keçirək.

1. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ -kristallarında polimorf çevrilmələr [5]. Təcrübələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, $T > 383K$ temperaturda $II \rightarrow III$ çevrilməsi baş verir. II və III modifikasiyalar arasındakı tarazılıq temperatura $T_0 = 383 \pm 0,5K$ -dır. Baxılan nümunələrdə çevrilmənin yubanma temperaturu $\Delta T \approx 1K$ olub, kristalın ölçüsündən və ana kristalın deffektlik dərəcəsindən asılı olaraq dəyişə bilər. $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının rüşeymi ana kristalın defektli yerində yaranıb, əvvəlcə [100] və sonra [001] istiqamətində böyüyür. Kristalın defektlilik dərəcəsindən və temperatur rejiminin seçilməsindən asılı olaraq ana kristal daxilində yeni kristalın bir və ya bir neçə rüşeymi yarana bilər.

Temperatur yubanması ΔT və böyümə sürəti nə qədər kiçik, kristalın defektləri nə qədər az olsa, bir rüşeymli çevrilmənin ehtimalı da bir o qədər böyük olar (Əlbəttə söhbət mikroskop altında müşahidə oluna bilən defektlərdən gedir).

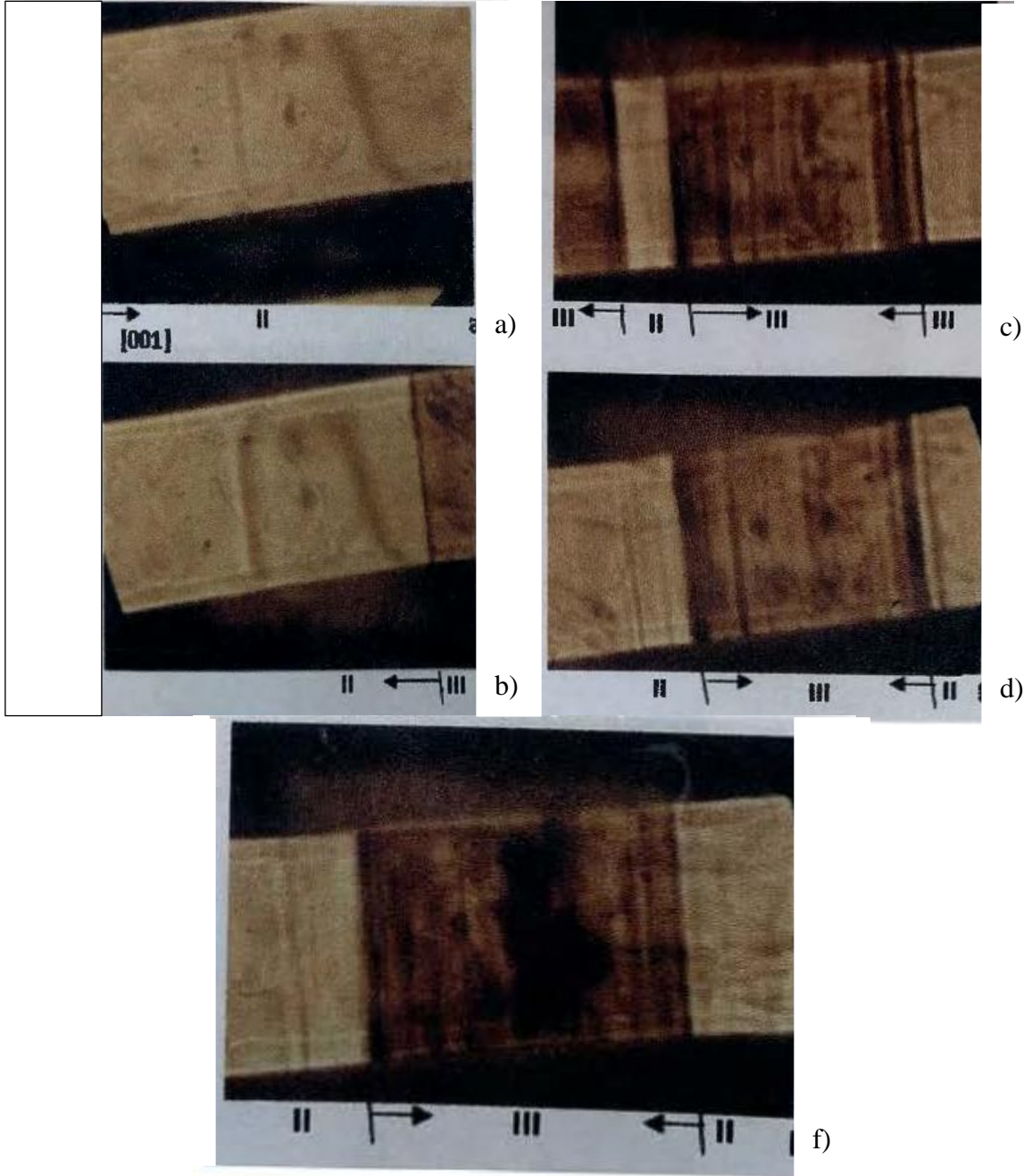


Şəkil 3.1. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ -monokristalında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmə zamanı II-modifikasiya kristalı daxilində III-modifikasiya kristal rüşeymlərinin yaranması və böyüməsini əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90 dəfə [5].

Şəkil 3.1-də bir neçə rüşeymli böyümənin mikrofotografiyaları verilmişdir. Şəkil 3.1, a-da 4 yeni kristal rüşeyminin yaranması və [100] istiqamətində böyüməsi əks olunmuşdur. Şəkil 3.1,b-də isə həmin rüşeymlərin bəzilərinin biri-birinə qovuşması baş vermişdir.

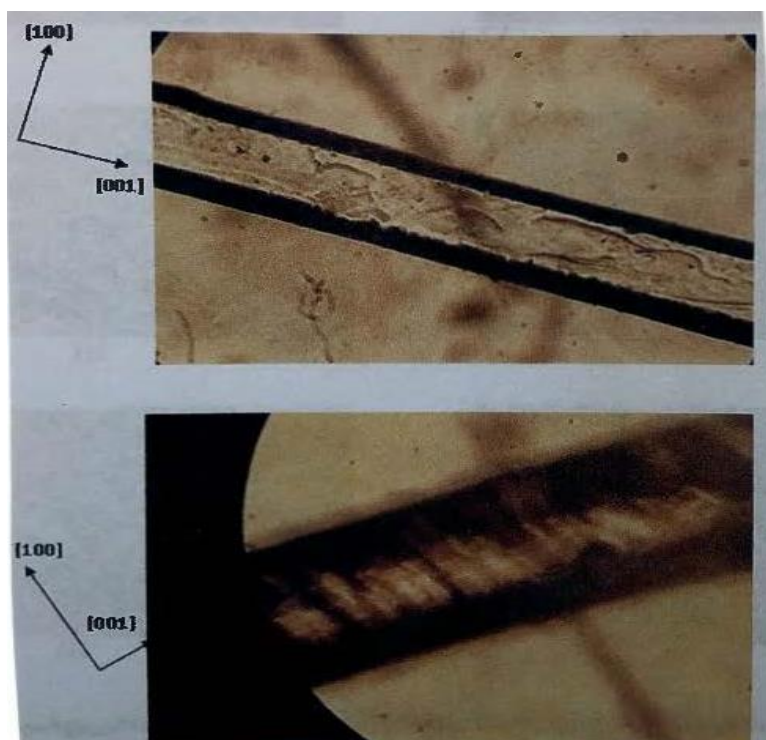
Şəkil 3.2-dən görüldüyü kimi bu kristal irəlidə nəzərdən keçirdiyimizdən keyfiyyətcə fərqlənir. Məhz bu səbəbdəndir ki, həmin kristalda bir rüşeymli çevrilmə,

iki fazanı ayıran düzxətli sərhəddin hərəkəti ilə baş verir. $II \rightarrow III$ çevrilmənin bir rüşeymli baş verməsinə baxmayaraq prosesin sonunda iki və üç rüşeymlə davam edir (Şəkil 3.2 c,d,f).



Şəkil 3.2. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ quruluş çevrilmələri zamanı III və II modifikasiya kristalının böyümə morfolojiyası a) –ana kristal, b) $II \rightarrow III$ çevrilmənin başlanğıcı c,d,f- $III \rightarrow II$ çevrilmənin başlanğıcı və davamı. Böyümə x90 dəfə [5].

Burda müşahidə olunan bir maraqlı faktı da qeyd edək KNO_3 -də $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı müşahidə olunan ritmik böyümə bu kristalda da müşahidə olunur. Lakin daxili gərginlik hesabına kristal deformasiya olunmuşlar (bax şəkil 3.3).



Şəkil 3.3. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ -monokristallarında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsini əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə $\times 90$ dəfə [5]

2. $K_{0,95}Ag_{0,05}NO_3$ - kristalında II və III modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu $T_0 = 379 \pm 0,5K$ -dir [5]. İrəlidə müşahidə olunanları demək olar ki, bu nümunəyə də aid etmək olar. Şəkil 3.4-dən görüldüyü kimi bu halda da III-modifikasiya kristalının rüşeymi II modifikasiya kristalı daxilində yaranır və əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür. Bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir.

3. $K_{0,90}Ag_{0,10}NO_3$ bərk məhlul kristalında II və III modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturu $T_0 = 377 \pm 0,5K$ -dir [5]. Baxılan bu kristalda $II \leftrightarrow III$ çevrilmələrin morfoloqiyası biri-birinə bənzəyir. Lakin nə $K_{0,95}Ag_{0,05}NO_3$ kristalında, nə də ki, $K_{0,90}Ag_{0,10}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ P.Ç. zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi müşahidə edilmir. Bundan başqa KNO_3 -də

III və II modifikasiyalar arasında mövcud olan I-romboedrik modifikasiya tədqiq olunan nümunələrin heç birində müşahidə olunmur.



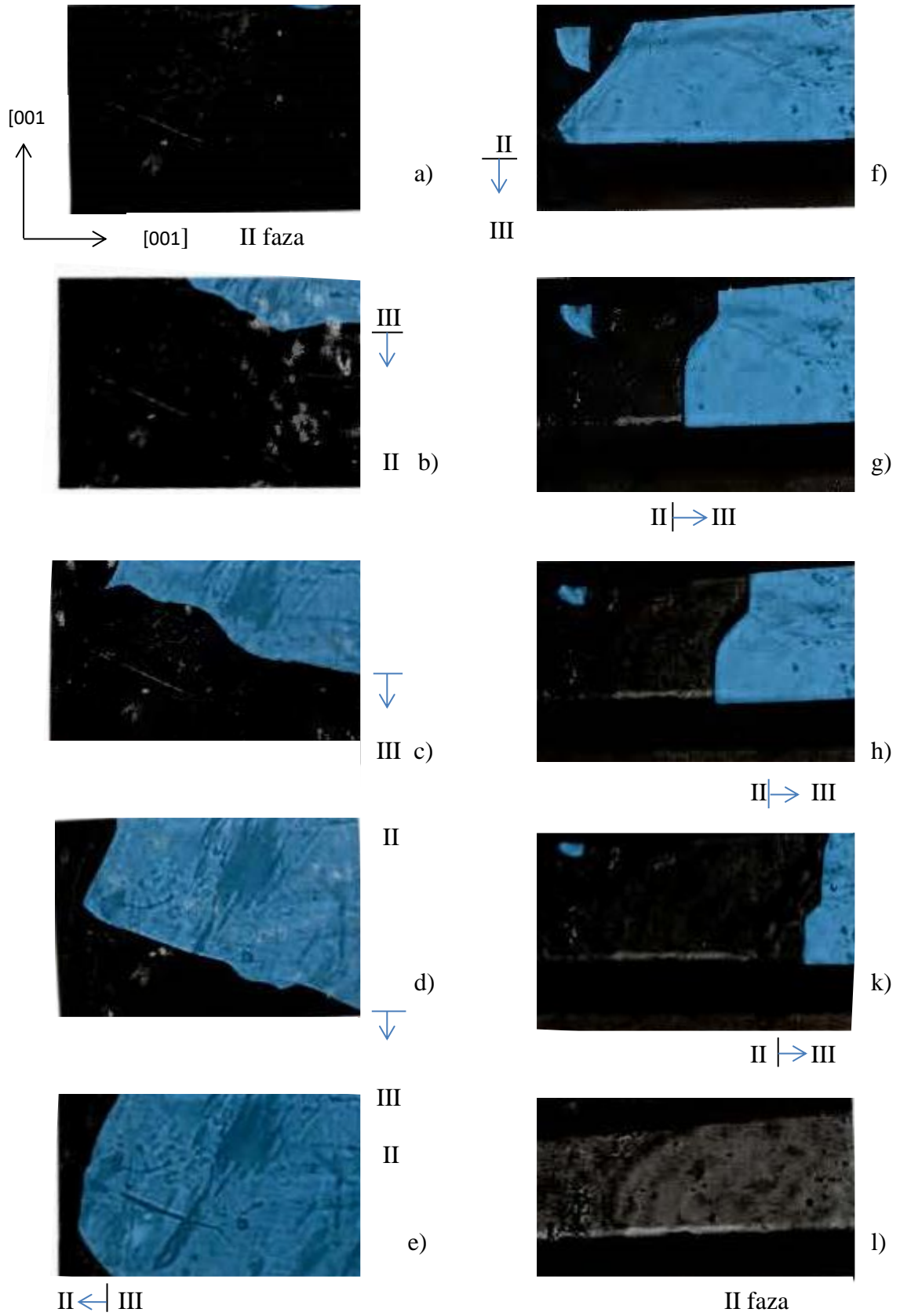
Şəkil 3.4. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ -monokristalında II-modifikasiya kristalı daxilində III-modifikasiya kristalı rüşeyminin böyüməsini əks etdirən mikrofotografiya. Şəkilə kristalın sol küncündə III-modifikasiya kristalı rüşeyminin [100] istiqamətində böyüməsi görünür. Böyütmə x90 dəfə [5].

Aparılan bu təcrübələrin nəticələrinə görə belə qənaətə gəlmək olar ki, KNO_3 kristalında K^+ ionlarının Ag^+ ionları ilə qismən əvəz olunması prosesin mexanizminə təsir göstərməsə də, ritmik böyümənin keyfiyyətinə pis təsir göstərir, III və II modifikasiyalar arasında mövcud olan I-romboedrik modifikasiyanın aradan çıxmasına səbəb olur.

Bir daha qeyd edək ki, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristallarında polimorf çevrilmələri tədqiq etmək üçün xaricdən yaxşı üzlənmiş və izotermik üsulla alınmış kristallardan istifadə olunmuşdur. Həmin kristalların ölçüsü $1 \times 0,5 \times 6 \text{ mm}^3$ olmuşdur.

Tədqiqata başlamazdan əvvəl qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturu müəyyən edilmiş və $T_0 = 393 \pm 0,5K$ alınmışdır.

Modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu aşağıdakı kimi təyin olunmuşdur: Qızdırılan ana kristal daxilində yeni kristalın rüşeymi yaranandan sonra temperaturu ilk yaxınlaşmada T'_0 kimi qəbul etmək olar. İlk yaxınlaşmada bu tarazlıq temperaturunu təyin etdikdən sonra fasiləsiz olaraq bir neçə saat sərhəd xətti müşahidə olunur. Əgər bu sərhəd məsələn, III-fazadan II-yə doğru hərəkət edirsə, temperaturu artırır ($T'_0 + \Delta T$) və əksinə hərəkət edirsə, azaldırlar ($T'_0 - \Delta T$).



Şəkil 3.5. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ çevrilmələr zamanı kristal böyüməsi morfolojiyasını əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə $\times 90$
 a)-modifikasiya, b-e) $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının böyüməsi, f-k) əks çevrilmə zamanı II-modifikasiya kristalının böyüməsi, e) kristal $II \rightarrow III \rightarrow II$ çevrilmələrdən sonra II-faza

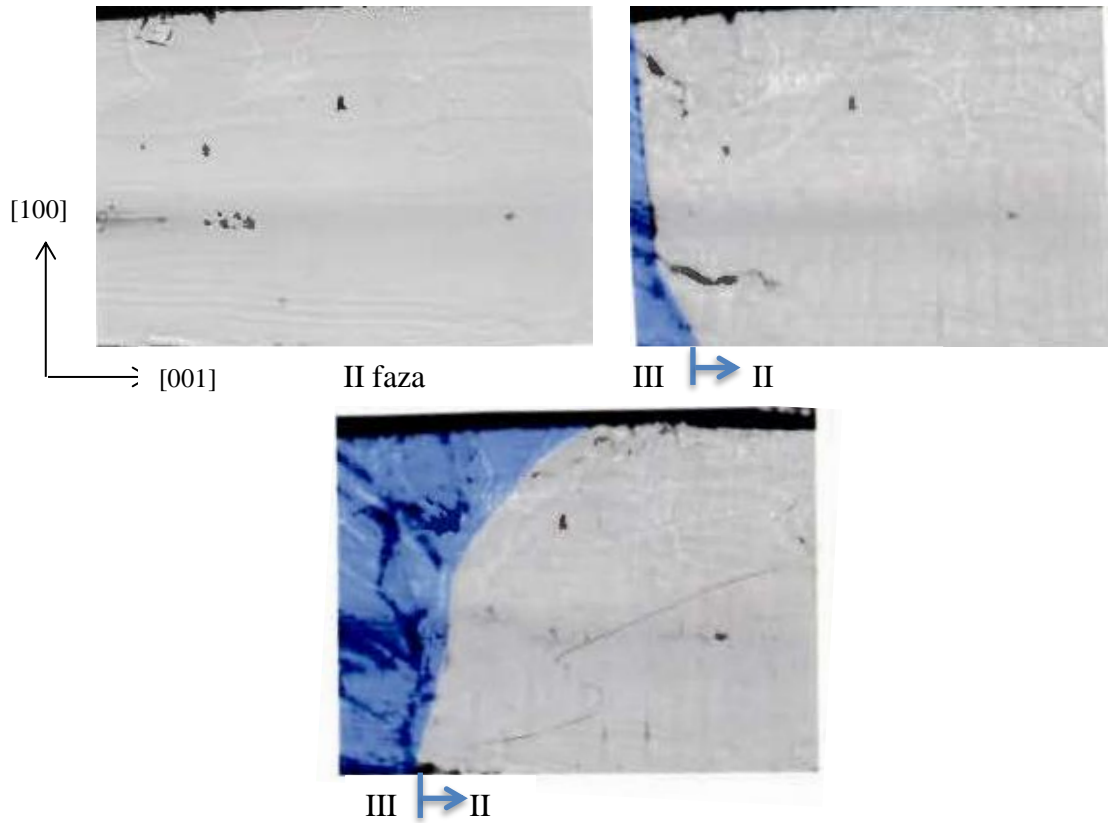
Nəticədə sərhəd xəttinin tam hərəkətsizliyinə nail olunur və onun bu halına uyğun temperatur tarazlıq temperaturu kimi (T_0) qəbul edilir.

Təcrübələr göstərir ki, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ P.Ç. $T_{\text{çev}} > T_0$ temperaturunda baş verir. Başqa sözlə desək, çevrilmə, temperatur yubanması ilə gedir. Temperatur yubanması baxılan halda 1 – 2K təşkil edir.

Tədqiq olunan kristalda $II \rightarrow III$ çevrilmənin morfolojiyası irəlidə xatırladığımız kristallarından fərqlənir. Şəkil 3,5-də tədqiq olunan kristalda $II \rightarrow III$ çevrilmələr zamanı II və III kristalın böyümə morfolojiyası verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi $II \rightarrow III$ çevrilmələr zamanı III və II modifikasiyaları ayıran sərhəd düzxətli olmayıb, həm də [001] kristalloqrafik istiqamətilə müəyyən bucaq əmələ gətirir. Əks çevrilmə zamanı isə modifikasiyaları ayıran sərhəd düz xətlə olmasa da, böyümə ana kristalın [001] istiqamətində gedir. Burada xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, ana kristalın defektləri hesabına yaranan daxili gərginlik fazalar arası sərhəddin formaca dəyişməsinə səbəb olmuşdur

Aparılan təcrübələr göstərir ki, polimorf çevrilmə zamanı modifikasiyaları ayıran sərhəd xəttinin əyilməsi baxılan nümunə üçün xarakterikdir. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalının digər nümunəsində aparılan təcrübələr göstərir ki, bu halda da qarşılıqlı çevrilən modifikasiyaları ayıran sərhəd xətti [001] kristalloqrafik istiqamətinə nəzərən əyilmişdir (Şəkil 3.6).

İlk baxışdan belə görünür ki, ana kristal daxilində yeni kristalın böyüməsi kristalın üzləməsi baş vermədən gedir. Başqa sözlə desək, baxılan halda monokristal daxilində monokristal alınması məsələsi açıq qalır [49]. Lakin aparılan rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərmişdir ki, monokristal \rightarrow monokristal çevrilmənin alınması heç də sərhəd xəttinin forması ilə deyil, yaranan ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyminin sayı ilə əlaqədardır. Ana kristal daxilində yaranan çox saylı rüşeymlər prosesin monokristal \rightarrow polikristal istiqamətində getməsinə səbəb olur. Daha doğrusu, çevrilmənin tipi ana kristal daxilində yaranan yeni kristal rüşeymlərinin sayından asılıdır.



Şəkil 3.6. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ monokristalında $II \rightarrow III$ çevrilməni əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90 dəfə

Çoxsaylı (50-dən artıq) kristallarda aparılan morfoloji tədqiqat zamanı $II \rightarrow III$ çevrilməsində III modifikasiyası kristalının ritmik böyüməsi, habelə III və II modifikasiyalar arasında I-romboedrik quruluşlu aralıq modifikasiya müşahidə olunmamışdır.

3.3. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmələrin morfolojiyası.

İrəlidə (fəsil II-də şərh olunan üsulla $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ monokristalları göyərdilmişdir. Təcrübələr üçün $1 \times 0.5 \times 6mm^3$ ölçülü iynəvari, $3 \times 0.2 \times 6mm^3$ ölçülü müstəvi lövhə şəkilli nümunələr seçilmişdir. İlk rentgenoqrafik tədqiqat nəticəsində iynəvari kristalların [001] kristalloqrafik istiqamətdə yönəldiyinə əmin olunmuşdur.

Təcrübələr göstərmişdir ki, tədqiq olunan nümunələrdə $T > 395K$ temperaturda $II \rightarrow III$ quruluş çevrilmələri baş verir. Hər şeydən əvvəl II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuş və $T_0 = 395 \pm 0,5K$ alınmışdır.

Çoxsaylı müşahidələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilməsi ana kristal daxilində III-modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Yaranan III-modifikasiya kristalı rüşeymi əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] kristalloqrafik istiqamətdə davam edir. Bu zaman

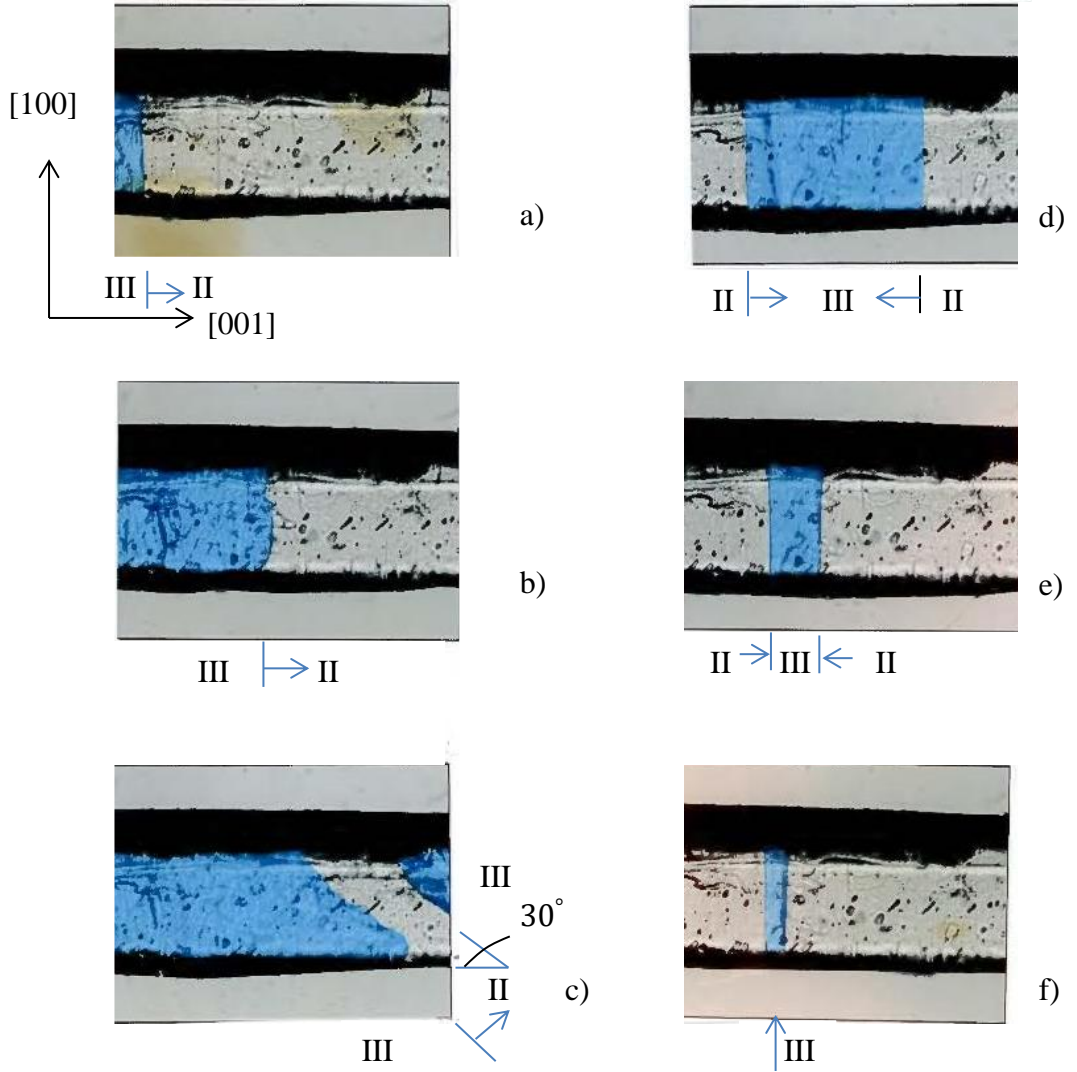
$$v_{[100]} \gg v_{[001]}$$

olur.

İrəlidə nəzərdən keçirdiyimiz kristalda olduğu kimi bu kristalda da proses temperatur yubanması ilə gedir və bu yubanma $1 - 2 K$ tərtibində olur (Bir daha qeyd edək ki, ΔT temperatur yubanması kristalın defektlilik dərəcəsindən və ölçüsündən asılıdır). Onu da xatırladaq ki, bu yubanma KNO_3 -də $5 - 10 K$ intervalında olmuşdur.

Şəkil 3,7-dən görüldüyü kimi tədqiq olunan kristalda $II \rightarrow III$ çevrilməsi iki modifikasiyanı ayıran sərhəd xəttinin hərəkətilə baş verir. Həmin sərhəd xətti ana kristalın [001] istiqamətində gedir. (Şəkil 3,7 a) və defektlərə rast gəldikdə onun düzxətli forması pozulur. (Şəkil 3.7. b), (Şəkil 3,7. c)-də III-modifikasiya kristalının ikinci rüşeyminin böyüməsi (sağda yuxarıda) müşahidə olunur. Şəkildən görüldüyü kimi bu zaman hər iki sərhəd [001] istiqamətilə $\sim 30^\circ$ -li bucaq əmələ gətirir.

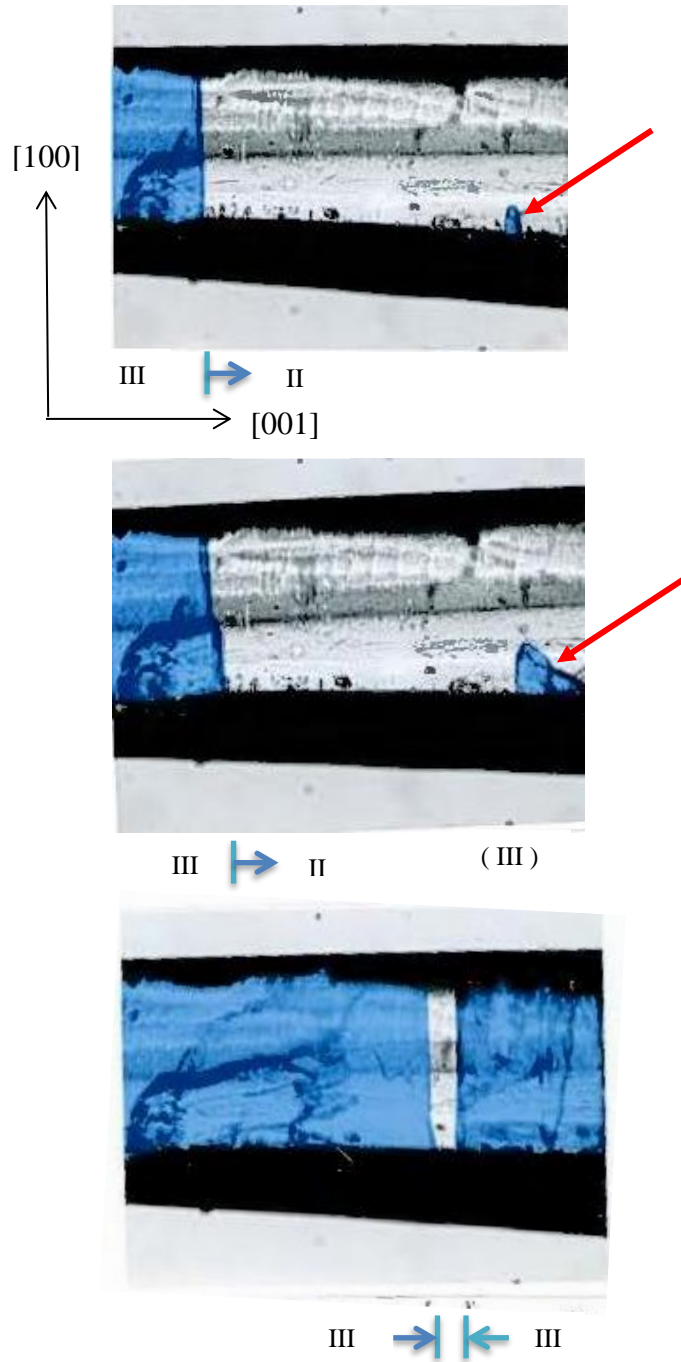
$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında aparılan tədqiqatlar göstərir ki, həmin kristalda $III \rightarrow II$ çevrilməsi də kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Şəkil 3,7 d,e,f-də bu proses ardıcıl olaraq verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi bu nümunədə baş verən əks proses də iki qarşı-qarşıya böyüyən rüşeyminin yaranması ilə gedir. Kristalın hər iki sonluğunda yaranan III-modifikasiya kristalı rüşeymləri böyüyərək



Şəkil 3.7. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ polimorf çevrilmələri əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90 dəfə.
a) kristalda $II \rightarrow III$ çevrilmələrin başlanğıcı b) çevirmə prosesinin davamı. c) $II \rightarrow III$ prosesinin sonunda ikinci rüşeyim də əmələ gəlməsi və bu zaman hər iki rüşeyim $[001]$ istiqamətilə 30° -lik bucaq əmələ gətirməsi. d,e,f)-iki rüşeyimli $III \rightarrow II$ çevirmə

üz-üzə ana kristalın $[001]$ istiqamətində gedən düzxətli sərhədlər şəklində prosesi tamamlayırlar.

