

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMONYUM HALOJENLER, AMONYAK, BUZ VE SODYUM NİTRİT'TE
FAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Özlem TARI

509970106011

100947

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih

: 5 Haziran 2000

Tezin Savunulduğu Tarih

: 10 Temmuz 2000

100947

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN

H. Yurtseven

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ömer Asım SAÇLI (Marmara Ü.)

Ö. Asım

Doç. Dr. Selami SALİHOĞLU

S. Salihoglu

HAZİRAN 2000

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde gösterdikleri ilgi, destek ve yönlendirmeden dolayı danışman hocam sayın Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN ve Doç. Dr. S. Selami SALİHOĞLU'na teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme yaptıkları herşey için teşekkür ederim. Ayrıca paylaşılan bütün güzellikler adına oda arkadaşım Esat PEHLİVAN'a teşekkür ederim.

Haziran 2000

Özlem TARI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Faz Geçişleri	1
1.2. Faz Geçişlerinin Sınıflandırılması	2
2. LANDAU TEORİSİ	9
3. AMONYUM HALOJENLER	13
3.1. Amonyum Halojenler	13
3.2. Amonyum Halojenler ile Yapılan Çalışmalar	14
3.3. Teori	14
3.3.1. δ - β Faz Geçiş	14
3.3.2. γ - β Faz Geçiş	15
3.3.3. δ - γ Faz Geçiş	16
3.4. P - T Faz Eğrisi Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar	17
3.5. T - X_{Br} Faz Eğrisi Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar	22
4. AMONYUM İYODÜR	27
4.1. Amonyum İyodür	27
4.2. Teori	28
4.2.1. II - IV Faz Geçiş	28
4.2.2. II - III Faz Geçiş	29
4.2.3. III - IV Faz Geçiş	30
4.3. Sonuçlar	31
5. ERİME NOKTASI YAKINLARINDA AMONYAĞIN FAZ DİYAGRAMI	35
5.1. Amonyak	35
5.2. Teori	36
5.2.1. Katı I - Sıvı Faz Geçiş	36
5.2.2. Katı II - Sıvı Faz Geçiş	37
5.2.3. Katı I - Katı II Faz Geçiş	38
5.3. Sonuçlar	41

6. BUZ II – V – VI GEÇİŞLERİ İÇİN FAZ DİYAGRAMININ HESAPLANMASI	44
6.1. Buz II – V- VI Geçişleri	44
6.2. Teori	46
6.2.1. Buz II – V Faz Geçışı	46
6.2.2. Buz V –VI Faz Geçışı	47
6.2.3. Buz II – VI Faz Geçışı	48
6.3. Buz II – V – VI Faz Geçışı için Elde Edilen Sonuçlar	48
7. SODYUM NİTRİT’TE FAZ GEÇİŞİ YAKINLARINDA KENDİLİĞİNDEN POLARİZASYONUN HESAPLANMASI	52
7.1. Sodyum Nitrit	52
7.2. Teori	53
7.3. Sonuçlar	54
8. SONUÇLAR	57
8.1. Amonyum Halojenler	57
8.2. Amonyum İyodür	57
8.3. Amonyak	57
8.4. Buz	58
8.5. Sodyum Nitrit	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1. Hesaplanan faz eğrisi denklemlerini [32]'deki deneysel verilere fit ederek elde edilen (5.30), (5.31) ve (5.32)'deki katsayı değerleri.	43
Tablo 7.1. Sodyum Nitrit için hesaplanan serbest enerjideki parametrelerin değerleri.	55



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir akışkanın faz eğrisi	1
Şekil 1.2.	Buhar basıncı eğrisi boyunca sıvı – gaz fazlarındaki yoğunluk değerleri.	2
Şekil 1.3.	Manyetik alan içindeki ferromanyetik malzemenin faz eğrisi.	3
Şekil 1.4.	Serbest enerjinin manyetik alana bağımlılığı.	4
Şekil 1.5.	Manyetizasyonun manyetik alana bağımlılığı.	4
Şekil 1.6.	Duygunluğun manyetik alana bağımlılığı.	5
Şekil 1.7	Manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı.	6
Şekil 1.8	Duygunluğun sıcaklığa bağımlılığı.	7
Şekil 1.9	Argon gazının sabit hacimde özgül ısısının sıcaklığa bağımlılığı.	8
Şekil 2.1.	$a_2 > 0$ için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.	9
Şekil 2.2.	$a_2 = 0$ için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.	10
Şekil 2.3.	$a_2 \approx 0$ (a_2 , 0'dan çok az küçük) için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.	11
Şekil 2.4.	$a_2 < 0$ için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.	11
Şekil 3.1.	NH_4Br 'de Br iyonlarının dağılımı.	13
Şekil 3.2.	Farklı X konsantrasyonları için hesaplanan P – T faz eğrileri.	17
Şekil 3.3.	T - X_{Br} faz eğrisi.	22
Şekil 4.1.	Amonyum iyodürün faz diyagramı.	31
Şekil 5.1.	Amonyak için P –T faz eğrisi.	41
Şekil 6.1.	Buzun fazları.	44
Şekil 6.2.	Buz II – V – VI için faz eğrisi.	49
Şekil 7.1.	NaNO_2 'de düzen parametresinin sıcaklığa bağımlılığı.	55
Şekil 7.2.	NaNO_2 'de kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağımlılığı.	56

SEMBOL LİSTESİ

H	:	Manyetik alan.
M	:	Manyetizasyon.
F	:	Serbest enerji.
ψ, η	:	Düzen parametreleri.
α, β, γ	:	Amonyum Halojenlerde kullanılan fazlar.
X	:	Konsantrasyon.
T_{φ}	:	Üçlü noktanın sıcaklık değeri.
P_{φ}	:	Üçlü noktanın basınç değeri.
T_c	:	Kritik sıcaklık.



AMONYUM HALOJENLER, AMONYAK, BUZ VE SODYUM NİTRİT'TE FAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Amonyum halojenlerin düzensiz β , antiferro-düzenli γ ve ferro-düzenli δ fazları vardır. Amonyum iyonları yüksek sıcaklıklarda iki duruma göre rastgele dağılmışlardır. Bu, düzensiz β fazıdır. Sıcaklık azalırken antiferro-düzenli γ fazı (NH_4Br ve NH_4I) oluşur. Bu fazda NH_4^+ iyonları, $x-y$ düzleminde birbirlerine antiparalel ve z eksenine boyunca paraleldirler. Sıcaklık daha da azaldıkça, düşük sıcaklıklarda ferro-düzenli δ fazı oluşur. Bu fazda, tüm amonyum tetrahedra birbirine paraleldir. Bu çalışmada, $NH_4Br_xCl_{1-x}$ sisteminde $\beta-\delta$, $\beta-\gamma$ ve $\gamma-\delta$ faz geçişleri için $T-X_{Br}$ ve $P-T$ faz diyagramları, ortalama alan teorisi kullanılarak deneysel verilere fit sonucu elde edilmiştir. Hesaplanan faz diyagramı ile deneysel faz diyagramı uyum içerisinde.

Amonyum iyodür'de ise düzensiz II fazı (β fazı), antiferro-düzenli III fazı (γ fazı) ve ferro-düzenli IV fazı (δ fazı gibi) arasındaki geçişler incelenmiştir. II fazında NH_4^+ iyonları, düzensiz $CsCl$ yapısındadır ve enerjileri aynı olan iki durum arasında rastgele dağılmışlardır. III fazında NH_4^+ tetrahedra, tetragonal z eksenine boyunca birbirine paralel ve xy düzleminde antiparaleldir. Sıcaklık, düşük basınçta daha da düşürülürse, amonyum iyodürde IV fazı oluşur. Bu fazda NH_4^+ tetrahedra, tıpkı $CsCl$ yapısındaki gibi birbirine paraleldir. II - III, II - IV ve III - IV geçişleri birinci derecedendir. Bu çalışmada, deneysel faz eğrileri, ortalama alan teorisi kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun için önce teorik faz eğrisi denklemleri elde edilmiştir. Hesaplanan faz diyagramı ile deneysel diyagram iyi bir uyum sağlamıştır.

Amonyakta; gaz, sıvı, katı I, katı II ve katı III fazları vardır. Katı I fazı basit kübik yapıya sahipken, katı II fazı altıgen sıkı paketleme yapısındadır. Sıvı fazı ise diğer fazlara göre düzensizdir. Bu çalışmada, amonyağın (sıvı - katı I - katı II fazları) $P-T$ faz diyagramı ortalama alan teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel faz diyagramı ile hesaplanan faz diyagramı arasında iyi bir uyum görülmüştür.

Buzun birçok fazı vardır. Bu fazlardan bazıları düzensiz, bazıları ise kısmen ya da tümüyle düzenlidir. Rombohedral kristal yapıya sahip olan buz II, düzenlidir. V ve VI fazları 3 - 20 *kbar* basınç altında oluşurlar ve ikisi de düzensiz fazlardır. Ancak, monoklinik yapıda olan buz V, düşük sıcaklıklarda kısmen düzenli olur. Tetragonal (ya da -163 °C'de belki de ortorombik) yapıda olan buz VI, tüm sıcaklıklarda kısmi düzenli olabilir, -150 °C'nin altına kadar soğutulursa düzenli olur. Bu çalışmada,

buzda II – V – VI fazları için $P - T$ faz diyagramı elde edilmiştir. Deneysel verilerle uyum içersinde olduğu gözlenmiştir.

Sodyum nitrit'te ($NaNO_2$), Neel sıcaklığında ($T_N = 165.3^\circ C$) paraelektrik fazdan antiferroelektrik faza ikinci derece faz geçişi olur. Sıcaklık daha da düşürülürse, antiferroelektrik fazdan Curie sıcaklığında ($T_C = 163.9^\circ C$) ferroelektrik faza birinci dereceden bir faz geçişi ortaya çıkar. Bu çalışmada, Dvorak modelini kullanarak sodyum nitritte paraelektrik – ferroelektrik faz geçişini ikinci derece faz geçişi olarak düzen parametresi ψ sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan düzen parametresi, kaynaklardan alınan deneysel düzen parametresi verisine fit edilerek, sodyum nitritte faz geçişi yakınlarında kendiliğinden polarizasyon, sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Burada, sodyum nitrit için hesapladığımız kendiliğinden polarizasyon deneysel olarak ölçülen değerlerle karşılaştırılmış ve sonuçta iyi bir uyum içinde oldukları görülmüştür.



PHASE TRANSITIONS IN AMMONIUM HALIDES, AMMONIA, ICE AND SODIUM NITRITE

SUMMARY

Ammonium halides have disordered β , antiferro-ordered γ and ferro-ordered δ phases. At high temperatures in the disordered β phase the ammonium ions are randomly distributed between two states. As the temperature decreases, there occurs the antiferro-ordered γ phase (NH_4Br and NH_4I). In this phase the NH_4^+ ions are antiparallel in the $x-y$ plane and they are parallel along the z axis. As the temperature decreases further, at low temperatures there occurs the ferro-ordered δ phase. All NH_4^+ tetrahedra are parallel to each other in this phase. In this study we calculate the $T-X_{Br}$ and $P-T$ phase diagrams for the $\beta-\delta$, $\beta-\gamma$ and $\gamma-\delta$ phase transitions in the $NH_4Br_xCl_{1-x}$ system using the mean field theory and by means of fitting our phase line equations to the experimental data. There is a good agreement between our calculated and experimental phase diagram.

In ammonium iodide transitions between the disordered phase II (β phase), antiferro-ordered phase III (γ phase) and the ferro-ordered phase IV (δ phase) have been studied. In phase II which has the disordered $CsCl$ structure the NH_4^+ ions are distributed randomly between two energetically equivalent states. In phase III, the NH_4^+ tetrahedra are parallel to each other along the tetragonal z axis and they are antiparallel in xy plane. As the temperature decreases further under low pressure, there occurs phase IV in ammonium iodide. In this phase NH_4^+ tetrahedra are parallel to each other like $CsCl$ structure. II - III, II - IV and III - IV transitions are of first order. In this study we have attempted to obtain the experimental phase diagrams using the mean field theory. In order to do this, first the phase line equations have been obtained. There is a good agreement between our calculated phase diagram and the experimental phase diagram.

There are gaseous, liquid, solid I, solid II and solid III phases in ammonia. Solid I phase has simple cubic structure whereas solid II has hexagonal closed packed. Liquid phase is disordered compared to other phases. In this study we have obtained a $P-T$ phase diagram of ammonia (liquid - solid I - solid II phases) using the mean field theory. Our calculated phase diagram agrees very well with the experimental phase diagram.

Ice has many phases. Some of them are disordered, some partially or fully ordered. Ice II which has the rhombohedral crystal structure is ordered. Ice V and VI occur at the pressures of 3 - 20 kbar and they are disordered phases. However, ice V which

has the monoclinic structure, becomes partially ordered at low temperatures. Ice VI which has the tetragonal structure (or at -163°C it is probably orthorhombic) may be partly ordered at all temperatures, and it becomes ordered when cooled below -150°C . In this study we obtained a $P-T$ phase diagram for ice II – V – VI phases. Our calculated phase diagram agrees very well with the experimental phase diagram.

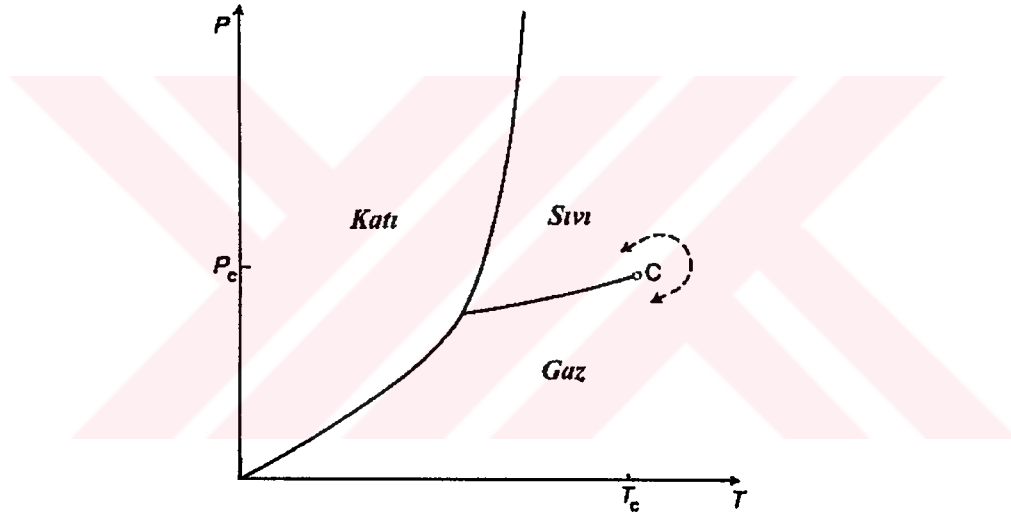
Sodium nitrite (NaNO_2) exhibits a phase transition from the paraelectric to the antiferroelectric phase at the Neél temperature ($T_N = 165.3^{\circ}\text{C}$) which is of a second order phase transition. As the temperature decreases further, there occurs a first order phase transition to the ferroelectric phase from the antiferroelectric phase at the Curie temperature ($T_C = 163.9^{\circ}\text{C}$). In this study we calculated the order parameter ψ as a function of temperature in sodium nitrite using the Dvorak model by taking the paraelectric – ferroelectric phase transition as a second order. By fitting our calculated order parameter to the experimental data from the literature spontaneous polarization was calculated as a function of temperature close to the phase transition considered in sodium nitrite. Our calculated values for the spontaneous polarization of sodium nitrite are compared with the experimentally measured values. Our calculated values agree very well with the experimental data.



1. GİRİŞ

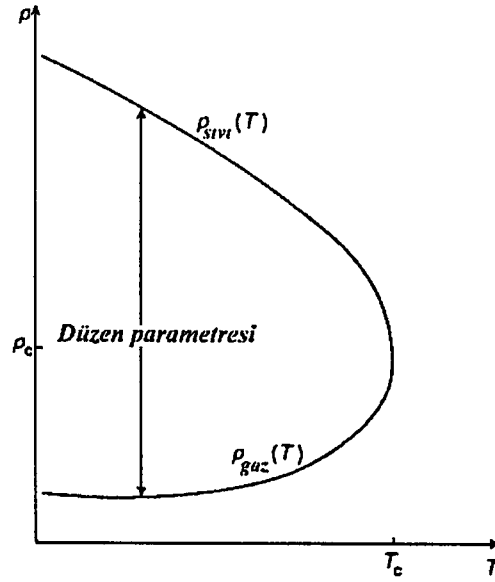
1. 1. Faz Geçişleri

Serbest enerjide ya da onun herhangi bir türevinde tekillik varsa, tekillik olan noktada faz geçişi var demektir [1]. Bu noktada maddenin özelliklerinde çok keskin bir değişim gözükür. Örneğin sıvıdan gaza, normal iletkenenden süperiletkene veya paramanyetik malzemeden ferromanyetik malzemeye geçiş gibi.



Şekil 1.1. Bir akışkanın faz eğrisi.

Tipik bir akışkanın faz eğrisi Şekil 1.1’de verilmiştir. Sıcaklık ve basınç değıştikçe akışkan katı, sıvı ya da gaz olabilir. Bunların herbiri kendi başına bir fazdır (Katı fazı, sıvı fazı, gaz fazı). Bu fazları birbirinden ayıran eğrilere faz eğrisi denilir. Örneğin sıvı – katı faz eğrisinin bir tarafında akışkan sıvı iken diğerk tarafında katıdır. Faz eğrilerinin bir tarafından diğerk tarafa geçerken malzemenin yoğunluğunda ve gizli ısısında büyük değışiklikler olur. Sıvı – gaz geçişini düşünelim. Sıcaklık artarken sıvı fazın ve gaz fazın yoğunlukları arasındaki fark sifıra kadar düşer (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Buhar basıncı eğrisi boyunca sıvı – gaz fazlarındaki yoğunluk değerleri.

Kritik noktada bu fark sıfır olur. Yoğunluklardaki fark sıvı – gaz geçişinin düzen parametresi olarak isimlendirilir. Daha sonra da anlatılacağı üzere, serbest enerjinin düzen parametresine göre türevleri alınarak çeşitli fiziksel büyüklükler hesaplanmaktadır. Bu yüzden düzen parametresi faz geçişinde oldukça önemli bir büyüklüktür.