Şəkil 3,8-də $II \rightarrow III$ çevirmə zamanı III- modifikasiya kristalının yaranması və böyüməsi əks olunmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi kristalın sol tərəfində III-modifikasiya kristalının rüşeymi yaranmış və artıq böyümüşdür. Kristalın sağ tərəfində isə ikinci rüşeym əmələ gəlmişdir (ikinci rüşeym oxla göstərilmişdir).



Şəkil 3.8. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalı rümeyminin yaranması və böyüməsini əks etdirən mikro fotoqrafiyalar. Böyütmə x90 dəfə

Həmin rüseymin ana kristalın [100] istiqamətində sürətlə böyüyür və şəkil 3,8 c-də olduğu kimi iki rüseymin düzxətli sərhəddinin qarşı-qarşıya hərəkətini müşahidə etmiş oluruq.

Bu kristalda da $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi müşahidə olunmur. Və polimorf çevrilmələr heç də həmişə kristalın

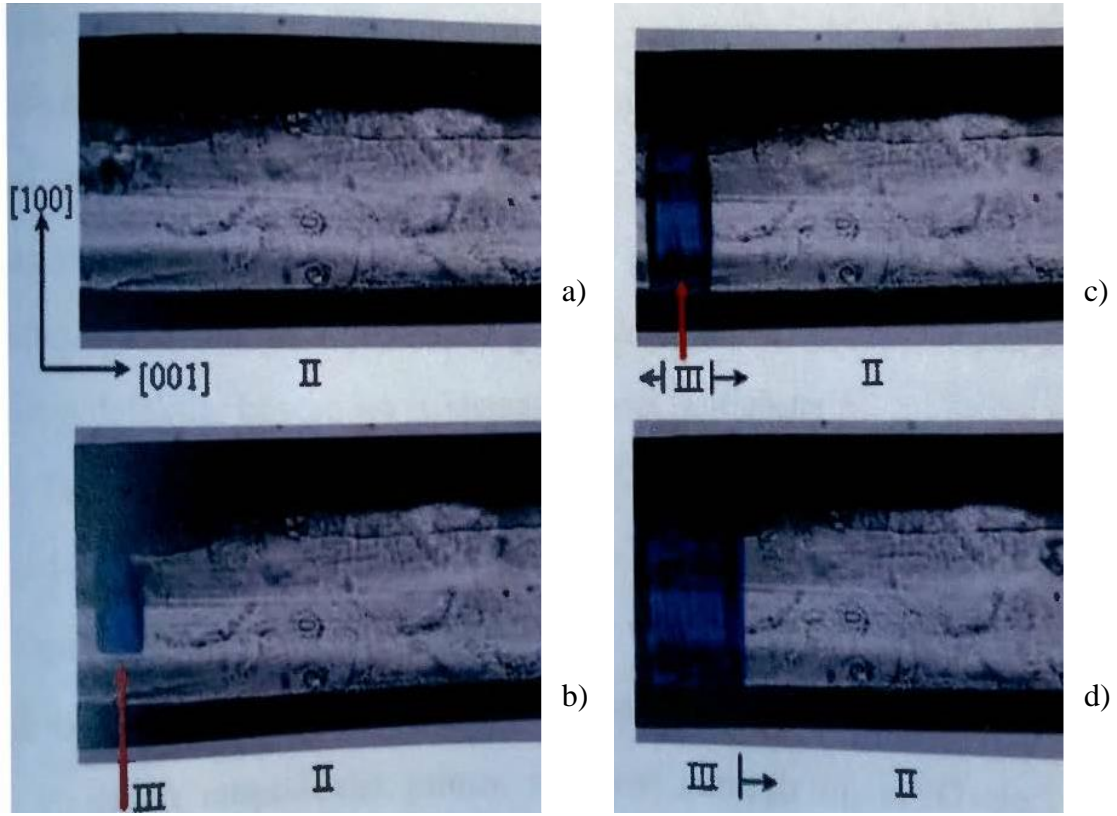
keyfiyyətə pisləşməsinə səbəb olmur. Müşahidələrimizə əsasən qeyd edə bilərik ki, kristalın qızdırılma sürətindən asılı olaraq (temperatur rejimindən) həm monokristal → monokristal keçid əldə oluna bilər və həm də kristalın keyfiyyətə yaxşılaşmasına nail olunur.

3.4. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristallarında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilmənin morfolojiyası.

Apardığımız təcrübələrin bu hissəsində də $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,015, 0,05, 0,1$) monokristallarında AMEA-nın fizika institutunun “Quruluş çevrilmələri” laboratoriyasında aparılan təcrübələrin nəticələri təqdim etdiyimiz işin əsas metodikasını təşkil edir. Kristallar eyni şəraitdə və eyni üsulla tədqiq olunduğundan əlavə şərhə ehtiyac duymuruq.

Aldığımız nəticələri şərh etməzdən əvvəl bizə qədər bu tip bəzi məhlul kristallarında aparılan tədqiqatların bəzi nəticələrini nəzərdən keçirək.

1. $K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$. Bu kristalda $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu üçün $T_0 = 450 \pm 1K$ alınmışdır [2]. Müəyyən olunmuşdur ki, proses ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Həmin proses əvvəlcə [100] istiqamətində, bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində gedir. Məsələn, şəkil 3,9 a-da III-modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və proses fotoqrafik qeydə alınmışdır.

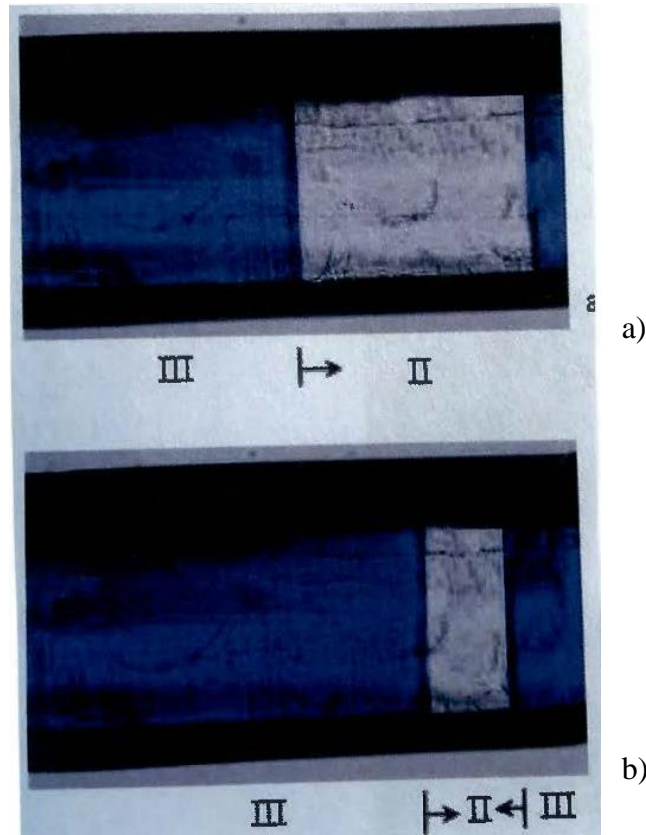


Şəkil 3.9. $K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ polimorf çevrilməsi zamanı rüşeym əmələ gəlməni və böyüməni əks etdirən mikrofotografyalar.
 a)-ana kristal b) ana kristal daxilində III-modifikasiya kristalının rüşeymi yaranır (oxla göstərilib). c,d- $II \rightarrow III$ böyüməsini əks etdirən fotolar. Böyütmə x90 dəfə [2]

Mikroskop vasitəsilə aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, $K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı III modifikasiya kristalın böyümə morfolojiyası KNO_3 -də həmin modifikasiyanın böyümə morfolojiyasından fərqlənmir. Başqa sözlə desək, KNO_3 -də K^+ ionlarının Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə morfolojiyasına təsir etmir. Sadəcə olaraq bu əvəzləmə II və III modifikasiyalar arasındakı tarazlıq temperaturunun böyüməsinə səbəb olur.

2. $K_{0,965}Cs_{0,035}NO_3$. Bu kristalda II və III modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturu üçün $T_0 = 452 \pm 0,5K$ alınmışdır [2]. Tədqiqatlar nəticəsində baxılan kristalda monokristal→monokristal keçidə nail olunmuşdur. Bu təcrübələr də göstərilmişdir ki, ilkin kristalın mükəmməl, yəni az defektli (mikroskop altında

görünməyən defektlərdən söhbət gedir) olduqda proses monokristal → monokristal tipli, iki fazanı ayıran sərhəd isə düz xətti olur (bax şəkil 3.10).



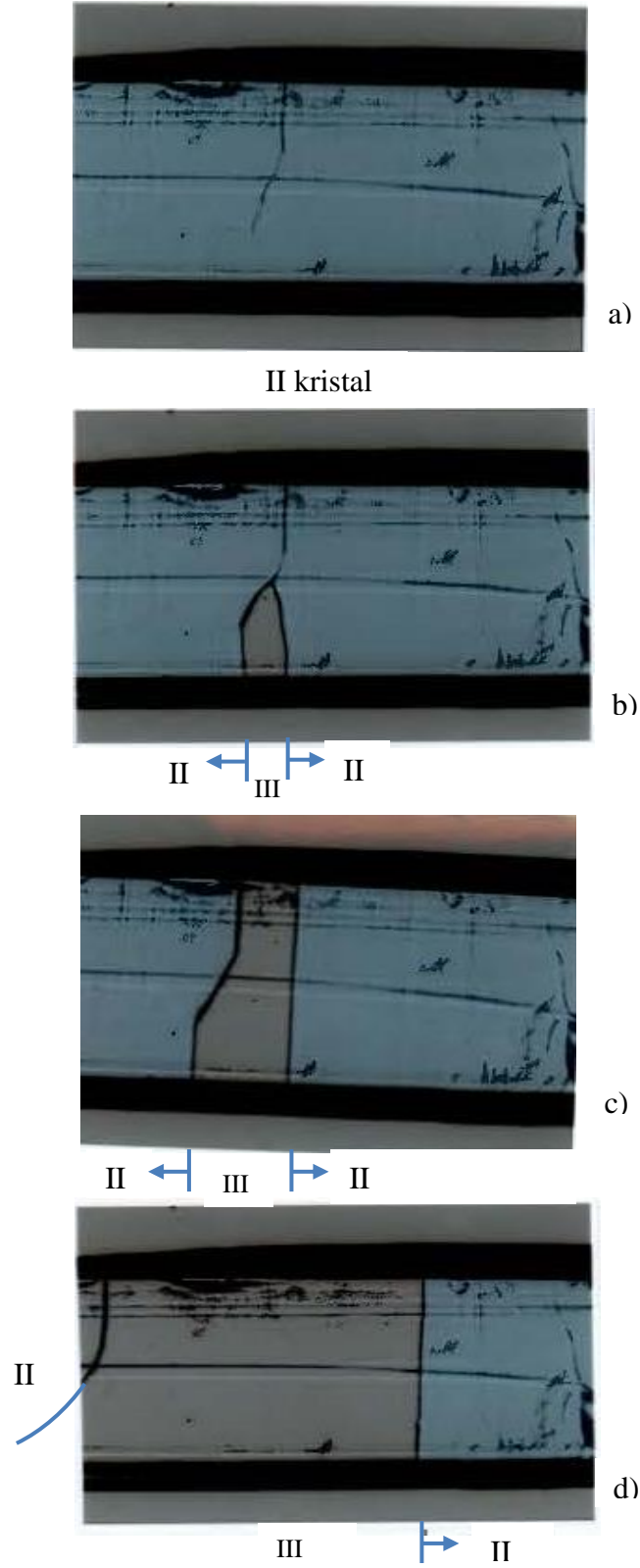
Şəkil 3.10. $K_{0,965}Cs_{0,035}NO_3$ monokristalında $II \rightarrow III$ çevrilmə zamanı iki rüşeymi böyüməsinin əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyümə $\times 90$ dəfə [2].

$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$. Təcrübələr göstərmişdir ki, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu $T_0 = 457 \pm 0,5K$ -dir. $T > 457K$ temperaturda tədqiq olunan nümunədə quruluş çevrilməsi baş verir [1]. Temperatur yubanması $1 - 2 K$ -dir.

Şəkil 3.11. a,b-də II-kristal daxilində III-modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsi qeydə alınmışdır. Həmin rüşeymin $[100]$ istiqamətində böyüməsi başa çatdıqdan sonra $II \rightarrow III$ çevrilmə hər iki fazanı ayıran sərhəd xəttinin $[001]$ istiqamətində hərəkəti ilə davam edir.

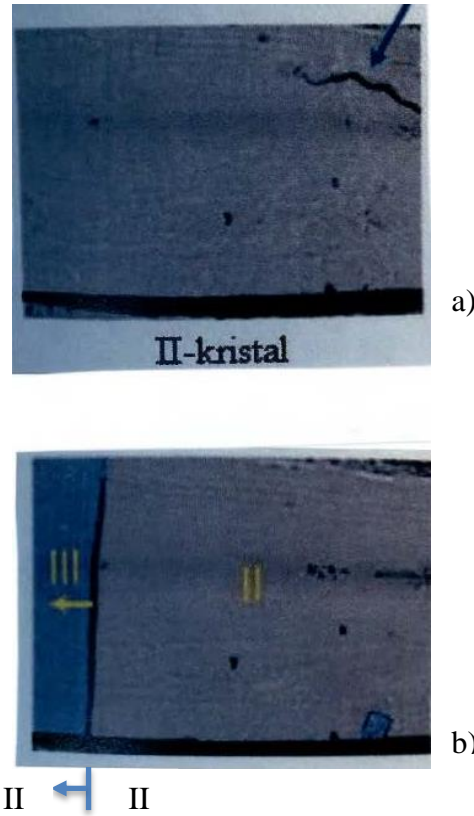
II və III modifikasiyaları ayıran sərhəd xətti bir tərəfdən düz, digər tərəfdən əyri xətti olmasına baxmayaraq görüldüyü kimi rüşeym əvvəlcə $[100]$ istiqamətində

və sonra isə [001] istiqamətində böyüyür və bu zaman $v_{[100]} \gg v_{[001]}$ olur. Çevrilmə başa çatdıqdan sonra $T > 457K$ temperaturda əks çevrilmə baş verir.



Şəkil 3.11. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalının II- modifikasiyası daxilində III-modifikasiya kristalı rüşeyminin yaranması və böyüməsini əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90

Yəni bu kristalda P.Ç. enantiotrop tiplidir. $III \rightarrow II$ çevrilmə $T < 457K$ temperaturda baş verir və bu çevrilmə də yeni yaranan kristal rüşeyminin əmələ gəlməsi və böyüməsi ilə gedir. Optik mikroskop vasitəsilə aparılan tədqiqatlarla irəlidə nəzərdən keçirdiyimiz kristallarda alınan nəticələrə uyğun nəticələr alınmışdır. Alınan nəticələrdən ən önəmlisi məhluldan alınan kristallarda mikroskop altında müşahidə olunan defektlərin polimorf çevrilmələrdən sonra aradan çıxmasının müşahidə olunmasıdır.



Şəkil 3.12. Polimorf çevrilmə nəticəsində kristal defektinin aradan çıxması
a)-ana kristal, defekt oxla göstərilmişdir. b) $II \rightarrow III$ çevrilmədən sonra həmin defekt aradan çıxmışdır. Böyütmə x90 dəfə

Şəkil 3.12a-da müşahidə olunan defekt (şəkildə oxla göstərilmişdir) $II \rightarrow III \rightarrow II$ çevrilmələrdən sonra aradan çıxmışdır (Şəkil 3.12b). Bundan əlavə çox rüşeymli $II \leftrightarrow III$ çevrilmə $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ bərk məhlul kristalı üçün xarakterikdir.

Beləliklə, alınan nümunədə aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturunun böyüməsinə, çox rüşeymli çevrilmələrin müşahidə olunmasına səbəb olur. Başqa sözlə desək, bu kristal

monokristal → polikristal çevrilməyə meyllidir. Ən başlıcası isə baxılan kristallarda yubanma temperaturunun çox kiçik, təxminən $\sim 1K$ olmasıdır. Halbuki bu yubanma KNO_3 -də 5-10 K-dir.

Tədqiq olunan kristalların heç birində $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı ritmik böyümə, həm də III və II modifikasiyalar arasında I-romboedrik modifikasiya müşahidə olunmamışdır.

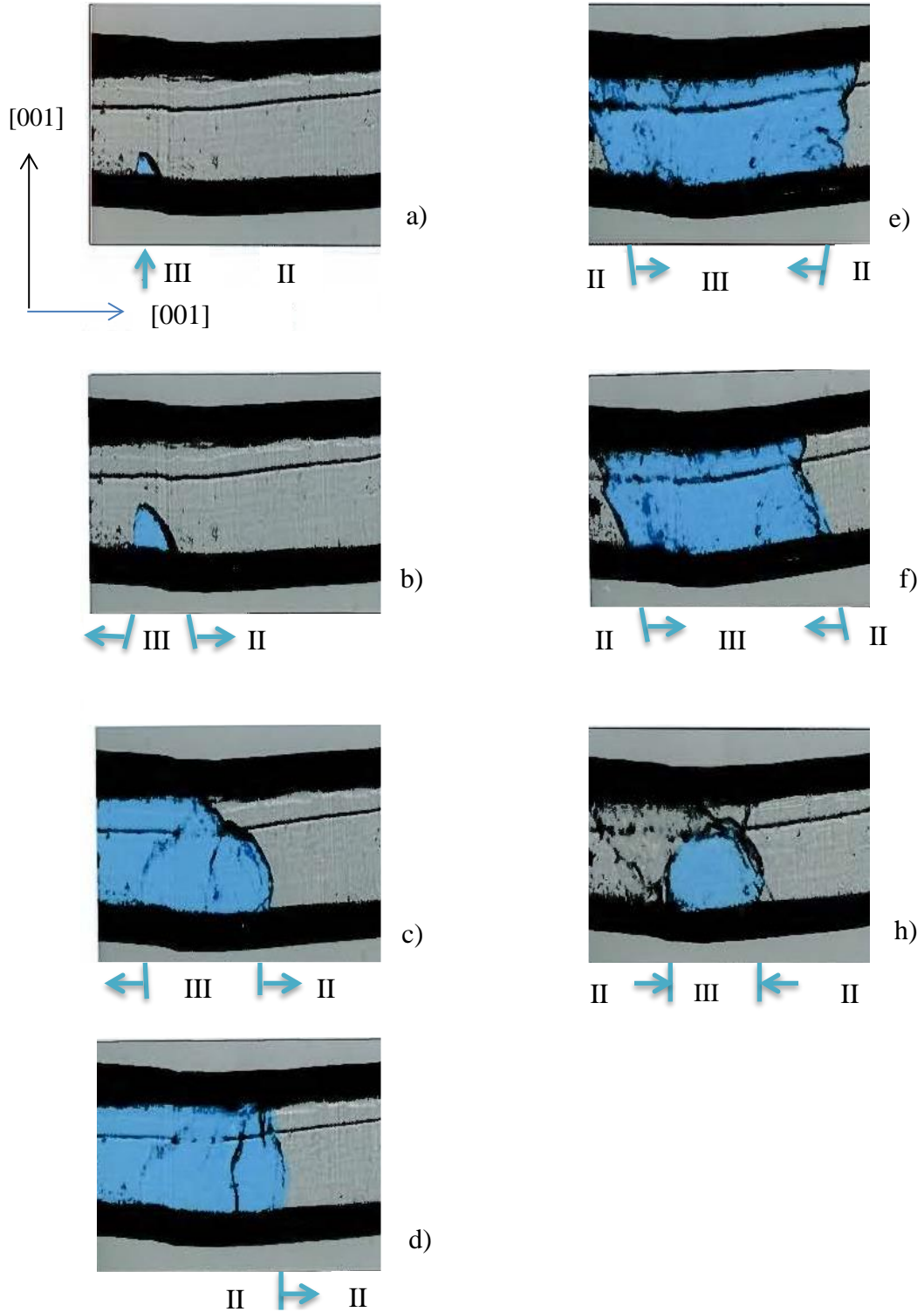
3.5. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ bərk məhlul kristalında polimorf çevrilmələrin morfolojiyası.

Təcrübələr göstərir ki, $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilmələr zamanı II və III modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturu $T_0 = 455 \pm 0,5K$ -dir. $II \rightarrow III$ çevirmə çox kiçik temperatur yubanması ilə ($\Delta T \approx 1K$) baş verir. Morfoloji tədqiqatlar nəticəsində onlarla kristalda müşahidələr aparılmış və təqdim olunan işdə yalnız iki birləşmə üçün xarakterik olan nəticələr təqdim olunmuşdur.

Tədqiq olunan bu kristalda da $II \leftrightarrow III$ çevrilmələri ana kristal daxilində yeni kristalın rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Şəkil 3.13a, b-də II-modifikasiya kristalı daxilində III-modifikasiya kristalının rüşeyminin yaranması prosesi əks olunmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi həmin kristal rüşeymi ana kristalın [100] istiqamətində böyüyür. Lakin fazaların ayıran sərhəd düz xətlidir. Elə həmin formada da $II \rightarrow III$ prosesi davam edir. II-modifikasiya kristalı III-modifikasiya kristalına çevrilir. Şəkil 3.13e-dən görüldüyü kimi $III \rightarrow II$ prosesi iki rüşeyimlə gedir. Kristalın hər iki tərəfindən sərhəddi düzxətli olmayıb [001] istiqamətilə $\sim 60^\circ$ -li bucaq əmələ gətirir (Şəkil 3.13,f). Şəkil 3.13h-dan görüldüyü kimi $III \rightarrow II$ çevrilmənin sonunda II-kristal daxilində III-kristalın kürə şəkilli hissəsi saxlanılmış və kristalda çevirmə nəticəsində sərhəd xətlərinə paralel deformasiya xətləri yaranmışdır. Tədqiq olunan nümunələrdə aparılan müşahidələr göstərir ki, bir çox hallarda $II \rightarrow III$ çevrilmələr sərhəd xəttinin nizamlı hərəkəti ilə baş versə də, əks proses zamanı həmin nizam gözlənilmir. Şəkil 3.14 a-d-də $II \rightarrow III$

çevrilmə zamanı əvvəlcə bir rüşeymli sonra isə iki rüşeymli kristal böyüməsinin şahidi oluruq.

Şəkil 3.14 c-də hətta kristalın sol tərəfindən mikroskop altında görünən defekt

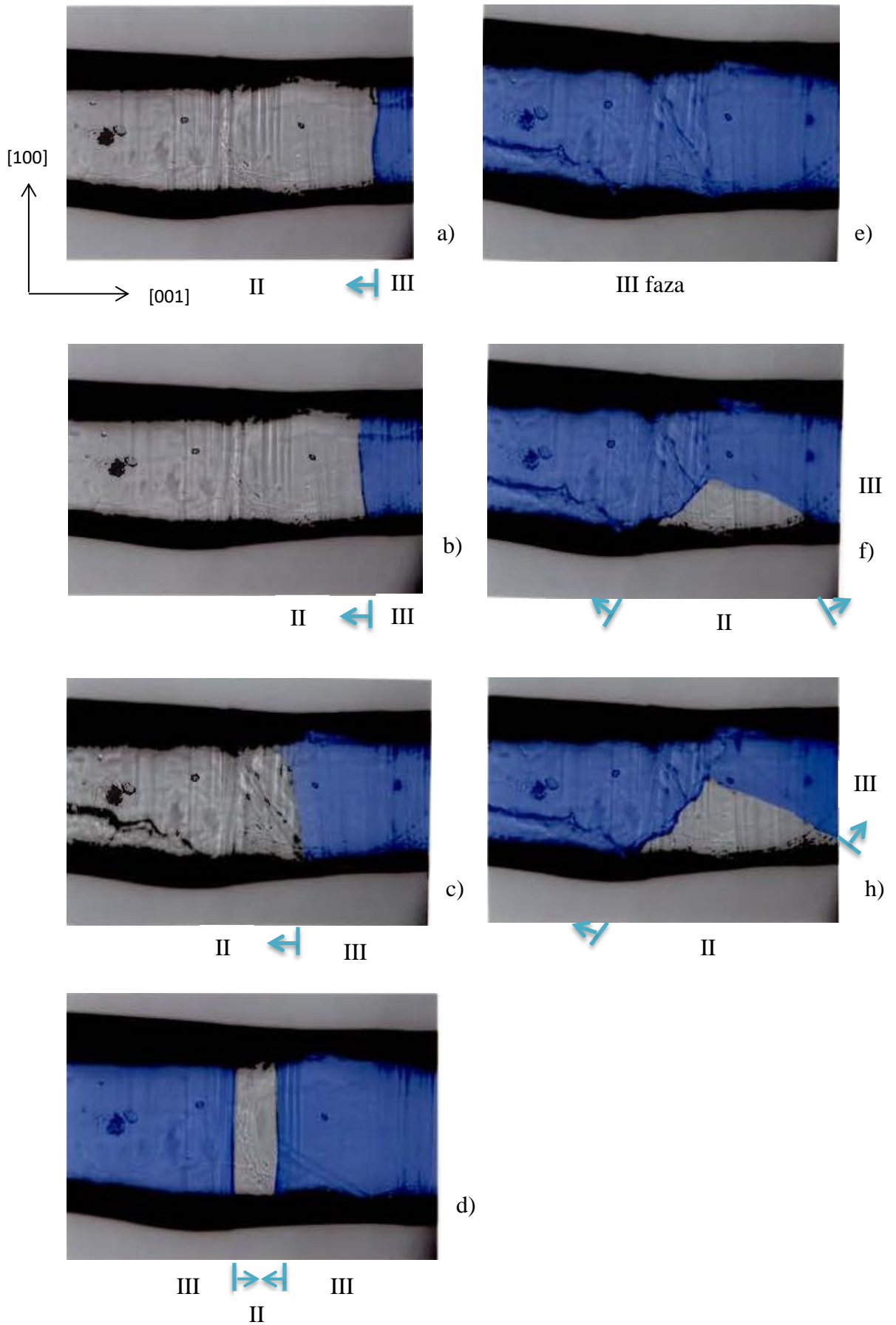


Şəkil 3.13. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ polimorf çevrilmə zamanı kristal böyüməsini əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə x90 dəfə

müşahidə olunur. Lakin solda yaranan ikinci rüşeymim həmin deffekti keçdikdən sonra yox olduğu görünür (Şəkil 3.14 d). Lakin müəyyən müddətdən sonra (təxminən 30 dəq.) həmin deffekt yenidən bərpa olunur (Şəkil 3, 14 e,f,h). $II \rightarrow III$ çevrilmənin düzxətli sərhəddin hərəkəti ilə getməsinə baxmayaraq, əks keçid tam nizamsız baş verir (şəkil 3.14 f, h). Bizcə bu P.Ç. nəticəsində kristalda çoxsaylı defektlərin yaranması ilə bağlı olub, bu da onun daxili gərginliyinin artmasına, çevrilmə prosesinin normal getməməsinə səbəb olur.

Morfoloji tədqiqatlardan alınan nəticələri ümumiləşdirməklə belə qənaətə gəlmək olar ki,

- a) Polimorf çevrilmələrin rüşeyimli mexanizmlə baş verməsi bu tip bərk məhlullar üçün xarakterikdir;
- b) Polimorf çevrilmələr 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 əvvəlcə [100] və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində böyüyür;
- d) Bir çox hallarda yeni faza kristalının üzlənmiş böyüməsi müşahidə olunmur; lakin bu prosesin monokristal \rightarrow monokristal tipli olmasına təsir göstərmir;
- e) Morfoloji tədqiqatlar nəticəsində qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik əlaqələrin mövcudluğu haqqında müəyyən mülahizələr söyləmək olar.
- f) Tədqiq olunan kristallarda çevrilmə prosesi enantitrop olub, temperatur histerezisi 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 temperaturlarının böyüməsinə, çox rüşeyimli çevrilmələrin baş verməsinə səbəb olur.
- h) KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz edilməsi III-modifikasiyanın ritmik böyüməsi, III və II modifikasiyalar arasındakı I-modifikasiya müşahidə olunur.