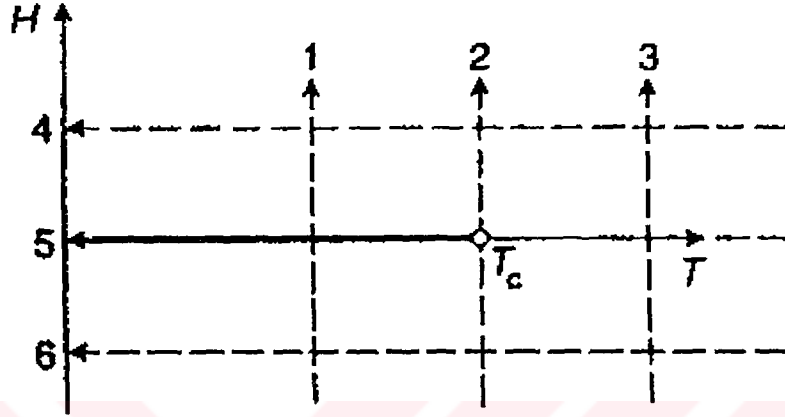
1.2. Faz Geçişlerinin Sınıflandırılması

Bir faz geçişi, serbest enerji gibi, termodinamik potansiyeldeki tekillik ile kendini belli eder. Eğer uygun termodinamik potansiyelin ilk türevinde veya ilk türevlerinin çoğunda sonlu bir süreksizlik varsa, geçiş birinci derecedendir. Manyetik bir sistem için, $F = U - TS$ şeklinde tanımlanan serbest enerji, manyetizasyonda süreksizlik içerdiği için geçişin birinci dereceden olduğunu gösteren uygun potansiyeldir. Bir sıvı madde için, Gibbs serbest enerjisi ($G = F + PV$) uygundur çünkü hacim ve entropide $P - V$ eğrisi boyunca süreksizlikler vardır. Entropideki bir sıçrama ya da süreksizlik, geçişin gizli ısı ile ilgili olduğunu gösterir.

Eğer ilk türevler sürekli ama ikinci türevler süreksiz ya da sonsuz ise; geçiş yüksek dereceli olarak tanımlanır. Buna sürekli ya da kritik te denilir (“İkinci derece faz geçişi” ile “sürekli faz geçişi” aynı anlamdadır. Ehrenfest; sınıflandırmayı birinci, ikinci, ... şeklinde yapmıştır.). Bu tür geçişler, çeşitli duygunluklara, sonsuz bir

korelasyon uzunluğuna ve korelasyon fonksiyonunun üstel olarak azalmasına karşılık gelirler.

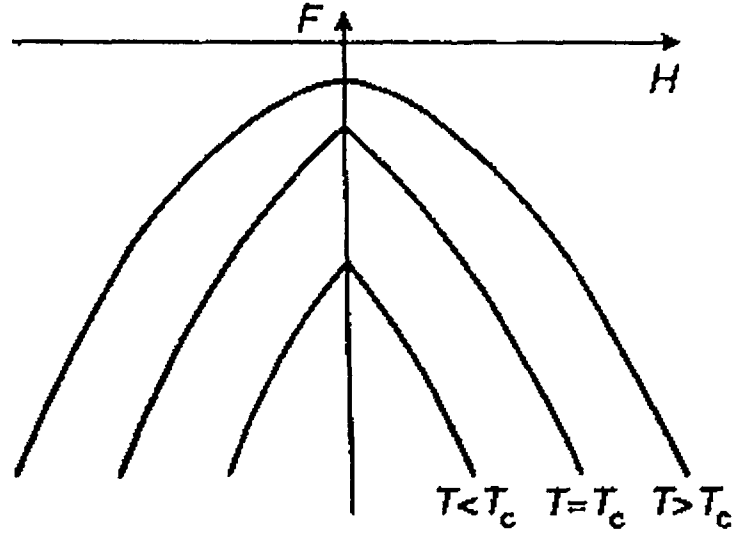
Özel bir durum için faz geçişi yakınlarında termodinamik değişkenlerin nasıl değiştiğine daha dikkatli bakmak yardımcı olabilir. Bundaki amaç, birinci ve sürekli geçişteki davranışları karşılaştırmak ve kritik üsler açısından sürekli geçişin bazı ayrıntılarına bakmaktır.



Şekil 1.3. Manyetik alan içindeki ferromanyetik malzemenin faz eğrisi.

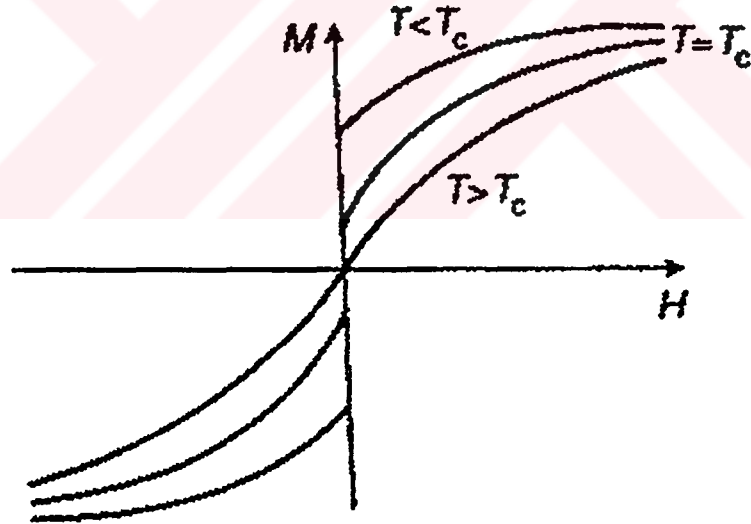
Manyetik alan içindeki basit bir ferromanyetik malzemeyi düşünelim. Bunun faz eğrisi Şekil 1.3'te verilmiştir. Şekilde, manyetik alan 0 iken; $T = 0$ sıcaklığından $T = T_c$ sıcaklığındaki kritik noktaya uzayan bir birinci derece geçiş çizgisi vardır. Faz eğrisinin simetrisi (Bu simetri, manyetik alanın işaretinin değişmesi ile ferromanyetik malzemenin bu değişime vereceği yanıtın değişmesinin sonucudur.) herhangi bir belirgin özelliği örtmemektedir. Bu simetrinin görülmediği duruma bir örnek, Şekil 1.1'de verilen sıvı-gaz geçişidir.

Önce, serbest enerjinin alana bağımlılığını ve serbest enerjinin alana göre türevlerini (manyetizasyon ve duygunluk) Şekil 1.3'teki 1, 2 ve 3 yolları boyunca tanımlıyalım. Bunun amacı, bu fonksiyonların davranışını $T < T_c$, $T = T_c$ ve durumları için karşılaştırmaktır.



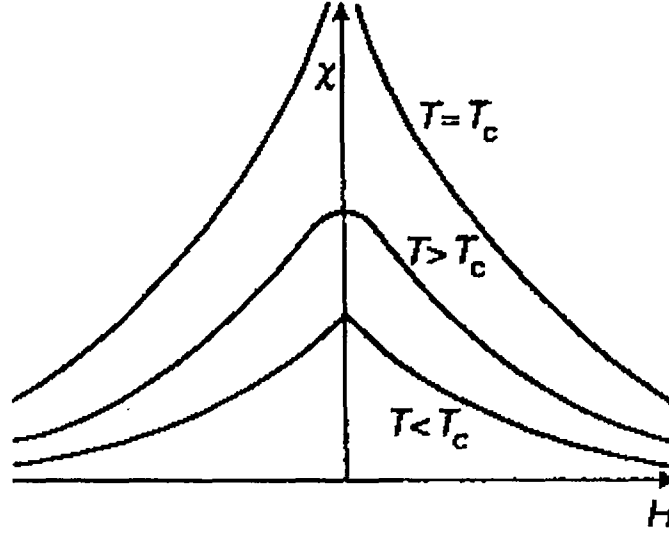
Şekil 1.4. Serbest enerjinin manyetik alana bağımlılığı.

Serbest enerjinin manyetik alana bağımlılığı, Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Bu eğri, tıpkı beklediğimiz gibi dışbükey ve $H = 0$ 'a göre simetriktir. $T < T_c$ için $H = 0$ 'da sivri bir uç oluşmuştur. Bu, birinci derece bir faz geçişi olduğunun sinyallerini vermektedir ve manyetizasyon M 'nin davranışından daha da iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 1.5. Manyetizasyonun manyetik alana bağımlılığı.

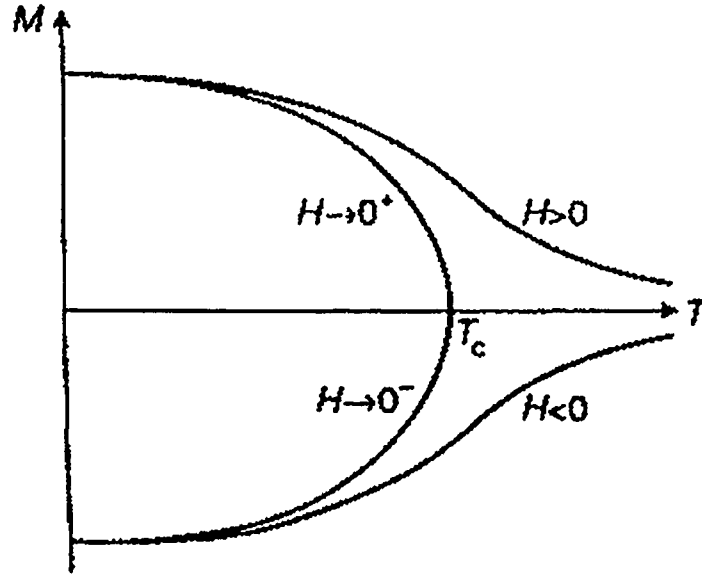
M 'nin H ile değişimi, Şekil 1.5'de verilmiştir. $T > T_c$ için eğride süreksizlik yoktur. Ancak; $T < T_c$ için $H = 0$ 'da geçişin birinci derece olduğunu gösteren bir atlama vardır. Bu iki davranışı birbirinden ayıran sıcaklık değeri (yani kritik sıcaklık) için, $H = 0$ 'da manyetizasyon süreklidir ama eğimi sonsuzdur.



Şekil 1.6. Duygunluğun manyetik alana bağımlılığı.

Serbest enerjinin ikinci türevini alarak, kritik sıcaklıkta tanımlayıcı bir rol oynayan “sabit sıcaklıkta duygunluk” χ_T elde edilebilir. Şekil 1.6’da, duygunluğun manyetik alana göre değişim grafiği verilmiştir. $T > T_c$ için duygunluk, alan ile tıpkı beklenildiği gibi düzgün bir şekilde (süreksizlik yok) değişmektedir. Kritik sıcaklığın altında $H = 0$ için duygunluk, birinci derece faz geçişinin sivri ucuna sahiptir. Kritik noktada duygunluk patlar (sonsuz gider). Bu da sürekli (ya da ikinci derece) faz geçişinin tipik davranışdır.

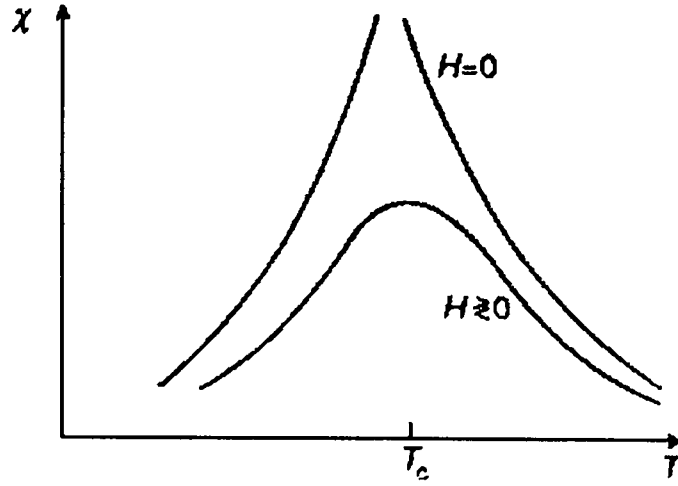
Sabit manyetik alan için manyetizasyon ve duygunluğun sıcaklık ile nasıl değiştiği, Şekil 1.3’teki 4, 5 ve 6 yollarına karşılık gelen manyetik alanlar için Şekil 1.5 ve Şekil 1.6 incelenerek bulunabilir. Manyetik faz diyagramının simetrisinden dolayı, sıcaklığı değiştirerek birinci derece faz geçişi çizgisi boyunca geçmek mümkün değildir. $H = 0$ iken 5 nolu yolu izlersek, kritik sıcaklıktan geçerek iki fazın da bulunduğu 0 sıcaklığına varırız. Modelin simetrisini daha güzel göstermek için $H = 0$ ’dan eşit uzaklıkta seçilen 4 ve 6 yollarından gidildiğinde ise, faz geçişi çizgisine rastlanılmaz.



Şekil 1.7. Manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı.

Manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı, Şekil 1.7’de verilmiştir. Manyetik alan 0’dan farklı iken ($H < 0$ ve $H > 0$ için), sıcaklık azaldıkça manyetizasyon; doyum değerine ulaşacak şekilde düzgün biçimde artar ve $T = 0$ ’da doyum değerine ulaşır. Manyetizasyonun doyuma ulaşması, tüm spinlerin aynı yönde yönelmiş olduklarını gösterir. Spinler, manyetik alanın doğrultusunda yönelirler. Spinler, $H < 0$ ise negatif, $H > 0$ ise pozitif yöne yönelirler.

$H = 0$ iken alan tarafından herhangi bir tercih edilmiş yön yoktur. $T > T_c$ için birbirine yakın ve sonlu sayıdaki spin bölgelerinden yukarı ve aşağı yönelenlerin sayıları aynıdır. Bu yüzden net manyetizasyon sıfırdır. Kritik sıcaklıkta korelasyon uzunluğu sonsuz olur. Bu, bir bölgenin diğerlerine baskın gelmesine ve bu yüzden manyetizasyonun sıfırdan farklı olmasına neden olur. Manyetizasyon, $T = T_c$ ’de 0’dan başlayarak $T = 0$ ’da doyum değerine ulaşacak şekilde artar. Pozitif ve negatif manyetizasyona sahip durumlar, aynı serbest enerjiye sahiptirler. Şekil 1.7’de $H = 0$ iken görülen iki dal bunu göstermektedir. Sonsuz küçük bir pozitif alan var ise üstteki eğriye, sonsuz küçük bir negatif alan var ise alttaki eğriye ulaşılacaktır. Ayrıca, bir manyetik alan içerisinde iken sıcaklığı düşürüp ortamı soğutarak ve ardından $H \rightarrow 0^+$ ve $H \rightarrow 0^-$ sınırlarını alarak sırasıyla pozitif ve negatif M değerleri elde edilir.

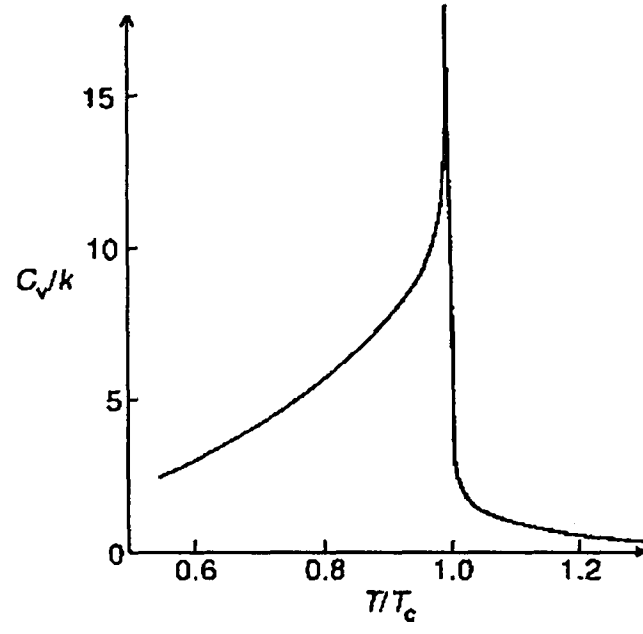


Şekil 1.8. Duygunluğun sıcaklığa bağımlılığı.

Şekil 1.8’de duygunluk sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Şeklin simetrisinden, duygunluğun yalnızca manyetik alanın büyüklüğüne bağlı olduğu, manyetik alanın işaretinden bağımsız olduğu görülmektedir. Sıfırdan farklı herhangi bir sonlu manyetik alan değeri için duygunluk, kritik sıcaklıkta bir tepe noktasına sahiptir. $H = 0$ için bu tepe noktası patlar (sonsuza gider).

Serbest enerjinin manyetik alana, manyetizasyona ve duygunluğa göre türevlerinin H ve T ’ye bağımlılığını inceledik. Ya serbest enerjinin sıcaklığa bağımlılığı? Sıfırdan farklı manyetik alanlar için faz geçişi yoktur ve dolayısıyla serbest enerji sıcaklığın analitik (tekil nokta içermeyen, grafiğinde sıçrama olmayan) bir fonksiyonudur. $H = 0$ için, sıcaklık azaltıldıkça kritik nokta üstünden geçilebilir. Bu, serbest enerjinin ikinci türevlerinde gözüktür.

Son olarak, konuyu tamamlamak için, serbest enerjinin, entropinin ve özgül ısının sıcaklığa göre türevlerinin davranışından söz etmek yararlı olacaktır. Birinci dereceden bir faz geçişinde genellikle entropide bir sıçrama vardır. Bu, gizli ısıyı gösterir (Ferromanyetik cisimler için geçiş, zıt işaretli manyetizasyona sahip durumlar arasındaki geçiştir. Bu yüzden bu geçişte gizli ısı söz konusu değildir). Kritik noktanın varlığı, çoğu kez özgül ısı ile belirginleşir çünkü özgül ısı kritik sıcaklıkta sonsuza gider (patlar). Bunun bir örneği, Şekil 1.9’da verilmiştir.



Şekil 1.9. Argon gazının sabit hacimde özgül ısısının sıcaklığa bağımlılığı.

2. LANDAU TEORİSİ

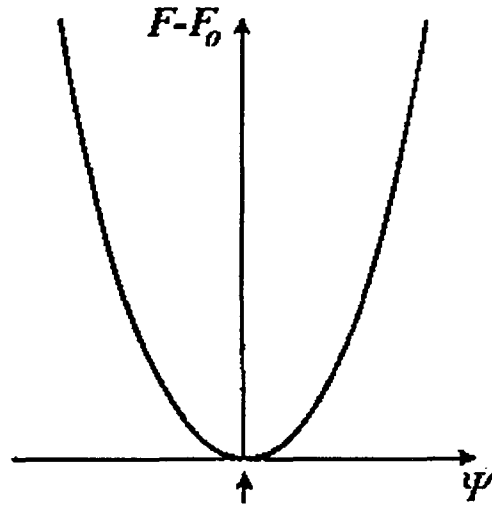
Landau teorisi çok basit varsayımlar üzerine kurulmuştur. Yalnızca bir faz geçişini tahmin etmekle kalmaz aynı zamanda ortalama alan üslerinin de (düzen parametresinin simetrisine nasıl bağlı olduğunu açıkça göstererek) türetilmesini sağlar. Landau, serbest enerjinin düzen parametresi ψ 'ye göre bir kuvvet serisine açılabilirliğini varsaymıştır. Bu açılım yapılırken, sistemin simetrisi gözönünde bulundurulmalıdır. Bu yüzden yalnızca ψ 'nin çift kuvvetleri alınır [1].

Örneğin; dışarıdan manyetik alan uygulanmayan basit bir ferromanyetik cisim için

$$F = F_0 + a_2\psi^2 + a_4\psi^4 \quad (2.1)$$

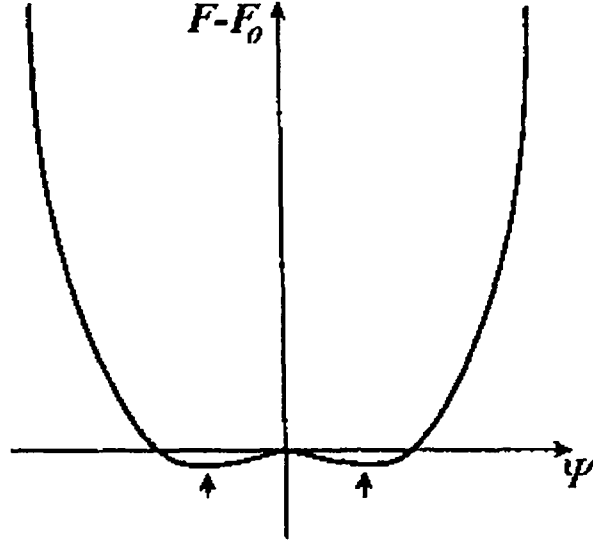
şeklindedir. Manyetizasyonun işareti ters çevrildiğinde (+ iken -, - iken + yapıldığında) yalnızca çift kuvvetler bu değişimden etkilenmez. Bu seri, ψ^4 teriminden sonra kesilebilir çünkü; daha sonra göreceğimiz gibi, eğer $a_4 > 0$ seçilirse ardından gelen terimler, sistemin kritik davranışını değiştiremezler.

Landau serbest enerjisinin ψ düzen parametresine göre grafiği, farklı a_2 değerleri için aşağıdaki şekillerde çizilmiştir.



Şekil 2.1. $a_2 > 0$ için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.

$a_2 > 0$ için, F 'nin minimum değeri $\psi = 0$ 'dır. Bu da sistemin paramanyetik fazda olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.2. $a_2 = 0$ için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.

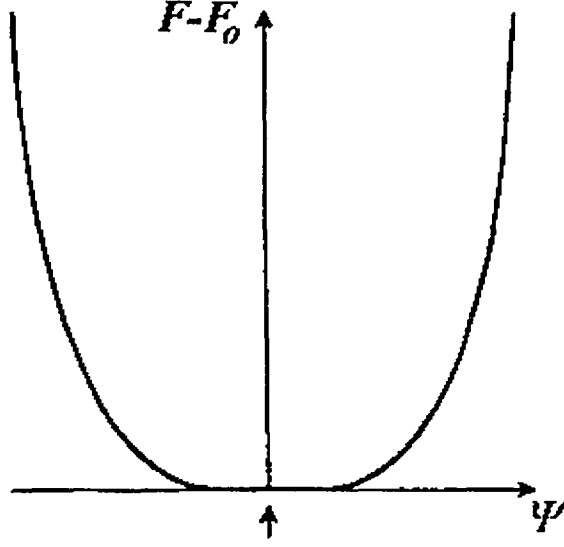
$a_2 = 0$, kritik sıcaklığa karşı gelir. Bu sıcaklıkta kendiliğinden manyetizasyon ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden

$$a_2 = \tilde{a}_2 t \quad (2.2)$$

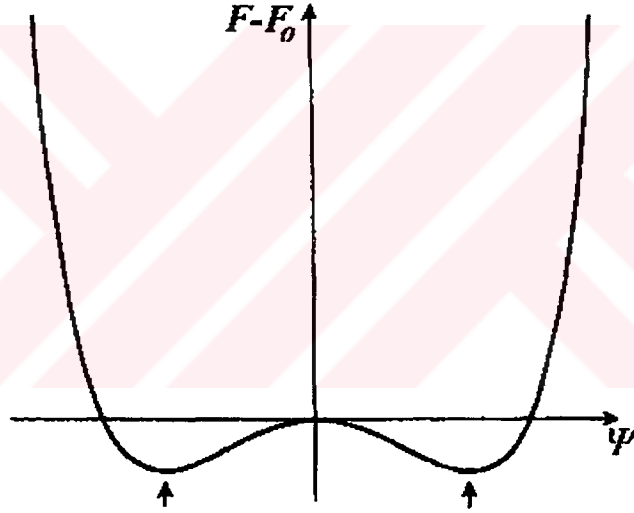
yazabiliriz. Burada t , indirgenmiş sıcaklıktır ve

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.3)$$

ile verilir. $a_4 > 0$ alındığında elde edilen fiziksel durumda manyetizasyonun yalnızca belli değerler aldığına dikkat ediniz.



Şekil 2.3. $a_2 \approx 0$ (a_2 , 0'dan çok az küçük) için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.



Şekil 2.4. $a_2 < 0$ için Landau serbest enerjisinin düzen parametresine bağımlılığı.

$a_2 < 0$ için serbest enerjinin minimumu, düzen parametresi ψ 'nin sonlu bir değeri olan ψ_0 'a karşı gelir. Bu da ferromanyetik fazı işaret etmektedir. Manyetizasyonları $+\psi_0$ ve $-\psi_0$ olan iki kararlı durum, F serbest enerjisinde yaptığımız fiziksel simetrimin (yalnızca çift kuvvetleri almak) sonucu olarak var olurlar.

İlk bakışta şaşırtıcı olan şey, düzenli olan bir fonksiyonun açılımından elde edilenlerin düzensiz (tekil) olmasıdır. Serbest enerjiyi minimum yapan manyetizasyon değeri, uygulanan alana ve sıcaklığa bağlı olan genişleme katsayısının fonksiyonudur ve bu fonksiyon tekildir. Bu yüzden bu şaşırtıcılık

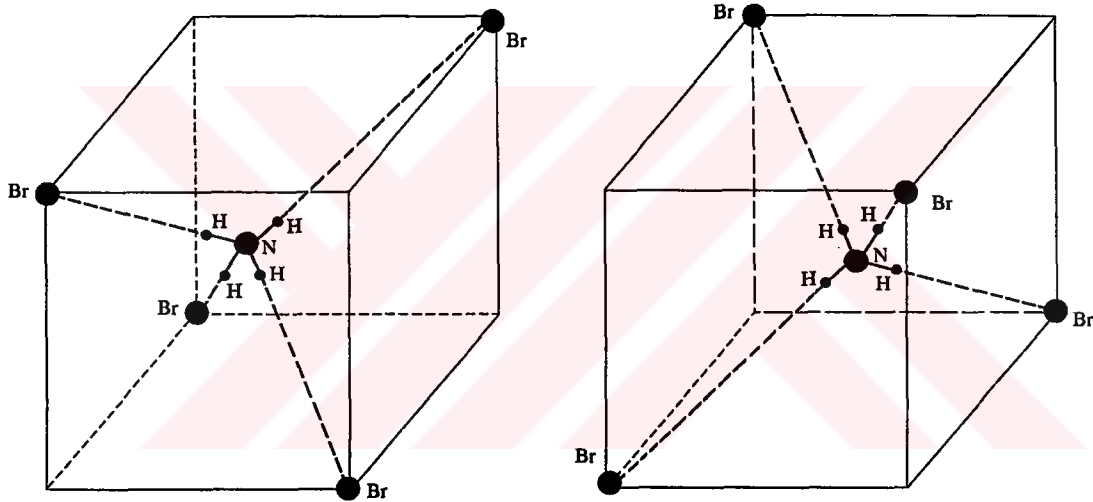
gözlennmektedir. Geçişin derecesi nedir? $a_2 \approx 0$ ve $a_2 < 0$ için çizilen Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 göstermektedir ki, manyetizasyon sürekli olarak sıfırdan farklıdır ama süreksiz bir türevi vardır. Bu yüzden geçiş süreklidir ve kritik üslere bakmak gerekecektir.



3. AMONYUM HALOJENLER

3.1. Amonyum Halojenler

Amonyum halojenler (NH_4X , $X = Cl, Br, I$), NH_4^+ iyonlarının dağılımına göre düzenli - düzensiz türünde faz geçişi gösterirler. Amonyum iyonları yüksek sıcaklıklarda Şekil 3.1'de gösterilen iki duruma göre rastgele dağılmışlardır. Bu, düzensiz β fazıdır [2].



Şekil 3.1. NH_4Br 'de Br iyonlarının dağılımı.

NH_4Br , ND_4Br ve $NH_4Br_xCl_{1-x}$ 'de yüksek sıcaklıklardan başlayarak sıcaklık azalırken antiferro-düzenli γ fazı oluşur. Bu fazda NH_4^+ iyonları $x-y$ düzleminde antiparaleldir ve z eksen boyunca paraleldir. Antiferro-düzenli γ fazında; amonyum iyonları arasında halojen iyonlarından kaynaklanan dolaylı etkileşme vardır [3 - 6]. Amonyum halojen bileşiklerinde sıcaklık daha da azaldıkça, düşük sıcaklıklarda ferro-düzenli δ fazı oluşur. Bu fazda, tüm amonyum tetrahedra birbirine paraleldir. Ferro-düzenli δ fazında; amonyum iyonları arasında doğrudan (dolaysız) oktopol-oktopol etkileşmesi vardır.

3.2. Amonyum Halojenler ile Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada biz $NH_4Br_xCl_{1-x}$ sistemi için hem $T - X_{Br}$ hem de $P - T$ faz eğrilerini hesaplayarak serbest enerji ifadesindeki katsayıları bulduk.

[7]'deki brom konsantrasyonunun $X = 0.26, 0.51, 0.75$ ve 1 olduğu durumlar için deneysel verileri kullanarak bu verilere uyan fit fonksiyonunu bulduk. Ortalama alan teorisini kullanarak $NH_4Br_xCl_{1-x}$ sisteminde herbir konsantrasyon değeri için $\gamma - \beta$, $\delta - \beta$ ve $\delta - \gamma$ fazlarında $P - T$ ve $T - X_{Br}$ faz eğrisi denklemlerini elde ettik. Faz eğrisi denklemlerini son çalışmamızda sunduk [8]. Bu hesaplamayı yaparken, antiferro-düzenli γ ve ferro-düzenli δ fazları için serbest enerjiyi düzen parametresinin kuvvetleri olarak seriye açtık.

3.3. Teori

3.3.1. $\delta - \beta$ Faz Geçişi

Ferro-düzenli δ ve düzensiz β fazları arasındaki faz geçişini inceledik. δ fazının serbest enerjisi

$$F(\delta) = a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada ψ , δ fazının düzen parametresidir. β fazı için $\psi = 0$ olduğundan bu fazın serbest enerjisi

$$F(\beta) = 0 \quad (3.2)$$

şeklindedir. (3.1) ile verilen serbest enerji, ψ 'ye göre minimize edilirse

$$2a_2 + 3a_3\psi_0 + 4a_4\psi_0^2 = 0 \quad (3.3)$$

bulunur. δ ve β fazları arasındaki geçiş 1. dereceden olduğundan bu fazlar arasındaki 1. derece şartı olan

$$F_{\min}(\delta) = F_{\min}(\beta) \quad (3.4)$$

kullanılır. Bu şarttan

$$a_2 + a_3\psi_0 + a_4\psi_0^2 = 0 \quad (3.5)$$

bulunur. (3.3) ve (3.5)'i kullanarak

$$\psi_0 = -\frac{a_3}{2a_4} = -\frac{2a_2}{a_3} \quad (3.6)$$

elde edilir. (3.6)'dan δ ve β fazları arasındaki geçişin faz eğrisi denklemi

$$a_3^2 = 4a_2a_4 \quad (3.7)$$

şeklinde bulunur.

3.3.2. γ - β Faz Geçişi

Antiferro-düzenli γ ve düzensiz β fazları arasındaki faz geçişini inceledik. γ fazının serbest enerjisi

$$F(\gamma) = b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 \quad (3.8)$$

şeklinde verilir. Burada η , γ fazının düzen parametresidir. β fazı için $\eta = 0$ olduğundan β fazının serbest enerjisi

$$F(\beta) = 0 \quad (3.9)$$

olur. (3.8)'i η 'ya göre minimize ederek

$$2b_2 + 3b_3\eta_0 + 4b_4\eta_0^2 = 0 \quad (3.10)$$

bulunur. γ ve β fazları arasındaki faz geçişi 1. dereceden alındığı için bu fazlar arasındaki

$$F_{\min}(\gamma) = F_{\min}(\beta) \quad (3.11)$$

şeklindeki 1. derece şartı kullanılırsa

$$b_2 + b_3\eta_0 + b_4\eta_0^2 = 0 \quad (3.12)$$

elde edilir. (3.10) ve (3.12)'den

$$\eta_0 = -\frac{b_3}{2b_4} = -\frac{2b_2}{b_3} \quad (3.13)$$

bulunur. (3.13)'ten γ ve β fazları arasındaki geçişin faz eğrisi denklemi

$$b_3^2 = 4b_2b_4 \quad (3.14)$$

şeklinde elde edilir.

3.3.3. δ - γ Faz Geçişi

Ferro-düzenli δ ve antiferro-düzenli γ fazları arasındaki faz geçişini inceledik. δ ve γ fazlarının serbest enerjileri sırasıyla (3.1) ve (3.8)'de verilmiştir. (3.1)'in ψ 'ye göre minimizasyonundan (3.3) elde edilir. (3.3)'ten ψ_0 çekilirse

$$\psi_0 = \frac{-3a_3 + (9a_3^2 - 32a_2a_4)^{1/2}}{8a_4} \quad (3.15)$$

bulunur. Benzer şekilde; (3.8)'in η 'ya göre minimizasyonundan (3.10) elde edilir ve (3.10)'dan η_0 çekilirse

$$\eta_0 = \frac{-3b_3 + (9b_3^2 - 32b_2b_4)^{1/2}}{8b_4} \quad (3.16)$$

bulunur. δ ve γ fazları arasındaki faz geçişi, 1. derece olarak alındığı için bu fazlar arasındaki 1. derece şartı olan

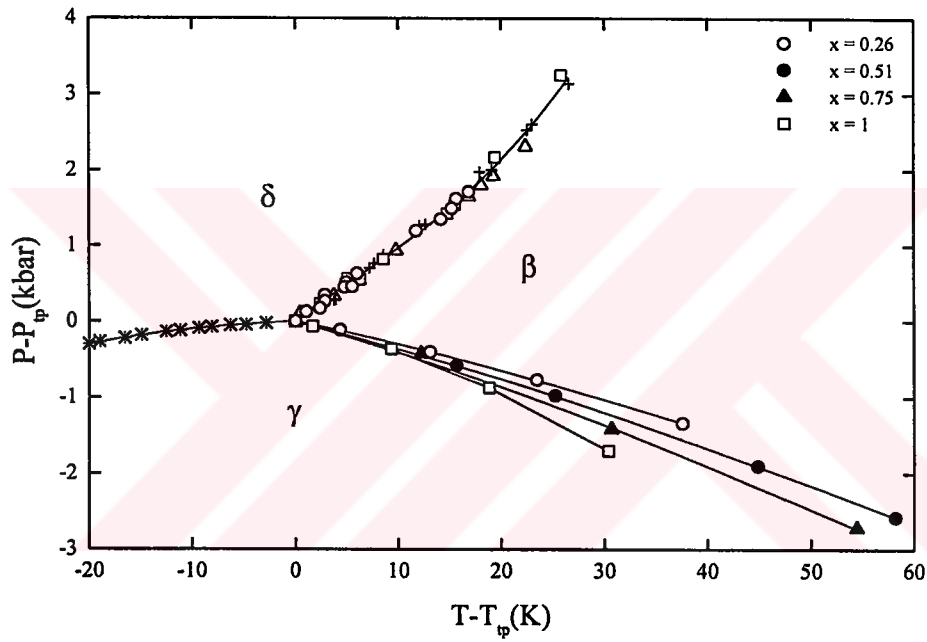
$$F_{\min}(\delta) = F_{\min}(\gamma) \quad (3.17)$$

kullanılarak

$$a_2\psi_0^2 + a_3\psi_0^3 + a_4\psi_0^4 = b_2\eta_0^2 + b_3\eta_0^3 + b_4\eta_0^4 \quad (3.18)$$

bulunur. Bu ifade, δ ve γ fazları arasındaki geçişin faz eğri denklemdir.

3. 4. P – T Faz Eğrisi Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar



Şekil 3.2. Farklı X konsantrasyonları için hesaplanan P – T faz eğrileri. Deneysel değerler [7]’den alınmıştır.

Bu çalışmada, (Şekil 3.2)’de de verildiği gibi, faz eğrisi denklemlerimizi yani (3.7), (3.14) ve (3.18)’i Garland’ın deneysel verilerine [7] fit ettik.

Yapılan fitlerden, $\delta - \beta$ faz çizgisi için

$$y = \alpha_1 x^3 + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x \quad (3.19)$$

elde ettik. Burada

$$y \equiv P - P_p \quad x \equiv T - T_p \quad (3.20)$$

şeklindedir. Burada, $P_p = 0.55 \text{ kbar}$ ve $T_p = 170 \text{ K}$, üçlü noktanın basınç ve sıcaklığıdır. (3.19)'daki sabitler

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 7.151 \times 10^{-5} \text{ kbar} / \text{K}^3 \\ \alpha_2 &= -1.144 \times 10^{-3} \text{ kbar} / \text{K}^2 \\ \alpha_3 &= 1.009 \times 10^{-1} \text{ kbar} / \text{K} \end{aligned} \quad (3.21)$$

şeklindedir.