Şəkil 3.14. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında $II \leftrightarrow III$ çevrilmələri zamanı kristal bövüməsini əks etdirən mikrofotografivalar. Bövütmə x90 dəfə

IV FƏSİL. POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏRİN QURULUŞ ASPEKTİNDƏN TƏDQIQI

Ümumi qeydlər.

Polimorf çevrilmələrin mexanizminin araşdırılmasında polimorf modifikasiyaların kristal quruluşunun və bu modifikasiyalar arasındakı qarşılıqlı istiqamət əlaqələrinin aydınlaşdırılması xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Məhz buna görə də rentgenoqrafik tədqiqatlar bu baxımdan əvəzsizdir. Bununla yanaşı DTA tədqiqatları da bu ya digər maddədə polimorf çevrilmələrin mövcudluğunu aşkarlaya bilər.

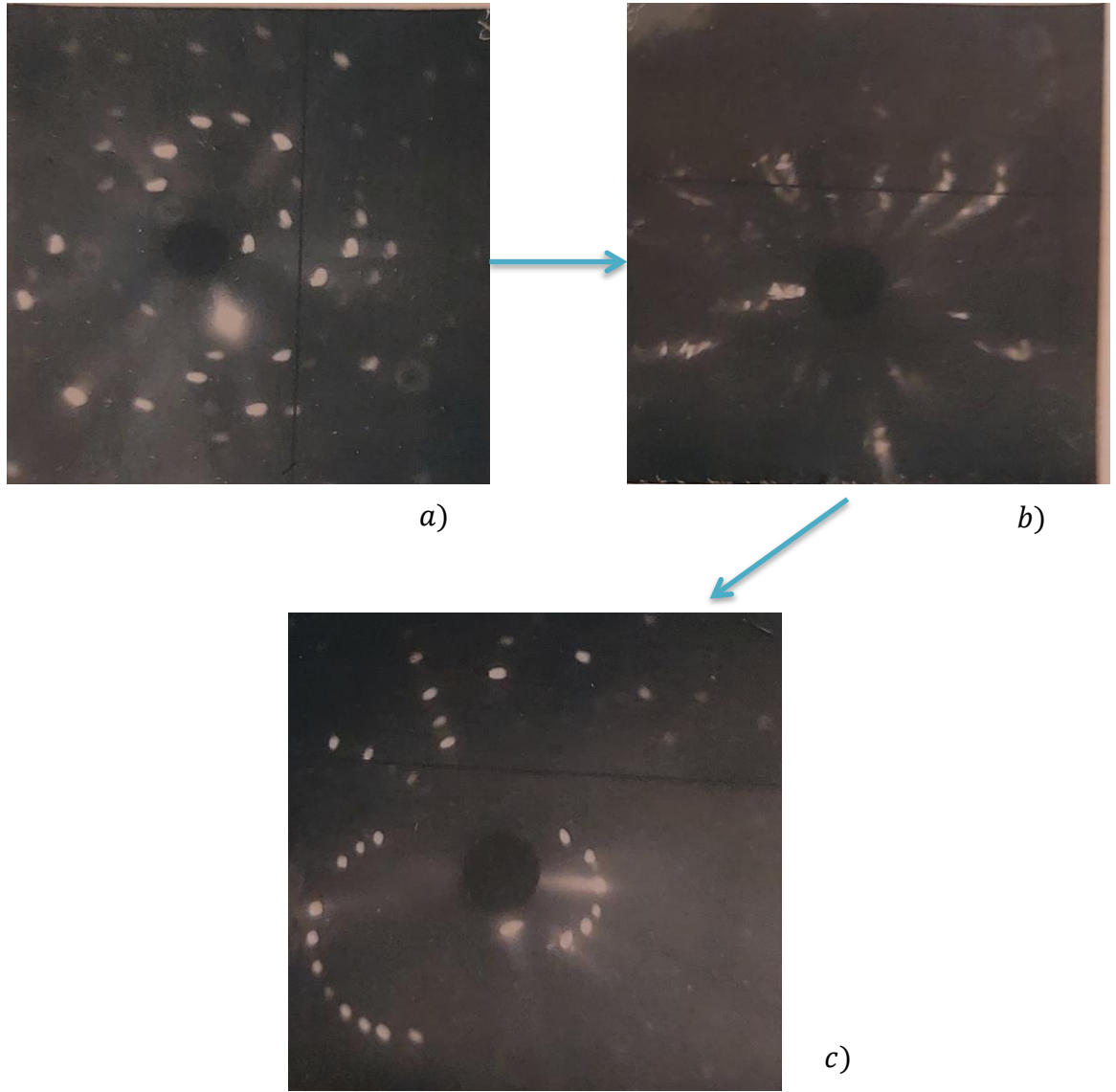
Təqdim olunan işdə qələvi metalların bir qrup bərk məhlullarında polimorfizmin mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədilə rentgenoqrafik və DTA tədqiqatları aparılmışdır. Tədqiqatlar Bruker firmasının ADVANCE D8 tipli rentgendifraktometrində, DTA tədqiqatları DSK 2004 F1 qurğusunda aparılmışdır. Laueqramlar və rəqsetmə rentgenoqramları YPC-60 rentgen qurğusunda çəkilmişdir. Difraktoqramın nəticələri TOPAS və EVA proqramları ilə işlənmişdir.

4.1. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) bərk məhlulları kristal qəfəsi quruluşu və çevrilmələr.

Fəsil III-də tədqiq olunan nümunələrdə baş verən polimorf çevrilmələrin morfolojiyasına baxdıq və göstərdik ki, həmin kristallarda $II \leftrightarrow III$ çevrilməsi ana kristal daxilində yeni kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsilə gedir. Yaranan kristal rüşeymi əvvəlcə ana kristalın [100] kristalloqrafik istiqamətində böyüyür. Bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] istiqamətində davam edir. Həm morfoloji və həm də bizdən əvvəl laboratoriyamızda aparılan tədqiqatların nəticələrinə görə belə qənaətə gəlmək olar ki, proses monokristal \leftrightarrow monokristal tiplidir. Əlbəttə bu nəticəyə əmin olmaq, KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunmasının qəfəs parametrlərinə təsirini aydınlaşdırmaq üçün rentgenoqrafik tədqiqatlara ehtiyac var idi.

Rentgen tədqiqatları iki mərhələdə aparılmışdır.

Birinci mörhölədə alınan kristalların P.Ç.-dən əvvəl və sonra laueqramları çəkilməşdir. Alınan laueqramlar maye fazadan alınan nümunələrinin monokristallığı vö prosesin tipini aşkar edə bilər.



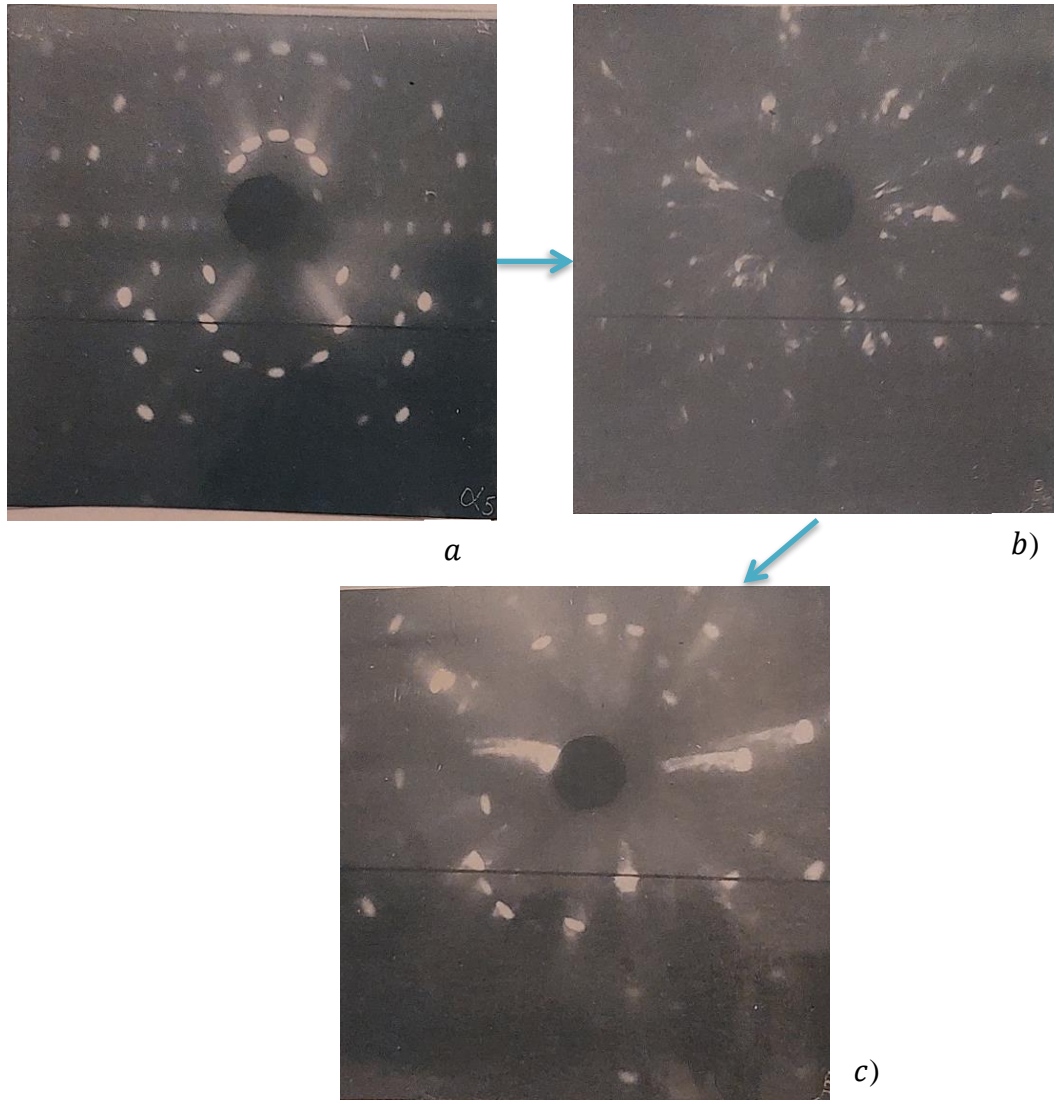
Şəkil 4.1. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristallarının müxtəlif temperaturlarda laueqramları
a) ana kristal, b) $II \rightarrow III$ çevrilmədən sonra III kristal,
c) $III \rightarrow II$ çevrilmədən sonra II kristal

Şəkil 4.1. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalının otaq temperaturunda, $II \rightarrow III$ və $III \rightarrow II$ çevrilmələrdən sonra laueqramları verilmişdir. Şəkil 4.1. (a) doğrudan da həmin maddənin suda məhlulundan alınan kristalın monokristal, şəkil 4.1 (b) prosesin monokristal \leftrightarrow monokristal tipli olduğunu göstərir.

$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalından alınan laueqramlarda analogi difraksiya mənzərəsi müşahidə olunduğundan, işin həcmi əlavə artırmamaq məqsədilə onu vermirik.

$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalından alınan laueqramlarda göstərir ki, otaq temperaturunda maye fazadan alınan monokristal polimorf çevrilmə nəticəsində monokristal→monokristal tipli keçidə məruz qalır.

Şəkil 4.2.-də verilən laueqramların müqayisəsindən görünür ki, tədqiq olunan monokristalda polimorf çevrilmə nəticəsində $II \rightarrow III \rightarrow II$ keçidləri baş vermişdir.



Şəkil 4.2. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalının müxtəlif temperaturlarda laueqramları
a) ana kristal
b) $II \rightarrow III$ çevrilmədən sonra III- kristal
c) $III \rightarrow II$ çevrilmədən sonra II-kristal

$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında da analogi difraksiya mənzərəsi müşahidə olunur.

Laueqramları çəkilişi nəticəsində həm də məlum oldu ki, məhluldan alınan iynə şəkilli kristalın boyu [001] istiqamətində, eni [100] istiqamətindədir. Xatırladaq ki, eyni mənzərə KNO_3 kristallarında da müşahidə olunur. Əlbəttə KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunmasının qəfəs parametrlərinə təsirini öyrənmək üçün “PKB-400” tipli rentgen kamerasında müvafiq tədqiqatlar aparılmışdır.

Rəqsetmə üsulunu ($\pm 3^0, \pm 5^0$) tətbiq etməklə, bu nümunələrin hər birinin otaq temperaturunda kristal qəfəsi parametrləri təyin olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir nümunələrin hamısı KNO_3 -də olduğu kimi otaq temperaturunda rombik qəfəsdə kristallaşır. Rentgen tədqiqatların nəticələri cədvəl 4.1.-də verilmişdir.

Cədvəl 4.1.

$K_{1-x}Ag_xNO_3$ 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

Cədvəl 4.1-dən görüldüyü kimi KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması nəticəsində alınan bərk məhlul kristallarının qəfəs parametrləri dəyişir. Ag^+ ionları ilə əvəz olunma qəfəs parametrlərinin kiçilməsinə, Cs^+ ionları ilə əvəz olunma isə böyüməsinə səbəb olur. Doğurdanda da K^+ -un ion radiusu 1,33 olduğu halda Ag^+ və Cs^+ -unku uyğun olaraq 1,13 və 1,65-dır.

Yekunda bir daha qeyd edək ki, $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Cs_xNO_3$ kristallarının bütün nümunələrindən çəkilən laueqramlar göstərir ki, həmin nümunələrdə P.Ç. monokristal→monokristal tiplidir.

4.2. Xarici mühitin polimorf çevrilmələrin xarakterinə təsiri.

Bir daha xatırladaq ki, ilk dəfə monokristal daxilində monokristal üzvi birləşmə olan paradixlorbenzolda böyüdülmüşdür. Həmin maddə hiqroskopik olduğundan, müşahidə, içərisində qliserin olan qapalı küveytdə aparılmış, təcrübə zamanı kristalın olduğu mühitin P.Ç.-yə təsiri nəzərə alınmamış və yaxud nəzərə alınma bilinməmişdir [43]. Məhz buna görə də bir tərəfdən xarici mühitin P.Ç. mexanizminə təsirini araşdırmağa ehtiyac vardır. Digər tərəfdən biz tədqiq olunan birləşmələrinin bərk məhlullarında P.Ç.-in mexanizmini araşdırdığımızdan, həmin qələvi metalların nitrat birləşmələrinin heç olmazsa, birində xarici mühitin P.Ç. mexanizminə təsirini araşdırmağa ehtiyac var idi.

Bir valentli metal atomlarının nitrat birləşmələri içərisində $RbNO_3$ sayına görə ən çox polimorf çevrilmələrə malik olanıdır. Bu baxımdan həmin tip maddələrdə quruluş çevrilmələrinə xarici mühitin təsirinin tədqiqi problemi $RbNO_3$ -ün üzərinə yönəlir. $RbNO_3$ -ün müxtəlif ölkə alımləri tərəfindən intensiv şəkildə öyrənilməsi (bu barədə ədəbiyyat xülasəsində ətraflı məlumat verilmişdir) bizim də diqqətimizdən yayınmamış və bu dissertasiyanın yerinə yetirildiyi laboratoriyada həmin kristalın tədqiq ilə bağlı xeyli işlər görülmüşdür [21,22].

$RbNO_3$ -ə bu qədər diqqətin olması irəlidə qeyd etdiklərimizlə yanaşı, həmin maddənin çox geniş tətbiqləri olmuşdur. Bu maddə bərk cisimlər ionikasısı adlanan elm sahəsinin mühüm parametrlərindən olan bərk elektrolitlərin alınmasında mühüm rol oynayır [36,42]. Qələvi metalların nitrat birləşmələri arasında $RbNO_3$ -ün kub quruluşlu III-fazası ən yüksək keçiriciliyə malik olub, 473K temperaturda $10^{-3} Om^{-1} sm^{-1}$ -ə çatır [78,55].

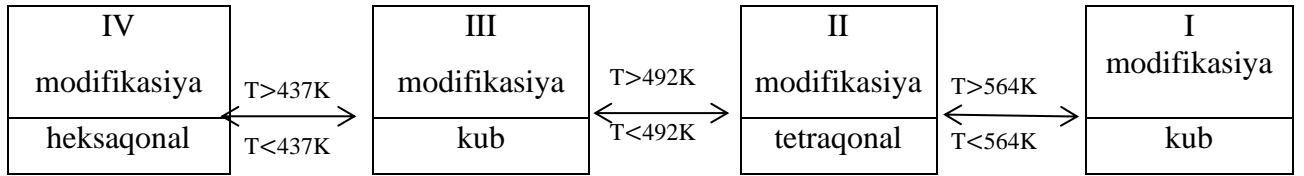
Rubidium nitrat kristalları irəlidə (II-fəsil) qeyd etdiyiniz kimi “XÇ” tipli reaktivin sudakı məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə alınmışdır. Rentgen çəkilişləri ovuntu difraktometrində aparıldığından alınan monokristallar ovuntu şəkilinə salınmışdır. Rentgen çəkilişləri “Bruker” firmasının ADVANCE D8 tipli rentgendifrakrometrində 40 kV gərginlik, 40mA cərəyan rejimində $Cu-K_{\alpha}$ şüalanma

ilə ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) TTK 723K temperatur kamerasında $300K < T < 600K$ temperatur, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ bucaq intervalında aparılmışdır.

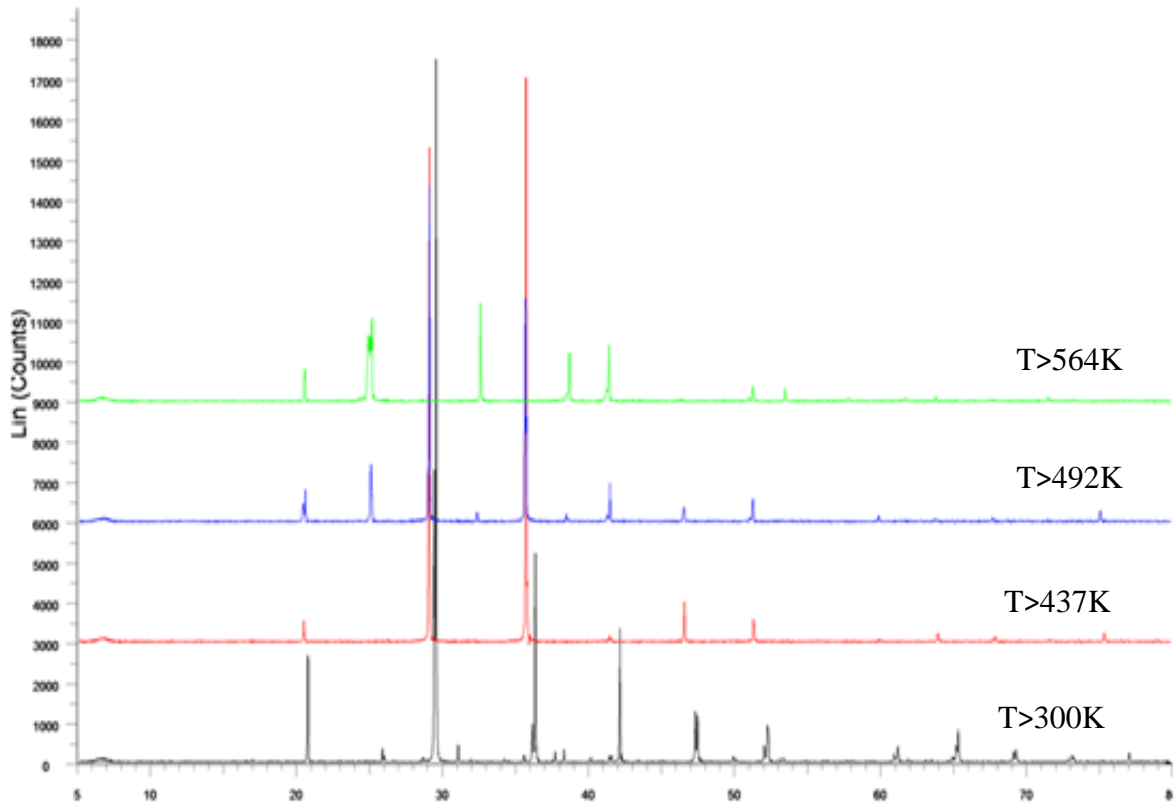
İlk təcrübə otaq temperaturunda və normal təzyiqdə aparılmışdır. Müşahidə olunan dəqiq difraksiya əks olunmaları parametrləri $a = 10,458\text{\AA}$, $c = 7,450\text{\AA}$, fəza qrupu P_{31} olan heksaqonal qəfəsdə indeksləşmişdir.

Otaq temperaturunda alınan IV heksaqonal modifikasiyanı qızdıraraq hər 5K temperaturdan bir nəzarət çəkilişləri aparılmışdır. Çəkilişdən əvvəl kristal 30dəq. müddətində çəkilişin aparıldığı temperaturda saxlanılmışdır. Quruluşa həssas əks olunmaların intensivliklərinin dəyişməsinə və yox olmasına görə müəyyən edilmişdir ki, $T > 437K$ temperaturunda heksaqonal IV modifikasiya III kubik modifikasiyaya çevrilir. Həmin kub qəfəsin parametri üçün $a = 4,372\text{\AA}$, fəza qrupu üçün $Fm\bar{3}m$ alınmışdır.

Kristalın qızdırılma prosesini davam etdirməklə müəyyən olunmuşdur ki, 437-492K temperatur intervalında difraksiya əks olunmalarının intensivliyi və sayında heç bir dəyişiklik baş vermir. Yalnız $T > 492K$ temperaturunda III kubik modifikasiyaya aid difraksiya əks olunmaları sıradan çıxmış və yaranan yeni difraksiya əks olunmaları parametrləri $a = 6,193\text{\AA}$, $c = 8,74\text{\AA}$, fəza qrupu I4 olan tetraqonal qəfəsdə indeksləşmiş (II-modifikasiya). Tetraqonal qəfəsə aid difraksiya əks olunmalar $T = 564K$ temperatura kimi sayca və həm də intensivliyinə görə dəyişməmişdir. $T > 564K$ temperaturda tetraqonal qəfəsə aid olan difraksiya əks olunmaları sıradan çıxaraq yeniləri meydana gəlmişdir. I-modifikasiya kimi işarələnən bu kristal qəfəsi parametri $a = 7,32\text{\AA}$, fəza qrupu $Fm\bar{3}m$ olan kub quruluşludur. Nümunənin ərimə temperaturuna kimi qızdırılması difraksiya əks olunmalarında heç bir dəyişikliyə səbəb olmamışdır. Kristalı soyudan zaman $IV \rightarrow III \rightarrow II \rightarrow I$ çevrilmələri baş verir. Başqa sözlə desək, $RbNO_3$ -də müşahidə olunan quruluş çevrilmələri enantiotrop tiplidir. Beləliklə, havada $RbNO_3$ -də baş verən quruluş çevrilmələri aşağıdakı sxem üzrə gedir:



RbNO₃ -dən müxtəlif temperaturlarda alınan difraktoqramlar şəkil 4.3-də verilmişdir.



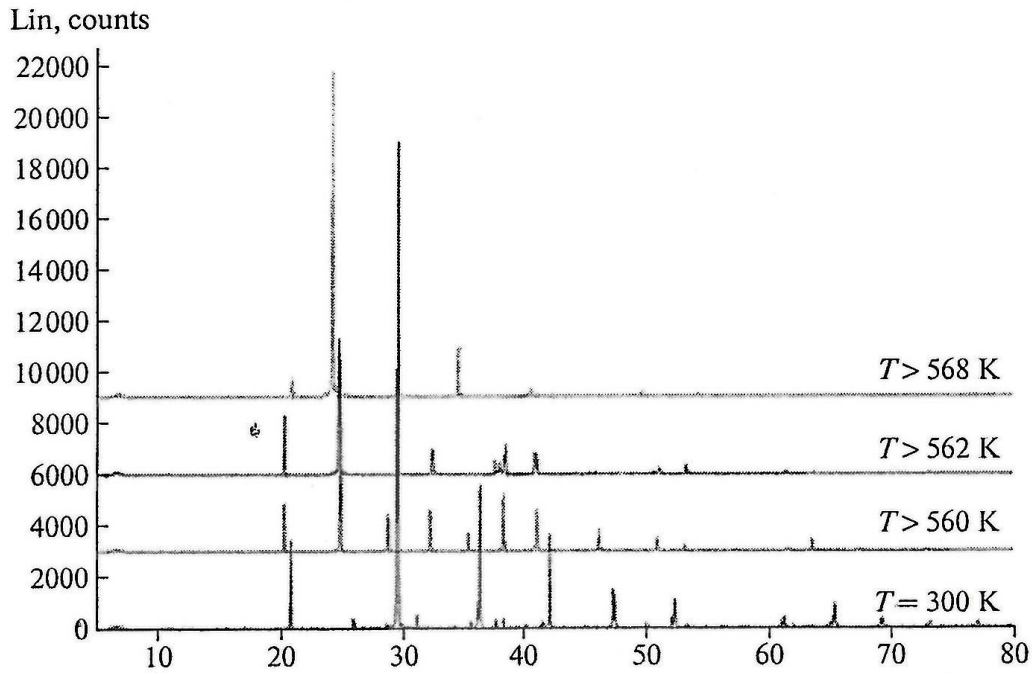
Şəkil 4.3. *RbNO₃*-ün müxtəlif temperaturlarda və normal təzyiqdə çəkilmiş difraktoqramları [175]

Rubidium nitratda analogi tədqiqatlar vakuum şəraitində aparılmışdır. Həmin məqsədlə ovuntu şəklinə salınmış nümunələr difraktometrin qoniometrik başlığında özəyə yerləşdirilmişdir. Sonra özəkdə $8 \cdot 10^{-1}$ tor, $8 \cdot 10^{-2}$ tor və $8 \cdot 10^{-3}$ torluq vakuum yaradılaraq, 300 – 600K temperatur intervalında çəkilişlər aparılmışdır.

Təcrübələr göstərmişdir ki, $8 \cdot 10^{-1}$ tor, $8 \cdot 10^{-2}$ tor təzyiqlərdə alınan difraksiya mənzərəsi normal təzyiqdə alınan difraksiya mənzərəsi ilə tam üst-üstə düşür. Vakuumin $8 \cdot 10^{-3}$ tor qiymətində tədqiq olunan nümunədə 500K temperaturda quruluş çevrilməsi müşahidə olunmamışdır. Başqa sözlə desək, tətbiq

olunan təzyiqliq IV-modifikasiya kristal quruluşunu 560K temperatúra kimi stabilleşdirmişdir. 560K temperaturda IV-modifikasiya heksaqonal qəfəsə malik olub, qəfəs parametrləri $a = 10,488\text{Å}$, $c = 7,421\text{Å}$ olmuşdur. Yalnız $T > 560\text{K}$ temperaturda IV-modifikasiya $a = 4,372\text{Å}$ parametrlili kub quruluşlu III-modifikasiyaya çevrilir.

$T > 562\text{K}$ temperaturda kub quruluşlu III-modifikasiya tetraqonal II-modifikasiyaya çevrilmişdir. II-modifikasiya kristalının parametrləri $a = 6,199\text{Å}$, $c = 8,740\text{Å}$ olmuşdur. $T > 568\text{K}$ temperaturda tetraqonal qəfəsə yenidən $a = 7,32\text{Å}$ parametri kub qəfəsə çevrilmişdir. Aparılan bu tədqiqatın difraktoqramı şəkil 4.4-də, müxtəlif modifikasiyaların mövcud olma temperatur oblastları cədvəl 4.2-də verilmişdir.



Şəkil 4.5. $RbNO_3$ -ün $8 \cdot 10^{-3}$ tor təzyiqdə və müxtəlif temperaturlarda çəkilmiş difraktoqramları [14]

Alınan təcrübi nəticələrin təhlili göstərir ki, vakuumin $8 \cdot 10^{-3}$ tor qiymətində IV modifikasiya 560K temperatúra kimi stabilleşir. Bununla yanaşı polimorf modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı nəzərə çarpacaq dərəcədə kiçilir. Başqa sözlə desək, sonrakı çevrilmələr arasındakı interval kiçilir və polimorf

çevrilmələrin temperaturu yüksək temperaturlar oblastına, yəni ərimə temperaturuna yaxın sürüşür.

Cədvəl 4.2.

Müxtəlif təzyiqlərdə polimorf modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı

Modifikasiya	Modifikasiyaların mövcud olma temperatur intervalı, K			
	760 mm.c.s.	$8 \cdot 10^{-1}$ tor	$8 \cdot 10^{-2}$ tor	$8 \cdot 10^{-3}$ tor
IV	437-dən aşağı	437-dən aşağı	437-dən aşağı	560-dən aşağı
III	437-492	437-492	437-492	560-562
II	492-564	492-564	492-564	562-568
I	564-587	564-587	564-587	567-dən ərimə temperaturuna kimi

Cədvəl 4.3-dən göründüyü kimi təzyiğin $8 \cdot 10^{-2}$ tora kimi kiçilməsi polimorf modifikasiya kristallarının qəfəs parametrlərinə təsir göstərmir .

Cədvəl 4.3.

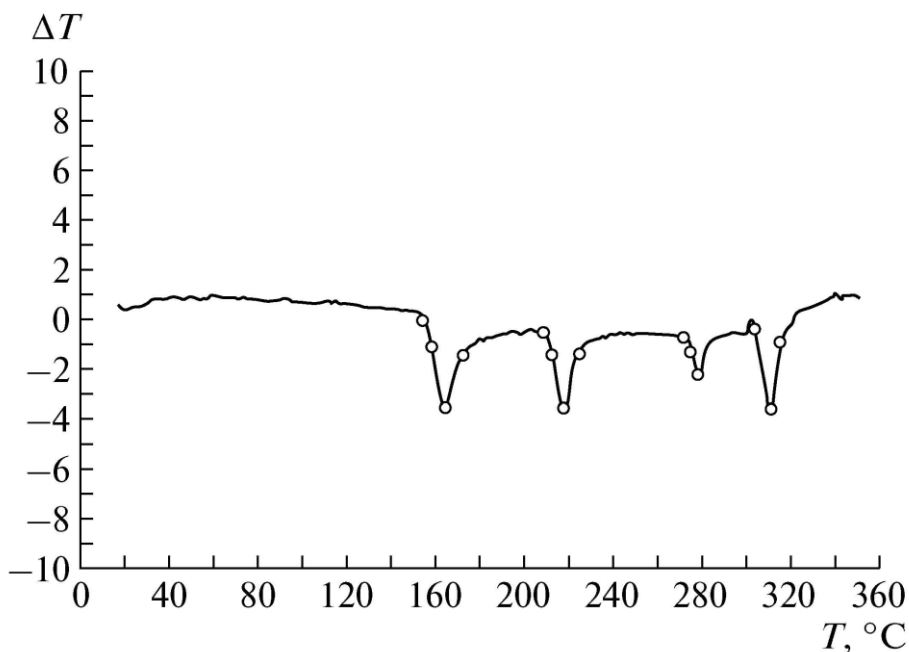
Polimorf modifikasiya kristalları qəfəs parametrlərinin müxtəlif təzyiqlərdə qiymətləri

Təzyiq	Polimorf modifikasiyalar və kristal qəfəs 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

Lakin təzyiğin $8 \cdot 10^{-3}$ tor qiymətində IV-modifikasiya kristalının qəfəs parametrləri dəyişir. Sözlə desək, heksaqonal qəfəsin a parametr dəyişmir, c parametr isə kiçilir, II-modifikasiya kristalının (tetraqonal) a parametrləri böyüyür, c parametri isə

dəyişməz qalır. Təzyiq dəyişməsi I və III modifikasiya kristallarının qəfəs parametrlərinə təsir göstərmir.

İrəlidə aldığımız rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələri, kristaldan çəkilən termoqramlarda təsdiq olunur.



Şəkil 4.6. Normal təzyiqdə $RbNO_3$ -də çəkilən termoqramma [165]

Apardığımız təcrübələrin nəticələrini termodinamik baxımdan şərh etsək, qeyd etməliyik ki, istənilən maddənin polimorf modifikasiyaları həmin maddənin müxtəlif fazalarıdır. Həmin fazaların nisbi sabitliyi hər bir fazanın sərbəst enerjisi ilə təyin olunur. Temperatur və təzyiqin müəyyən qiymətlərində ən kiçik sərbəst enerjiyə malik faza daha stabil və maddə həmin faza formasında mövcud olmalıdır. Təzyiq və temperaturun dəyişməsi nəticəsində minimum sərbəst enerji şəraiti dəyişə bilər və maddə bir fazadan digərinə keçər.

Bu baxımdan IV-modifikasiyanın $8 \cdot 10^{-3}$ tor vakuum şəkilində 560K temperatura kimi stabilləşmə minimum sərbəst enerji şərtinin dəyişməsi ilə bağlıdır.

4.3. Rubidium nitratın arqon mühitində polimorfizmi.

Xarici mühitin P.Ç. mexanizminə təsirini araşdırmaq məqsədilə təqdim olunan işdə arqon mühitinə yerləşdirilmiş rubidium nitratda rentgendifraktometrik tədqiqatlar aparılmışdır. Bizə məlum olduğu kimi bu tip tədqiqatlar ilk dəfədir ki, aparılırdı.

Təcrübələr əvvəlcə havada və müxtəlif temperaturlarda aparılmışdır (bu təcrübələr haqqında ətraflı məlumat 4.2-də verilmişdir). Təkrara yol vermədən qeyd edək ki, tədqiqi olunan kristalın polimorf modifikasiyalarının kristalloqrafik məlumatları cədvəl 4.4-də verilmişdir.

Cədvəl 4.4.

Rubidium nitrat kristallarının polimorf modifikasiyalarının havada kristalloqrafik məlumatları

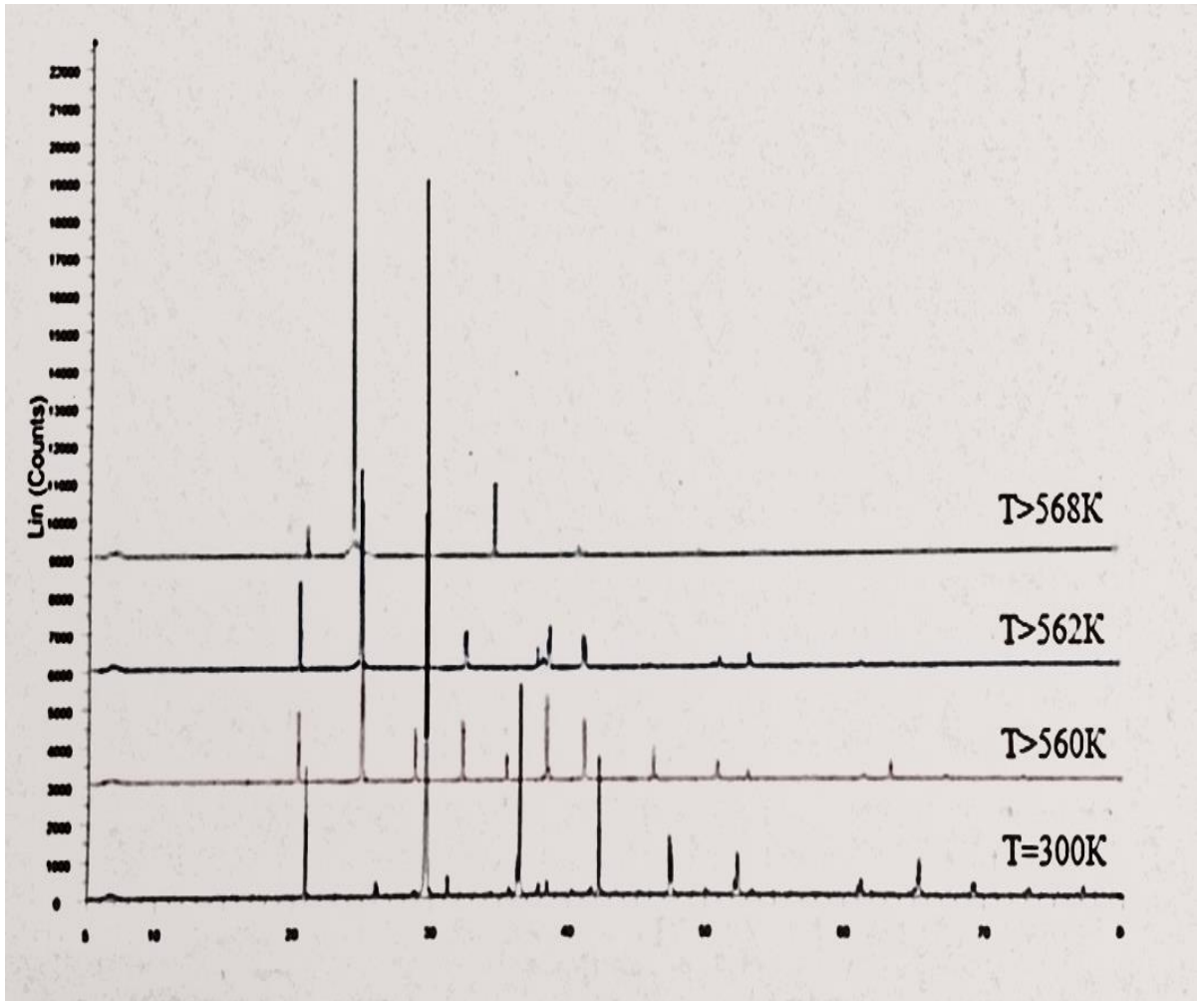
Temperatur	Modifikasiya	Sinqoniya	Kristal qəfəsin parametrləri, Å		Fəza qrupu
			<i>a</i>	<i>c</i>	
300	IV	Heksaqonal	10.458	7.450	$P3m1$
437	III	Kubik	4.372	-	$Fm\bar{3}m$
492	II	Tetraqonal	6.193	8.740	$I4$
564	I	Kubik	7.32	-	$Fm\bar{3}m$

Bir daha xatırladaq ki, tədqiq olunan kristalda P.Ç. enantitrop xarakterlidir. Yəni kristal qızdırılan zaman ərimə temperaturuna kimi $IV \rightarrow III \rightarrow II \rightarrow I$, soyudulma zamanı isə əks proses, $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV$ çevrilmələri baş verir.

Arqon mühitində təcrübələr aparmaq üçün ovuntu şəklində hazırlanan nümunə difraktometrin qoniometrik başlığının özəyinə yerləşdirdikdən sonra giriş kranından ora arqon daxil edilmiş və yuxarıdan bağlanmışdır. Təcrübələr zamanı nümunənin $300K \leq T \leq 600K$ temperatur intervalında difraktoqramları alınmışdır. Çəkilişlər hər 50K temperaturdan bir aparılmışdır. Difraktoqramların təhlili göstərir ki, $RbNO_3$ -

də adi şəraitdə müşahidə etdiyimiz 4 modifikasiya arqon mühitində də saxlanılır. Lakin modifikasiyaların mövcudolma temperatur oblastı nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişikliyə məruz qalır. Bundan başqa tədqiq olunan nümunədə yeni, kub quruluşlu modifikasiya müşahidə olunmuşdur. $T = 600 K$ temperaturda müşahidə olunan kub qəfəsinin parametri $a = 3,657\text{Å}$ fəza qrupu $P23$ -dur. Nümunənin sonrakı qızdırılması nəticəsində $T = 602K$ temperaturda əriməsi baş verir.

Arqon mühitində rubidium nitratdan alınan difraktoqramları şəkil 4.7-də, polimorf modifikasiyaların kristalloqrafik məlumatları cədvəl 4.5-də verilmişdir.

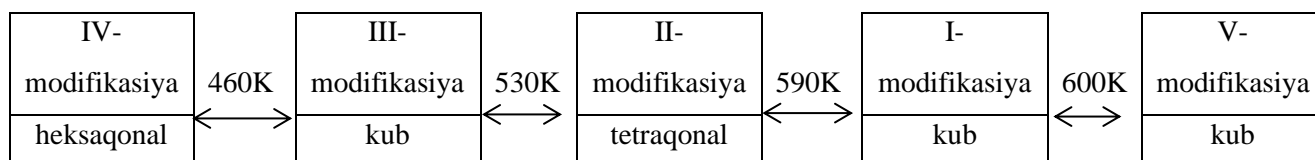


Şəkil 4.7. $RbNO_3$ -ün arqon mühitində müxtəlif temperaturalarda alınan difraktoqramları [176]

$RbNO_3$ -un arqon mühitində polimorf modifikasiyalarının kristalloqrafik məlumatları

Temperatur, K	Modifikasiya	Sinqonya	Kristal qəfəsin parametrləri, Å		Fəza qrupu
			<i>a</i>	<i>c</i>	
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	-	$P23$

Beləliklə, arqon mühitində aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, rubidium nitratda quruluş çevrilmələri aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Təcrübələrin nəticələrinin təhlili göstərir rubidium nitratda quruluş çevrilmələrinin baş vermə temperaturu adi şəraitdə və arqonda fərqlənir. Daha doğrusu, uyğun P.Ç.-in temperaturu arqonda havadakına nəzərən kifayət qədər böyüür. Lakin modifikasiyaların kristal qəfəslərinin parametrlərinin kəskin fərqlənməsi müşahidə olunmur. $T = 600K$ temperaturda yeni kub quruluşlu modifikasiya müşahidə olunaraq V-modifikasiya kimi işarə olunmuşdur. Bütün modifikasiya kristallarının qəfəs parametrləri və fəza qrupları təyin olunmuş və IV və III modifikasiyalar arasında mövcud olan X-modifikasiya [176] baxılan halda müşahidə edilməmişdir.

4.4. $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,05$) bərk məhlullarında polimorf çevrilmələr.

İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi $RbNO_3$ kristalının III-fazası digər fazalarına nəzərən yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdir və $IV \rightarrow III$ çevrilməsi nəticəsində kristalda elektrik keçiriciliyi üç tərtib dəyişir.

Rubidium ionlu bərk elektrolitləri yeni tətbiqlərini o, cümlədən atom reaktorlarında tətbiqi imkanlarını nəzərə alaraq baxılan kristalın III-modifikasiyasının mövcud olma temperatur oblastının genişlənməsi mühüm problemlərdəndir. 4.3-də qeyd etdiyimiz kimi arqon mühitində III-modifikasiyanın stabilləşmə oblastı genişlənir. Son zamanlar Na^+ ionları ilə elektrik keçiriciliyi təmin olunan elektrolitlərə xüsusi diqqət yetirildiyindən [22], dissertasiyanın bu hissəsində $NaNO_3$ -ün $RbNO_3$ -də bərk məhlul kristalları yetişdirilmiş və həmin nümunələrdə rentgendifraktometrik və DSC tədqiqatları aparılmışdır. [205]-yə görə $NaNO_3$, $T = 298K$ temperaturda qəfəs parametrləri: $a = 5,0696\text{Å}$, $c = 16,82\text{Å}$ fəza qrupu $R\bar{3}C$ olan romboedrik qəfəsə, [217]-yə görə isə $T = 563K$ temperaturda parametrləri $a = 5,089\text{Å}$, $c = 8,668\text{Å}$ və fəza qrupu $R\bar{3}m$ olan digər romboedrik qəfəsə malikdir. $RbNO_3$ və $NaNO_3$ -ün bərk məhlul yaratması [217]-yə verilmişdir. Onu da qeyd edək ki, [200]-ə görə $CsNO_3$ -ün $RbNO_3$ -də bərk məhlulunda Cs duzlarının $\sim 25\%$ mol miqdarında $RbNO_3$ -də mövcud olan II və I modifikasiyalar aradan çıxır, yüksək temperaturlu modifikasiya kimi yalnız III-modifikasiya qalır.

Tədqiq olunan bərk məhlullar "ÇDA" tipli $RbNO_3$ və "XÇ" tipli $NaNO_3$ -ün distillə olunmuş suda məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə alınmışdır.

Təcrübələr iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə rentgendifraktometrik, ikinci mərhələdə DSC təcrübələri aparılmışdır. Rentgen təcrübələr ADVANCE D8 tipli rentgendifraktometrə, DTA təcrübələri isə DSC 2004 F1 qurğusunda aparılmışdır. Rentgen tədqiqatları otaq temperaturunda, CuK_α ($\lambda = 1,506\text{Å}$) şüalanmasında $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ bucaq intervalında 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.

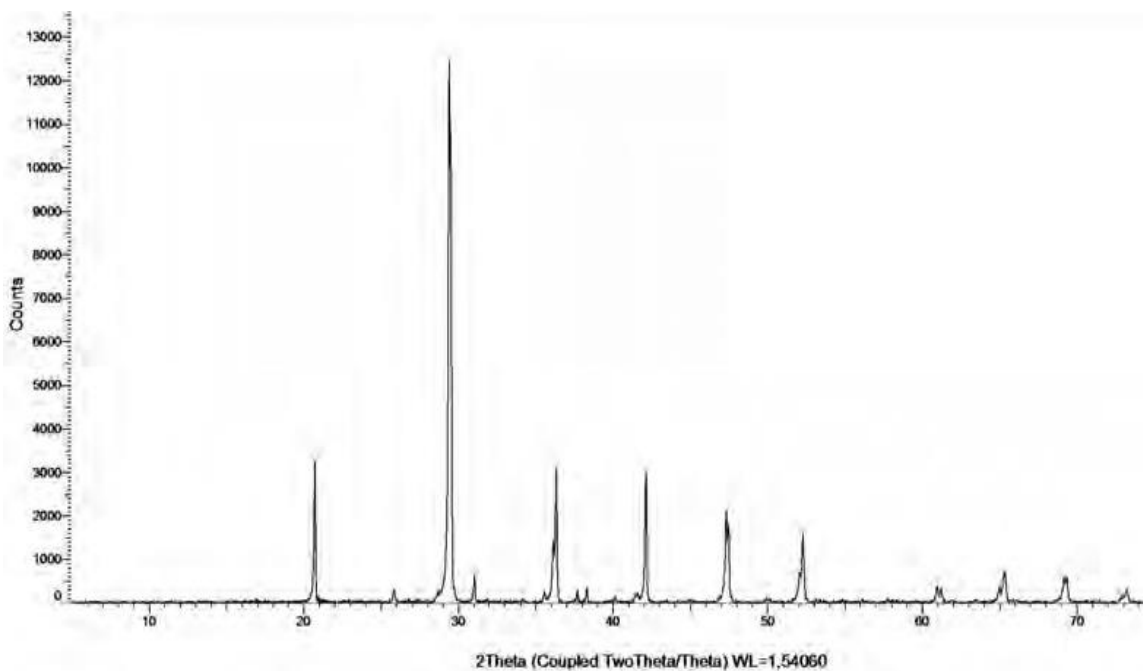
$Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,05$) kristallarının otaq temperaturunda kristal qəfəsi parametrləri cədvəl 4.6-da verilmişdir.

Cədvəl 4.6.

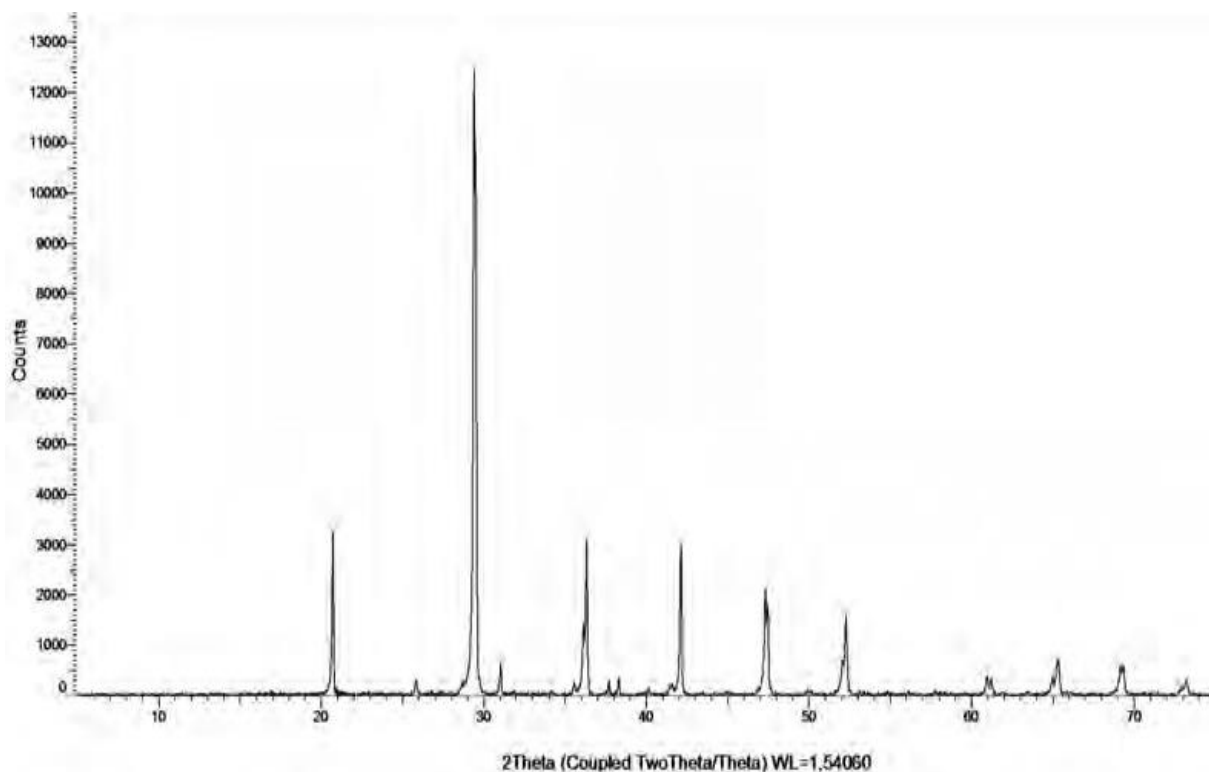
$Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x = 0,025, 0,05$) bərk məhlul kristallarının otaq temperaturunda kristal qəfəsi parametrləri

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
	$Rb_{0,95}Na_{0,05}NO_3$	Triqonal	10,42	7,39

Təcrübələr zamanı alınan difraktoqramlar şəkil 4.8 və şəkil 4.9-da verilmişdir.



Şəkil 4.8. $Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$ kristalından otaq temperaturunda alınan rentgen difraktoqram [15]

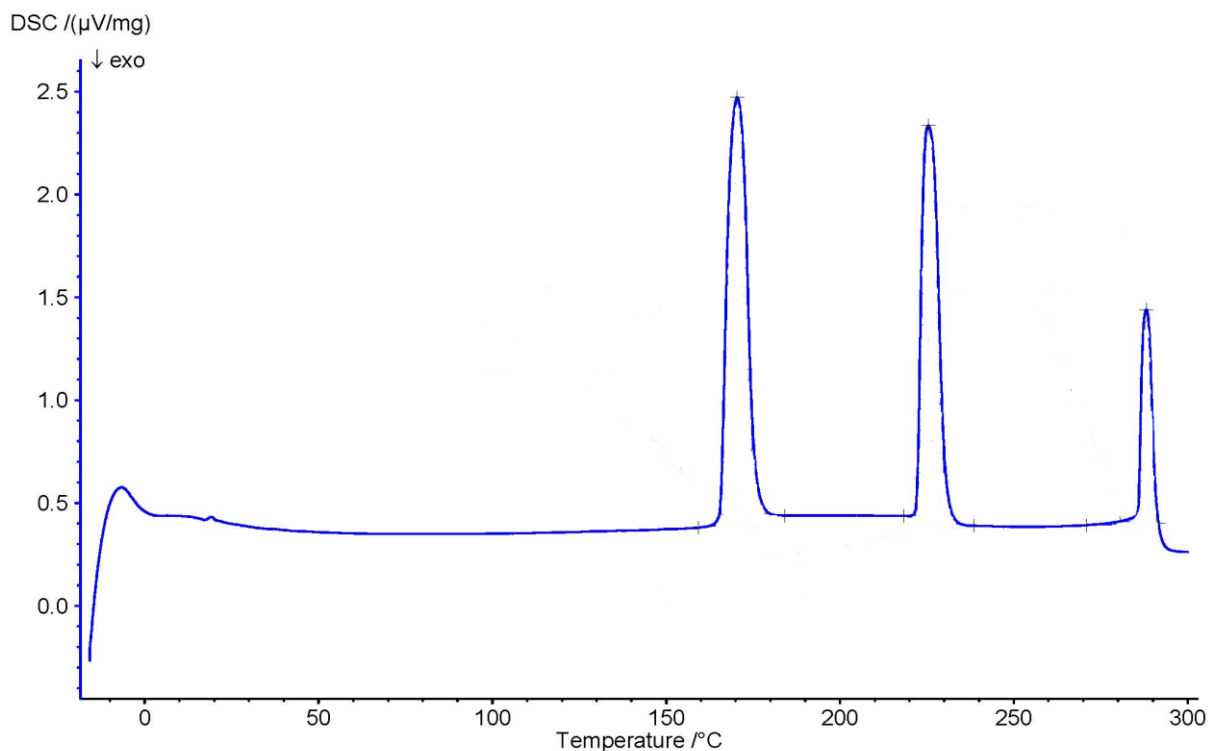


Şəkil 4.9. $Rb_{0,95}Na_{0,05}NO_3$ kristalından otaq temperaturunda alınan rentgen difraktoqram [15]

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

Təcrübələr nəticəsində $Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$ kristalının derivatoqramında üç endoeffekt müşahidə edilmişdir (Şəkil 4.10).

Həmin endoeffektlərin mərkəzi $175,3^{\circ}C$, $222,2^{\circ}C$ və $285,5^{\circ}C$ temperaturlarda müşahidə olunmuşdur. Müşahidə olunan endoeffektlər üçün uyğun olaraq $82,505\mu V/mq$, $64,889\mu V/mq$ və $23,007\mu V/mq$ alınmışdır.



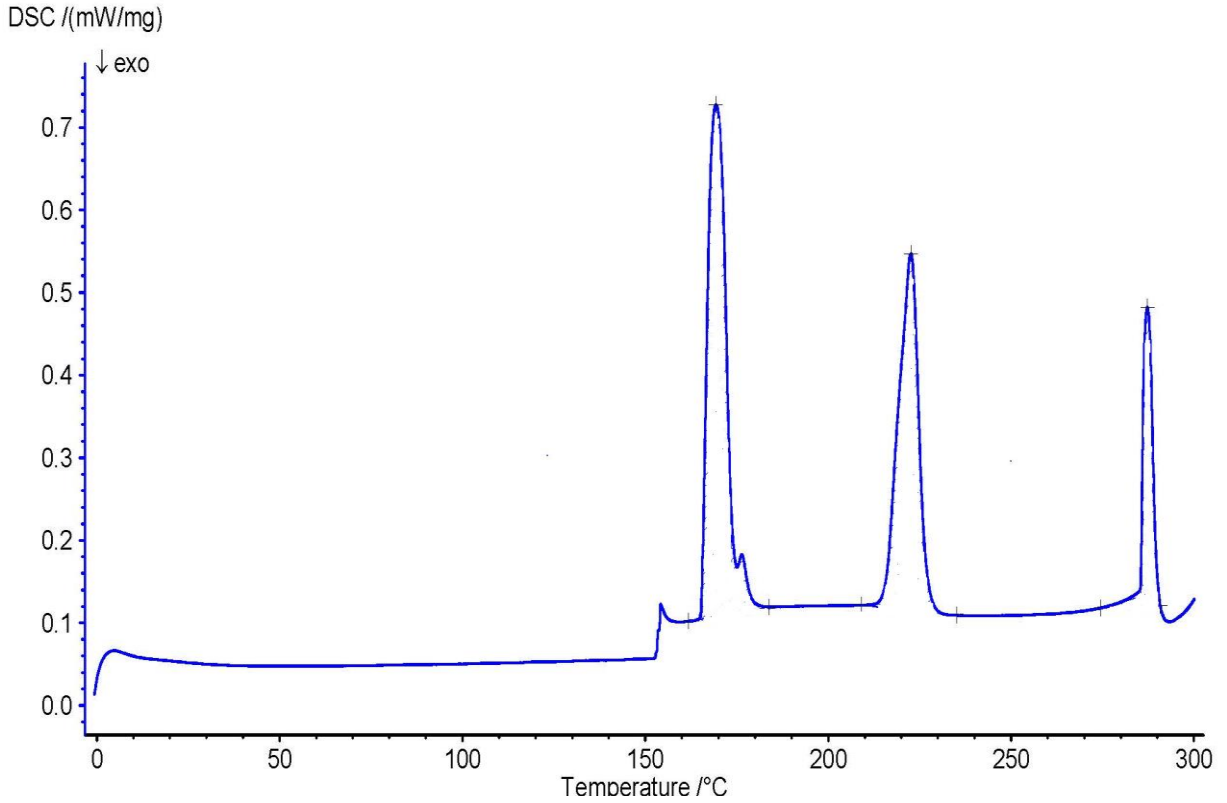
Şəkil 4.10. $\text{Rb}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{NO}_3$ kristalından qızdırılma zamanı alınan derivatoqram [15]

$\text{Rb}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{NO}_3$ bərk məhlul kristalında həmin endoeffektlər $165,3^{\circ}\text{C}$, $215,6^{\circ}\text{C}$ və $285,5^{\circ}\text{C}$ temperaturlarda müşahidə olunur (Şəkil 4.11).

Müşahidə olunan endoeffektlərin entalpiyası uyğun olaraq $22,38\text{c}/q$, $16,67\text{c}/q$ və $6,77\text{c}/q$ olmuşdur.

Nəzərdən keçirdiyimiz DTA əyriələrində müşahidə olunan endotermik effektlər kristal quruluşunun dəyişməsilə izah oluna bilər.

Beləliklə, təcrübi nəticələrin təhlili göstərir ki, RbNO_3 kristallarında Rb^+ ionlarının Na^+ ionları ilə qismən əvəz olunması alınan kristalda quruluş çevrilmələrinin sayına təsir etmir və çevrilmə temperaturu nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişmir. RbNO_3 -ün ən yüksək keçiriciliyə malik III modifikasiyanın mövcud olma temperatur intervalı $\sim 10\text{ K}$ böyüür. Bu əvəz olunmanın elektrik keçiriciliyinə təsiri əlavə təcrübələr aparmaq, nümunələrin elektrik xassələrinin tədqiqini tələb edir [16].

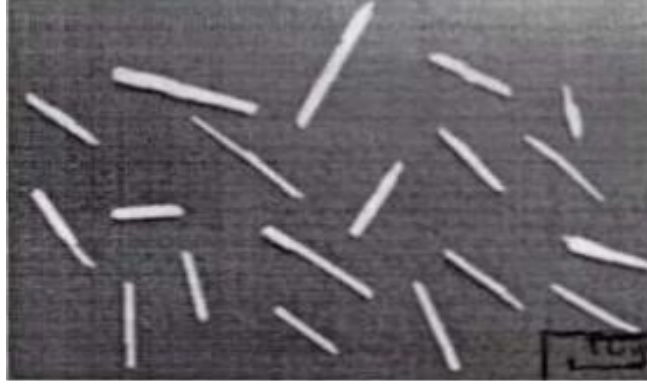


Şəkil 4.11. $Rb_{0,95}Na_{0,05}NO_3$ kristalından qızdırılma zamanı alınan derivatoqram [15]

4.5. $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının rentgenoqrafik tədqiqi.