$\delta - \gamma$ faz çizgisi için

$$y = \beta_1 x^3 + \beta_2 x^2 + \beta_3 x \quad (3.22)$$

elde ettik. Burada

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 4.680 \times 10^{-6} \text{ kbar} / \text{K}^3 \\ \beta_2 &= -3.387 \times 10^{-4} \text{ kbar} / \text{K}^2 \\ \beta_3 &= 6.144 \times 10^{-3} \text{ kbar} / \text{K} \end{aligned} \quad (3.23)$$

şeklindedir.

$\gamma - \beta$ faz çizgisi için 4 farklı sonuç elde ettik. Konsantrasyon $X = 0.26$ iken

$$y = \gamma_1 x^3 + \gamma_2 x^2 + \gamma_3 x \quad (3.24)$$

denklemine göre

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 3.051 \times 10^{-6} \text{ kbar} / \text{K}^3 \\ \gamma_2 &= -3.819 \times 10^{-4} \text{ kbar} / \text{K}^2 \\ \gamma_3 &= -2.550 \times 10^{-2} \text{ kbar} / \text{K} \end{aligned} \quad (3.25)$$

bulduk.

Konsantrasyon $X = 0.51$ iken

$$y = \gamma'_1 x^3 + \gamma'_2 x^2 + \gamma'_3 x \quad (3.26)$$

denklemine göre

$$\begin{aligned} \gamma'_1 &= 8.061 \times 10^{-7} \text{ kbar} / K^3 \\ \gamma'_2 &= -2.386 \times 10^{-4} \text{ kbar} / K^2 \\ \gamma'_3 &= -3.311 \times 10^{-2} \text{ kbar} / K \end{aligned} \quad (3.27)$$

bulduk.

Konsantrasyon $X = 0.75$ iken

$$y = \gamma''_1 x^2 + \gamma''_2 x \quad (3.28)$$

denkleminde

$$\begin{aligned} \gamma''_1 &= -2.355 \times 10^{-4} \text{ kbar} / K^2 \\ \gamma''_2 &= -3.727 \times 10^{-2} \text{ kbar} / K \end{aligned} \quad (3.29)$$

değerlerini elde ettik.

Konsantrasyon $X = 1$ iken

$$y = \gamma'''_1 x^3 + \gamma'''_2 x^2 + \gamma'''_3 x \quad (3.30)$$

denklemine göre

$$\begin{aligned} \gamma'''_1 &= -1.711 \times 10^{-6} \text{ kbar} / K^3 \\ \gamma'''_2 &= -7.367 \times 10^{-4} \text{ kbar} / K^2 \\ \gamma'''_3 &= -3.197 \times 10^{-2} \text{ kbar} / K \end{aligned} \quad (3.31)$$

bulduk.

Şimdi; a_2 , a_3 , a_4 , b_2 , b_3 ve b_4 katsayılarının sıcaklık ve basınca bağımlılığını belirleyebiliriz.

Bunun için,

$$a_3^2 - 4a_2a_4 = f(T, P) \quad (3.32)$$

yazdık. Burada

$$f(T, P) = f_0 \left[y - (\alpha_1 x^3 + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x) \right] \quad (3.33)$$

şeklindedir. Bu bağıntıdaki y ve x , (3.20) ile verilir. Sabitler α_1 , α_2 ve α_3 ise (3.21) ile verilir. (3.33)'te f_0 terimi, pozitif bir sabittir ve $J^2 / kbar$ birimindedir. $\delta - \beta$ faz çizgisinde $f(T, P) = 0$ 'dır.

Ayrıca,

$$b_3^2 - 4b_2b_4 = k(T, P) \quad (3.34)$$

yazdık. Burada

$$k(T, P) = \begin{cases} k_0 \left[y - (\gamma_1 x^3 + \gamma_2 x^2 + \gamma_3 x + \gamma_4) \right] & , \quad X = 0.26 \\ k'_0 \left[y - (\gamma'_1 x^3 + \gamma'_2 x^2 + \gamma'_3 x + \gamma'_4) \right] & , \quad X = 0.51 \\ k''_0 \left[y - (\gamma''_1 x^2 + \gamma''_2 x + \gamma''_3) \right] & , \quad X = 0.75 \\ k'''_0 \left[y - (\gamma'''_1 x^3 + \gamma'''_2 x^2 + \gamma'''_3 x + \gamma'''_4) \right] & , \quad X = 1 \end{cases} \quad (3.35)$$

şeklindedir. k_0 , k'_0 , k''_0 , k'''_0 terimleri, pozitif sabitlerdir ve $J^2 / kbar$ birimindedirler.

γ_1 , γ_2 , γ_3 sabitleri, (3.25) ile verilir. γ'_1 , γ'_2 , γ'_3 sabitleri, (3.27) ile verilir. γ''_1 , γ''_2 , γ''_3 (3.29) ile verilir. γ'''_1 , γ'''_2 , γ'''_3 ise (3.31) ile verilir. $\gamma - \beta$ faz çizgisinde $k(T, P) = 0$ 'dır.

$h(T, P)$ tanımını

$$h(T, P) = a_2 \psi_0^2 + a_3 \psi_0^3 + a_4 \psi_0^4 - (b_2 \eta_0^2 + b_3 \eta_0^3 + b_4 \eta_0^4) \quad (3.36)$$

olarak yaptık. Burada ψ_0 ve η_0 , (3.15) ve (3.16)'yı sağlarlar. Burada

$$h(T, P) = h_0 \left[y - (\beta_1 x^3 + \beta_2 x^2 + \beta_3 x) \right] \quad (3.37)$$

h_0 , pozitif bir sabittir ve $J / kbar$ birimindedir. β_1 , β_2 ve β_3 sabitleri, (3.23) ile verilir. $\delta - \gamma$ faz çizgisi için $h(T, P) = 0$ 'dır.

a_3 ve b_3 'ü negatif sabitler olarak aldık. Ardından (3.32)'yi kullanarak

$$a_2 \psi_0^2 + a_3 \psi_0^3 + a_4 \psi_0^4 = \frac{g(T, P)}{a_4^3} \quad (3.38)$$

yazdık. Burada

$$g(T, P) = \frac{1}{(32)^2} \left[2a_3^4 + 2a_3^3(a_3^2 + 8f)^{1/2} + 16a_3 f(a_3^2 + 8f)^{1/2} - 40a_3^2 f - 16f^2 \right] \quad (3.39)$$

Bu bağıntıda, $f(T, P) \equiv f$ yazdık. f ise (3.33) ile verilir.

Benzer şekilde, (3.34)'ü kullanarak

$$b_2 \eta_0^2 + b_3 \eta_0^3 + b_4 \eta_0^4 = \frac{d(T, P)}{b_4^3} \quad (3.40)$$

yazdık. Burada

$$d(T, P) = \frac{1}{(32)^2} \left[2b_3^4 + 2b_3^3(b_3^2 + 8k)^{1/2} + 16b_3 k(b_3^2 + 8k)^{1/2} - 40b_3^2 k - 16k^2 \right] \quad (3.41)$$

$k(T, P) \equiv k$ olarak tanımlıdır. k , (3.35) ile verilmektedir.

$a_4 = b_4$ seçtik. Dolayısıyla (3.36), (3.38) ve (3.40)'ı kullanarak a_4 ve b_4 'ün sıcaklık ve basınca bağımlılığını aşağıdaki şekilde bulduk.

$$a_4 = b_4 = \left[\frac{g(T, P) - d(T, P)}{h(T, P)} \right]^{1/3} \quad (3.42)$$

(3.32)'yi kullanarak a_2 'nin T ve P bağımlılığı

$$a_2 = \frac{a_3^2 - f(T, P)}{4a_4} \quad (3.43)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $f(T, P)$, (3.33) ile verilir. a_4 ise (3.42) ile verilir. (3.43)'te a_3 negatiftir.

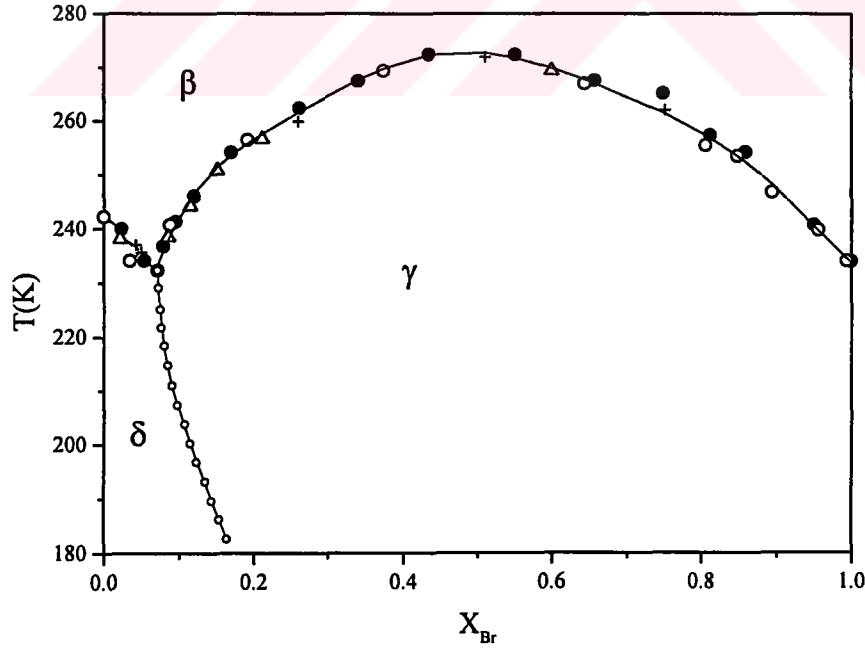
(3.34)'ten b_2 'nin T ve P bağımlılığı

$$b_2 = \frac{b_3^2 - k(T, P)}{4b_4} \quad (3.44)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $k(T, P)$, (3.35) ile verilir. b_4 ise (3.42) ile verilir. (3.44)'te b_3 negatiftir.

Ayrıca, pozitif ψ ve η değerleri elde etmek için $a_2 > 0$, $a_3 < 0$, $a_4 > 0$, $b_2 > 0$, $b_3 < 0$, $b_4 > 0$, ve $|a_3| \gg 0$, $|b_3| \gg 0$ seçtik.

3. 5. T - X_{Br} Faz Eğrisi Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar



Şekil 3.3. T - X_{Br} faz eğrisi. Kalın çizgiler bu çalışmada hesaplanan faz eğrileridir [8]. Deneysel veriler [9]'dan alınmıştır.

Bu çalışmada, (Şekil 3.3)'de verildiği gibi, faz eğrisi denklemlerimizi yani (3.7), (3.14)'ü [7] ve (3.18)'i [9]'daki deneysel verilere fit ettik. Elde ettiğimiz $T - X_{Br}$ faz diyagramı (Şekil 3.3) son çalışmamızda sunulmuştur [8].

Fitlerimizden, $\delta - \beta$ faz eğrisi için

$$T = \alpha_1 X_{Br}^3 + \alpha_2 X_{Br}^2 + \alpha_3 X_{Br} + \alpha_4 \quad (3.45)$$

elde ettik. Burada

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -8.739 \times 10^3 \text{ K} \\ \alpha_2 &= 1.549 \times 10^3 \text{ K} \\ \alpha_3 &= -2.051 \times 10^2 \text{ K} \\ \alpha_4 &= 2.424 \times 10^2 \text{ K} \end{aligned} \quad (3.46)$$

şeklindedir. $\gamma - \beta$ faz eğrisi için

$$\begin{aligned} T = & \beta_1 X_{Br}^8 + \beta_2 X_{Br}^7 + \beta_3 X_{Br}^6 + \beta_4 X_{Br}^5 + \beta_5 X_{Br}^4 \\ & \beta_6 X_{Br}^3 + \beta_7 X_{Br}^2 + \beta_8 X_{Br} + \beta_9 \end{aligned} \quad (3.47)$$

elde ettik. Burada

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 6.327 \times 10^2 \text{ K} \\ \beta_2 &= 9.007 \times 10^3 \text{ K} \\ \beta_3 &= -4.161 \times 10^4 \text{ K} \\ \beta_4 &= 6.984 \times 10^4 \text{ K} \\ \beta_5 &= -5.938 \times 10^4 \text{ K} \\ \beta_6 &= 2.770 \times 10^4 \text{ K} \\ \beta_7 &= -7.206 \times 10^3 \text{ K} \\ \beta_8 &= 1.067 \times 10^3 \text{ K} \\ \beta_9 &= 1.851 \times 10^2 \text{ K} \end{aligned} \quad (3.48)$$

şeklindedir. $\delta - \gamma$ faz eğrisi için

$$T = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 X_{Br} + \gamma_3 X_{Br}^2}{\gamma_4 + \gamma_5 X_{Br} + \gamma_6 X_{Br}^2} \quad (3.49)$$

elde ettik. Burada

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 2.336 \times 10^2 \text{ K} \\ \gamma_2 &= -3.935 \times 10^3 \text{ K} \\ \gamma_3 &= 4.919 \times 10^3 \text{ K} \\ \gamma_4 &= 1 \text{ K} \\ \gamma_5 &= -1.527 \times 10^1 \text{ K} \\ \gamma_6 &= -9.354 \times 10^{-1} \text{ K} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Şimdi de a_2 , a_3 , a_4 , b_2 , b_3 ve b_4 katsayılarının T ve X_{Br} bağımlılığını belirleyeceğiz.

Biz,

$$a_3^2 - 4a_2a_4 = f(T, X_{Br}) \quad (3.51)$$

yazdık. Burada

$$f(T, X_{Br}) = f_0 \left[T - (\alpha_1 X_{Br}^3 + \alpha_2 X_{Br}^2 + \alpha_3 X_{Br} + \alpha_4) \right] \quad (3.52)$$

pozitifdir. (3.52)'de, f_0 , J^2/K biriminde ve pozitif bir sabittir. Sabitler α_1 , α_2 , α_3 ve α_4 (3.46) ile verilir. $\delta - \beta$ faz eğrisinde $f(T, X_{Br}) = 0$ 'dır.

Biz, ayrıca

$$b_3^2 - 4b_2b_4 = k(T, X_{Br}) \quad (3.53)$$

yazdık. Burada

$$\begin{aligned} k(T, X_{Br}) = k_0 \left[T - (\beta_1 X_{Br}^8 + \beta_2 X_{Br}^7 + \beta_3 X_{Br}^6 + \beta_4 X_{Br}^5 \right. \\ \left. + \beta_5 X_{Br}^4 + \beta_6 X_{Br}^3 + \beta_7 X_{Br}^2 + \beta_8 X_{Br} + \beta_9) \right] \end{aligned} \quad (3.54)$$

şeklindedir. Burada k_0 pozitif sabittir ve J/K birimindedir. $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7, \beta_8$ ve β_9 (3.48) ile verilir. $\gamma - \beta$ faz eğrisinde $k(T, X_{Br}) = 0$ 'dır.

Ayrıca $h(T, X_{Br})$ fonksiyonu için

$$h(T, X_{Br}) = a_2 \psi_0^2 + a_3 \psi_0^3 + a_4 \psi_0^4 - (b_2 \eta_0^2 + b_3 \eta_0^3 + b_4 \eta_0^4) \quad (3.55)$$

yazdık. Burada ψ_0 ve η_0 (3.15) ve (3.16)'yı sağlar ve

$$h(T, X_{Br}) = h_0 \left[T - \frac{\gamma_1 + \gamma_2 X_{Br} + \gamma_3 X_{Br}^2}{\gamma_4 + \gamma_5 X_{Br} + \gamma_6 X_{Br}^2} \right] \quad (3.56)$$

tanımına göre h_0 pozitif sabittir ve J/K birimindedir. $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$ sabitleri (3.50) ile verilir. $\delta - \gamma$ faz eğrisinde $h(T, X_{Br}) = 0$ 'dır.

a_3 ve b_3 'ü negatif sabitler olarak aldık. Sonra, (3.51)'i kullanarak

$$a_2 \psi_0^2 + a_3 \psi_0^3 + a_4 \psi_0^4 = \frac{g(T, X_{Br})}{a_4^3} \quad (3.57)$$

yazdık. Burada

$$g(T, X_{Br}) = \frac{1}{(32)^2} \left[2a_3^4 + 2a_3^3 (a_3^2 + 8f)^{1/2} + 16a_3 f (a_3^2 + 8f)^{1/2} - 40a_3^2 f - 16f^2 \right] \quad (3.58)$$

şeklindedir. Burada (3.52)'ye göre $f(T, X_{Br}) \equiv f$ yazdık.

Benzer şekilde (3.53)'ü kullanarak

$$b_2 \eta_0^2 + b_3 \eta_0^3 + b_4 \eta_0^4 = \frac{d(T, X_{Br})}{b_4^3} \quad (3.59)$$

yazdık. Burada

$$d(T, X_{Br}) = \frac{1}{(32)^2} \left[2b_3^4 + 2b_3^3(b_3^2 + 8k)^{1/2} + 16b_3k(b_3^2 + 8k)^{1/2} - 40b_3^2k - 16k^2 \right] \quad (3.60)$$

şeklindedir. (3.54)'e göre $k(T, X_{Br}) \equiv k$ tanımını kullandık.

$a_4 = b_4$ seçtik. (3.55), (3.57) ve (3.59)'u kullanarak a_4 ve b_4 'ün T , X_{Br} bağımlılıklarını

$$a_4 = b_4 = \left[\frac{g(T, X_{Br}) - d(T, X_{Br})}{h(T, X_{Br})} \right]^{1/3} \quad (3.61)$$

şeklinde bulduk. (3.51) kullanılarak a_2 'nin T , X_{Br} bağımlılığı

$$a_2 = \frac{a_3^2 - f(T, X_{Br})}{4a_4} \quad (3.62)$$

şeklinde yazılır. Burada $f(T, X_{Br})$ (3.52), a_4 ise (3.61) ile verilir. (3.53)'den b_2 'nin T , X_{Br} bağımlılığı

$$b_2 = \frac{b_3^2 - k(T, X_{Br})}{4b_4} \quad (3.63)$$

şeklinde yazılır. Burada $k(T, X_{Br})$, (3.54) ile, b_4 ise (3.61) ile verilir.