Hər şeydən əvvəl qeyd edək ki, irəlidə şərh olunan üsulla $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalları yetişdirilmiş və rentgendifraktometrik tədqiqatlar aparılmışdır. $Rb_2Na(NO_3)_3$ massiv kristalı Bricein-Storbarger üsulu ilə 75kütlə % $RbNO_3$ + 25kütlə % $NaNO_3$ götürülməklə alınmışdır [47]. [47]-in müəllifləri alınan kristalın elektron quruluşunu tədqiq etmişlər. Belə ki, qeyri-xətti optik xassələrə malik olan bu kristal qısa dalğalı lazer şüalanmasının çeviricisi kimi tətbiq oluna bilər.

Tədqiq olunan nümunələr otaq temperaturunda $RbNO_3$ və $NaNO_3$ -ün suda məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə alınmışdır. “XЧ” markalı rubidium nitrat, “OCЧ” markalı natrium nitrat yenidən kristallaşma üsulu ilə əlavə təmizlənməyə məruz qoyulmuşlar. Şəkil 4.12. məhluldan alınan müxtəlif ölçülü və formalı kristalların fotosəkilləri, şəkil 4.13-də isə alınan nümunələrin monokristallığını sübut edən laueqramı verilmişdir.



Şəkil 4.12. Məhluldan izotermik üsulla alınan $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının fotosəkli [177]



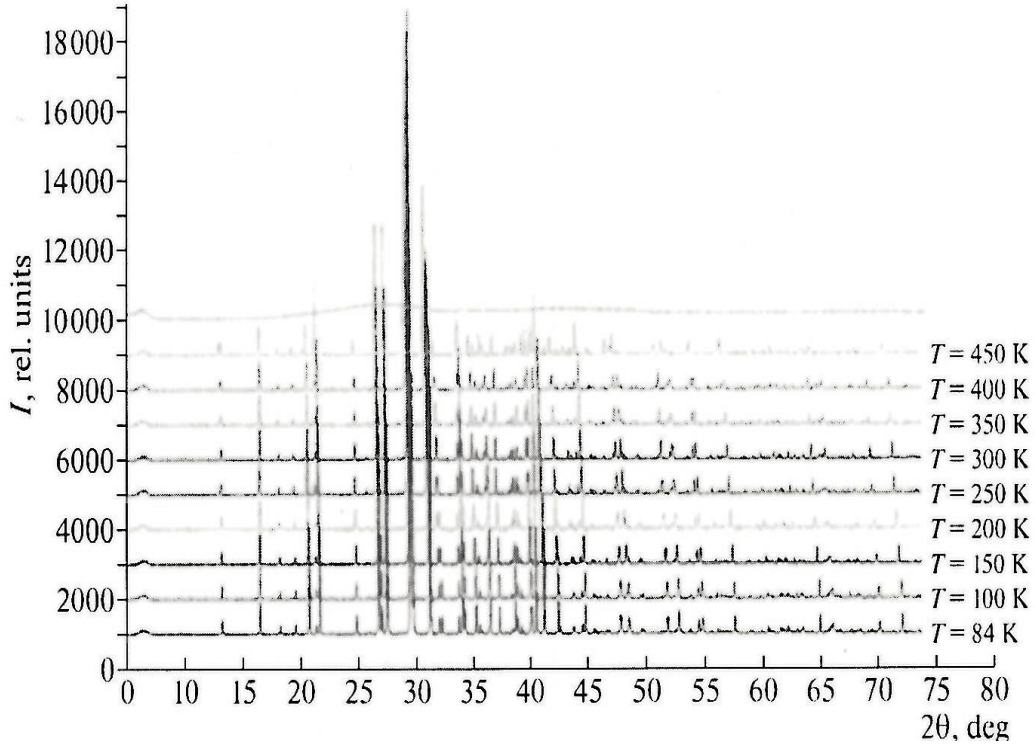
Şəkil.4.13. $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının otaq temperaturunda çəkilmiş laueqramı

İstifadə olunan difraktometr (bu barədə irəlidə ətraflı məlumat verilib) kristal ovuntusu üçün nəzərdə tutulduğundan alınan monokristallar ovuntu şəklinə salınmış, $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ bucaq intervalında tədqiqatlar aparılmışdır. Alınan nəticələrin indekslənməsi TOPAS proqramı ilə həyata keçirilmiş, kristalloqrafik parametrlər EVA proqramı ilə dəqiqləşdirilmişdir.

$T = 84K$ temperaturda və normal təzyiqdə $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalında alınan difraksiya əksolunmaları parametrləri $a = 9,608\text{Å}$, $b = 9,0265\text{Å}$, $c = 5,322\text{Å}$, olan rombik qəfəsdə indekslənilir [68].

Sonrakı mərhələdə kristal qızdırılaraq hər 5 dəq.-dən bir çəkilişlər aparılmışdır. Çəkilişlərdən əvvəl kristalı 30 dəq. müddətində ölçülən temperaturda saxlanılmışdır.

84K-450K temperatur intervalında alınan difraktoqramların təhlili göstərir ki, difraksiya əksulonmalarının intensivliyində və sayında heç bir dəyişiklik baş vermir. Alınan difraktoqramlar şəkil 4.14-də və onun hesabı cədvəl 4.7-də verilmişdir. Verilən difraktoqramların müqayisəsindən görünür ki, təmiz $RbNO_3$ -ə xas olan polimorf çevrilmələr $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalında müşahidə olunmur.



Şəkil 4.14. $Rb_2Na(NO_3)_3$ kristalının müxtəlif temperaturlarda difraktoqramları [177]

Kristalı bərabər qızdırdıqda bütövlükdə bircins deformasiyaya məruz qalır. Kristalın anizotropluğu sayəsində, xətti genişlənmə əmsalı əsas kristalloqrafik istiqamətlərdə müxtəlif olur. Qəfəs parametrlərinin temperatur asılılığından rombik quruluşlu $Rb_2Na(NO_3)_3$ üçün əsas kristalloqrafik istiqamətlərdə istidən genişlənmə əmsalı hesablanaraq;

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

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

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

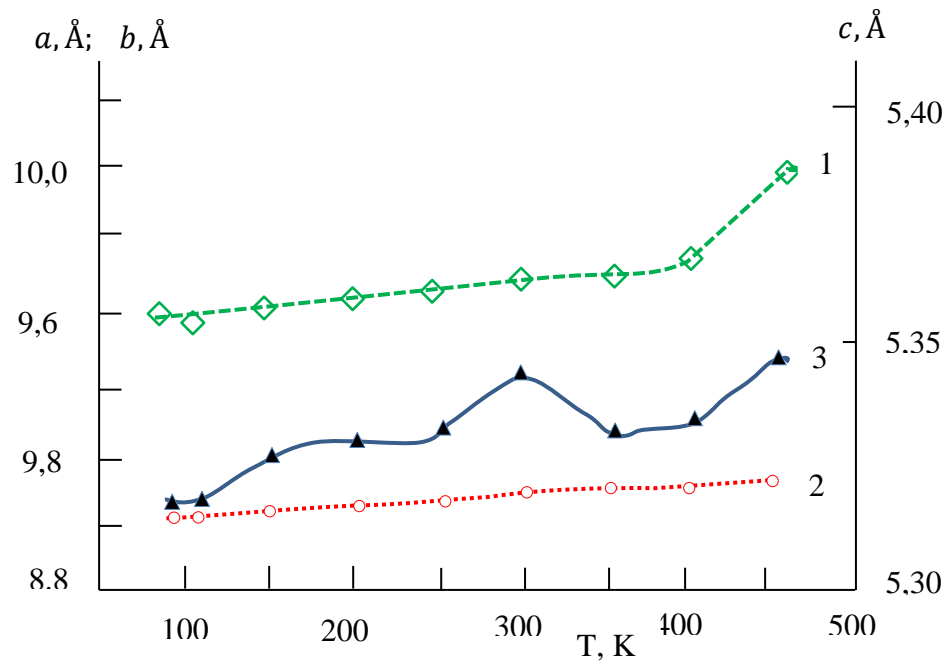
alınmışdır.

Müxtəlif temperaturlarda $Rb_2Na(NO_3)_3$ -in kristalloqrafik parametrləri

T, K	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\rho, g/cm^3$
84	9,608	9,0265	5,322	461,613	2,742
100	9,617	9,0344	5,3236	462,584	2,736
150	9,664	9,0509	5,3288	466,128	2,715
200	9,644	9,070	5,334	467,594	2,707
250	9,668	9,089	5,338	470,092	2,639
300	9,701	9,099	5,331	470,685	2,689
350	9,716	9,116	5,337	472,789	2,677
400	9,739	9,140	5,341	475,229	2,663
450	9,999	9,191	5,356	492,329	2,571
500	ərimə				

Şəkil 4.15-da tədqiq olunan kristalın qəfəs parametrlərinin temperatur asılılığı qrafik olaraq verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi temperatur artdıqca elementar qəfəs parametrləri ehməlcə artır.

Şəkil 4.15-dan görüldüyü kimi $b = f(T)$ əyrisində, $T_1 = 150K$, $T_2 = 300K$ və $T_3 = 400K$ temperatur oblastlarında istidən genişlənmə əmsalının kiçildiyi “invar sahə” adlanan müəyyən anomaliya müşahidə olunur. İlk baxışdan düşünmək olardı ki, 150K, 300K, 400K temperaturlarda müşahidə olunan anomaliya həmin temperaturlarda faza keçidləri ilə əlaqədardır. Lakin 84K-450K temperaturda aparılan çoxsaylı rentgenoqrafik təcrübələr göstərdi ki, $Rb_2Na(NO_3)_3$ monokristalında quruluş faza çevrilməsi baş vermir.



Şəkil 4.15. Elementar qəfəs parametrlərinin temperatur asılılığı

V FƏSİL. POLİMORF ÇEVRİLMƏLƏRİN KİNETİKASI

5.1 Polimorf çevrilmələrin sürəti.

Polimorf çevrilmələr zamanı bir kristal quruluşu digərinə çevrilir. Bu çevrilmənin baş tutması üçün müəyyən enerji sərf olunmalıdır. Belə ki, çevrilmə ana kristal daxilində yeni kristal rüseyminin yaranması və böyüməsilə baş verir [49]. Sərf olunan bu enerjinin qiyməti, şübhəsiz ki, kristal quruluşundan və onun quruluş xarakterindən asılıdır. Polimorf çevrilmələr zamanı daxili enerjinin dəyişməsi kristal qəfəsində yerləşən atomlar arasındakı rabitə enerjisinin temperaturun təsiri ilə dəyişməsilə bağlıdır. Temperaturun artması quruluşda atomlararası rabitənin zəifləməsinə səbəb olur. Atomların bir fazadan digərinə keçməsinə mane olan enerji çəpəri çevrilmənin sürətini müəyyən edir və bu səbəbdən hər bir maddənin çevrilmə sürəti müəyyən xarakterik qiymətə malik olur. Deməli polimorf çevrilmələrin sürəti çevrilmə enerjisindən asılıdır ki, bu da çevrilmənin mexanizmi ilə təyin olunur.

Beləliklə, irəlidə qeyd olunanlardan məlum olur ki, polimorf çevrilmənin baş verməsi üçün müəyyən aktivləşmə enerjisi tələb olunur. Prosesin sürəti verilmiş temperaturda enerjisi aktivləşmə enerjisindən böyük olan atomların sayından asılı olacaqdır. Onu da qeyd edək ki, polimorf çevrilmələrin sürətinə maddənin tərkibində olan aşqarlar da nəzərə çarpacaq təsir göstərə bilər. Deyilənlərdən məlum olar ki, çevrilmə sürətini $e^{-\frac{E}{kT}}$ faktoru ilə müəyyən etmək olar [37]. Burada E-aktivləşmə enerjisi, k-Bolsman sabiti ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{C}{dər}$), T-mütləq temperaturdur.

Polimorf çevrilmələrin sürətinə təzyiq də təsir göstərir. Və termodinamik baxımdan Klauzius-Klapeyron tənliyi ilə xarakterizə oluna bilər:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V}$$

Əgər otaq temperaturundakı hər hansı bir modifikasiyanın xüsusi həcmi V_1 , yüksək temperaturdakı V_2 -dirsə və çevrilmə zamanı Q_1 istiliyi udulursa, onda $\frac{dP}{dT}$ -nin işarəsi

$\Delta V = V_2 - V_1$ -in işarəsindən asılı olacaqdır. $\Delta V > 0$, yəni yüksək temperatur modifikasiyası böyük xüsusi həcmə malik olsa, $\frac{dP}{dT} > 0$ olar. Bu o deməkdir ki, təzyiqin artması ilə çevrilmə temperaturu da artır. $\Delta V < 0$ olsa $\frac{dP}{dT} < 0$ olan, yəni bu halda çevrilmə temperaturu kiçilər.

Kinematik baxımdan təzyiqin artması ilə kristal qəfəsinin genişlənməsinin qarşısı alınır və bu da sürətin kiçilməsinə səbəb olur. Eyni qaydada qeyd edə bilərik ki, polimorf modifikasiyaların sıxlıqlarının fərqli halında keçid böyük sıxlıqlı modifikasiyadan kiçik sıxlıqlıya keçdikdə xüsusi həcm kifayət qədər böyüyür və təzyiqin artması çevrilməyə mane olur.

5.2. Polimorf çevrilmələrin xətti sürəti haqqında nəzəri mülahizələr.

Polimorf çevrilmələrin temperaturunun, polimorf modifikasiyaların quruluşunun təyininə müəyyən sayda tədqiqat işləri nəşr olunmasına baxmayaraq prosesin kinetikasının tədqiqinə az sayda işlər həsr olunmuşdur. Prosesin kinetikasının bitkin nəzəriyyəsi olmadığından, çevrilmənin mexanizmi haqqında ümumi nəticəyə gəlmək hələ ki, mümkün olmamışdır.

Polimorf çevrilmələrin sürəti haqqında nəzəri mülahizələr H.Hartşorn və əməkdaşları tərəfindən söylənilmiş və alınan nəticələr nitroamilində $\alpha \rightarrow \beta$ çevrilmə misalında yoxlanılmışdır [137,174,203]. Müəlliflər polimorf çevrilmə zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyaları ayıran sərhəddin hərəkət sürətini, həmin modifikasiya kristallarından atomların qopma sürəti kimi qəbul etmiş və molekulların sərhəd səthindən hər iki tərəfə hərəkət etdiyini qəbul etmişlər. Müəlliflərə görə molekulların stabil qəfəsdən qeyri-stabil qəfəsə doğru hərəkəti üstünlük təşkil edir. Molekulların qəfəsdən qopma sürəti vakuumba buxarlanma sürətinə bərabər qəbul edilmiş, prosesin aktivləşmə enerjisi $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ asılılığından təyin olunmuşdur. Bundan başqa hesablamalar zamanı aktivləşmə enerjisinin β -fazanın gizli sublimasiya istiliyi ilə eyni tərtibdə olduğu qəbul edilmişdir.

Əvvəla qeyd edək ki, fazaları ayıran sərhəddin müxtəlif müəlliflər tərəfindən fərqli tipləri təklif olunmuşdur. Digər tərəfdən müxtəlif maddələrdə, məsələn, Hg və S-də aparılan tədqiqatlar bu maddələrdə aktivləşmə enerjisinin sublimasiya istiliyindən fərqli, yəni kiçik olduğunu göstərmişdir .

İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi P.Ç.-nin baş verməsi üçün molekula enerji çəpərini aşma biləcək sürətə malik olmalıdır. Lakin bu sürət üçün alınan düstura görə aktivləşmə enerjisi ilə sublimasiya enerjisini müqayisə etməkdir. Hartşornun təklif etdiyi modelə görə qarşılıqlı çevrilən iki modifikasiya kristalı arasında bir molekul ölçüsü tərtibində aralıq var və həmin qatda molekula böyük enerjiyə malik olub, hər iki modifikasiya kristalına keçmə ehtimalı eynidir. Bu ehtimal qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının tarazlıqlı halında $\frac{1}{2}$ -ə bərabərdir.

Molekulların qeyri-stabil və stabil modifikasiyalarından qopma sürətini v_α və v_β ilə işarə edək. Tutaq ki, maddədə gedən proses enantotropdur. Qeyd etdiyimiz kimi P.Ç.-nin baş verməsi üçün zəruri olan çevrilmə sürəti $e^{-\frac{E}{kT}}$ faktoru ilə müəyyən olunur. Bunu nəzərə alıb, modifikasiyaları ayıran sərhəd səthinin xətti sürəti üçün

$$v = \frac{1}{2}(v_\alpha - v_\beta) = \frac{1}{2}\left(A_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{kT}} - A_\beta e^{-\frac{E_\beta}{kT}}\right) \quad (1)$$

yazmaq olar. Burada A_α və A_β -molekulun rəqs tezliyindən asılı faktor, E_α , $\alpha \rightarrow \beta$, E_β , $\beta \rightarrow \alpha$ çevrilmələrinin aktivləşmə enerjisidir. Kristalda molekulların rəqs tezliyindən asılı faktorların ilk yaxınlaşmada temperaturdan asılı olmadığını qəbul edib.

$$E_\alpha - E_\beta = q$$

və ya

$$E_\beta = E_\alpha + q \quad (2)$$

yaza bilərik. Burada q-çevrilmə istiliyidir (1) və (2)-dən sürət üçün

$$v = \frac{1}{e} e^{-\frac{E_\alpha}{kT}} \left(A_\alpha - A_\beta e^{-\frac{E_\beta}{kT}} \right) \quad (3)$$

alınar.

Tarazılıq temperaturunda $v = 0$ olduğunu qəbul edib, (3)-dən

$$\left. \begin{aligned} A_\alpha &= A_\beta e^{-\frac{q}{RT_0}} \\ A_\beta &= A_\alpha e^{-\frac{q}{RT_0}} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

alarıq. Burada T_0 - qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturudur.

(4)-ü (3)-də nəzərə alsaq, onda

$$v = \frac{1}{2} A_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{RT}} \left[1 - e^{\frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \right] \quad (5)$$

olar.

Əgər q , E_α və E_β -nin temperaturdan asılı olmadığını qəbul etsək, onda v -sürəti maksimumdan keçər. Alınan bu nəzəri nəticə, təcrübi olaraq təsdiqini tapmışdır.

Sürətin (v) maksimum qiymət aldığı temperaturu tətın etmək üçün (5)-i T-yə görə differensiallaşıb, sifıra bərabər etmək lazımdır. Bu zaman biz

$$T_{max} = \frac{1}{\left[\frac{1}{T_0} + \frac{R}{q} \ln \left(1 + \frac{q}{E_\alpha} \right) \right]}$$

alarıq.

E_α və sublimasiya enerjisinin biri-birinə yaxın qiyməti halında $\frac{q}{E_\alpha}$ -nisbəti nəzərə çarpacaq qiymətə malik olmaz və bu halda

$$\ln\left(1 + \frac{q}{E_\alpha}\right) \approx \frac{q}{E_\alpha}$$

yazmaq olar. Bu şərt daxilində sürətin maksimum olduğu temperatur üçün

$$T_{max} = \frac{1}{\left[\frac{1}{T_0} + \frac{R}{E_\alpha}\right]}$$

alırıq.

Aydındır ki, baxılan halda E_α -aktivləşmə enerjisi kiçildikcə, maksimal (T_{max}) və tarazlıq (T_0) temperaturları arasındakı fərq böyüyür və praktik olaraq q -dən asılı olmur. Bu halda

$$\ln v - \ln\left[1 - e^{\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}\right] = -\frac{E_\alpha}{RT} + \ln \frac{A_\alpha}{2} \quad (6)$$

olur.

Yazdığımız ifadədən görünür ki, $\ln v = f\left(1 - e^{\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}\right)$ asılılığı $-\frac{E_\alpha}{R}$ meyilli düz xətt verəcəkdir. Eyni zamanda $\ln v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ asılılığı da T_{max} -dan kiçik temperaturlarda düz xətt verir. Həmin düz xəttin meyli T kiçildikcə $-\frac{E_\alpha}{R}$ -ə yaxınlaşır.

[137] - in müəllifləri aldıkları bu ifadənin köməyiylə T_{max} -dan təxminən 10 – 20°C kiçik temperaturlarda $\ln v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ asılılığından istifadə edib, molekulun qeyri-stabil fazadan stabil fazaya keçidi üçün zəruri olan aktivləşmə enerjisinin hesablanmasının mümkünlüyünü söyləmişlər. Və enantotrop çevrilmə üçün alınan (5) ifadəsini monotrop çevrilmə üçün

$$v = \frac{1}{2} A_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} \left[e^{\frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} - 1 \right] \quad (7)$$

şəklinə salmışlar. Burada E_{α} -otaq temperaturundakı qeyri-stabil haldan yüksək temperaturdakı stabil hala keçid üçün lazım olan aktivləşmə enerjisidir. (7) tənliyində mötərizədəki funksiyanı sıraya ayırır, birinci iki həddi götürməklə, onu

$$v = \frac{1}{2} A_{\alpha} \frac{q}{RT} \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} \quad (8)$$

şəklinə sala bilərik.

Termodinamikadan məlumdur ki, sərbəst enerji (G), entalpiya (H) və entropiya (S) arasında əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$G = H - TS$$

$q(-\Delta H)^{-1}$ stabil qəbul edib $-\Delta G = q \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right)^{-1}$ (8)-də nəzərə alsaq, onda çevrilmə sürəti

$$v = \frac{1}{2} A_{\alpha} \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}}$$

olar.

Müəlliflərə görə fazaları ayıran sərhəd nazik olduqda, temperatur artdıqca yəni $T > T_{max}$ olduqda səth enerjisi artır və bu səbəbdən molekulun kristal qəfəsdən qopma sürəti onun kristaldakı normal sürətindən böyük olur. Müəlliflər aldıkları nəticələri kükürd kristalında yoxlamışlar. Kükürddə P.Ç. nəticəsində monoklin → rombik çevrilmə baş verir [174]. Müəlliflər həmin maddədə 0 – 80°C temperatur intervalında sürət ölçmələrini müxtəlif formalı və ölçülü kristallarda apararaq alınan nəticələrin nəzəri nəticələrlə uzlaşdığı qənaətinə gəlmişlər. Səth

enerjisinin artması ilə kükürdün rombik qəfəsindən qopan molekulların sürəti üçün (1) düsturu

$$v = \frac{1}{2} \left(A_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} - \varphi A_{\beta} e^{-\frac{E_{\beta}}{RT}} \right)$$

şəklində yazılmışdır. Düstura yeni bir φ kəmiyyəti daxil edilmişdir ki, onun da qiyməti $T \rightarrow T_{max}$ olduqda sabit olub, vahiddən böyük ($\varphi > 1$), $T = T_0$ olduqda isə vahidə bərabərdir ($\varphi = 1$). Son tənlikdən

$$\ln \left(\frac{v}{1 - \varphi_x} \right) = -\frac{E_{\alpha}}{RT} + \ln \frac{A_{\alpha}}{2}$$

ifadəsi alınır.

$\ln \left(\frac{v}{1 - \varphi_x} \right)$ -nin $\frac{1}{T}$ -dən düzxətli asılılığından prosesin aktivləşmə enerjisi hesablanı bilər. Belə ki, doğrudan da bu asılılıq düz xətt verir. Son düsturda $\ln v - \ln \left[1 - \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$ ifadəsi $\ln \left(\frac{v}{1 - \varphi} \right)$ -şəklində salınaraq $x = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$ işarələnməsi qəbul edilmişdir.

Son ifadədən göründüyü kimi x -in kiçik dəyişmələri əyrinin meylinin, eləcə aktivləşmə enerjisinin dəyişməsinə səbəb ola bilər.

Müəlliflər aldıkları riyazi ifadənin köməyi ilə kükürddə $\alpha \rightarrow \beta$ (monoklin \rightarrow rombik) çevrilməsinin aktivləşmə enerjisini hesablamış, onun (22 – 23) $\frac{kKal}{mol}$ intervalında olduğunu müəyyən etmişlər. Müqayisə üçün qeyd edək ki, monoklin kükürdün gizli sublimasiya enerjisi $22,5 \frac{kKal}{mol}$ -dur. Deməli aktivləşmə enerjisi, təxminən (E_{α}) molekulun monoklin qəfəsdən qopub sərbəst buxar həcminə daxil olması üçün lazım olan enerjiyə bərabərdir ($E_{\alpha} = E_{sub}$).

Digər maddələrdə verilən nəzəriyyənin yoxlanılması müsbət nəticə verməmişdir. Şübhəsiz ki, bunun səbəbi nəzəriyyə formalaşdırılarkən P.Ç. sürətinə

təsir edən bütün kənar amillərin nəzərə alınmamasıdır. Həmin amilləri nəzərə alınmayan və nəzərə alınmayan kimi də iki qrupa ayırmaq olar.

Əvvəla polimorf çevrilmənin sürətini təkcə temperaturdan deyil, həm də təzyiqdən asılıdır. Bundan başqa çevrilmə sürətinə kristaldakı defektlər, daxili gərginlik və s. mühüm təsir göstərir. Bu və digər amilləri nəzərə almaqla çevrilmənin kinetikasının nəzəri təhlilini vermək əlbəttə müəyyən çətinliklərlə üzləşir.

Bir maraqlı faktı qeyd edək. [11]-in müəllifləri qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrin morfolojiya və kinetikasını tədqiq edərək, kristal → kristal və maye → kristal böyümələri arasında müəyyən analogiya aşkarlamışlar. Həmin analogiya bizim apardığımız tədqiqat işlərində də müşahidə olunmuş və bu barədə fəsil III-də məlumat verilmişdir. Həmin analogiyaya əsaslanıb [11]-in müəllifləri sürət ölçmələrindən alınan nəticələri maye fazadan kristal böyüməsi üçün verilən bir sıra nəzəri tənliklərlə yoxlamışlar. Müəlliflər KNO_3 , $AgNO_3$ və $TlNO_3$ üçün alınan sürət ölçmələrinin nəticələrinin M.Folmerin [136] maye fazadan iki ölçülü mexanizmlə böyümə üçün aldığı nəzəri tənliklə yaxşı uzlaşdığını müəyyən etmişlər.

M.Folmerə görə çevrilmə prosesində modifikasiyalar arasında bir qat vardır ki, o bunu keçid qatı adlandırmışdır. Maddəni təşkil edən atom ya molekullar müəyyən müddətdə burada qala bilirlər. Qatın qalınlığı molekullar arası məsafə tərtibində, yaxud da ondan azca böyük olub, kristal qəfəsini təşkil edən hissəciklər bu qatda sərbəst hərəkət edə bilirlər.

Müəllif stabil modifikasiya kristalının böyümə xətti sürətini qaz halından böyümə kimi qəbul etmiş və böyümənin ikiölçülü rüşeymlə mexanizmlə baş verdiyini təklif etmişdir. Folmerə görə stabil fazanın böyümə sürəti

$$v = k_1 \exp\left(-\frac{k_2}{T_0}\right) \exp\left(-\frac{k_3}{T_0 \Delta T}\right) \quad (9)$$

kimi təyin olunur.

Tənliyə daxil olan kəmiyyətlər aşağıdakılardır:

$k_1 = Bvd$ olub, ilk yaxınlaşmada temperaturdan asılı olmayan əmsal, B -maye fazadan böyüyən kristal səthinə keçən molekulların sayı, ν -molekulların rəqs tezliyi, d -atomlararası məsafə, $k_2 = \frac{E}{R}$ -molekulun maye fazadan yeni böyüyən kristal səthinə keçməsi üçün zəruri olan enerji həddini müəyyən edən kəmiyyətdir. Yazdığımız ifadədə E -1 mola düşən aktivləşmə enerjisi, R -universal qaz sabitidir, k_3 -ikiölçülü kristal rüşeyminin yaranmasına sərf olunan enerji, ΔT –ifrat soyumadır.

Qeyd edək ki, rüşeymin yaranmasının ümumi entalpiyası üç həddən ibarətdir.

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{def}$$

ΔG_V -həcmi toplanan, ΔG_S -səth toplananı, ΔG_{def} -quruluş çevrilməsi zamanı elastiki deformasiya enerjisi ilə əlaqəli toplanandır. Maye və qaz fazalarda kristal böyüməsi zamanı ΔG_{def} -çox kiçik olub, rüşeym əmələ gəlmə prosesində nəzərə alınmaya bilər. Lakin P.Ç. zamanı deformasiya enerjisi nəzərə çarpacaq qiymətə malik olur. Fəqət, bütün kristallar müəyyən quruluş defektinə malikdirlər və onu daxili ayırıcı səth kimi qəbul etmək olar. Ona görə də bu defektlər P.Ç. zamanı rüşeymlərin əmələ gəlməsi prosesində katalizator rolunu oynayır. Bu baxımdan, P.Ç. zamanı rüşeymlərin homogen yaranışı baş vermir. Məhz buna görə də söyləmək olar ki, baxılan kristallarda stabil fazanın rüşeymi özünü buxar kimi apararı iki kristal qəfəsi arasındakı molekul qatı hesabına böyüyür. Bu şərt daxilində ΔG_{def} -ni nəzərdən atmaq olar. Bu zaman rüşeymin əmələ gəlməsinə sərf olunan iş, yeni Folmer tənliyindəki k_3 aşağıdakı kimi təyin oluna bilər:

$$\frac{k_3}{T\Delta T} = \frac{\omega M \delta^2 N T_0}{2 q d \rho R} \cdot \frac{1}{T(T_0 - T)} = \frac{const}{T\Delta T} \quad (10)$$

Burada ω -forma faktoru olub, ikiölçülü rüşeym üçün $\omega = 2\pi r^2$, δ - kristal uzununun enerjisi, N -Avaqadro ədədi, q -çevrilmə istiliyi, d -böyümə istiqamətində atomlar arası

məsafə, ρ -sıxlıq, T_0 -modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu, $\Delta T = T_{\text{cev}} - T_0$ -temperatur yubanması, T_{cev} -çevrilmə temperaturudur.

$\frac{k_3}{T\Delta T}$ -nin ifadəsini yerinə yazıb (9)-ü loqarifmalasaq

$$\ln v = \ln k_1 - \frac{E}{RT} - \frac{\omega M \delta^2 N T_0}{2qd\rho R} \cdot \frac{1}{T\Delta T}$$

alınar. [69]-in, eləcə də [32]-in müəllifləri $\ln v = f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right)$ asılılığı üçün təcrübi nəticələrin düz xətt üzərində olduğunu müəyyən etmiş və həmin düz xəttin meylinə görə tədqiq etdikləri kristallarda polimorf çevrilmələrin aktivləşmə enerjisini hesablamışlar.

Onu da qeyd edək ki, (1)-a daxil olan bir sıra kəmiyyətlərin qiymətlərini bilməklə

$$k_3 = \frac{\omega M \delta^2 N T_0}{2qd\rho R}$$

ifadəsindən kristal uzununun enerjisini hesablamaq olar.

5.3. Polimorf çevrilmənin sürətinə təsir edən amillər.

Hər şeydən əvvəl bir daha qeyd edək ki, irəlidə nəzərdən keçirdiyimiz nəzəri sürət düsturunun təcrübə ilə yaxşı uzlaşmamasının səbəbi kimi bu fiziki kəmiyyətə təsir göstərən bir sıra amillərin nəzərə alınmaması və yaxud nəzərə alınmaması bilinməməsi olmuşdur. Eyni zamanda kristalda sürət ölçmələri aparılan zaman da təcrübələrin nəticələrinə mənfi təsir göstərə biləcək amillərin mümkün qədər qarşısı alınmalıdır. Əks halda alınan nəticələr fiziki mənə daşımazdı. Məhz buna görə müxtəlif müəlliflərin sürət ölçmələri zamanı aldıkları nəticələr prosesin mexanizmini açmaqda həlledici rol oynaya bilməmişdir.

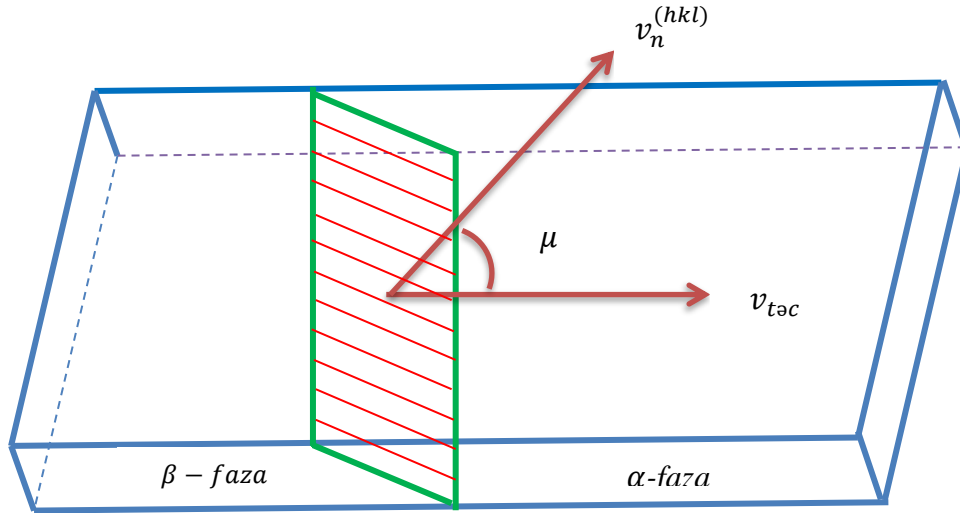
[50]-də polimorf çevrilmələrin sürəti ölçülmüş və müvafiq təhlillər aparılmışdır. Müəlliflər “ideal” təcrübi şəraiti formalaşdırıb sürət ölçmələri aparmışlar. Müəlliflərə görə

- a) ilkin götürülən kristal mümkün qədər gərginliksiz və defektsiz olmalıdır;
- b) çevrilmə monokristal→monokristal tipli olmalıdır. Bir məqamı da qeyd edək ki, morfoloji tədqiqatlar göstərir ki, çevrilmə monokristal→polikristal tipli də ola bilər. Bu halda ana kristal daxilində eyni zamanda bir neçə kristal mərkəzi yaranıb böyüyür. Baxılan halda hansı rüşeymin böyümə sürətinin ölçülməli olduğunu müəyyən etmək sual doğurur.
- c) Monokristalın (hkl) üzünün v_n^{hkl} sürəti bu üzə perpendikulyar \bar{n} normalı istiqamətində ölçülür. Sürət üçün alınan qiymətlərin hansı kristal üzünə aid olduğu qeydə alınmalıdır.

Sadalanan şərtlər daxilində real təcrübə ilə “ideal” təcrübi nəticələrin bir-birindən nə dərəcədə fərqlənməyi barədə müəyyən nəticələrə gəlmək olar.

Kiçik nümunə ilə “ideal” şəraitin yaradılmasının çətinliyini də sübut etmək olar. Məsələn, deyək ki, ana kristal daxilində yeni kristalın bir neçə üzünün sürəti ölçülür. Buradan sual yaranır: hansı üzün sürətini hesablama üçün götürmək olar? Qoyulan bu sualın cavabını nəzərə almadan hər hansı bir kristal üzünün sürətini ölçsək, onda bilməliyik ki, yeni kristal ana kristala nəzərən ixtiyari oriyentasiyada böyüyür və baxılan üzün \bar{n} normalı müşahidə xəttinə perpendikulyarla üst-üstə düşmür (Şəkil 5.1). Beləliklə, hər hansı iki mühiti ayıran sərhəddin kristal səthi boyu sürətini ölçsək, alınan nəticə həqiqi qiymətindən $1/\sin\mu$ dəfə böyük olar. Başqa sözlə desək sürətin alınan qiyməti həqiqi qiymətindən çox-çox böyük ola bilər.

Müxtəlif kristallarda aparılan təcrübələrdən alınan nəticələr göstərir ki, tək rüşeyimli çevrilmə zamanı monokristal→monokristal çevrilmə baş verir. Çox saylı rüşeymlərin yaranması monokristal→polikristal çevrilməyə səbəb olur [70].



Şəkil 5.1. $RbNO_3$ - $CsNO_3$ sisteminin faza diaqramı

Monokristal → polikristal çevirmə iki tipdir. Onlardan biri ana kristalın daxilində müxtəlif yerlərdə biri-birindən asılı olmayaraq kristal rüşeymlərinin yaranması ilə, digəri isə fazaları ayıran sərhəddin kristal boyu formasız xətt kimi hərəkəti ilə yaranır. Bu zaman həmin sərhəd daxilində və ya yaxınlığında yeni kristal rüşeymləri yaranır və proses davam edir.

5.4. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında polimorf çevrilmələrinin kinetikasi.

Qeyd etdiyimiz kimi qələvi metalların nitrat birləşmələrində, o cümlədən kalium və gümüş nitrat kristallarında quruluş faza çevrilmələrinin tədqiqi böyük elmi-praktiki əhəmiyyətə malikdir. Çoxsaylı təcrübi nəticələrin əldə olunmasına baxmayaraq, polimorf çevrilmələrin bu gün də quruluş baxımından bitkin nəzəriyyəsi yoxdur. Bundan başqa bu çevrilmələrin böyük praktik əhəmiyyətə malik olması prosesin mexanizmini araşdırmağı, onun xüsusiyyətlərini ətraflı tədqiq edib, aydınlaşdırmağı tələb edir.

Müxtəlif maddələrdə quruluş çevrilmələrinin mexanizminin araşdırılması bu çevrilmələr zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının böyümə morfologiyasını, həmin modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin

müəyyən olunmasını, habelə prosesin kinetikasını tədqiq etməyi tələb edir. Məhz buna görə də təqdim olunan dissertasiyada tədqiq olunan qələvi metalların bərk məhlulların 4 nümunəsində polimorf çevrilməsinin kinetikasi tədqiq olunmuşdur. Həmin nümunələr $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,055, 0,060$) və $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ($x = 0,055; 0,060$)-dır.

Polimorf çevrilmələrinin sürəti qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarını ayıran düzxətli sərhəddin hərəkəti ilə təyin olunur. Belə təcrübə xüsusi qızdırıcı ilə təmin olunmuş МИИ-8 markalı polyarizasiya mikroskopunda “Levenuk c310” tipli kinokamera vasitəsilə aparılmışdır. Kristalın temperaturu lehimə birbaşa kristala toxunan mis-kontantan termocütü ilə ölçülmüş, ölçmələrin dəqiqliyi $100^{\circ}C$ -də $\pm 0,5^{\circ}$ olmuşdur.

Tədqiq olunan kristallar fəsil III-də şərh olunan üsulla alınmışdır. Təcrübələr zamanı boyu [001] kristalloqrafik istiqamətdə yönəlmiş iynəvari kristallardan istifadə olunmuşdur.

Sürət ölçmələri zamanı hesablama başlanğıcı kimi modifikasiyalar arasındakı tarazlıq temperaturu olduğundan hər şeydən əvvəl tədqiq olunan nümunələrdə qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuşdur. Bu ölçmələrin nəticələri aşağıdakı kimidir:

$$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3 \text{ üçün } T_0 = 457 \pm 0,5K$$

$$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3 \text{ üçün } T_0 = 455 \pm 0,5K$$

$$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3 \text{ üçün } T_0 = 455 \pm 0,5K$$

$$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3 \text{ üçün } T_0 = 395 \pm 0,5K$$

Təcrübələr [3]-də verilən metodika əsasında aparılmışdır. Təcrübələr aparılan zaman aşağıdakılara ciddi riayət olunmuşdur.

1. Ölçmələr modifikasiyaları ayıran sərhəddin yalnız düzxətli olduğu təcrübələrdə aparılmışdır.

2. Sərhəd xəttinin sürəti yalnız [001] kristalloqrafik istiqamətdə ölçülmüşdür.
3. Yalnız bir rüşeymli, yəni monokristal → monokristal çevrilmənin sürəti ölçülmüşdür.
4. Ölçmələr kristalın eyni (hkl) üzündə aparılmışdır.
5. Ölçmələr zamanı eyni şəraitdə alınmış, eyni ölçülü kristallardan istifadə olunmuşdur.

Cədvəl 5.1.

$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ və $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristallarında sürət üçün təcrübədən və empirik düsturlardan alınan nəticələr

$\Delta T, K$	$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$			$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$		
	T_0, K	$\bar{v}_t \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>	$\bar{v}_h \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>	T_0, K	$\bar{v}_t \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>	$\bar{v}_h \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>
1	$455 \pm 0,5$	0,187	0,738	$395 \pm 0,5$	0,230	0,257
2		3,213	2,421		3,925	2,277
3		5,259	5,099		6,218	5,928
4		7,683	8,819		11,350	11,122
5		14,238	13,630		15,235	17,758
6		20,549	19,581		25,330	25,736
7		25,187	26,720		35,220	34,956
8		35,129	35,097		46,820	45,317
9		45,782	44,759		57,318	56,721
10		55,284	55,755		68,125	69,066

Hər kristalın 6 nümunəsində alınan nəticələr “MATLAB” proqramı ilə işlənmiş və $v = f(\Delta T)$ asılılığı üçün aşağıdakı empirik ifadə alınmışdır:

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

Burada $\Delta T = T_{\text{çev}} - T_0$ olub, $T_{\text{çev}}$ -çevrilmə temperaturu, T_0 -tarazlıq temperaturudur.

Çevrilmə sürəti üçün alınan nəticələr cədvəl 5.1, 5.2-də empirik düsturdakı a,b,c sabitlərinin qiyməti cədvəl 5.3-də verilmişdir.

Cədvəl 5.2.

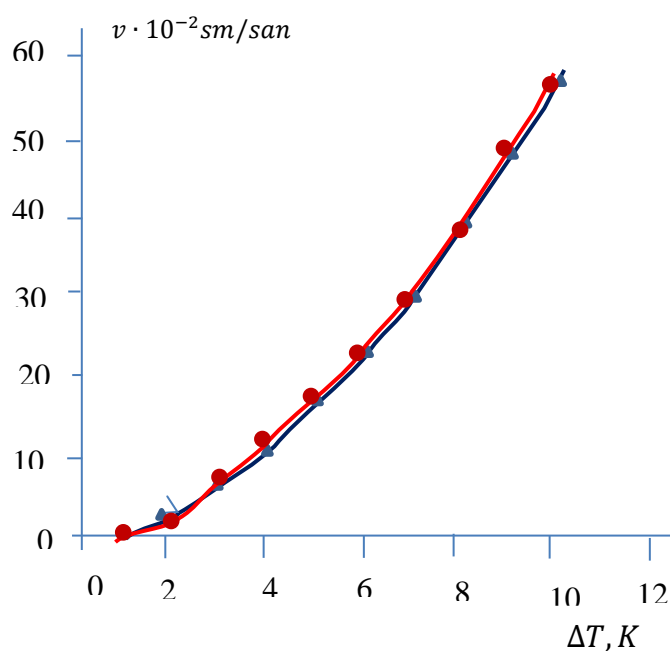
$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ və $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristallarında sürət üçün təcrübədən və empirik düsturlardan alınan nəticələr

$\Delta T, K$	$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$			$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$		
	T_0, K	$\bar{v}_t \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>	$\bar{v}_h \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>	T_0, K	$\bar{v}_t \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>	$\bar{v}_h \cdot 10^{-2}$ <i>sm/san</i>
1	$395 \pm 0,5$	0,215	0,340	$455 \pm 0,5$	0,560	0,472
2		3,912	2,157		2,514	1,883
3		5,918	5,429		4,342	4,273
4		9,658	10,138		6,523	7,681
5		14,518	16,623		12,635	12,150
6		23,420	23,783		18,240	17,717
7		32,226	32,679		24,438	24,425
8		44,745	42,432		32,525	32,314
9		53,322	54,519		40,521	41,423
10		66,356	57,423		52,241	51,793

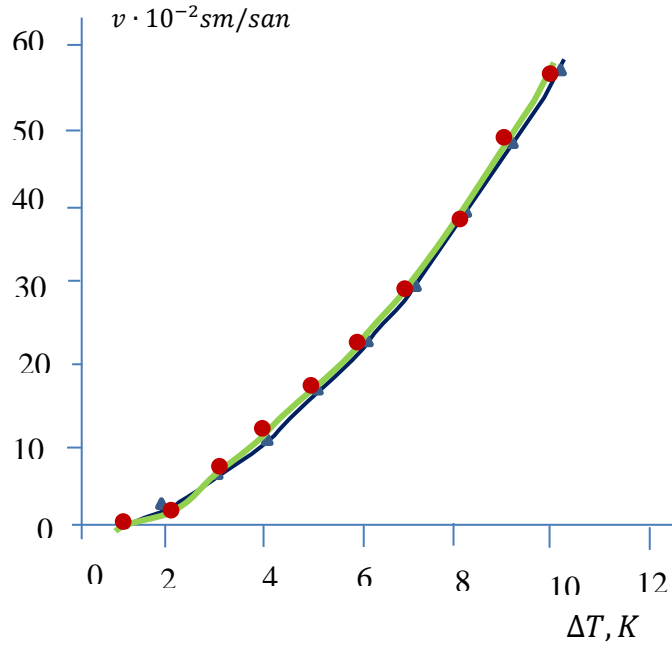
Şəkil 5.2, 5.3 və 5.4, 5.5-də uyğun olaraq $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$, $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ və $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalında II \rightarrow III çevrilmə sürətinin temperatur asılılığı üçün təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələrin qrafikləri verilmişdir. Qrafiklərdən görünür ki, təcrübələrdən alınan nəticələr empirik düsturdan alınan nəticələrlə çox yaxşı uzlaşır [1].

$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ və $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristallarında çevrilmə sürətinin temperaturdan asılılığı üçün alınmış empirik düsturdakı əmsalların qiymətləri

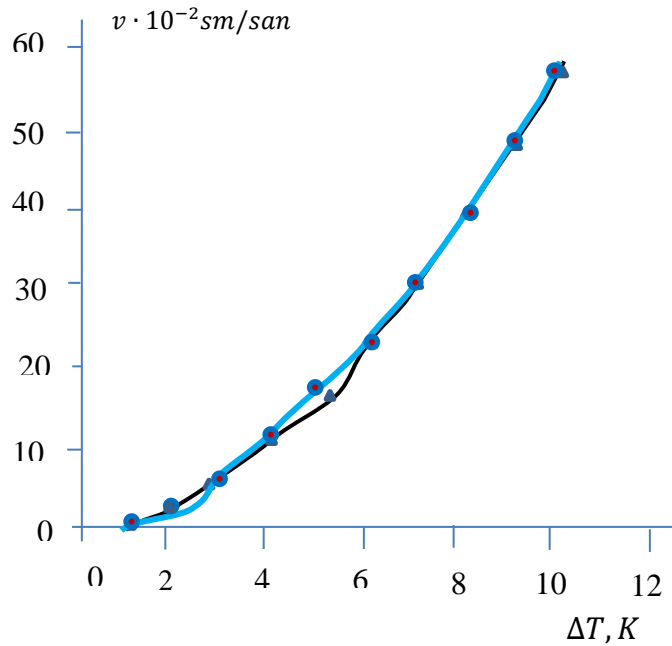
Maddə	Çevrilmə	Əmsallar		
		a	b	c
$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$	II→III	0,2815	0,4484	0,0081
$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$	II→III	-0,6374	0,9212	-0,01668
$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$	II→III	-0,4044	0,7481	-0,003343
$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$	II→III	-0,01645	0,4491	-0,006718



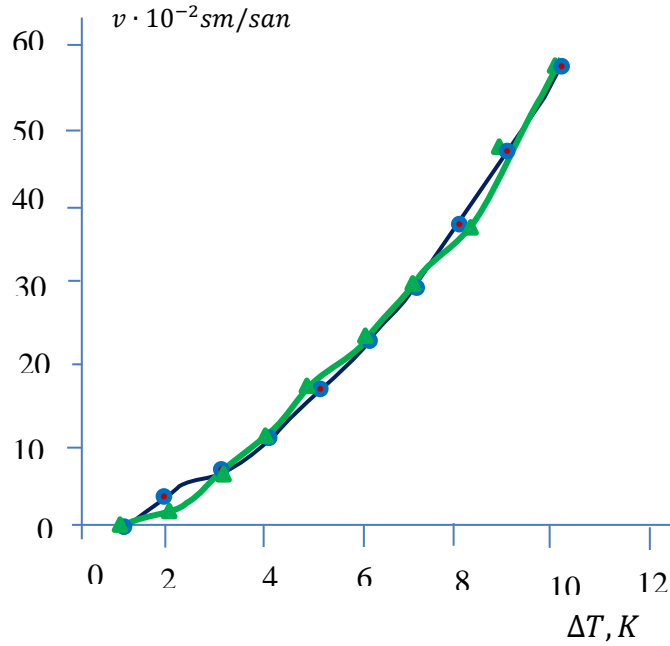
Şəkil 5.2. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında II → III polimorf çevrilmə zamanı III modifikasiya kristalının $v = f(\Delta T)$ asılılıq qrafiki
 Δ -təcrübi nəticələr, ●-empirik düsturdan hesablanan nəticələr



Şəkil 5.3. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında II→III polimorf çevrilməsi zamanı III modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan asılılıq qrafiki. Δ -təcrübi nəticələr; \blacksquare -empirik düsturdan hesablanan nəticələr



Şəkil 5.4. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında II → III polimorf çevrilməsi zamanı III modifikasiya kristalının $v = f(\Delta T)$ asılılıq qrafiki Δ -təcrübi nəticələr, \blacksquare -empirik düsturdan hesablanan nəticələr



Şəkil 5.5. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalında II → III polimorf çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının $v = f(\Delta T)$ asılılıq qrafiki Δ -təcrübi nəticələr; ■ -empirik düsturdan hesablanan nəticələr

Alınan nəticələr göstərir ki, temperatur artdıqca II→III çevirmə sürəti də qanuna uyğun şəkildə böyüyür. KNO_3 -də kalium ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması çevirmə sürətinin böyüməsinə səbəb olur. Cədvəl 5.1 və 5.2-dən görüldüyü kimi $\Delta T=10K$ olduqda $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ II→III çevirmənin sürəti $v = 55 \cdot 10^{-2} sm/san$, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ -də $66,356 \cdot 10^{-2} sm/san$, $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ də $68 \cdot 10^{-2} sm/san$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$, $66 \cdot 10^{-2} sm/san$ olduğu halda KNO_3 -də $5 \cdot 10^{-2} sm/san$ -dır. Başqa sözlə desək, bu əvəzləmə nəticəsində prosesin sürəti ~10 dəfə böyümüşdür. Eləcə də KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması modifikasiyalar arasında enerji çəpərinin hündürlüyünün kiçilməsinə səbəb olur. İrəlidə qeyd etdiyimiz kimi sürət $e^{-\frac{E}{RT}}$ faktoru ilə təyin olunur. Bu hesablamalardan alınan nəticələr polimorf çevrilmələrin aktivləşmə enerjisini hesablamağa imkan verir.

5.5. Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında P.Ç.-nin aktivləşmə enerjisi

Polimorf çevrilmələrin aktivləşmə enerjisinin təyini prosesin mexanizminin araşdırılmasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, onun təyini prosesin fiziki mahiyyətinə dərinlən nüfuz etməyə imkan verir. Qeyd etdiyimiz kimi prosesin aktivləşmə enerjisi P.Ç.-nin sürətilə sıx əlaqəlidir.

5.3-də qeyd etdiyimiz kimi prosesin sürətinin ölçülməsinin dəqiqliyi bir sıra amillərdən asılıdır. Sürət ölçmələri zamanı həmin amillərin hamısını nəzərə almaq mümkün olmadığından bu ölçmələrin dəqiqliyi də istənilən səviyyədə olmur. Məhz həmin amillər tam şəkildə nəticə alınma bilinəməsi, verilən nəzəri tənliklərin praktikada özünü doğrultmamasına səbəb olmuşdur. Məsələn burasındadır ki, maddə kimyəvi təmiz olduqda belə polikristaldırsa, P.Ç. sürətlə, monokristal olduqda isə yavaş gedir.

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində [56] və onların bərk məhlullarında aparılan tədqiqatlar zamanı maye fazadan kristallaşmada olduğu kimi ritmik, pilləli, dendrit, elastiki böyümə formaları müşahidə olunmuşdur.

Bərk və maye fazadan kristal böyüməsində bu analogiya həmin proseslərin mexanizmində də, oxşarlığın ola biləcəyi ideyasını vermiş və P.Ç.-nin aktivləşmə enerjini təyin etmək üçün qaz və maye fazadan kristal böyüməsi üçün verilən kinetik tənliklər yoxlanılmışdır [57].

1. Əgər P.Ç. zamanı böyüyən kristalın sürəti Arrheniusun

$$v = A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$$

tənliyi ilə təsvir oluna bilirsə, onda $\ln v = \left(\frac{1}{T} \right)$ asılılığından alınan düz xəttin meyli aktivləşmə enerjisinə mütənəsb olmalıdır.

2. [76]-ə görə düz çevrilmə zamanı sürətin temperatur asılılığı

$$k_1 = B_1 \exp \left[- \frac{E_1}{R(T - T_0)} \right]$$

əks çevrilmə zamanı isə

$$k_2 = B_2 \exp \left[-\frac{E_2}{R(T - T_0)} \right]$$

kimi təyin olunur. Həmin ifadələrdən $\ln v = \left(\frac{1}{T}\right)$ asılılığı xətti funksiya verməli idi

3. [206]-da polimorf çevrilmələrin kinetikasi kristallaşma kinetikasi kimi, yəni

$$v = B \frac{\Delta\phi}{RT} \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

kimi verilmişdir. Burada v -yeni yaranan fazanın xətti sürəti, E -hissəciyin bir fazadan kristal rüşeyminə keçməsi üçün lazım olan aktivləşmə enerjisi, $\Delta\phi$ -çevrilmə zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsidir. Bu halda da $\ln v$ -nin $\frac{1}{T}$ -dən asılılığı xətti olmalı idi.

4. D.Tarnball və J.Fişerə görə [207] molekulun kristal rüşeyminə keçid sürəti

$$v = \delta \frac{kT}{h} \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

kimi təyin oluna bilər. Burada h -plank sabiti, E -aktivləşmə enerjisi, $\frac{kT}{h}$ - həddi tezlik vahidilə ölçülən kəmiyyət, δ -molekulyar məsafədir. Bu halda $\ln \left(\frac{v}{T}\right)$, $\frac{1}{T}$ -nin xətti funksiyası olmalıdır.

5. Əgər P.Ç. zamanı kristal böyüməsi dislokasiya mexanizmi ilə baş verirsə, onda A.Çernovun hesablamalarına görə [83, 84] böyümə sürətinin ifrat soyumadan aşağıdakı kvadratik asılılığı olmalıdır

$$v = A(\Delta T)^m \cdot \exp \left(-\frac{U}{RT} \right)$$

Burada A -sabit, U -aktivləşmə enerjisi, $m=2$ -dir. Bu halda $\ln \frac{v}{(\Delta T)^m}, \frac{1}{T}$ -dən xətti asılı olmalıdır.

6. I.Stranski, R.Kaisev [75] kristal böyüməsi prosesinə molekulyar kinetik məlumatlar axınında baxaraq böyümə sürətinin ifrat soyumadan asılılığı üçün aşağıdakı ifadəni vermişlər:

$$v = \frac{k_0}{(\Delta T)^2} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \cdot \left(-\frac{k_1}{T\Delta T}\right)$$

Burada k_0 -eksponensial qabağı vuruq olub, temperaturdan zəif asılıdır (onun qiyməti $10^{-20} - 10^{-30}$ arasında dəyişir), U -aktivləşmə enerjisi, k_1 -sabit kəmiyyətdir. Baxılan halda

$$\ln[v(\Delta T)] - f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right)$$

asılılığı düz xətt verməlidir

7. Növbəti nəzəriyyə Folmerə aid olub, bu barədə irəlidə ayrıca qeyd etmişik [160]. Bu tənlik

$$v = k_1 \exp\left(-\frac{k_2}{T_0}\right) \exp\left(-\frac{k_3}{T_0\Delta T}\right)$$

şəklindədir. Tənlik kristal üzündə ikiölçülü rüşeymin ayrı-ayrı molekulların ardıcıl birləşməsilə yaranması şərtindən alınmışdır. Tənliyə daxil olan kəmiyyətlər haqqında məlumat verildiyindən, burada təkrar etmirik. Əgər Folmer tənliyini kristal daxilində kristal böyüməsi sürətinin təyininə 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 kristaldan 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 modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu, $\Delta T = T_{cev} - T_0$, temperatur yubanmasıdır. Baxılan halda $lnv = f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right)$ asılılığından düz xətt alınmalıdır.

İrəlidə nəzərdən keçirilən tənlidlərdən yalnız Folmerin verdiyi tənlilik qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrin aktivləşmə enerjisinin təyini üçün yaxşı nəticə vermişdir. Qeyd etdiyimiz kimi bu tənliyin əsasında kristalın üzündə yaranan iki ölçülü kristal rüşeyminin böyüməsində ayrı-ayrı atom və molekulların ardıcıl birləşməsi ideyası durur.

Folmer nəzəriyyəsinin tələblərini ödəmək üçün P.Ç. zamanı kristal qəfəsləri arasında keçid qatının olduğunu qəbul etmək lazımdır.

Stabil fazaya keçməzdən əvvəl atom və ya molekullar həmin qatda müəyyən vaxtda qala bilərlər. Həmin qatın qalınlığı atomlar arası məsafəyə bərabər və yaxud azca ondan böyükdür. Aralıq qatda molekul və ya atomlar sərbəst hərəkət edə bilərlər. Stabil fazanın xətti sürəti kimi buxardan kristal böyüməsi kimi qəbul etmək olar və Folmerə görə bu zaman proses böyüyən kristal üzündə iki ölçülü rüşeym vasitəsilə gedir.

Tədqiq etdiyimiz $K_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x = 0,060, 0,055$), $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ bərk məhlul kristallarında sürət ölçmələrinin nəticələrini Folmer tənliyinə tətbiq edərək $lnv = f\left(\frac{1}{T\Delta T}\right)$ xətti asılılığı alınmış və düz xəttin meylinə görə k_2 və k_3 əmsallar təyin olunmuşdur.

$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ və $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristallarında II→III çevrilməsi üçün $\Delta T, T_0, \frac{1}{T_0\Delta T}$ və lnv -in qiymətləri uyğun olaraq cədvəl 5.4 və 5.5-də verilmişdir. Şəkil 5.5, 5.6, 5.7, 5.8-də uyğun olaraq $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ və $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristallarında II → III çevrilməsi üçün $lnv = f\left(\frac{1}{T_0\Delta T}\right)$ asılılığının qrafikləri verilmişdir.

Cədvəl 5.4.