Biz ayrıca pozitif ψ ve η değerleri elde etmek için $a_2 > 0$, $a_3 < 0$, $a_4 > 0$, $b_2 > 0$, $b_3 < 0$, $b_4 > 0$ ve $|a_3| \gg 0$, $|b_3| \gg 0$ şeklinde seçtik.

4. AMONYUM İYODÜR

4. 1 Amonyum İyodür

Amonyum iyodür (NH_4I), çeşitli fazlara sahiptir. Düzensiz I fazından düzensiz II fazına, atmosfer basıncında, $T = 256 K$ sıcaklığında geçiş yapar. I fazı $NaCl$ yapısında, II fazı ise $CsCl$ yapısındadır. Atmosferik basınçta sıcaklık $T = 232 K$ 'e kadar düşürülürken, tetragonal yapıdaki düzenli III fazı oluşur [10]. NH_4I , $190 K$ 'e kadar soğutulduğunda bu kristal yapı düzenli III fazına dönüşür. Bu geçiş, [11]'de de belirtildiği gibi $NaCl$ yapısından $CsCl$ yapısına doğrudur.

I fazında amonyum ve iyot iyonları, $NaCl$ yapısında olduğu gibi düzenlenmişlerdir. II fazında ise NH_4^+ iyonları, düzensiz $CsCl$ yapısında enerjileri aynı olan 2 durum arasında rastgele dağılmışlardır [12,13]. III fazında NH_4^+ tetrahedra, tetragonal z eksenini boyunca birbirine paralel ve xy düzleminde antiparaleldir. Bu faz da $CsCl$ yapısına benzerdir.

Sıcaklık, düşük basınçta daha da düşürülürse, amonyum iyodürde IV fazı oluşur. Bu fazda NH_4^+ tetrahedra tıpkı $CsCl$ yapısındaki gibi [14] birbirine paraleldir. IV fazındaki NH_4^+ tetrahedra yönelimi, bir ferromanyetik malzemedeki yönelime benzerdir. Halbuki, III fazındaki NH_4^+ tetrahedranın yönelimi antiferromanyetik malzemedeki gibidir. Bunların dışında V fazı olarak adlandırılan ve 30 kbar basınçta görülen faz da vardır [15]. V fazı, NH_4I 'de 54 kbar basınçta, oda sıcaklığında görülmektedir [16]. 110 K ve 0 kbar 'da NH_4I 'ün Raman çalışmaları sonucunda yeni bir faz geçişine sahip olduğu, [17]'de belirtilmiştir.

Deneyisel olarak II – III – IV fazları arasında bir üçlü nokta $P - T$ faz diyagramının $P_p = 5.5 \pm 0.1 kbar$ ve $T_p = 170 \pm 2 K$ koordinatlarında elde edilmiştir [18]. Oda

sıcaklığında NH_4I kristalleri sıkıştırıldığında I, II, IV ve V fazları elde edilebilir, ancak III fazı 100 K 'de ve atmosfer basıncında elde edilebilir. III fazının 4.5 kbar basınçta IV fazına [18], 40 kbar basınçta V fazına dönüştüğü NH_4I 'ün $P-T$ faz diyagramından kolayca görülebilir [15].

Amonyum iyodürdeki farklı faz geçişleri birçok farklı deneysel yöntem ile incelenmiştir. NH_4I 'ün Raman spektrası incelenmiştir [10, 11, 14, 15, 17 - 19]. Düzensiz – indirgenmiş Raman saçılması teorik olarak amonyum halojene [20 - 22] ve kısmen amonyum iyodüre uygulanmıştır [23]. Raman spektroskopisinden başka, NH_4I 'ün öz ısısının ölçülmesine dayanan yöntemler [24] ve NH_4I 'ün kristal parametresinin X – ışını kırınımı ölçümleri [25] kullanılmıştır.

Önceki çalışmada [26], amonyum halojenlerde ortalama alan teorisini kullanarak teorik olarak $P-T$ faz diyagramı elde edilmiştir.

Bu çalışmada, NH_4I 'ün II, III ve IV fazlarının $P-T$ faz diyagramını elde etmek için ortalama alan teorisi geliştirildi. NH_4I 'ün birinci derece faz geçişi için II – III, II – IV ve III – IV geçişlerini ele aldık. Elde ettiğimiz faz geçiş denklemlerini deneysel olarak elde edilen [27 - 30] $P-T$ faz diyagramına fit ettik.

4.2. Teori

4.2.1 II - IV Faz Geçişi

Ferro düzenli IV ve düzensiz II fazları arasındaki faz geçişini inceledik. IV fazının serbest enerjisi

$$F(IV) = a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 \quad (4.1)$$

şeklindedir. Burada ψ , IV fazının düzen parametresidir. Düzensiz II fazı için $\psi = 0$ olduğundan bu fazın serbest enerjisi

$$F(II) = 0 \quad (4.2)$$

şeklindedir. (4.1) ile verilen serbest enerji, ψ 'ye göre minimize edilirse

$$2a_2 + 3a_3\psi_0 + 4a_4\psi_0^2 = 0 \quad (4.3)$$

bulunur. IV ve II fazları arasındaki geçiş, 1. dereceden olduğundan bu fazlar arasındaki 1. derece şartı olan

$$F_{\min}(IV) = F_{\min}(II) \quad (4.4)$$

kullanılır. Bu şarttan

$$a_2 + a_3\psi_0 + a_4\psi_0^2 = 0 \quad (4.5)$$

bulunur. (4.3) ve (4.5)'i kullanarak

$$\psi_0 = -\frac{a_3}{2a_4} = -\frac{2a_2}{a_3} \quad (4.6)$$

elde edilir. (4.6)'dan IV ve II fazları arasındaki geçişin faz eğrisi denklemi

$$a_3^2 = 4a_2a_4 \quad (4.7)$$

şeklinde bulunur.

4.2.2 II - III Faz Geçişi

Antiferro-düzenli III ve düzensiz II fazları arasındaki faz geçişini inceledik. III fazının serbest enerjisi

$$F(III) = b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 \quad (4.8)$$

şeklinde verilir. Burada η , III fazının düzen parametresidir. II fazının serbest enerjisi

$$F(II) = 0 \quad (4.9)$$

olur. (4.8)'i η 'ya göre minimize ederek

$$2b_2 + 3b_3\eta_0 + 4b_4\eta_0^2 = 0 \quad (4.10)$$

bulunur. III ve II fazları arasındaki faz geçişi 1. dereceden alındığı için bu fazlar arasındaki

$$F_{\min}(III) = F_{\min}(II) \quad (4.11)$$

şeklindeki 1. derece şartı kullanılırsa

$$b_2 + b_3\eta_0 + b_4\eta_0^2 = 0 \quad (4.12)$$

elde edilir. (4.10) ve (4.12)'den

$$\eta_0 = -\frac{b_3}{2b_4} = -\frac{2b_2}{b_3} \quad (4.13)$$

bulunur. (4.13)'ten III ve II fazları arasındaki geçişin faz eğrisi denklemi

$$b_3^2 = 4b_2b_4 \quad (4.14)$$

şeklinde elde edilir.

4.2.3 III - IV Faz Geçişi

Ferro-düzenli IV ve antiferro-düzenli III fazları arasındaki faz geçişini inceledik. IV ve III fazlarının serbest enerjileri sırasıyla (4.1) ve (4.8)'de verilmiştir. (4.1)'in ψ 'ye göre minimizasyonundan (4.3) elde edilir. (4.3)'ten ψ_0 çekilirse

$$\psi_0 = \frac{-3a_3 + (9a_3^2 - 32a_2a_4)^{1/2}}{8a_4} \quad (4.15)$$

bulunur. Benzer şekilde; (4.8)'in η 'ya göre minimizasyonundan (4.10) elde edilir ve (4.10)'dan η_0 çekilirse

$$\eta_0 = \frac{-3b_3 + (9b_3^2 - 32b_2b_4)^{1/2}}{8b_4} \quad (4.16)$$

bulunur. IV ve III fazları arasındaki faz geçişi 1. derece olarak alındığı için bu fazlar arasındaki 1. derece şartı olan

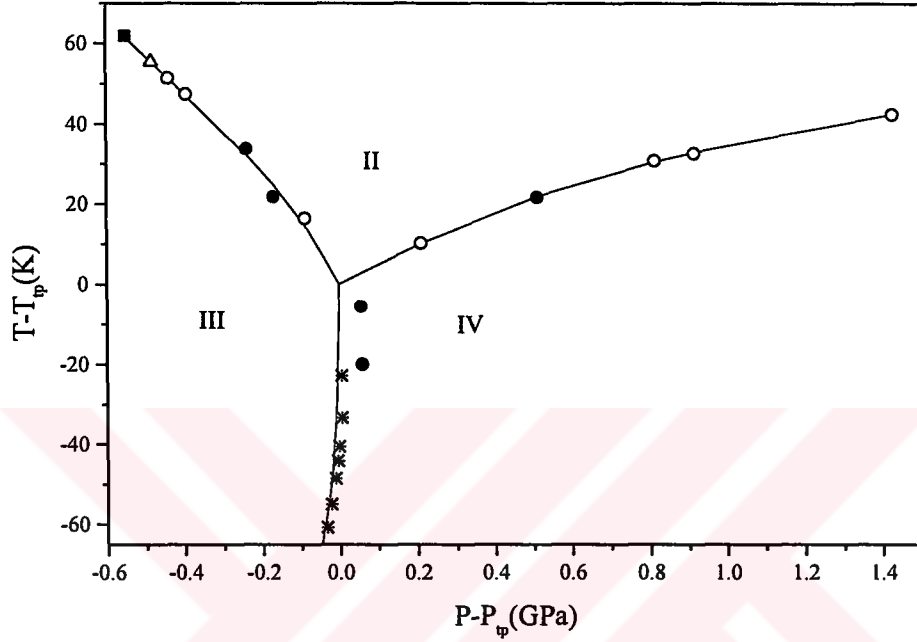
$$F_{\min}(IV) = F_{\min}(III) \quad (4.17)$$

kullanılarak

$$a_2\psi_0^2 + a_3\psi_0^3 + a_4\psi_0^4 = b_2\eta_0^2 + b_3\eta_0^3 + b_4\eta_0^4 \quad (4.18)$$

bulunur. Bu bağıntı, δ ve γ fazları arasındaki geçişin faz eğrisidir. ψ_0 ve η_0 , (4.15) ve (4.16)'da verilmiştir.

4.3. Sonuçlar



Şekil 4.1. Amonyum iyodürün faz diyagramı. Kalın çizgiler bu çalışmada hesapladığımız faz eğrilerini göstermektedir. Deneysel veriler [27, 30]'dan alınmıştır.

Bu çalışmada biz, Şekil 4.1'de verildiği gibi, faz eğrisi denklemlerimizi yani (4.7), (4.14) ve (4.18)'i deneysel verilere [27, 30] fit ettik.

Fitlerimizden, II - IV faz eğrisi için

$$T - T_p = \alpha_1(P - P_p)^4 + \alpha_2(P - P_p)^3 + \alpha_3(P - P_p)^2 + \alpha_4(P - P_p) \quad (4.19)$$

elde ettik. Burada T_p , P_p üçlü noktanın sıcaklık ve basınç değerleridir, ve

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1.422 \text{ (K / GPa}^4\text{)} \\ \alpha_2 &= 7.191 \times 10^{-1} \text{ (K / GPa}^3\text{)} \\ \alpha_3 &= -1.983 \times 10^1 \text{ (K / GPa}^2\text{)} \\ \alpha_4 &= 5.239 \times 10^1 \text{ (K / GPa)} \end{aligned} \quad (4.20)$$

şeklindedir. II - III faz eğrisi için

$$T - T_p = \beta_1 (P - P_p)^4 + \beta_2 (P - P_p)^3 + \beta_3 (P - P_p)^2 + \beta_4 (P - P_p) \quad (4.21)$$

elde ettik. Burada

$$\begin{aligned} \beta_1 &= -4.958 \times 10^2 (K / GPa^4) \\ \beta_2 &= -7.453 \times 10^2 (K / GPa^3) \\ \beta_3 &= -4.175 \times 10^2 (K / GPa^2) \\ \beta_4 &= -1.985 \times 10^2 (K / GPa) \end{aligned} \quad (4.22)$$

şeklindedir. III - IV faz eğrisi için

$$T - T_p = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 (P - P_p) + \gamma_3 (P - P_p)^2}{1 + \gamma_4 (P - P_p) + \gamma_5 (P - P_p)^2} \quad (4.23)$$

elde ettik. Burada

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= -4.958 \times 10^2 K \\ \gamma_2 &= 6.791 \times 10^3 (K / GPa) \\ \gamma_3 &= -2.904 \times 10^2 (K / GPa^2) \\ \gamma_4 &= -9.962 \times 10^1 (K / GPa) \\ \gamma_5 &= -3.541 \times 10^2 (K / GPa^2) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Şimdi de a_2 , a_3 , a_4 , b_2 , b_3 ve b_4 katsayılarının T ve P bağımlılığını belirleyeceğiz.

Biz,

$$a_3^2 - 4a_2a_4 = f(T, P) \quad (4.25)$$

yazdık. Burada

$$f(T, P) = f_0 \left[(T - T_p) - (\alpha_1 (P - P_p)^4 + \alpha_2 (P - P_p)^3 + \alpha_3 (P - P_p)^2 + \alpha_4 (P - P_p)) \right] \quad (4.26)$$

pozitifdir. (4.26)'da f_0 , J^2/K biriminde ve pozitif bir sabittir. Sabitler α_1 , α_2 , α_3 ve α_4 (4.20) ile verilir. II - IV faz eğrisinde $f(T, P) = 0$ 'dır.

Biz, ayrıca

$$b_3^2 - 4b_2b_4 = k(T, P) \quad (4.27)$$

yazdık. Burada

$$k(T, P) = k_0 \left[(T - T_p) - (\beta_1 (P - P_p)^4 + \beta_2 (P - P_p)^3 + \beta_3 (P - P_p)^2 + \beta_4 (P - P_p)) \right] \quad (4.28)$$

şeklindedir. Burada k_0 pozitif sabittir ve J^2/K birimindedir. $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ ve β_4 (4.22) ile verilir. II – III faz eğrisinde $k(T, P) = 0$ 'dır.

Biz

$$h(T, P) = a_2 \psi_0^2 + a_3 \psi_0^3 + a_4 \psi_0^4 - (b_2 \eta_0^2 + b_3 \eta_0^3 + b_4 \eta_0^4) \quad (4.29)$$

yazdık. Burada ψ_0 ve η_0 (4.15) ve (4.16)'yı sağlar. Burada

$$h(T, P) = h_0 \left[(T - T_p) - \frac{\gamma_1 + \gamma_2 (P - P_p) + \gamma_3 (P - P_p)^2}{1 + \gamma_4 (P - P_p) + \gamma_5 (P - P_p)^2} \right] \quad (4.30)$$

ile verilir. h_0 pozitif sabittir ve J/K birimindedir. $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5$ sabitleri (4.24)

ile verilir. III – IV faz eğrisinde $h(T, P) = 0$ 'dır.

a_3 ve b_3 'ü negatif sabitler olarak aldık. Sonra, (4.25)'i kullanarak

$$a_2 \psi_0^2 + a_3 \psi_0^3 + a_4 \psi_0^4 = \frac{g(T, P)}{a_4^3} \quad (4.31)$$

yazdık. Burada

$$g(T, P) = \frac{1}{(32)^2} \left[2a_3^4 + 2a_3^3 (a_3^2 + 8f)^{1/2} + 16a_3 f (a_3^2 + 8f)^{1/2} - 40a_3^2 f - 16f^2 \right] \quad (4.32)$$

şeklindedir. (4.26)'ya göre $f(T, P) \equiv f$ yazdık.

Benzer şekilde (4.27)'yi kullanarak

$$b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 = \frac{d(T,P)}{b_4^3} \quad (4.33)$$

yazdık.Burada

$$d(T,P) = \frac{1}{(32)^2} \left[2b_3^4 + 2b_3^3(b_3^2 + 8k)^{1/2} + 16b_3k(b_3^2 + 8k)^{1/2} - 40b_3^2k - 16k^2 \right] \quad (4.34)$$

şeklindedir. (4.28)'e göre de $k(T,P) \equiv k$ yazdık.

$a_4 = b_4$ seçtik. (4.29), (4.31) ve (4.33)'ü kullanarak a_4 ve b_4 'ün T , P bağımlılıklarını

$$a_4 = b_4 = \left[\frac{g(T,P) - d(T,P)}{h(T,P)} \right]^{1/3} \quad (4.35)$$

şeklinde bulduk. (4.25) kullanılarak a_2 'nin T , P bağımlılığı

$$a_2 = \frac{a_3^2 - f(T,P)}{4a_4} \quad (4.36)$$

şeklinde yazılır.Burada $f(T,P)$ (4.26), a_4 ise (4.35) ile verilir.(4.27)'den b_2 'nin T , P bağımlılığı

$$b_2 = \frac{b_3^2 - k(T,P)}{4b_4} \quad (4.37)$$

şeklinde yazılır. Burada $k(T,P)$, (4.28) ile verilir. b_4 ise (4.35) ile verilir.

Biz ayrıca pozitif ψ ve η değerleri elde etmek için $a_2 > 0$, $a_3 < 0$, $a_4 > 0$, $b_2 > 0$, $b_3 < 0$, $b_4 > 0$ ve $|a_3| \gg 0, |b_3| \gg 0$ şeklinde seçtik.

5. ERİME NOKTASI YAKINLARINDA AMONYAĞIN FAZ DİYAGRAMI

5. 1. Amonyak

Amonyak, erime noktası yakınlarında kritik davranış gösterdiğinden üzerinde çalışılacak ilginç bir sistemdir [31]. Gaz, sıvı ve katı (I, II, III) durumları arasında faz geçişleri olduğu için amonyak, zengin bir faz diyagramına sahiptir. Atmosfer basıncında sıcaklık artarken, erime noktası olan $T_m = 192.5 K$ 'de katı I durumu sıvı durumuna dönüşür. Yaklaşık 3 kbar basınç altında sıcaklık daha da artarsa, katı II durumu erime noktası olan $T_m = 222.4 K$ 'de sıvı durumuna dönüşür ($P_m = 3.070 kbar$). Katı I – sıvı, katı II – sıvı ve katı I – katı II arasındaki bu 3 faz çizgisi, karakter olarak birinci dereceden olduğu için üçlü nokta olan $T_{L-I-II} = 217.34 K$ 'de birleşir ($P_{L-I-II} = 3.070 kbar$). Gaz – sıvı, gaz – katı I ve sıvı katı I durumları arasında, yine birinci dereceden oldukları için $T_{G-L-II} = 195.48 K$ 'de başka bir üçlü nokta ($P_{G-L-II} = 0 kbar$) daha vardır. Tüm bu fazlar $P-T$ faz diyagramlarında verilmiştir [32].

Amonyakın $V-T$ diyagramlarında, bazı özel basınç değerlerinde hacim artarken 195 K ile 220 K arasında sıvı ve katı I fazlarının karışımı oluşur [32, 33]. 220 K 'den yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek basınçlarda, sıvı ve katı II fazlarının karışımı oluşur. Daha yüksek sıcaklıklarda, hacim artarken katı II fazı sıvı fazına dönüşür.

Amonyak üzerine yoğun olarak çalışılmıştır. Kristal yapısı deneysel olarak incelenmiştir. Katı I durumunun kristal yapısı, X-ışını kırınımı [34], nötron saçılması [35] ile açıklanmıştır. Bu çalışmalar, amonyak katı I'in birim hücrede 4 molekülü olan basit kübik yapıda olduğunu göstermiştir. Amonyak katı II, altıgen sıkı yapıda ve katı III (Faz III) yüzey merkezli kübik yapıdadır [32]. [36]'daki deneysel gözlemler, katı I için erime noktası yakınlarında yönelimsel düzensizlik olduğunu

göstermiştir. Benzer şekilde NH_3 ve ND_3 ’ün katı II ve katı III fazları (Faz II ve Faz III) için kuvvetli yönelimsel düzensizlik gözlemlenmiştir [37].

Amonyakın kristal yapısını belirlemekten başka, amonyak üzerine başka çalışmalar da olmuştur. Kızıl ötesi çalışması [38], sıvı NH_3 ’te Raman çalışması [39], amonyak katı I ve II üzerine Raman çalışması [33] bu çalışmalardan bazı örneklerdir. Yakın zamanda, erime noktası yakınlarında amonyak katı I için hacim değişimlerini, bazı belli basınç değerlerinde Raman frekansları ile ilişkilendirerek Raman frekansları sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır [40]. Ayrıca, erime noktası yakınında amonyak katı I için Raman frekansları, bazı belli sıcaklık değerlerinde basıncın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır [41].

Erime noktası yakınındaki amonyak sisteminin kritik davranışı, daha önce belirtildiği gibi, birçok çalışmanın konusu olmuştur. [42]’de amonyak katı için ısısal genleşme ölçülmüştür [42]. Bu yapılırken, [43]’teki özgül ısı C_p verileri ve [44]’deki molar hacim verileri kullanılarak sabit sıcaklıkta sıkıştırılabilirlik te elde edilmiştir. Amonyak katının erime noktası yakınlarındaki kritik davranışı, [31, 45]’teki çalışmalarda gösterilmiştir. Buna göre amonyak, erimeden önce ikinci derece bir faz geçişine uğrar. Bu, sabit sıcaklıkta sıkıştırılabilirlik ve ısısal genleşme için bir kuvvet yasası aracılığıyla tanımlanmıştır [31, 45]. Yakın zamanlarda, erime noktası yakınındaki amonyak katı I ve katı II için sabit sıcaklıkta sıkıştırılabilirlik, ısısal genleşme ve özgül ısı hesaplanmıştır [46]. Başka bir çalışmada, Pippard bağıntıları amonyak katı I ve katı II’ye uygulanmıştır [47].

Bu çalışmada biz, amonyakın (sıvı – katı I – katı II fazları) $P-T$ faz diyagramını ortalama alan teorisi kullanarak elde ettik. Faz eğrisi denklemlerimizi [32]’deki deneysel verilere fit ettik. Hesapladığımız $P-T$ faz diyagramını deneysel verilerle [32] birlikte son çalışmamızda sunduk [48].

5. 2. Teori

5. 2. 1. Katı I – Sıvı Faz Geçışı

Amonyaktaki katı I fazının serbest enerjisi

$$F_I = a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 \quad (5.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ψ , katı I fazının düzen parametresidir Sıvı fazda düzen olmadığı için bu fazda serbest enerji

$$F_L = 0 \quad (5.2)$$

şeklinde olur. Sıvı – katı I geçişinin faz eğrisi denklemini elde etmek için (5.1) ile verilen serbest enerjiyi ψ 'ye göre minimize ettik ve

$$2a_2 + 3a_3\psi_0 + 4a_4\psi_0^2 = 0 \quad (5.3)$$

bulduk. $F_{imin} = F_{Lmin}$ birinci derece faz geçişi şartı kullanılarak

$$a_2 + a_3\psi_0 + a_4\psi_0^2 = 0 \quad (5.4)$$

elde edilir. (5.3) ve (5.4) vasıtasıyla

$$\psi_0 = -\frac{a_3}{2a_4} = -\frac{2a_2}{a_3} \quad (5.5)$$

bulunur. (5.5)'ten katı I – sıvı faz eğrisi denklemini

$$a_3^2 = 4a_2a_4 \quad (5.6)$$

şeklinde olur.

5. 2. 2. Katı II – Sıvı Faz Geçişi

Katı II fazının serbest enerjisi

$$F_{II} = b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 \quad (5.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada η amonyağın katı II fazının düzenini belirtmektedir.

Önceden olduğu gibi sıvı fazın serbest enerjisi $F_L = 0$ alınır. Katı II fazının serbest enerjisini minimize ederek

$$2b_2 + 3b_3\eta_0 + 4b_4\eta_0^2 = 0 \quad (5.8)$$

elde edilir. Katı II – sıvı faz geçişini birinci dereceden aldığımız için birinci derece faz geçişi şartı $F_{II_{\min}} = F_{L_{\min}}$ 'den

$$b_2 + b_3\eta_0 + b_4\eta_0^2 = 0 \quad (5.9)$$

elde edilir. (5.8) ve (5.9)'u kullanarak düzen parametresini

$$\eta_0 = -\frac{b_3}{2b_4} = -\frac{2b_2}{b_3} \quad (5.10)$$

olarak elde ederiz. Bu bize

$$b_3^2 = 4b_2b_4 \quad (5.11)$$

bağıntısını verir. Bu da amonyakta katı II - -sıvı faz eğrisi denklemdir.

5. 2. 3. Katı I – Katı II Faz Geçişİ

Amonyak katı I fazının serbest enerjisi, düzen parametresi ψ 'yi içerecek şekilde

$$F_I = a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 \quad (5.12)$$

olarak yazılabilir. Amonyak II'nin serbest enerjisi, η 'yı içerecek şekilde

$$F_{II} = b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 \quad (5.13)$$

olarak yazılır. Serbest enerji F_I 'nın (5.12) ψ 'ye göre minimizasyonu ile

$$2a_2 + 3a_3\psi_0 + 4a_4\psi_0^2 = 0 \quad (5.14)$$

elde edilir. Buradan da düzen parametresi ψ_0

$$\psi_0 = \frac{-3a_3 + \sqrt{a_3^2 + 8f(T,P)}}{8a_4} \quad (5.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$f(T,P) = a_3^2 - 4a_2a_4 \quad (5.16)$$

olarak tanımlıdır.

Benzer şekilde serbest enerji F_{II} 'nin (5.13) η 'ya göre minimizasyonu ile

$$2b_2 + 3b_3\eta_0 + 4b_4\eta_0^2 = 0 \quad (5.17)$$

elde edilir. (5.17)'yi η_0 için çözerek

$$\eta_0 = \frac{-3b_3 + \sqrt{b_3^2 + 8k(T,P)}}{8b_4} \quad (5.18)$$

bulunur. Burada

$$k(T,P) = b_3^2 - 4b_2b_4 \quad (5.19)$$

şeklinde dir. Şimdi amonyak katı I – katı II için, birinci derece faz geçişi şartı olan

$F_{I\min} = F_{II\min}$ 'yı uygulayabiliriz. Buradan

$$a_2\psi_0^2 + a_3\psi_0^3 + a_4\psi_0^4 = b_2\eta_0^2 + b_3\eta_0^3 + b_4\eta_0^4 \quad (5.20)$$

bulunur. Bu da amonyakta katı I – katı II faz eğrisi denklemdir.

$$a_2\psi_0^2 + a_3\psi_0^3 + a_4\psi_0^4 - (b_2\eta_0^2 + b_3\eta_0^3 + b_4\eta_0^4) = h(T,P) \quad (5.21)$$

bağıntısı yazılarak faz eğrisi üzerinde $h(T,P) = 0$ elde ederiz. (5.20)'nin sol tarafı

$$\psi_0^2(a_2 + a_3\psi_0 + a_4\psi_0^2) = \psi_0^2 \left(\frac{a_3^2 - f}{4a_4} - \frac{3a_3^2}{8a_4} + \frac{a_3\sqrt{a_3^2 + 8f}}{8a_4} + \frac{5a_3^2}{32a_4} - \frac{3a_3\sqrt{a_3^2 + 8f}}{32a_4} + \frac{4f}{32a_4} \right) \quad (5.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $f(T, P) \equiv f$ yazdık. (5.22)'den

$$\psi^2(a_2 + a_3\psi + a_4\psi^2) = \left(\frac{a_3^2}{32a_4} - \frac{4f}{32a_4} + \frac{a_3\sqrt{a_3^2 + 8f}}{32a_4} \right) \times \left(\frac{5a_3^2 - 3a_3\sqrt{a_3^2 + 8f} + 4f}{32a_4^2} \right) \quad (5.23)$$

elde edilir. Sonuçta, serbest enerji F_I için

$$a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 = \frac{A(T, P)}{a_4^3} \quad (5.24)$$

elde edilir. Burada

$$A(T, P) = \left(2a_3^4 + 2a_3^3\sqrt{a_3^2 + 8f} + 16a_3f\sqrt{a_3^2 + 8f} - 40a_3^2f - 16f^2 \right) / 32^2 \quad (5.25)$$

şeklindedir. Benzer işlemler serbest enerji F_{II} için yapılırsa

$$b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 = \frac{B(T, P)}{b_4^3} \quad (5.26)$$

elde edilir. Burada

$$B(T, P) = \left(2b_3^4 + 2b_3^3\sqrt{b_3^2 + 8k} + 16b_3k\sqrt{b_3^2 + 8k} - 40b_3^2k - 16k^2 \right) / 32^2 \quad (5.27)$$

şeklindedir. (5.21) vasıtasıyla

$$\frac{A(T, P)}{a_4^3} - \frac{B(T, P)}{b_4^3} = h(T, P) \quad (5.28)$$

bulunur. $a_4 = b_4$ seçerek

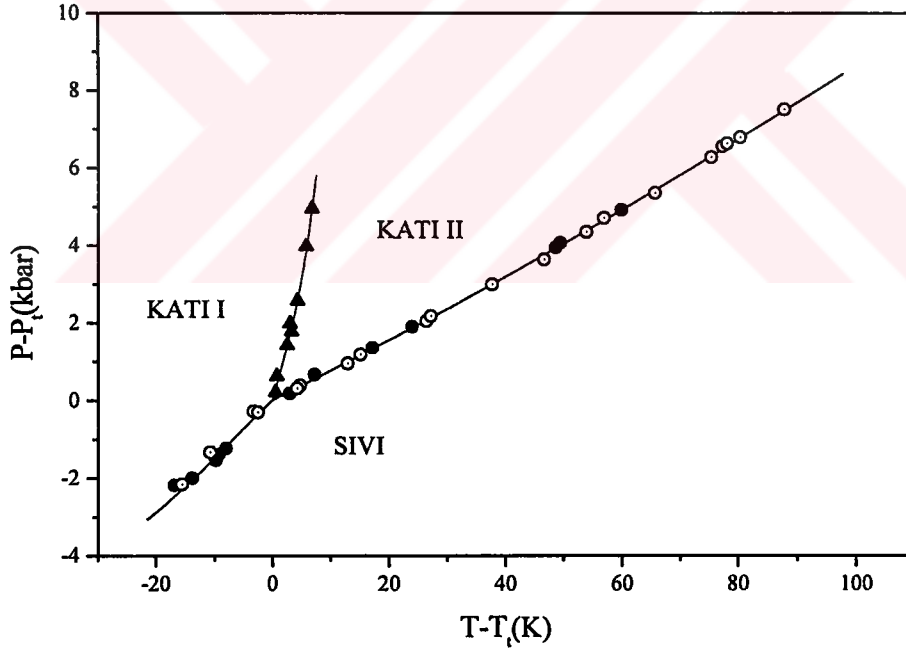
$$\frac{A(T,P)-B(T,P)}{a_4^3} = h(T,P) \quad (5.29)$$

elde edilir.

5. 3. Sonuçlar

Amonyak katı I – sıvı, amonyak katı II – sıvı ve amonyak katı I – katı II geçişlerinin faz çizgisi denklemlerini sırasıyla (5.6), (5.11), (5.20) şeklinde elde ettik. Amonyak için [32]'den alınan deneysel verilere, elde ettiğimiz faz eğrisi denklemlerini fit ettik. Hesapladığımız $P-T$ faz diyagramları Şekil 5.1'de verilmiştir. Bu şekilden gördüğümüz gibi hesapladığımız faz eğrisi deneysel veri ile iyi uyum içersindedir.

Yaptığımız çalışmada, üçlü nokta $T_i = 217.4 K$ ve $P_i = 3.1 kbar$ koordinatlarına sahip olan amonyak katı I - sıvı, amonyak katı II – sıvı ve amonyak katı I – katı II geçişlerini birinci dereceden aldık.



Şekil 5.1. Amonyak için $P-T$ faz eğrisi. Kalın çizgiler, bu çalışmada hesapladığımız faz eğrileridir [48]. Şekilde gösterilen deneysel veriler [32]'den alınmıştır.

Amonyak katı I – sıvı faz geçişi için

$$f(T,P) = f_0 \left[(P-P_i) - \alpha_1 (T-T_i)^3 - \alpha_2 (T-T_i)^2 - \alpha_3 (T-T_i) \right] \quad (5.30)$$

polinomunu kullandık. Burada f_0 , α_1 , α_2 ve α_3 sabitlerdir. (5.30)'da $f(T, P)$, (5.16) ile tanımlanır ve faz eğrisi üzerinde sıfırdır. Amonyak katı I – sıvı faz geçişi için elde ettiğimiz α_1 , α_2 ve α_3 değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Amonyak katı II – sıvı faz geçişinde

$$k(T, P) = k_0 \left[(P - P_i) - \beta_1 (T - T_i)^3 - \beta_2 (T - T_i)^2 - \beta_3 (T - T_i) \right] \quad (5.31)$$

polinomunu kullandık. Burada k_0 , β_1 , β_2 ve β_3 sabitlerdir. (5.31) de $k(T, P)$, (5.19) ile tanımlanır ve faz eğrisi üzerinde, tıpkı (5.30) ile verilen $f(T, P)$ gibi sıfırdır. Denklem (5.31)'i deneysel verilere fit ederek bulduğumuz β_1 , β_2 ve β_3 katsayıları değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Son olarak amonyak katı I – katı II geçişi için

$$h(T, P) = h_0 \left[(P - P_i) - \gamma_1 (T - T_i)^3 - \gamma_2 (T - T_i)^2 - \gamma_3 (T - T_i) \right] \quad (5.32)$$

polinomunu kullandık. Burada h_0 , γ_1 , γ_2 ve γ_3 sabitlerdir. (5.32) de $h(T, P)$, (5.21) ile verilir. (5.32)'yi [32]'deki deneysel verilere fit ederek Tablo 5.1' de verdiğimiz γ_1 , γ_2 ve γ_3 katsayılarını elde ettik.

(5.29) kullanılarak

$$a_4 = b_4 = \left(\frac{A(T, P) - B(T, P)}{h(T, P)} \right)^{1/3} \quad (5.33)$$

elde edilir. (5.16)'yı kullanarak a_2 'nin T ve P bağımlılığı,

$$a_2 = \frac{a_3^2 - f(T, P)}{4a_4} \quad (5.34)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $f(T, P)$, (5.30) ile verilir. a_4 ise (5.33) ile verilir. (5.34)'de a_3 negatiftir.

(5.19)'dan b_2 'nin T ve P bağımlılığı

$$b_2 = \frac{b_3^2 - k(T,P)}{4b_4} \quad (5.35)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $k(T,P)$, (5.31) ile verilir. b_4 ise (5.33) ile verilir. (5.35)'de b_3 negatiftir.

Ayrıca, pozitif ψ ve η değerleri elde etmek için $a_2 > 0$, $a_3 < 0$, $a_4 > 0$, $b_2 > 0$, $b_3 < 0$, $b_4 > 0$, ve $|a_3| \gg 0$, $|b_3| \gg 0$ seçtik.

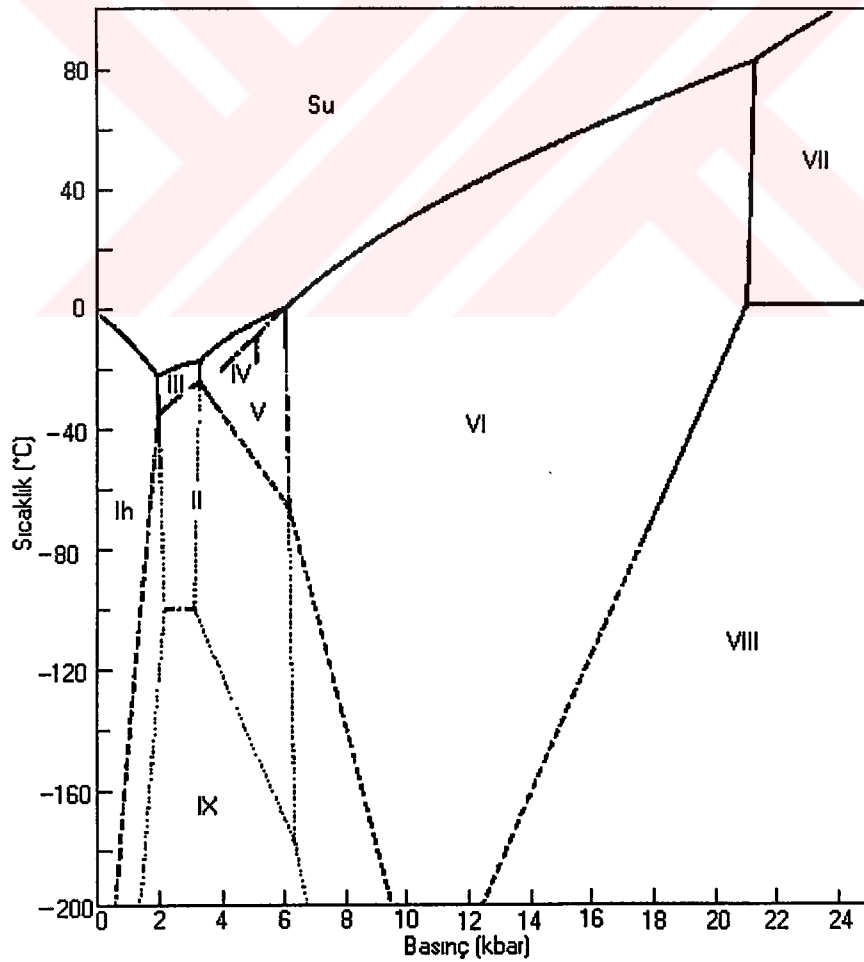
Tablo 5.1. Hesaplanan faz eğrisi denklemlerini [32]'deki deneysel verilere fit ederek elde edilen (5.30), (5.31) ve (5.32)'deki katsayı değerleri.