$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristallarında II→III çevrilməsi

üçün ΔT , T_0 , $\frac{1}{T_0\Delta T}$ və $\ln v$ -in qiymətləri

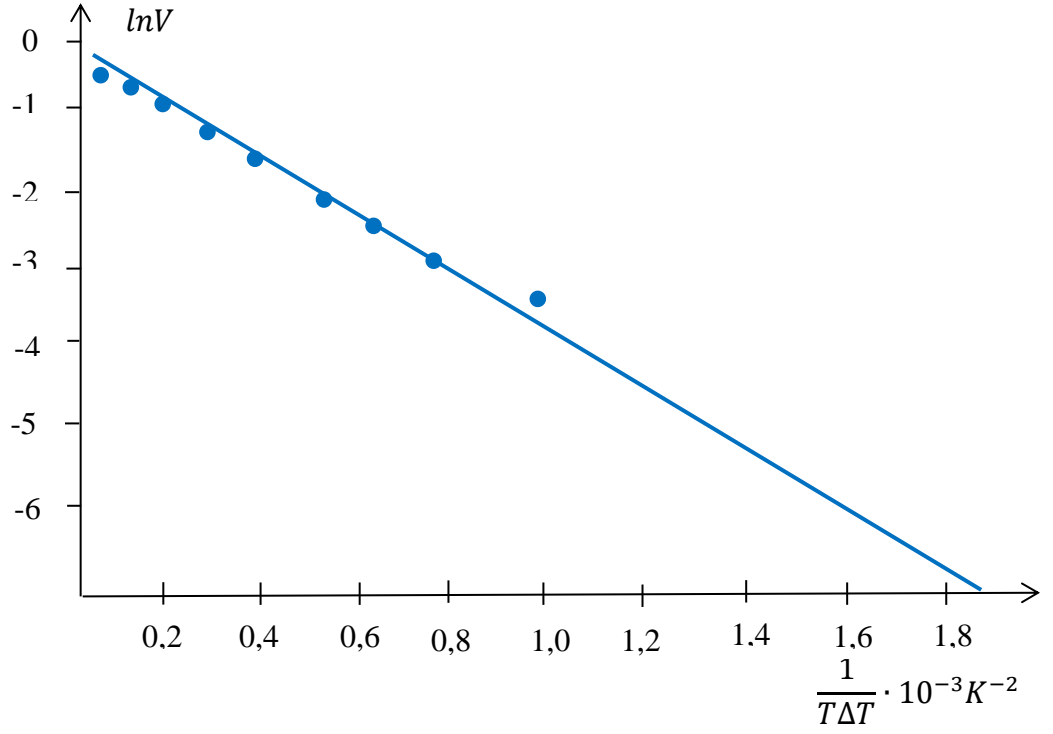
$\Delta T, K$	$K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$				$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$			
	T_0, K	$\frac{1}{T_0\Delta T} \cdot 10^{-3} K^{-2}$	$\bar{v} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\ln(\bar{v})$	T_0, K	$\frac{1}{T_0\Delta T} \cdot 10^{-3} K^{-2}$	$\bar{v} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\ln(\bar{v})$
1	395±0,5	2,53	0,187	-6,218	457±0,5	2,188	0,230	-6,074
2		1,260	3,213	-3,438		1,094	3,925	-3,237
3		0,843	5,259	-2,947		0,729	6,218	-2,777
4		0,632	7,683	-2,566		0,547	11,350	-2,176
5		0,506	14,238	-1,949		0,437	15,235	-1,881
6		0,421	20,549	-1,582		0,364	22,330	-1,373
7		0,361	25,187	-1,379		0,312	35,220	-1,043
8		0,316	35,129	-1,044		0,273	46,820	-0,758
9		0,281	45,782	-0,781		0,243	57,518	-0,556
10		0,253	55,287	-0,583		0,218	68,125	-0,384

Cədvəl 5.5.

$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristallarında II→III çevrilməsi

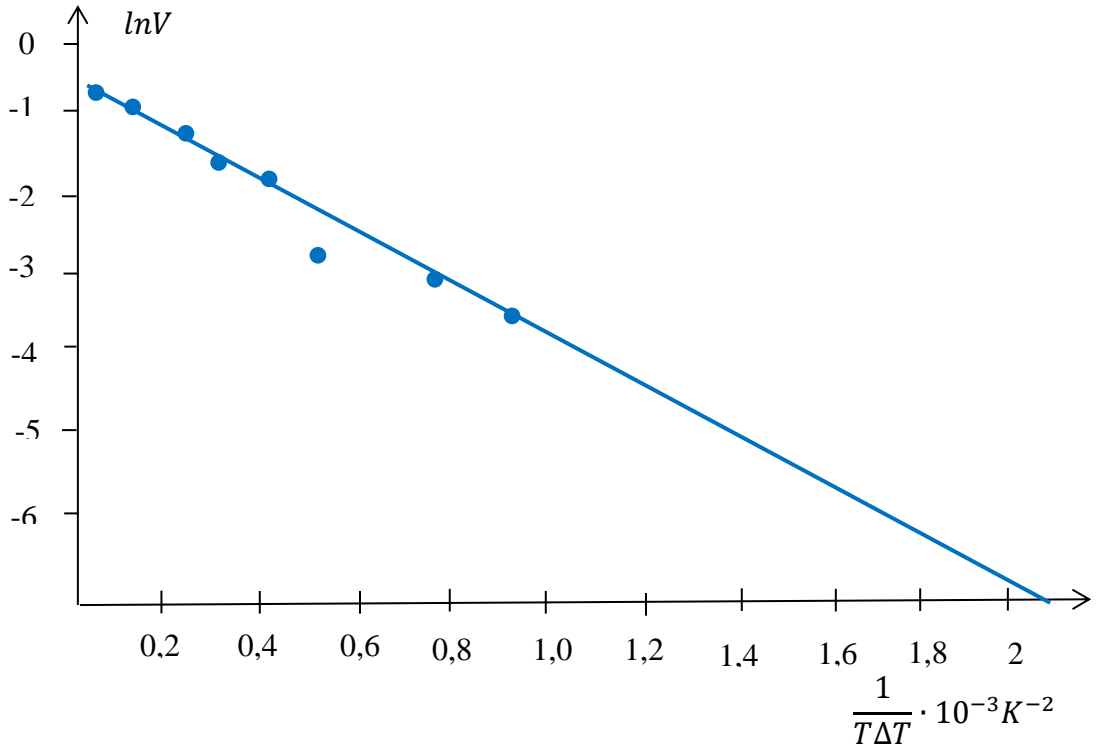
üçün ΔT , T_0 , $\frac{1}{T_0\Delta T}$ və $\ln v$ -in qiymətləri

$\Delta T, K$	$K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$				$K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$			
	T_0, K	$\frac{1}{T_0\Delta T} \cdot 10^{-3} K^{-2}$	$\bar{v} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\ln(\bar{v})$	T_0, K	$\frac{1}{T_0\Delta T} \cdot 10^{-3} K^{-2}$	$\bar{v} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\ln(\bar{v})$
1	455±0,5	2,197	0,215	-6,684	393±0,5	2,544	0,560	-5,185
2		1,098	3,912	-3,241		1,272	2,514	-3,623
3		0,782	5,918	-2,827		0,848	4,342	-3,141
4		0,549	9,650	-2,338		0,636	6,523	-2,729
5		0,439	14,713	-1,931		0,509	12,635	-2,068
6		0,366	23,421	-1,452		0,424	18,240	-1,692
7		0,313	32,226	-1,132		0,368	24,438	-1,409
8		0,274	44,745	-0,804		0,318	32,525	-1,123
9		0,244	55,322	-0,593		0,182	40,521	-0,903
10		0,219	66,355	-0,410		0,254	52,241	-0,649



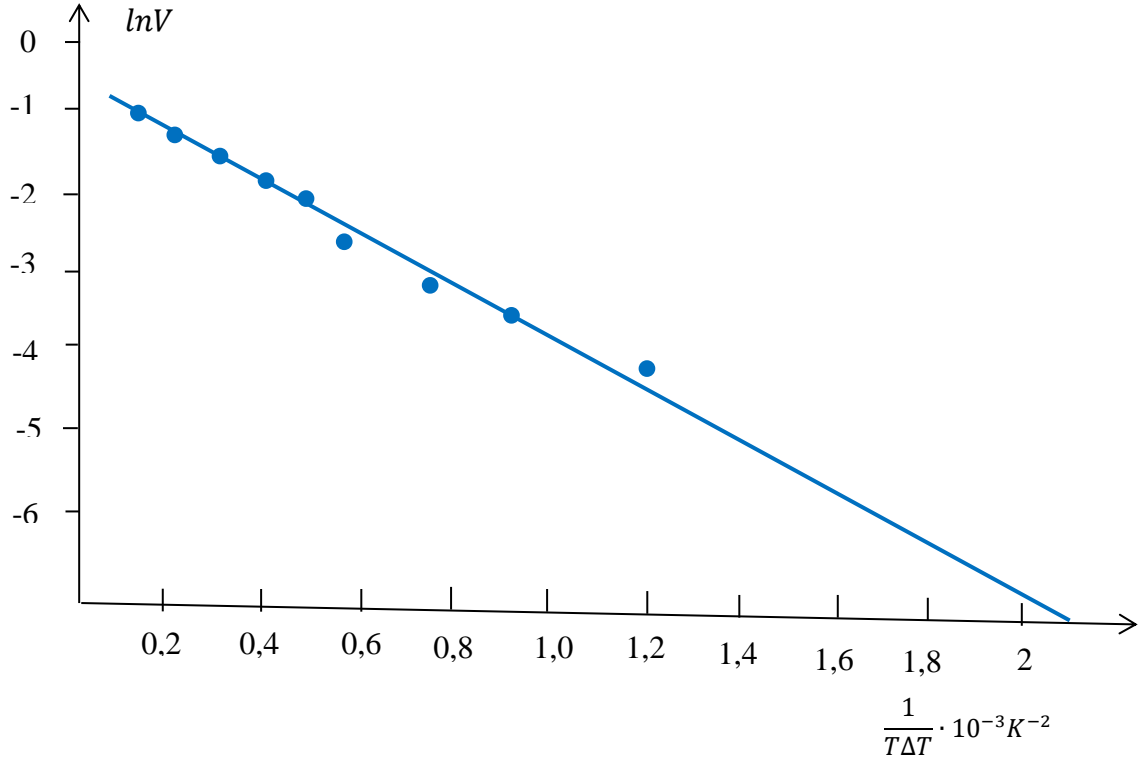
Şekil 5.5. $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ kristalında II→III çevrilməsi üçün

$\ln v = f\left(\frac{1}{T_0\Delta T}\right)$ qrafik asılılığı

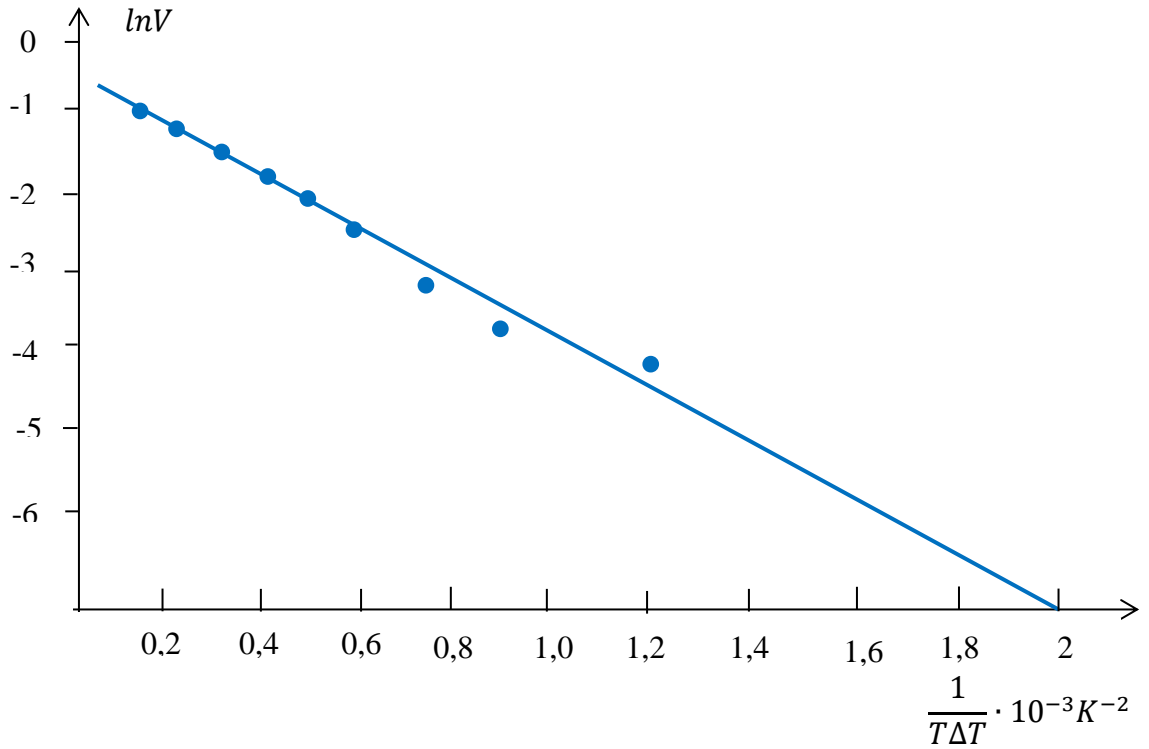


Şekil 5.6. $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ kristalında II→III çevrilməsi üçün

$\ln v = f\left(\frac{1}{T_0\Delta T}\right)$ asılılığının qrafiki



Şəkil 5.7. $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ kristalında II → III çevrilməsi üçün $\ln v = f\left(\frac{1}{T_0\Delta T}\right)$ asılılığının qrafiki



Şəkil 5.8. $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalında II → III çevrilməsi üçün $\ln v = f\left(\frac{1}{T_0\Delta T}\right)$ asılılığının qrafiki

Təcrübi nəticələri Folmer tənliyinə tətbiq edib, $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$, $K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$ və $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ kristalları üçün k_2 və k_3 əmsalları təyin edilmiş, həmin kristallarda II → III P.Ç.-nin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Cədvəl 5.6-da həmin kristallar üçün II→III çevrilməsində k_1 , k_2 və aktivləşmə enerjisinin qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 5.6.

$K_{0,945}Cs_{0,055}NO_3$, $K_{0,940}Cs_{0,060}NO_3$ və $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$, $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ bərk məhlul kristalları üçün II → III çevrilməsində k_2 , k_3 əmsallarının və 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

Sürət ölçmələri təcrübəsindən alınan nəticələr göstərir ki, KNO_3 -də olduğu kimi, tədqiq olunan bərk məhlul kristallarında da temperatur artdıqca P.Ç. zamanı ana kristal daxilində yeni kristalın böyümə sürəti artır. Cədvəl 5.4 və 5.5-dən görüldüyü kimi KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması nəticəsində alınan bərk məhlul kristallarında müvafiq temperaturlarda sürət KNO_3 -dəkindən böyükdür. Başqa sözlə desək KNO_3 -də K^+ ionlarının Ag^+ və Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması yeni faza kristalının böyümə sürətinin bir neçə dəfə artmasına səbəb olur. Bu da ionların bir kristal qəfəsindən digərinə keçməsinə mane olan enerji çəpərini kiçiltməlidir.

Doğrudan da tədqiq olunan nümunələrdə sürət ölçmələri əsasında hesablanan aktivləşmə enerjisinin kiçilməsi bunu təsdiq edir.

KNO_3 -də II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $97,8 \frac{kC}{mol}$ -dur.

Cədvəl 5.6-dan göründüyü kimi $K_{0,945}Ag_{0,055}NO_3$ -də II \rightarrow III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $69,00 \frac{kC}{mol}$, $K_{0,940}Ag_{0,060}NO_3$ -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 isə $70,4 \frac{kC}{mol}$ -dur.

Digər tərəfdən sürət ölçmələrindən alınan nəticələrin M.Folmerin iki ölçülü rüşeymli maye **\rightarrow** bərk çevrilməsi üçün verdiyi tənliklə yaxşı uzlaşması, tədqiq olunan nümunələrdə II **\rightarrow** III çevrilməsinin iki ölçülü rüşeymli mexanizmlə baş verməsinə dəlalət edir. Buna tam əmin olmaq üçün şübhəsiz ki, əlavə tədqiqat işlərinin aparılmasına ehtiyac vardır.

5.6. Alınan nəticələrin müzakirəsi.

Qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlul kristallarında aparılan təcrübələr göstərir ki, bu maddələrin bərk məhlullarında baş verən çevrilmələrlə həmin birləşmələrin kristallarında baş verənlər arasında müəyyən uyğunluqlar və fərqlər vardır.

Təcrübələr göstərir ki, KNO_3 -ün sudakı məhlulundan alınan kristallar əsasən iynəvari olub, iynənin boyu [001] istiqamətində yönəlir. Temperaturun təsiri ilə ana kristal daxilində yeni kristalın rüşeymi yaranır və o, əvvəlcə [100] kristalloqrafik istiqamətində böyük sürətlə böyüyür. Bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra [001] kristalloqrafik istiqamətdə proses nisbətən kiçik sürətlə davam edir. Bu zaman $v_{[001]} \gg v_{[100]}$ olur. Eyni mənzərə KNO_3 əsasında alınan bərk məhlullarda da müşahidə olunur. Yeni kristal rüşeymi ana kristalın defektli yerində yaranır və bir çox hallarda həmin defektlər yeni yaranan kristala istiqamətləndirici təsir göstərir. Analoji nəticələr bütün tədqiq olunan kristallarda müşahidə olunduğunu nəzərə alıb, belə nəticəyə gəlmək olar ki, KNO_3 əsasında alınan bərk məhlullarda P.C. zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri mövcuddur. Belə ki, KNO_3 -də II \rightarrow III P.Ç. zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında istiqamət əlaqələri saxlanılır.

Burada müəyyən fərqli məqamlar da vardır. Belə ki, KNO_3 -də II \rightarrow III P.Ç. temperatur yubanması $\Delta T \sim 5 \cdot 10 K$ olduğu halda, baxılan bərk məhlul kristalında bu

$\sim 1 - 2K$ -dır. Məlumdur ki, ΔT nümunənin ölçüsündən və defekllilik dərəcəsinə asılıdır. Burada belə qənaətə gəlmək olarmı ki, alınan bərk məhlul kristalı KNO_3 -ün özündən təmiz və mükəmməldir? Bu sualın cavabı əlavə tədqiqatlar tələb edir.

Digər tərəfdən KNO_3 -də $II \rightarrow III$ çevrilmələri zamanı yeni kristalın üzlənmiş böyüməsi müşahidə olunur. Lakin onun bərk məhlullarında fazaları ayıran sərhəd bir çox hallarda düz xətlili formadan kənara çıxır. Əgər yeni kristal üzlənmədən böyüyürsə, bu $M \rightarrow P$ çevrilməyə səbəb ola bilərmi, təcrübələr göstərir ki, yox ola bilməz.

KNO_3 -də $II \rightarrow III$ çevrilmələri zamanı III-modifikasiya kristalının lamellərlə müşahidə olunan ritmik böyüməsinin şahidi oluruq. Lakin tədqiq olunan bütün bərk məhlul kristallarında (bir nümunədən başqa) heç birində ritmik böyümə müşahidə olunmur. Eyni qaydada qeyd edə bilərik ki, $CsNO_3$ -də müşahidə olunan pilləli böyümə də bərk məhlul kristalında rast gəlinmir. Bundan başqa III və II modifikasiyalar arasında mövcud olan I-romboedrik modifikasiya sıradan çıxır. P.Ç. nəticəsində kristalda deformasiya xətlərinin yaranması və relaksasiya nəticəsində aradan çıxması həm KNO_3 -də, həm də onun əsasında əmələ gələn bərk məhlullar üçün də xarakterikdir.

Ədəbiyyat xülasəsindən göründüyü kimi müxtəlif maddələrdə P.Ç. əsasən xarici termodinamik şəraitdən asılı olaraq öyrənilmişdir. Lakin $RbNO_3$ -də apardığımız təcrübələr göstərir ki, bu prosesdə kristalı əhatə edən mühitin də rolu böyükdür. Müəyyən təzyiqdə aparılan təcrübələr göstərir ki, həmin ölçüdə vakuum kristalda P.Ç. sayına və temperaturuna təsir göstərmir. Lakin $3 \cdot 10^3 \text{tor}$ təzyiqdə IV-modifikasiyanın mövcud olma temperatur intervalı $\sim 50 \text{ K}$ böyüyür. Və yaxud arqonda aparılan təcrübələr nəticəsində yeni kub quruluşlu modifikasiya ($T=600\text{K}$ temperaturda) müşahidə olunur. Yəni yeni modifikasiya meydana gəlir. Digər tərəfdən kristalda polimorf modifikasiyaları $Rb_2Na(NO_3)_3$ -də olduğu kimi sıradan çıxarmaqda olar.

Diqqəti çəkən mühüm məqamlardan biri də, tədqiq olunan bərk məhlul kristallarında P.Ç. zamanı III-kristalın böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün

alınan nəticələrin nitrat birləşmələri üçün alınan nəticələr kimi M. Folmerin maye və qaz fazadan iki ölçülü rüşeymli böyümə üçün verdiyi nəzəri tənliklə uzlaşmasıdır. Bundan belə nəticəyə gəlmək olar ki, qələvi metalların nitrat birləşmələrinin bərk məhlullarında $II \rightarrow III$ P.Ç. mexanizmi elə həmin kristallardakı P.Ç. mexanizmi kimidir. Yəni baxılan bərk məhlullarda polimorf çevrilmənin mexanizmi iki ölçülü rüşeymlidir.

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 $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x=0,025, 0,05$) 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 \rightarrow 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 çevilmələri 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 $T = 580K$ temperatura kimi stabilləşir

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

c) arqon mühitində normal təzyiqdə və $T=600\text{K}$ temperaturda 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.Folmerin ikiölçülü rüşeyimli 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 artmasına, modifikasiyalar arasındakı sərhəddə enerji çəpərinin hündürlüyünün kiçilməsi ilə əlaqədardır.

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

DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏR

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 morfolojiyası, 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 argon, 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 $K_{0,945}Gs_{0,055}NO_3$ 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 $II \leftrightarrow III$ 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.

ƏDƏBİYYAT

1. Bayramlı, R., Nəsirov, V., Nəsirov, E., Namazova N. $K_{0,945}G_{0,055}NO_3$ monokristalında quruluş faza çevrilmələri // Uluslararası bilimsel araşdırmalar kongresi, - Ankara: - 6-8 mart, - 2020, - s.31-36.
2. 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.
3. Əsədov, Y., Optik şəffaf kristallarda quruluş çevrilmələri mexanizminin tədqiqi üsulu, İxtira, 2021. Azərbaycan Respublikası / Nəsirov V., Bayramov R., Nəsirov E.
4. Nəsirov, V.İ. Temperatur və təzyiqin p-dixlorbenzolda $\alpha \rightarrow \gamma$ çevrilmənin kinetikasına təsiri // Fizika, - 1996. №3, - s.20.
5. 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 morfologiyası // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu "Fizika" jurnal, - 2010. c.16, №2, - s. 127-129.
6. Nəsirov, V.İ., Bayramov, R.B. $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ kristallarında quruluş faza çevrilmələri // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Xəbərləri, - 2015, c.35, №5, - s. 112-118.
7. Nəsirov, V.İ., Bayramov, R.B. $K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$ monokristallarında polimorf çevrilmənin kinetikasi // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu "Fizika" jurnal, - 2015, c.21, №2, - s. 3-5.
8. Nəsirov, V.İ., Bayramov, R.B., Həziyeva, A.F. $K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$ kristallarında polimorf çevrilmələrin rentgenoqrafik tədqiqi // "Fizikanın aktual problemləri" Beynəlxalq Konfransı, - Bakı: BDU, - 2013, - s. 145-147.
9. Nəsirov, E.V. $K_{1-x}Ag_xNO_3$ və $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) monokristallarında quruluş faza çevrilmələri: / fizika üzrə fəlsəfə doktoru dis. / - Bakı, 2010.
10. Həziyeva, A.F. $R_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) kristallarında polimorf

- çevrilmələr: / fizika üzrə fəlsəfə doktoru dis. / - Bakı, 2012.
11. Nəsirov, V.İ., Əsədov, Y.Q. Maye fazadan kristal böyüməsi ilə polimorf çevrilmə zamanı böyümə arasındakı oxşarlıqlar // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri, - 2002, c.21, №1, - s. 120.
 12. Nəsirov, E.V., Əsədov, Y.Q. $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) monokristallarında polimorf çevrilmələr // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu “Fizika” jurnal, - 2008, c.14, №2, - s. 18-20.
 13. Nəsirov, V.İ., Bayramov, R.B., Nəsirov, E.V. $K_{0,985}Cs_{0,015}NO_3$ monokristalında II \leftrightarrow III çevrilmələr zamanı kristal böyüməsinin morfolojiyası // H.Əliyevin 93-cü il dönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların III Beynəlxalq Konfransı, - 2016, - s. 76-77.
 14. Nəsirov, V.İ., Namazova, N.M., Hüseynov, Q.H. $RbNO_3$ kristallarında quruluş çevrilmələrinə xarici mühitin təsiri // “Fizikanın müasir problemləri” VIII Respublika Konfransı, - Bakı: BDU, - 2014, - s. 324-326.
 15. N.M.Namazova $Rb_{1-x}Na_xNO_3$ ($x=0,025, 0,05$) kristallarının alınması, rentgenoqrafik və DTA üsulları ilə tədqiqi // - Bakı: Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri, - 2020, c.26, № 4, - s. 9-12.
 16. Namazova, N. $Rb_{0,975}Na_{0,025}NO_3$ bərk məhlul kristalında polimorf çevrilmələr / N.Namazova, R.Bayramlı, E.Nəsirov [və b.] // Bakı Mühəndislər Universiteti, - Bakı: - 2021. - s. 216-218.
 17. Асадов, Ю.Г. Рост кристаллов гексагонального селена из кристаллов моноклинного селена при полиморфном превращении // Докл. АН СССР. - 1967. Т.137, - с.3.
 18. Асадов, Ю.Г. О морфологии роста кристаллов при $\alpha\leftrightarrow\beta$, $\beta\rightarrow\gamma$ и $\gamma\rightarrow\alpha$ превращениях в нитрате калия / Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров // Кристаллография, - 1970. Т.15, №6, - с.1204.
 19. Асадов, Ю.Г. О ритмическом характере роста новой фазы в нитрате калия / Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров // Докл. АН СССР, - 1970. Т.191, №6, -

с.128.

20. Асадов, Ю.Г. Структура и превращения в Cu_2Se / Ю.Г.Асадов, Г.А.Джабранова, В.И.Насиров // Неорг. матер., - Москва, - 1970. 6, - с.1144.
21. Алекперов, Ч.М. Скорость роста кристаллов при полиморфных превращениях $\text{IV} \leftrightarrow \text{III} \leftrightarrow \text{II}$ в RbNO_3 и NH_4NO_3 / Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магеррмова, Ю.Г.Асадов // Изв. АН. - Азербайджан, - 1989. №5, - с. 178.
22. Алекперов, Ч.М. Морфология и кинетика роста кристаллов при полиморфных превращениях в монокристаллах RbNO_3 и CsNO_3 / Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магеррмова, Ю.Г.Асадов // Препринт, ИФАН, - Азербайджан, - 1996. №4, - с. 38.
23. Асадов, Ю.Г. Структура и полиморфные превращения в монокристаллах KNO_3 , AgNO_3 , TlNO_3 , NH_4NO_3 / Ю.Г.Асадов, Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров // Препринт, ИФАН, - Азербайджан, - 1988. №302, - с. 63.
24. Асадов, Ю.Г. Исследование кинетики полиморфного превращения в монокристаллах нитрата калия / Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров // Кристаллография, - 1972. вып.17, №5, - с. 991-995.
25. Асадов, Ю.Г. Измерение плотности α и β - фаз парадихлорбензола в градиентной трубке / Ю.Г.Асадов, Б.Д.Корешков, Н.Н.Пенароналов, Ю.В.Мнух // Кристаллография, - 1963. Т.9, вып 6.
26. Асадов, Ю.Г. Рост кристаллов гексагонального селена из кристаллов моноклинного селена при полиморфном превращении // Докл.АН СССР. – 1967. Т.173, №.36.
27. Асадов, Ю.Г. / Ю.Г.Асадов, Я.М.Бакиров // Издво. АНСССР. Неорганический материалы, - 1969. Т.5, №3, - с. 459.
28. Асадов, Ю.Г. // Кристаллография, - 1969. Т.14, №2, - с. 3566.
29. Асадов, Ю.Г. Физическая свойства селена // Трудн У9АН Азербайджан ССР - Баку. - 1968.