$\frac{kbar}{K^3}$	α_1	-7.174×10^{-5}	β_1	-8.7172×10^{-8}	γ_1	0.0056
$\frac{kbar}{K^2}$	α_2	-0.0017	β_2	0.0001	γ_2	-0.0117
$\frac{kbar}{K}$	α_3	0.1385	β_3	0.0752	γ_3	0.5464

6. BUZ II-V-VI GEÇİŞLERİ İÇİN FAZ DİYAGRAMININ HESAPLANMASI

6. 1. Buz II-V-VI Geçişleri

Su ve buz, kaynaklardaki bir çok çalışmaya konu olmuşlardır. Bu çalışmalardan bir çoğu kaynaklar kısmında verilmiştir [49 - 52]. Atmosfer basıncında su, düzlemsel (proton) olarak düzensiz bir katı olan buz Ih (altıgen buz) şeklinde donar. Bu yapıda oksijen atomları, altıgen simetriye sahip olan tetrahedral biçimde yerleşmişlerdir. Sıcaklık azalırken bir başka düzensiz katı olan buz Ic (kübik buz) oluşur. Bu yapı, kübik simetriye sahiptir. Basınç uygulanınca, Buz Fiziği'nde [52] verildiği gibi, $P - T$ faz diyagramında birçok fazlar oluşur. Bu fazlar, Şekil 6.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Buzun fazları.

Bu fazlardan bazıları düzensiz, bazıları ise kısmen ya da tamamen düzenlidir [53]. Rombohedral kristal yapısına sahip olan buz II, düzenlidir [54]. Diğer taraftan, buz III'te oksijenler hidrojenler düzensiz olarak yerleşmişlerdir ve bu faz tetragonaldir [55]. Geri kalan fazlar yani V ve VI, 3–20 *kbar* basınç altında oluşurlar ve ikisi de düzensiz fazlardır. Ancak, monoklinik yapıda olan buz V, düşük sıcaklıklarda kısmen düzenli olur. Tetragonal (ya da $-163\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de belki de ortorombik) yapıda olan buz VI, tüm sıcaklıklarda kısmi düzenli olabilir ve eğer Kamb'ın [56] belirttiği gibi, yavaşça $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altına kadar soğutulursa düzenli olur. Buz VII ve VIII, 20 *kbar* basıncın üzerinde oluşur. Buz VII düzensiz ve kübik kristal yapısındadır. Buz VIII düzenli ve tetragonal kristal yapısındadır. Sıcaklık, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altına düşerken, düşük basınçlarda ($\sim 3-4\text{ kbar}$) buz II, buz IX olarak isimlendirilen, tetragonal yapıda olan ve aşırı derecede düzenli olarak bakabileceğimiz [57] yeni bir faza dönüşür. Buz III ile ilişkili olan buz IX'u da içeren buzun faz diyagramları, önceki bir çalışmada [58] verilmişti. Bu faz diyagramı deneysel olarak daha sonraki bir çalışmada [59] hacimsel ölçümler ile elde edildi. Bu buz fazlarında *O* – *H* uzaklıkları kaynakta belirtilmişti [59]. Buzun II, III, IX, V, VI fazları için *O* – *H* arası uzaklık 2.76 ile 2.82 Å arasında iken, buz Ih ve Ic için bu değer 2.76 Å'dur.

Biz bu çalışmada buz II, V ve VI'nın üçlü noktası ($T_t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_t = 6\text{ kbar}$) [60] yakınlarındaki faz geçişleri üzerine yoğunlaştık. Buz II'den buz V'e geçerken, $T = -24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $P = 3.44\text{ kbar}$ için hacim $-0.72 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{mol}^{-1}$, entropi $4.85\text{ Jmol}^{-1}\text{ deg}^{-1}$ ve gizli ısı 1203.8 Jmol^{-1} olarak değişir [61]. Diğer taraftan, buz V'ten buz VI'ya geçerken $T = -0.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $P = 6.26\text{ kbar}$ için hacim $-0.70 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{mol}^{-1}$, entropi $-0.04\text{ Jmol}^{-1}\text{ deg}^{-1}$, ve gizli ısı -16.7 Jmol^{-1} olarak değişir [61]. Buz II, V ve VI arasındaki dönüşümler için gizli ısının bu değerleri düşünüldüğünde, buz II'den buz V'e, buz V'ten buz VI'ya ve buz II'den buz VI'ya geçişler birinci derece olarak düşünülebilir. Bu yüzden üçlü nokta etrafında buz II – V, buz V – VI ve buz II – VI geçişleri için faz çizgisi denklemlerini elde edebiliriz. Yakın zamanda, ortalama alan teorisini kullanarak buz VI – VII – VIII'in üçlü noktası etrafında ($T_t = 0.82 \pm 0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_t = 24.3\text{ kbar}$, buz VI – VII, buz VII – VIII ve buz VI – VIII için faz eğrisi denklemlerinden buzun *P* – *T* diyagramı elde edilmiştir [62].

Biz bu çalışmada üçlü nokta etrafında buz II – V, buz V – VI ve buz II – VI geçişleri için faz eğrilerini hesapladık. Ortalama alan teorisini kullanarak buz II – V – VI’nın $P - T$ diyagramını elde etmek için, hesapladığımız faz eğri denklemlerini deneysel verilere [63] fit ettik.

6. 2. Teori

6. 2. 1. Buz II – V Faz Geçışı

Buz II’nin serbest enerjisi, düzen parametresi ψ cinsinden

$$F(II) = a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 \quad (6.1)$$

şeklinde yazılabilir. Buz V’te düzen parametresi ψ sıfırdır, dolayısıyla

$$F(V) = 0 \quad (6.2)$$

şeklinde. Buz II - V faz geçişi birinci dereceden olduğu için $F_{\min}(II) = F_{\min}(V)$ şartı sağlanır. Buradan da

$$a_2 + a_3\psi_0 + a_4\psi_0^2 = 0 \quad (6.3)$$

elde edilir. (6.1)’i ψ ’ye göre minimize ederek

$$2a_2 + 3a_3\psi_0 + 4a_4\psi_0^2 = 0 \quad (6.4)$$

bulunur. (6.3) ve (6.4)’ten

$$\psi_0 = -\frac{a_3}{2a_4} = -\frac{2a_2}{a_3} \quad (6.5)$$

elde edilir. Dolayısıyla denklem (6.5)’ten buz II - V geçişinin faz eğrisi denklemi

$$a_3^2 = 4a_2a_4 \quad (6.6)$$

şeklinde elde edilir.

6. 2. 2. Buz V – VI Faz Geçişi

Buz VI'nin serbest enerjisi, düzen parametresi η 'nin kuvvetleri cinsinden

$$F(VI) = b_2\eta^2 + b_3\eta^3 + b_4\eta^4 \quad (6.7)$$

şeklinde yazılabilir. Buz V'te düzen parametresi η sıfırdır, dolayısıyla

$$F(V) = 0 \quad (6.8)$$

şeklindedir. Buz V - VI faz geçişi birinci dereceden olduğu için $F_{\min}(V) = F_{\min}(VI)$ şartı sağlanır. Bundan da

$$b_2 + b_3\eta_0 + b_4\eta_0^2 = 0 \quad (6.9)$$

elde edilir. (6.7)'yi η 'ya göre minimize ederek

$$2b_2 + 3b_3\eta_0 + 4b_4\eta_0^2 = 0 \quad (6.10)$$

elde edilir. (6.9) ve (6.10)'dan

$$\eta_0 = -\frac{b_3}{2b_4} = -\frac{2b_2}{b_3} \quad (6.11)$$

elde edilir. Dolayısıyla (6.1)'den buz V - VI geçişinin faz eğrisi denklemi

$$b_3^2 = 4b_2b_4 \quad (6.12)$$

şeklindedir.

6. 2. 3. Buz II – VI Faz Geçişi

Buz II ve VI fazlarının serbest enerjileri, (6.1) ve (6.7)'de verilmiştir. Buz II - VI geçişi birinci dereceden olduğu için $F_{\min}(II) = F_{\min}(VI)$ şartı sağlanır, bu da

$$a_2\psi_0^2 + a_3\psi_0^3 + a_4\psi_0^4 = b_2\eta_0^2 + b_3\eta_0^3 + b_4\eta_0^4 \quad (6.13)$$

şeklinde verilir. $F(II)$ 'nin ψ ve $F(VI)$ 'nin η 'ya göre minimizasyonu ile sırasıyla

$$2a_2 + 3a_3\psi_0 + 4a_4\psi_0^2 = 0 \quad (6.4)$$

$$2b_2 + 3b_3\eta_0 + 4b_4\eta_0^2 = 0 \quad (6.10)$$

elde edilir. (6.4)'ten

$$\psi_0 = \frac{-3a_3 + (9a_3^2 - 32a_2a_4)^{1/2}}{8a_4} \quad (6.14)$$

ve (6.10)'dan

$$\eta_0 = \frac{-3b_3 + (9b_3^2 - 32b_2b_4)^{1/2}}{8b_4} \quad (6.15)$$

elde edilir. Dolayısıyla, buz II - VI geçişi için faz eğrisi denklemi (6.14) ve (6.15)'i (6.13)'e koyarak elde edilebilir.

6. 3. Buz II – V - VI Faz Geçişi için Elde Edilen Sonuçlar

Buz II - V faz geçişi için (6.1)'de verilen serbest enerji ifadesindeki katsayıların sıcaklık ve basınca bağlılığının

$$\begin{aligned} a_2 &= a_{20}(T - T_i) \\ a_3 &= a_{30}(T_i - T) \\ a_4 &= a_{40}(P_i - P) \end{aligned} \quad (6.16)$$

olduğunu varsaydık. Burada T_i ve P_i , $T-P$ faz diyagramında üçlü noktanın konumunu tanımlamaktadırlar. (6.16)'da $a_{20} > 0$, $a_{30} > 0$ ve $a_{40} > 0$ aldık. (6.16)'yı kullanarak buz II - V faz eğrisi denklemi (6.6)

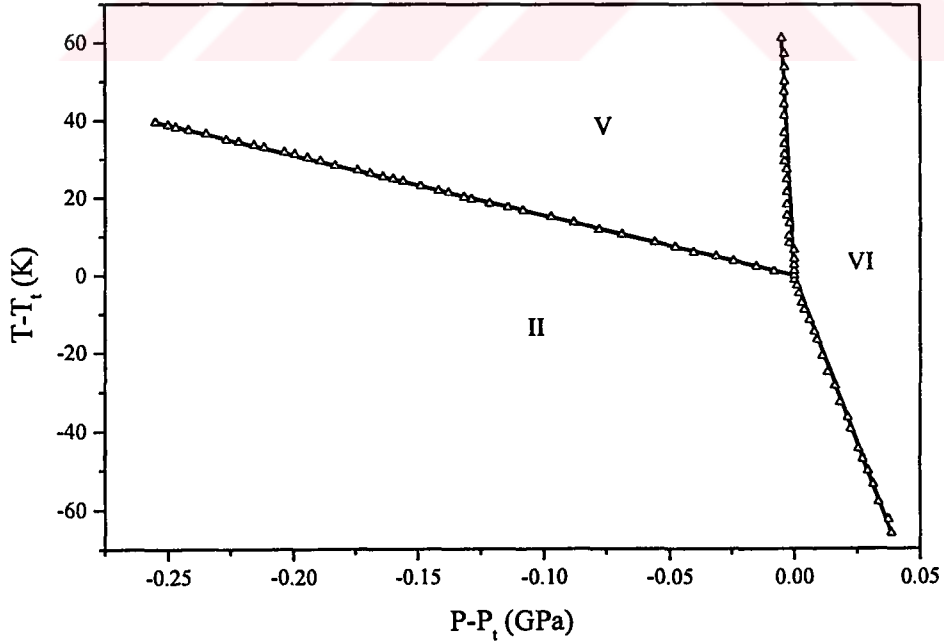
$$(T - T_i) = \alpha(P - P_i) \quad (6.17)$$

şeklini alır. Burada

$$\alpha = -\frac{4a_{20}a_{40}}{a_{30}^2} \quad (6.18)$$

olarak tanımlanır.

(6.17)'yi deneysel faz eğrisine [63] fit ederek $\alpha = -154.8 (K/GPa)$ bulduk. Bu fit Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Şekil 6.2'de üçlü noktanın yeri $T_i = 209.8 K$, $P_i = 0.608 GPa$ olarak alındı. Buz II - V geçişi için $T - T_i > 0$ ve $P - P_i < 0$ olduğu için (6.16)'yı kullanarak (6.5)'te verilen ve pozitif bir değer olan ψ 'yi elde ettik.



Şekil 6.2. Buz II - V- VI için faz eğrisi. Kalın çizgiler hesapladığımız faz eğrilerini vermektedir. Şekildeki deneysel veriler [63]'ten alınmıştır.

Buz V - VI faz geçişi için (6.7)'de verilen serbest enerji ifadesindeki katsayıların sıcaklık ve basınca bağımlılığının

$$\begin{aligned} b_2 &= b_{20}(T - T_i) \\ b_3 &= b_{30}(P - P_i) \\ b_4 &= b_{40}(P_i - P) \end{aligned} \quad (6.19)$$

şeklinde olduğunu varsaydık. Burada $b_{20} > 0$, $b_{30} > 0$ ve $b_{40} > 0$ aldık. (6.19)'u kullanarak buz V - VI faz eğrisi denklemi (6.12)

$$(T - T_i) = \beta(P - P_i) \quad (6.20)$$

şeklini alır. Burada

$$\beta = -\frac{b_{30}^2}{4b_{20}b_{40}} \quad (6.21)$$

olarak tanımlıdır.

(6.20)'yi deneysel faz eğrisine [63] fit ederek eğimi $\beta = -1.21 \times 10^4 \text{ (K/GPa)}$ bulduk. Bu fit, Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Buz V - VI geçişi için $T - T_i > 0$ ve $P - P_i < 0$ olduğundan (6.19)'u kullanarak (6.11)'de verilen ve pozitif bir değeri olan η 'yı elde ettik.

Buz II - VI faz geçişi için (6.1) ve (6.7)'de verilen serbest enerji bağıntılarındaki katsayıların sıcaklık ve basınca bağımlılığını (6.16) ve (6.19) denklemlerine göre kullanabiliriz. (6.16)'yı (6.14)'de yerine yazarsak

$$\psi = -\frac{a_{30}K}{8a_{40}} \left[3 - \left(9 - \frac{8\alpha}{K} \right)^{1/2} \right] \quad (6.22)$$

buluruz. Burada, K

$$(T - T_i) = K(P - P_i) \quad (6.23)$$

şeklinde olup α katsayısı (6.18)'de verilmiştir. (6.19)'u (6.15)'de yerine yazarak

$$\eta = \frac{b_{30}}{8b_{40}} \left[3 - \left(9 - \frac{8K}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6.24)$$

elde edilir. Burada K (6.23)'te ve β (6.21)'de verilmiştir. (6.22)'deki ψ 'yi ve (6.24)'teki η 'yi (6.13)'te koyarak

$$AK^4 \left[-27 + 36 \frac{\alpha}{K} - 8 \frac{\alpha^2}{K^2} + \left(9 - 8 \frac{\alpha}{K} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \left[-27 + 36 \frac{K}{\beta} - 8 \frac{K^2}{\beta^2} + \left(9 - 8 \frac{K}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = 0 \quad (6.25)$$

elde edilir. Burada A

$$A = \frac{a_{30}^4 b_{40}^3}{b_{30}^4 a_{40}^3} \quad (6.26)$$

ile verilmiştir.

(6.23)'ü deneysel faz eğrisine [63] fit ederek eğimi $K = -1.72 \times 10^3 \text{ (K/GPa)}$ bulduk. Bu fit, Şekil 6.2'de gösterilmiştir. α , β ve K değerlerini kullanarak

(6.25)'ten A sabiti $A = 4.58 \times 10^{-13} \text{ (GPa/K)}^4$ şeklinde bulunur. $\frac{8\alpha}{K} = 0.72$ ve

$\frac{8K}{\beta} = 1.14$ olduğundan ψ ve η değerleri (6.22) ve (6.24)'e göre pozitifdir.

7. SODYUM NİTRİT'TE FAZ GEÇİŞİ YAKINLARINDA KENDİLİĞİNDEN POLARİZASYONUN HESAPLANMASI

7.1. Sodyum Nitrit

Sodyum nitrit, Neel sıcaklığında (165.3°C) paraelektrikten antiferroelektriğe ikinci dereceden bir faz geçişi gösterir. Sıcaklık daha da düştükçe, antiferroelektrik faz yok olur ve Curie sıcaklığında (163.9°C) birinci dereceden olan ferroelektrik faz oluşur. Bu faz geçişleri, NaNO_2 'in ferroelektrik olarak keşfinden beri hem deneysel hem de teorik olarak kaynaklarda iyice incelenmiştir. Deneysel olarak, sodyum nitrit üzerine farklı yöntemlerle yapılmış birçok çalışma vardır. Örneğin X-ışınları [64 - 68] ve dielektrik [69 – 72] ölçümleri gibi.