30. Асадов Ю.Г. // Доклад АН СССР, - 1967. Т.1736, №36, - с.???
31. Асадов, Ю.Г., Насиров, В.И // - Баку: Изв А.Н. Азербайджан ССР, - 1973. №1.295.
32. Асадов, Ю.Г. Исследования кинетики полиморфного II→III превращения в $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ($x=0,025;0,05;0,1$) / Ю.Г.Асадов, Э.В.Насиров, Р.Дж.Алиева // Док.НАН Азербайджана, - 2007. Т.LXIII, №4, - с. 37.
33. Большкова, К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов // - Москва: Изд. Высш. Школ., - 1976. Т.1, - с.91.
34. Барышникова, С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $KNO_3 - AgNO_3$ в напористых силикатных матрицах // ФТТ, - 2010. Т.52, вып. 2, - с. 365-369.
35. Бахрушев, С.Б., Голосовский ?? Исследование фазовых переходов в $Na_{1-x}K_xNO_3$ введенных в полистое стекло // ФТТ, - 2008. Т.50, - с.1489.
36. Бурмакин, Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов / Е.И.Бурмакин. – Москва: Наука, - 1992. - 264 с.
37. Верма, А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А.Верма, П. Кришна // - Москва: Мир, - 1967.
38. Глушкова, В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов // - Ленинград: - 1967.
39. Данилов, В.И. О скорости $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения в монокристаллах парадихлорбензола / В.И.Данилов, Д.Е.Овсиенко // Докл. АН СССР, - 1950.
40. Дебай Р. Полярные молекулы Госте издам, - 1931.
41. Эдисон, У. Аллотропия химических элементов // - Москва: Мир, - 1966. – 207 с. Т.73, №6, - с.1169-1172.
42. Иванова-Щиц, А.К. Иониа твердого тела / А.К.Иванова-Щиц. – С.Петербург: - 2010. Т.2, - 1000 с.
43. Китайгородский, А.И. Полиморфный переход монокристалл → монокристалл в парадихлорбензоле / А.И.Китайгородский, Ю.В.Мных,

- Ю.Г.Асадов // Докл. АН СССР, - 1963. Т.48, №5, - с.1065-1068.
44. Китайгородский, А.И. О структуре твердых растворов н-Парафинов /
А.И.Китайгородский, Ю.В.Мньюх // 1961. вып. 3, №18. - с. 42-55.
45. Козлова, О.Г. Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова - Москва: Изд.
МГУ, - 1972. - 292с.
46. Кравцов, В.М. сб. Применесна ультра акустики к исследованию вещав /
В.М.Кравцов – Москва: - 1963. вып. 18, - 235 с.
47. Коржнева, К. Рост Монокристаллов и электронная структура
 $Rb_2Na(NO_3)_3$ Jour. Solid. Stot Chem., - 2021. v. 294, №9, - с. 121.
48. Ларикев, Л.Н. Термодинамика и кинетика полимерных превращени.
Фазовые превращени / Л.Н.Ларикев, В.М.Вольченков – Киев: изд. Наукова,
- 1967.
49. Мньюх, Ю.В. О центрах кристаллизации при полиморфном превращении /
Ю.В.Мньюх, Ю.Г.Асадов // ЖФХ, - 1965. Т.39, - с.567.
50. Мньюх, Ю.В. Китайгородский А.И. Исследование кинетики $\alpha \leftrightarrow \beta$
превращения в монокристаллическом парадихлорбензоле / Ю.В.Мньюх,
Ю.Г.Асадов // ЖЭТФ, - 1965. Т.48, вып. 1, - с.19-28.
51. Мусаев, Н.И. Морфология полиморфных превращений в органических
Кристаллах// Канд. Диссертация, - Москва, - 1968.
52. Миедарикава М., Исиваси Такаги Н., Озо Витичи, №1, 37, 1968.
53. Матусевич, Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической
промышленности / Л.Н.Матусевич – Ленинград: Изд. «Наука», - 1967.
54. Милинский, А.Ю. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в
твердых растворах $(KNO_3)_{1-x}(NaNO_2)_x$ / А.Ю.Милинский, Ю.О.Иванюк,
С.В.Барышникова // Физика и Электроника, - 2012. Т.14, №4, - с.141-147.
55. Мурин А.М. Электропроводность нитрата рубидия и смещенных образцов
 $RbNO_3Cs(Na_2)_2$ // - Москва: Жур. Физ.-Хим., - 1974. Т.48, №47, - с.1766-
1768,

56. Насиров, В.И. Полиморфизм в оптически прозрачных кристаллах // - Баку: - 1997.
57. Насиров, В.И. Полиморфизм в ионных и молекулярных кристаллах // Докторская диссертация, - Баку, - 1993.
58. Насиров, В.И. Исследование полиморфных превращений в монокристаллах KNO_3 , $AgNO_3$ и $TlNO_3$: / Кандидатская диссертации, автореферат. / - Баку, - 1971. - с.18.
59. Насиров В.И. Исследование полиморфных превращений в монокристаллах KNO_3 , $AgNO_3$ и $TlNO_3$: / Кандидатская диссертации. / - Баку, - 1971. - с.119.
60. Насиров, В.И., Алекперов, Ч.М. О полиморфном превращении в $CsNO_3$ // Матер. Республик. Межвузовской Конф., по физике, - Баку: - 1992. - с.71.
61. Насиров, В.И. Кинетика полиморфных превращений в нитратах рубидия и цезия // - Баку: Изв. Пед., Университета, - 1992. №1, - с.102-106.
62. Насиров, Э.В. Кинетика полиморфного II→III превращения в твердых растворах системы KNO_3 - $RbNO_3$ / Э.В.Насиров, Ю.Г.Асадов // - Москва: Изв. РАН «Неорг. Матер.», - 2010. Т.46, №8, - с.986-989.
63. Насиров, В.И. Полиморфные превращения в монокристалл ↔ монокристалл $Rb_{0,975}Cs_{0,025}NO_3$ / В.И.Насиров, А.Ф.Хазиева, Ю.Г. Асадов // - Москва: Кристаллография, - 2011. Т.56, №5, - с.1146-1150.
64. Насиров, В.И. Исследование полиморфных превращений в $Rb_{0,975}Cs_{0,025}NO_3$ и $Rb_{0,950}Cs_{0,05}NO_3$ методом высокотемпературной рентгенографии / В.И.Насиров, А.Ф.Хазиева, Ю.Г.Асадов [и др.] // - Баку: Изд. НАН Азербайжан, - 2011. Т.31, №5, - с. 167-172.
65. Насиров, В.И. Влияния температуры и давления на кинетику $\alpha \leftrightarrow \gamma$ переходов в перадихлорбензоле // - Журнал Физика, - 1996. №3, - с. 20-22.
66. Насиров, Э.В. Полиморфные II↔III превращения в монокристаллах

- $K_{0.975}Rb_{0.025}NO_3$ / Э.В.Насиров, Асадов Ю.Г. // Доклад НАН Азербайджан, - 2007. Т.LXVI, №2, - с. 41-46.
67. Насиров В.И., Полиморфные превращения в монокристаллах $K_{0.955}Rb_{0.045}NO_3$ / В.И.Насиров, Р.Б.Байрамов, Ю.Г.Асадов [и др.] // Докл. НАН Азербайджан, - 2013, Т.LXIX, №2, - с. 24-30.
68. 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, - с. 136-140.
69. Насиров В.И. Кинетика полиморфных превращений в нитратах рубидия и цезия // - Баку: Известия Педагогического Университета, - 1992. №1, - с. 102-106.
70. Насиров, В.И. О некоторых аспектах природы зародыше образования в твердых телах / В.И.Насиров, Ю.Г.Асадов // - Баку: Журнал Физика, - 2000. №2, - с. 17.
71. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений / Москва: Изд. Мир, - 1968. - с. 400 .
72. Равич, А. / А.Равич, В.Волкова // Докл. АН СССР, - 1949. Т.66, - с. 417.
73. Структурные фазовые переходы в кристаллах при воздействии высокого давления: / Ред. К.С.Александров. – Новосибирск: Изд. «Наука», - 1982. - 141 с.
74. Савицкий, Е.М. Перспективы развития металловедения / Е.М. Савицкий, - Москва: Наука, - 1972.
75. Странский, И.Н. теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / И.Н.Странский , Р.К.Каишев // - Харьков: УФЖ. - 1939. Т.21, В.4.
76. Сакович, Г.В. // - Известия высших учебных заведений Наук., - 1961. №2 – с. 109.
77. Уразовский, С.С. Молекулярный полиморфизм // -Киев: Изд. АН СССР,

- 1956.
78. Уваров, Н. Р. Электропроводность кристаллического нитрата рубидия // - Москва: СО АН СССР сер. Химические науки, - 1981. №17, - с. 27-31.
79. Физики и химии твердого состояния органических соединений (переводы с английского) - Москва: Мир, - 1968. - 475 с.
80. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / - Москва: Изд. АН СССР. - 1945. - с. 592.
81. Френкель, Я.И. Собрание избранных трудов. Кинетическая теория жидкостей / - Москва: - Ленинград: Изд-во АН СССР, - 1959. Т.3, - 460 с.
82. Хамский, Е.В. Кристаллизация из растворов в химической промышленности: / - Москва: Изд. Химия, - 1968. - 343 с.
83. Чернов, А.А. Структура поверхности и рост кристаллов. Сб. «Физико-химические проблемы кристаллизации» // - Алма-Ата: Изд. Каз.ГУ, - 1969. - с. 8-40.
84. Чернов, А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов // - Москва: Успехи физических наук, - 1961. №73. с. 277-331.
85. Шульмин, А.А. / А. А.Шульмин, С. В.Каров // - Москва: Кристаллография, - 1960. в. 4, - с. 136.
86. Шубников, А.В. Как растут кристаллы / А.В.Шубников. - Москва: Изд. АН СССР, - 1935. - с. 184.
87. Шаскольская, М.П. Кристаллография / - Москва: Изд. Высшая школа, - 1984. - 376 с.
88. Abrahams, S.C. The crystal and molecular structure of orthorhombic sulfur // Acta Crystallographica, - 1955. - p. 661-671.
89. Abrahams S.C. Scale factors, form factors and bond lengths in orthorhombic Sulfur // Acta Crystallographica, - 1961. 14, - p. 311.
90. Asao, Y / Y.Asao, Y.Ikushi, A.Rinjiro [et al.] // - Tokio: Soc.Japan, - 1962. №3, v.17, - p.

91. Aresti, A. / A.Aresti, F.Meloki, G.G.Pedna // Phys stat. Solidi, - 1983. A80, №1.
92. Antti, A. Sounmalais tiedekat toimituke // - 1962. v.1A, - p.101.
93. Asao, Y. The electrical resistivities of NaNO₃ and KNO₃ crystals / Y.Asao, J.Jukusi, A.Rinjiro [et al.] // - Tokio: J. Phys. Soc. Japan, - 1962. v.17, №3, - p. 442-446.
94. Asadov, Yu.G. Morphology of crystal at polymorphic transformation in KNO₃, AgNO₃ and NH₄NO₃ single crystals / Yu.G.Asadov, V.I.Nasirov, G.A.Jabrailov // J.Crystal. Growth, - 1972. v.15, - p. 45.
95. Briske, G. Kinetics of heterogeneous nucleation / G.Briske, N.H.Hartshorne // Trans. Of Faraday Soc., - 1960. 63, - p.1200.
96. Briske, G. Hartshorne N.H. Linear rate of the polymorphic transformation of Sulplur / G.Briske, N.H.Hartshorne // Trans. of Faraday Soc., - 1962, 63, - p.1546.
97. Brown, R.N., McLaren, A.C. On the mechanism of the thermal transformation in solid rubidium and ammonium nitrate // Proc. Int. Conf. Solid-Solid. Phase transformation, Pittsburg, - 1981. Pa. Aug.10-14.
98. Buerger, M.I. Phase transformation in solids / M.I.Buerger, M.C.Bloom // Forstsehr, Mineral, - 1961. 39, - p. 9.
99. Buerger N. J. Derivative crystal structure // Jour. Chem. Phys. – 1947. №15, - p.16.
100. Bacon, G.E. A neutron-diffraction study of magnesium aluminium oxide // - New York: Acta Crystallography, - 1952. №5,– p. 684-685.
101. Bernal, C. Activity-Measurement by the Partition Method.-1// - Proceedings of the Royal Society of London. – 1924. V. 106, №737, - pp. 243-250.
102. Baskin, X. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures / X.Baskin, L.Mayer // Acta. Crystallogr, - 1955. V.100, - p.544.
103. Bacon, G.E. The structure of graphitic carbons / G.E.Bacon, R.E.Franklin Acta

- Crystallographica, - 1951. V.4, - p. 561.
104. Burwell, J.T. The Unit Cell and Space Group of Monoclinic Sulphur // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, - 1937. V.97, - p.123.
 105. Burbank, R. D. The crystal structure of α -monoclinic selenium // *Acta Crystallographica*, - 1951. V.4, - p.140.
 106. Brown, R.N. The thermal transformation in solid rubidium Nitrate / R.N.Brown, A.C.McLaren // *Acta Crystallographica*, - 1962. V.15, №10, - p. 977.
 107. Brown, R.N. On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate / R.N.Brown, A.C.McLaren // *Proc. Roy. Soc.A*, - 1962. V.266, - p.1336.
 108. Brown R.N., McLaren A.C. The Orientation crystallographic of in and III phans in RBNO₃ / Brown R.N., McLaren A.C. // *Acta Cryst.*, - 1971. V.15.
 109. Bridgman, P.W. Simulation of Single Crystalline CdZnTe Solidification Process / *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, - 1925. V.60. – p.305-309.
 110. Bridgman, P.W. The resistance of nineteen metals to 30,000 kg/cm². // *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, - 1938. V.72, - p.157–205.
 111. Crottto, M. Steps, Dislocations and Disconnections As Interface Defects Relating To Structure and Phase Transformations / M.Crottto, S.Bezzi // *Acta Crystallog* - 1950. V.5, №10 – p.825.
 112. Coppens, P. The crystal structure of the metastable (β) modification of p-nitrophenol / P.Coppens, G.M.J.Schmidt // *Acta Crystallographica*, - 1965. №18, - p.654.
 113. Coppens, P. The crystal structure of the β -modification of p- nitrophenol near 90° K / P.Coppens, G.M.J.Schmidt // *Acta Crystallographica*, - 1965. №18, - p.62-67.
 114. Crottto, M. The crystal structure of p-dichlorobenzene / M.Crottto, G.Bezzi // *Acta Crystallogr*, - 1952. V.5, №10, - p.825-829.
 115. Courten, E.W.Kennedy S.W // *Australian Journal of Chemistry*, - 1974. V.27,

№1.

116. Cini R. Coci M. Structure of I phase of CsNO_3 / *Ricerca scientifica* - 1957. V.27, - p.2187.
117. Gonschorek, G. The crystal structures of NaNO_3 at 100K, 120 K and 563K. / G.Gonschorek , H.Weitzel , G.Miehe - *Crystalline Materials*, - 2000. V.12, - p.215.
118. Coppens, P. X-ray diffraction analysis of o- Nitrobenzaldehydes / P.Coppens, G.M.J.Schmidt // *Acta Crystallographica*, - 1964. 17, - c.222-228.
119. Devie, H. Modifications of graphite // *Ann. Phys. Leipzig*, - 1809. V.1, - p.180.
120. Deffet, L. Repertoire des Composes Organiques Po-ymorphs // Editions Desoer, Liege, - 1942. Reference 15, p.225.
121. Davis Briant, J. Transition rates of KNO_3 high-pressure polymorphs / J.Davis Briant, H.Adams Jeanson // *J. Phys. Chem. Solids*, - 1963. V.24, №7, - p.789.
122. Deffet, L. Repertoire des Composes Organiques Po-ymorphs // Editions Desoer, Liege, - 1942. Reference 15, - p.225.
123. Das, S.R. X-Ray Diffraction by Supercooled Liquid Sulphur / S.R.Das, K.D.Gupta // *Nature*, - 1939. 143 (3617). – p. 332.
124. Donnohue, J.O. Crystal Structure of Rhombohedral Sulphur // *Nature*, - 1958. 182, - p. 518.
125. Donnohue, J. An X-ray investigation of air-dried lysozyme chloride crystals. II: correction / J.Donnohue, R.B.Corey, K.J.Palmer // *Chemistry, Acta Crystallographica*, - 1955. 8, - p. 518.
126. Donnohue J.O. ets. / *American Chemical Society* // - 1961. V.83, p. 3748.
127. Delacy, T.P. Space group of the room temperature forms of cesium and rubidium nitrates / T.P.Delacy, C.H.Kennard // *Australian Journal of Chemistry*, - 1971. v.24, №1,- p.
128. Davis, B.I. Memory effects in single crystal transformations of aragonite-type to calcite-type potassium nitrate / B.I.Davis, E.H.Oshier // *Am. Miner.*, - 1967, v.

- 52, №7, - p. 957-973.
129. Davis, B.L. Transition rates of KNO_3 to 40 kbars / B.L.Davis, L.H. Adams // J.Phys.Chem.Solids, - 1963. №7, v.24, - p. 787-794.
130. Elizen, R. Polimorphism and fusion of the high-pressure of silvrt nitrate // J. Phys. Chem. Solids., - 1966. V.27, №8, - p.1349.
131. Edwards, D.A. A determination of the complete crystal structure of potassium nitrate // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, - 1931. v.80, - p.154.
132. Frasson, E. Structure of the monoclinic form of p-dichlorobenzene at low temperature / E.Frasson, C.Garbuglio, S.Bezzi //Acta Crystallographica, - 1959. V.15, - p.550.
133. Frasson, E. Structure of the monoclinic form of p-dichlorobenzene at low temperature / E.Frasson, C.Garbuglio, S.Bezzi, // Acta Crystallographica, - 1959. 50, 15, - p.1956.
134. Frondel, C. Crystallography of rhombohedral sulfur / C.Frondel, R. E.Whitfield // Acta Crystallographica, - 1950. V.3, №3, - p.242–243.
135. Finbak, G. Kristallstruktur und Molekülbau von CJ_4 and CBr_4 / G.Finbak, O.Z.Hassel // Phys.Chem., - 1937. №5, - p.460.
136. Folmer, M. Kinetics of Phase Formation(Kinetik der Phasenbildung) / Chemistry, - 1939. №3, - p.38-56.
137. Fischmeister, N.F. X-ray measurements of the thermal expansion of trigonal potassium lithium and silver nitrates // J.Inorg.Nucl.Chem., - 1956, V.3, - p.182.
138. Frederic, K.I. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies / K.I.Frederic, J.Hildebrand // Am Chem Soc, - 1939. V.61, - p.1555.
139. Geick, R., Schröder, U., Stuke, J. Lattice Vibrational Properties of Trigonal Selenium // Proc. Inter. Simposium Montreal, - Canada: - 1967. - p.309.
140. Hartshorne, N.H. The linear velocity of polymorphic transformation // Discussion

- of the Faraday Society. – 1949. V.5, - pp.149-158.
141. Hartshorne, N.H. Studies in polymorphism / N.H.Hartshorne, M.N.Roberts // Part IV, J.Chem, Soc., - 1951. V.24, - p.1097.
 142. Hartshorne, N.H. Linear rate of transformation of white to grey tin / N.H.Hartshorne, M.Traskray // J.Chem. Soc., - 1957 - p.2122.
 143. Havan, Transformation of structure in the crystals organica / J.Bulletin, des Soc. Chimie. - Belg., - 1961. 70. - p.661.
 144. Housty, J. Structure cristalline de la forme triclinique du paradichlorobenzène / J. Housty, J. Clastre // Acta crystallographica, - 1957. V.10, - p.695-698.
 145. Hansty I. The transition polymorphic $\beta \rightarrow \alpha$ in p – dicholbenzol / I. Hansty, J. Cleastre // Acta crystallographica,10, 1957. – p. 695.
 146. Hultgren, R. L. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys / R. L.Hultgren, P. D.Orr, R.Von // - New York-London: - 1963.
 147. Hichri, M. Diagramme de phase du systeme binaire $\text{AgNO}_3\text{-RbNO}_3$ / M.Hichri, C.Favotto, H.Zamali, [et al.] // Journal Thermal Anal. and Cal., - 2002. V.69, №2, - p.509-518.
 148. Hichri, M. $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-RbNO}_3$ diagram / M. Hichri, H.Zamali, B.Legendre [et al.] // Journal Phase Equilibria and Diffusion, - 2005. V.26, №4, - p.330-335.
 149. Jriri, T. Thermodynamic study of the condensed of NaNO_3 , KNO_3 and CsNO_3 and their transitions / T.Jriri, J.Rogez, C.Bergman, [et al.] // Cent. Thermod. Micro. C.N.R.S., - France: - 1995. V.266, - p.147-161.
 150. James, D.W. Vibrational spectra of single crystals of group I nitrates / D.W.James, W.H.Leong // Journal Chem.Phys., - 1968. V.49, №11, - p.5089-5096.
 151. Jendoubi, H. The phase diagram of $\text{KNO}_3\text{-RbNO}_3$ / H.Jendoubi, D.Hellali, H.Zamali [et al.] // Journal Therm. Analy. Cal., - 2013. V.111, №1, - pp.877-883.
 152. Kalliomaki, M.S. Structure determination of the high-pressure phases RbNO_3 V,

- CsNO₃ III and CsNO₃ IV / M.S.Kalliomaki, V.P.Meisalo // Acta. Cryst., - 1979. V.35B, - p.2829-2835.
153. Krebs, H.Z. Metallik: / H.Z.Krebs - 1949. 40. 29.
154. Korhonein U. Ann. Acad Sci Frennicl, ser A1, 102, 1951.
155. Kennedy S.W., Ubbelohde A.R., J.Proc.Roy.Soc., v.219, p.303, 1953.
156. Kennedy, S.W. Polimorphic transformation II→I in potassium nitrate. Multiple orientation / S.W.Kennedy, M.Odlyha // Aust.Jour.Chem., - 1974. V.27, №5, - p.1121-1124
157. Khanna, R.K. Infra-red absorbtion spectra of potassium nitrate in phases I, II and III / R.K.Khanna, J.Lingacheid, J.C.Decins // Spectrochim. Acta, - 1964. V.20, - p.1109-1116.
158. Kasuo, G.J. Japanese Journal of Applied Physics - 1967. V.6, №6.
159. Korhonen, U. - Acta Crystallographica, Ann Acad Sci Fennical sera, - 1953. V.1 №150.
160. Kangcheng, X. Application of Raman in phase equilibrium studies: the structures of substitutional solid solutions of KNO₃ by RbNO₃// Jour. Meter., - 1999, V.8, №4, - p.3447-3453.
161. Lemanceam, B. Vitesse de transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ du Paradichlorbenzene / B.Lemanceam, C.Clement // Compt.rend. Acad.Sci.Golan., - 1958. V.248, №22, - p.3157.
162. Lipson H. The structure of graphite. / H. Lipson, A.R. Stokes – London: Proc. Royi, Soc. Sec, - 1942. - p. 101-105.
163. Lipson, H. Structure of Graphite / H.Lipson, A.R.Stokes – London: Proc. Royi, Soc. Sec, Nature.193, -1962, - p. 671-672.
164. Lyukosky The Physics of Selenium and Tellurium // Proceedings of the International Symposium Held at Montreal, - Canada: October 12–13, - 1967, - p. 390.
165. Lamieson L.G. J. Kristallog. Bd 107, 65, 1956.

166. Lanappan M.A. Proc Indian Acad. Sci 41, 29, 1955.
167. Lindley, P.F. An X-ray investigation of silver nitrate unique metal nitrate structure / P.F.Lindley, P.Woodward // Jour. Phys. Soc., - 1966: V.123A, - p.1359-1362.
168. Laudise, R.A. The growth of single crystals: / R.A.Laudise. - New Jersey: Prentice-Hall, Englewood. Cliffs, - 1970. – 387p.
169. Mitscherlich, E. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques // Ann. Chim. Phys., -1822. V.19, -p.350-419.
170. Menary, J.W. Some lattice constants / J.W. Menary // Acta Crystallog., - 1955. V.8, part 12, - p. 840.
171. Marshall, J.G. A thermodynamic investigation of the transitions in carbon tetrabromide and ammonium chloride / J.G.Marshall, L.A.K. Staveley, K.R.Hart // Transactions of the Faraday Society, - 1956: V.52, - p.19-31.
172. Marshall, J.G. Nature of the transition in carbon tetrabromide / J.G.Marshall, K.R.Hart, L.A.Staveley // Nature 168, - 1951. – p. 519-520.
173. Marshall, J.G. A thermodynamic investigation of the transitions in carbon tetrabromide and ammonium chloride / J.G.Marshall, L.A.K. Staveley, K.R.Hart // Transactions of the Faraday Society, - 1956. V.52, - p.19.
174. Nimmo, J.K. Neutron diffraction determination of the crystal structure of: alpha-Phase potassium / J.K.Nimmo, B.W. Lucas // Journal of Physics Solid State, - 1973. V.6, №2. – p. 201-211.
175. Nasirov, V.I. The Influence of Vacuum on Polymorphic Transformations in Rubidium Nitrate / V.I.Nasirov, N.M.Namazova, R.B.Bairamov [et al.] // Crystallography Reports, - 2014. V.59, №7, - p.1046-1049.
176. Nəsirov, V.İ. Polymorphism of rubidium nitrate in atmosphere of argon / V.İ.Nəsirov, N.M.Namazova, Q.Q.Hüseynov [et al.] // AMEA, Məruzələr, - Bakı: -2015. cild LXXI, №2, - p.21-25.
177. Namazova N.M. Growth and X-ray Diffraction Study of $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ Crystals

- / N.M.Namazova, Q.Q.Huseynov, A.S.Amirov // Crystallography Reports, - 2015. V.60, №6, - p.841-843.
178. Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures / L.Pauling, J.Sherman // - New Yorke: Journal of Chemical Physics, - 1933. V.84, - p. 213.
179. Fox, D. Physics and Chemistry of the Organic Solid State / D. Fox, M. Labes // Physics Today - 1963. V.1, - p. 76.
180. Pauling, L. The Rotational Motion of Molecules in Crystals / L. Pauling, J.Phys // Physical Review Journals Archive California Institute of Technology, -1939. V.26, - p.430.
181. Person W.B. New-York , Pergamon Press, 627, 1956.
182. Rapoport, E. Phase diagram of manganese to 40 kbars / E.Rapoport, G.C.Kennedy // Jour.Phys.Chem.Solids, - 1965. V.25, №12, p.
183. Rapoport, E. The phase diagram of KNO_3 to 40 kbars / E.Rapoport, G.C.Kennedy //J.Phys.Chem.Solids, - 1965, V.26, №12, p.1995-1997.
184. Saksena, B .O., The Journal of Chemical Physics V.18, №12. 1950.
185. Schimidt, G.M.J. The Influence of topochemical factors on reactions in the solid state / G.M.J. Schimidt // Acta Crystallographica - 1957. V.10, №12, - p. 793.
186. Shell D.R. Thermodynamic invertigation of the transition in elements chimic / D.R.Shell, C.C. Sinke // Am. Chem.Soc. Washington, - 956.
187. Stranmanis M.E. Apple Phys. 20, 726, 1951.
188. Straumans M. Kristalloqrapy 102, 432, 1940.
189. Shoemaker, D. P. Interatomic distances and atomic valences in NaZn_{13} / D. P.Shoemaker, R. E.Marsh, F. J. Ewing [et al.] // Acta Cryst., - 1952. V.5, - p. 637-644.
190. Shinnaka, Y. X-Ray Study of Orientational Disorder in Cubic RbNO_3 / Y.Shinnaka, S.Yamomoto // Journal of the Physical Society of Japan. - 1981.

- V.50, №6, - p.1143.
191. Stromme, K.O. On the Crystal Structures of the High-temperature Phases of Rubidium Nitrate, Cesium Nitrate, and Thallium Nitrate / K.O.Strømme, K.Waltersson, K. Ase // Acta Chemica Scandinavica - 1971. V.24, №1, - p.165-167.
 192. Sawada, S. Ferroelectricity in the Phase III of KNO_3 / S.Sawada, S.Nomura, S.Fiju // Journal of the Physical Society of Japan, - 1958. V.13, №12, - p. 1549.
 193. Shinnaka Y. J. Phys.Soc. Japan, - 1961.V.16, - p.490.
 194. Sawada, S. Dielectric behavior of KNO_3 in its ferroelectric phase III / S.Sawada, S.Nomura, Y.Asao // J.Phys.Soc.105. Shi.Japan, - 1961. V.16, №12, - p.2486-2494.
 195. Shinnaka, Y. X-ray study on the disordered structure above the ferroelectric curi point in potassium nitrate // J.Phys.Soc. Japan, - 1962. V.17, №5, - p.820.
 196. Sawada S., Nomura S., Asao Y. Dielectric behavior of KNO_3 in its ferroelectric phase III // J.Phys.Soc.105. Shi.Japan, 1961, v.16, №12, p.2486-2494.
 197. Saton S. The free rotation of NO_3 ion some nitrates // J.Sci.Res.Inst., - 1954. V.48, - p.59.
 198. Schlemper, E.S. Phase formation in the system $\text{RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ / E.S.Schlemper, W.C.Hamilton // J. Phys. Chem. Sol., - 1966. V.45, - p.4498-4502.
 199. Salhotra, P.P. Phase transformations of Rubidium nitrate and its solid solutions with Cesium and Potassium nitrates / P.P.Salhotra, E.C.Subbarao, P.Venkateswarlu // Jour. Phys. Soc. Jap., - 1969. V.27, №3, - p. 621-629.
 200. Schlemper E.S., Phase formation in the system $\text{RbNO}_3\text{-CsNO}_3$ / Schlemper E.S., Hamilton W.C. // J. Phys.Chem.Sol., v.45, p.4498-4502, 1966.
 201. Turnbull, D. Phase changes in solid state physical // - New-York: Acad.Press., - 1956. - p.226-306.
 202. Tussaint J. Bull Soc. Set. Liege, 23,24,1954.

203. Tahvonen, P.E. X-ray investigation of molecular rotation in potassium nitrate crystals // *Ann.Acad.Sic.Fennicae*, - 1947. №44, - p.20.
204. Timmermans K. *J.Chim. Phys* 1938, 35, 311.
205. Trappeniers, N. Le principe des etats correspondants et les diagrammes d'etat du tetrachlorure et du tetrabromure de carbone: / N.Trappeniers. – Bruxelles: - 1952. –p. 92.
206. Turnbull, D. In *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull // Academic Press Inc., - New York, - 1956. V.3, - p. 225–306.
207. Turnbull, D. Kinetics of the polymorphic transformation *Dis Farad soc.* - 1957. V.23, - p.171.
208. Under, P., Cherin, P., Triqonal seleniumun kristal quruluşu // *Proc. İnter. Simpozium Montreal*, - Canada: - 1967. - p.223.
209. Ventrigliya U. *Periodico mineral (Rome)*, 20, 237, 1951.
210. Wacharine S., Hellali D., Zamali H., Rogez J., Jemal M. The phase diagram of CsNO₃-RbNO₃ / S.Wacharine, D.Hellali, H.Zamali [et al.] // *Anal. and Calorimetry*, - 2011, V.107, №2, - p.1-5.