Teorik olarak ise, sodyum nitritteki faz geçişleri birçok yönlerden ele alınmıştır. İlk çalışmalarda, Ising modeli üzerine kurulmuş olan sodyum nitritteki düzenli - düzensiz faz geçişi çalışılmıştır [64, 66]. Sodyum nitritin paraelektrik fazındaki NO_2^- dipolünün iki olası yöneliminin dengesi ve Ising spininin iki değeri arasında karşılaştırma yaparak bu madde için bir pseudospin modeli oluşturulmuştur [73]. Bu temeller üzerine bir mikroskopik model kurulmuştur [74 - 76]. Bu sıralarda, sodyum nitritteki IC (incommensurate) geçişleri, ortalama alan teorisi kullanılarak çalışılmıştır [77].

Kaynaklarda, kendiliğinden polarizasyon ve dielektrik sabit içeren bazı çalışmalar belirtilmiştir [69, 78]. Sonraları, sodyum nitrit için düzen parametresi, X-ışını toz kırınımı kullanılarak deneysel olarak ölçülmüştür [79].

Biz bu çalışmada, serbest enerjide ψ^8 terimini de içeren Dvorak modelini kullanarak sodyum nitritte faz geçişi yakınlarında sıcaklığın fonksiyonu olarak düzen parametresi ψ 'yi hesapladık. Hesapladığımız düzen parametresini, kaynaklardan aldığımız deneysel olarak ölçülen düzen parametresine fit ederek, sodyum nitritte faz

geçişini yakınlarında kendiliğinden polarizasyonu sıcaklığın fonksiyonu olarak hesapladık. Bu bize sodyum nitrit için hesapladığımız ve deneysel olarak ölçülen kendiliğinden polarizasyon değerlerini karşılaştırma imkanı sağladı.

7.2. Teori

Burada, sodyum nitritte paraelektrikten ferroelektriğe faz geçişini çalıştığımız Dvorak modelini anlattık. Dvorak modelinde, ψ ve P olarak 2 tane düzen parametresi vardır. ψ , birincil düzen parametresi, P ise ikincil düzen parametresidir.

Dvorak modelinin Gibbs serbest enerjisi

$$G = \frac{1}{2}a_2\psi^2 + \frac{1}{4}a_4\psi^4 + \frac{1}{6}a_6\psi^6 + \frac{1}{8}a_8\psi^8 + \frac{1}{2}\frac{P^2}{\chi_0} + b\psi^2P + c\psi^2P^2 \quad (7.1)$$

ile verilir. Burada χ_0 , paraelektrik duygunluktur. $a_2 = \alpha(T - T_c)$ olup, burada T_c , kritik sıcaklıktır ve a_2 negatiftir. (7.1)'de a_4 , a_6 ve a_8 pozitifdir, çünkü paraelektrikten ferroelektriğe faz geçişini ikinci derece olarak düşündük. $b < 0$ ve $c > 0$ 'dır.

(7.1)'deki enerjinin P 'ye göre minimizasyonu ile

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \frac{P}{\chi_0} + b\psi^2 + 2c\psi^2P = 0 \quad (7.2)$$

bulunur. Bu, P için çözülerek

$$P = -\frac{b\chi_0\psi^2}{1 + 2c\chi_0\psi^2} \quad (7.3)$$

bulunur. b negatif, c pozitif sabitler alınarak P pozitif olarak elde edilir.

(7.1)'deki serbest enerjinin ψ 'ye göre minimizasyonu ile

$$\frac{\partial G}{\partial \psi} = \psi(a_2 + a_4\psi^2 + a_6\psi^4 + a_8\psi^6 + 2bP + 2cP^2) = 0 \quad (7.4)$$

elde edilir. Burada P bağıntısı (7.4)'te yerine konulursa

$$a_2 = -a_4\psi^2 - a_6\psi^4 - a_8\psi^6 + \frac{2b^2\chi_0\psi^2}{1+2c\chi_0\psi^2} - \frac{2b^2c\chi_0^2\psi^4}{(1+2c\chi_0\psi^2)^2} \quad (7.5)$$

bulunur. (7.5)'te $a_2 = \alpha(T - T_c)$ alınarak

$$\frac{T}{T_c} = \frac{A + B\psi^2 + C\psi^4 + D\psi^6 + E\psi^8}{A + F\psi^2 + G\psi^4} \quad (7.6)$$

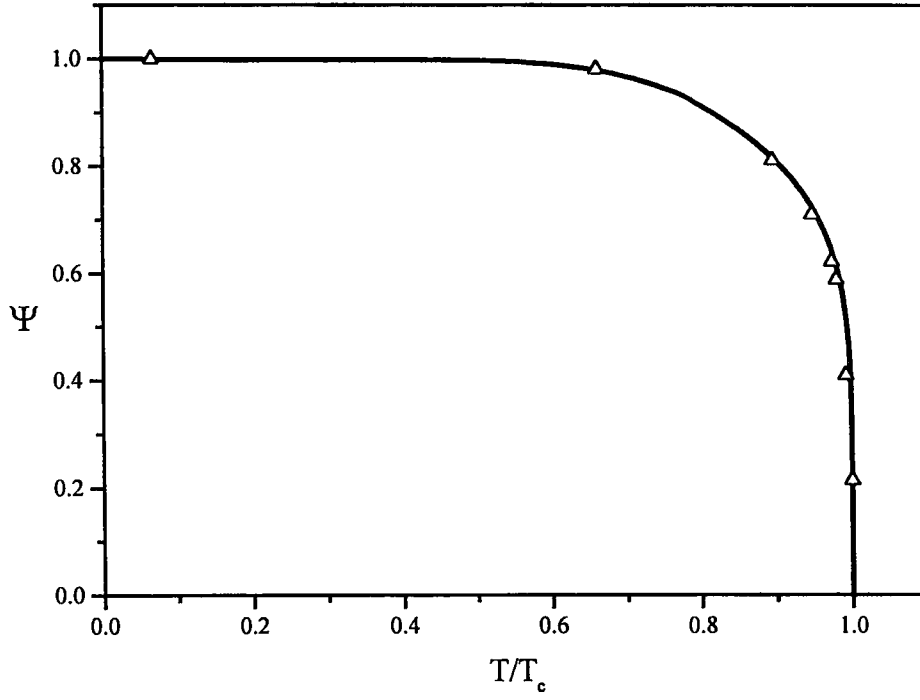
bulunur. (7.6)'daki tanımlamalar aşağıdadır:

$$\begin{aligned} A &= \alpha T_c \\ B &= 4\alpha T_c c \chi_0 - a_4 + 2b^2 \chi_0 \\ C &= 4\alpha T_c c^2 \chi_0^2 - 4a_4 c \chi_0 - a_6 + 2b^2 c \chi_0^2 \\ D &= -4a_4 c^2 \chi_0^2 - 4a_6 c \chi_0 - a_8 \\ E &= -4a_6 c^2 \chi_0^2 - 4a_8 c \chi_0 \\ F &= 4\alpha T_c c \chi_0 \\ G &= 4\alpha T_c c^2 \chi_0^2 \end{aligned} \quad (7.7)$$

(7.1)'deki serbest enerji bağıntısında ψ^8 terimi de olduğu için (7.6)'daki pay kısmını ψ^8 'e kadar açtık.

7. 3. Sonuçlar

Kullandığımız kaynakta [79], düzen parametresi ψ için veriler, $\frac{T}{T_c}$ 'nin fonksiyonu olarak verilmektedir. (7.6) bağıntısını 0.775 ile 1.000 arasında olduğu sıcaklık bölgesindeki deneysel verilere [79] fit ederek (7.1)'de verilen serbest enerjideki katsayıları bulduk. ψ 'nin $\frac{T}{T_c}$ 'ye göre grafiği, Şekil 7.1'de verilmiştir.



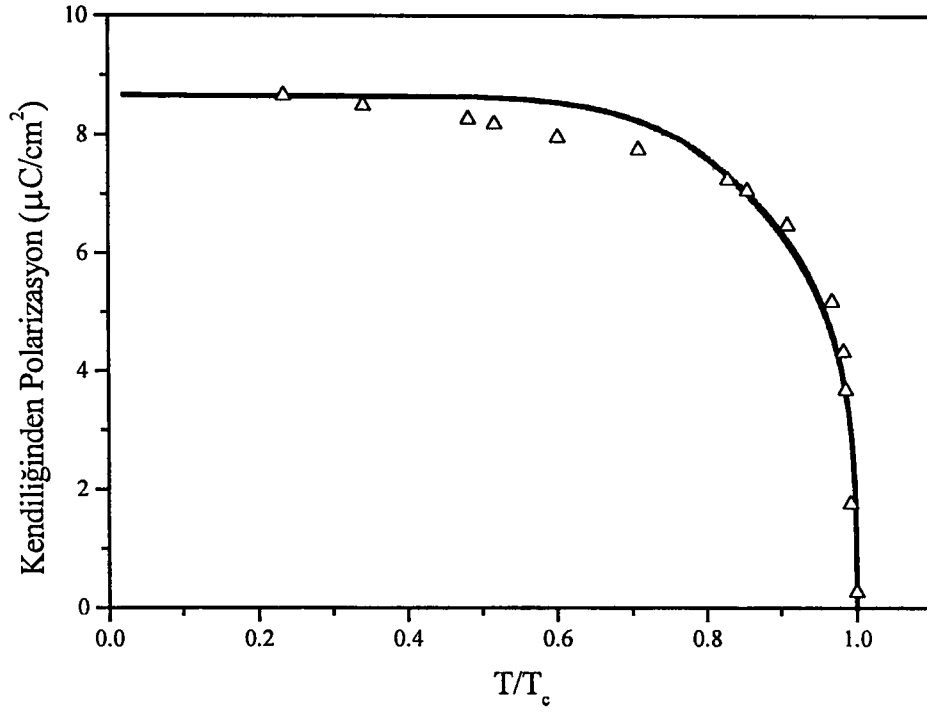
Şekil 7.1. NaNO_2 'de düzen parametresinin sıcaklığa bağımlılığı. Kalın çizgiler hesapladığımız düzen parametresidir. Gösterilen deneysel veriler [79]'dan alınmıştır.

Bu fitten elde edilen katsayılar, Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Sodyum nitrit için hesaplanan serbest enerjideki parametrelerin değerleri.

α	$0.924 (J / ^\circ C)$
a_4	$0.142 (J)$
a_6	$0.015 (J)$
a_8	$56.170 (J)$
b	$-3.002 \times 10^{-2} (Jm^2 / C)$
c	$5.413 \times 10^{-2} (Jm^4 / C^2)$

Bu katsayıları kullanarak (7.3)'ten polarizasyonu hesapladık. Gözlenen [78] ve hesapladığımız polarizasyon değerlerini Şekil 7.2'de gösterdik.



Şekil 7.2. NaNO₂'de kendiliğinden polarizasyonun sıcaklığa bağımlılığı. Kalın çizgiler hesapladığımız kendiliğinden polarizasyon değerleridir. Deneysel değerler [78]'den alınmıştır.

(7.6) ve (7.3)'te paraelektrik duygunluk χ_0 'ı $4.2 \text{ C}^2 / (\text{Jm}^4)$ aldık. Kritik sıcaklığı ise $T_c = 163^\circ\text{C}$ olarak aldık. Polarizasyonun $\frac{T}{T_c}$ 'ye göre grafiği, $\frac{T}{T_c}$ 'nin 0.8 ile 1.0 arasında olduğu bölgede hesaplanan ve gözlenen polarizasyon değerlerinin iyi uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. $\frac{T}{T_c}$ 'nin 0.3 ile 0.8 arasında olduğu bölgede hesaplanan ve gözlenen polarizasyon değerlerinin uyumu da 0.8 ile 1.0 arasındaki uyum kadar iyidir.

8. SONUÇLAR

8.1. AMONYUM HALOJENLER

Amonyum halojenler ile yapılan çalışmalar, 3. Bölüm'de anlatılmıştır. Bu çalışmalarda, ortalama alan teorisi kullanılarak $NH_4Br_xCl_{1-x}$ sisteminde farklı X değerleri için ($X = 0.26, 0.51, 0.75, 1$) $\gamma - \beta$, $\delta - \beta$ ve $\delta - \gamma$ fazlarında $P - T$ ve $T - X_{Br}$ faz eğrisi denklemleri elde edilmiştir. Elde edilen faz eğrisi denklemleri, deneysel verilere fit edilerek faz denklemlerinin deneysel veri ile iyi uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir.

8.2. AMONYUM İYODÜR

Amonyum iyodür ile yapılan çalışma, 4. Bölüm'de verilmiştir. Amonyum iyodür'de, birinci derece olan II – III, II – IV ve III – IV fazları arasındaki geçişler incelenmiştir. Bu fazlardan III ve IV düzenli, II fazı ise düzensizdir. Herbir faz için serbest enerji ifadeleri yazıldıktan sonra, bu fazlar arasındaki geçişler birinci derece olduğundan, birinci derece faz geçişi şartı kullanılarak faz eğrisi denklemlerimiz elde edilmiştir. Serbest enerjideki katsayıların sıcaklık ve basınç bağımlılığını uygun bir şekilde seçerek elde ettiğimiz $P - T$ faz diyagramı ile deneysel faz diyagramı karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırılma sonucunda, hesapladığımız faz eğrisi denklemlerinin deneysel veriler ile iyi uyum içerisinde oldukları görülmüştür. Bu sonuç, deneysel verinin gösterdiği faz diyagramının ortalama alan teorisi kullanarak elde edileceğini göstermektedir.

8.3. AMONYAK

5. Bölüm'de, amonyak ile yapılan çalışmalar ve sonuçları anlatılmıştır. Amonyakta, sıvı – katı I, katı I – katı II ve sıvı – katı II fazları arasındaki geçişler birinci derecedendir. Bu fazlar arasındaki geçişlerin $P - T$ faz diyagramı ortalama alan

teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplanan faz diyagramı ile deneysel faz diyagramı arasında iyi bir uyum görülmüştür.

8.4. BUZ

Buz ile ilgili çalışma 6. Bölüm’de anlatılmıştır. Buzun birçok fazı vardır. Bu fazlardan II, V ve VI fazları arasındaki geçişler incelenmiştir. II fazı düzenli, V fazı düzensiz ve VI fazı düzenlidirler. Herbir faz için serbest enerji ifadeleri yazıldıktan sonra, bu fazlar arasındaki geçişler birinci derece olduğundan, birinci derece faz geçişi şartı kullanılarak faz eğrisi denklemlerimiz elde edilmiştir. Serbest enerjideki katsayıları uygun bir şekilde seçerek elde ettiğimiz $P - T$ faz diyagramı ile deneysel faz diyagramının çakıştığını görmekteyiz. Bu sonuç, deneysel verinin gösterdiği faz diyagramının ortalama alan teorisi kullanarak elde edileceğini göstermektedir.

8.5. SODYUM NİTRİT

7. Bölüm’de, Dvorak modelini kullanarak $NaNO_2$ ’te faz geçişi yakınlarında sıcaklığın fonksiyonu olarak düzen parametresi ve kendiliğinden polarizasyon hesaplanmıştır. Hesaplanan düzen parametresi, ölçülen değerlere fit edilmiştir. Böylece kendiliğinden polarizasyon, sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanabilmiştir. Hesaplanan kendiliğinden polarizasyon değerleri ile kaynaklarda verilen değerler iyi uyum içerisindedir. Bu sonuç, bu çalışmada verilen ve serbest enerjide düzen parametresinin sekizinci kuvvetini içeren Dvorak modelinin, $NaNO_2$ ‘in faz geçişi yakınlarındaki özelliklerini yeterli bir biçimde açıkladığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Yeomans, J. M., Statistical Mechanics of Phase Transitions, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford 1992.
- [2] Levy, H. A. and Peterson, S. W., J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1536.
- [3] Yamada, Y., Mori, M. and Noda, Y., J. Phys. Soc. Jap. 32 (1972) 1565.
- [4] Hüller, A., Z. Phys. 254 (1972) 456; 270 (1974) 343.
- [5] Vaks, V. G. and Schneider, V. E., Phys. Stat. Solidi (a) 35 (1976) 61.
- [6] Vlasova, A. A., Tornau, E. E. and Schneider, V. E., Sov. Phys. Solid State 20 (1978) 497.
- [7] Garland, C. W., Leung, R. C. and Zahradnik, C., J. Chem. Phys. 71 (1979) 3158.
- [8] Tari, Ö., Yurtseven, H. and Salihoğlu, S., Phase Trans. , 2000 (kabul edildi).
“ $T - X_{Br}$ phase diagram for the $NH_4Br_xCl_{1-x}$ system”
- [9] Jahn, I. R. and Neumann, E., Solid State Comm. , 12 (1973) 721.
- [10] Perry, C. H. and Lowndes, R. P., J. Chem. Phys. 51, (1969) 3648.
- [11] Dultz, W. and Ihlefeld, H., J. Chem. Phys. 58, (1973) 3365.
- [12] Levy, H. A. and Peterson, S. W., Phys. Rev. 83, (1951) 1270.
- [13] Levy, H. A. and Peterson, S. W., Phys. Rev. 86, (1952) 766.
- [14] Couzi, M., Sokoloff, J. B. and Perry, C. H., J. Chem. Phys. 58, (1973) 2965.
- [15] M. Heyns, A. M., Hirsch, K. R. and Holzapfel, W. B., J. Chem. Phys. 73, (1980) 105.
- [16] Heyns, A. M., Hirsch, K. R. and Holzapfel, W. B., Solid State Comm. 29, (1979) 351.
- [17] Xu, Y. C., Sherman, W. F. and Wilkinson, G. R., J. Phys. C : Solid State Phys. 20, (1987) L967.
- [18] Hochheimer, H. D., Spanner, E. and Strauch, D., J. Chem. Phys. 64, (1976) 1583.
- [19] Hochheimer, H. D. and Dultz, W., Solid State Comm. 14, (1974) 475.
- [20] Geisel, T. and Keller, J., J. Chem Phys. 62, (1975) 3777.

- [21] **Andrews, S. R., Harley, R. T., Jahn, I. R. and Sherman, W. F.,** J. Phys. C : Solid State Phys. 15, (1982) 4679.
- [22] **Yurtseven, H. and Sherman, W. F.,** Phase Trans. 54, (1995) 165.
- [23] **Geisel, T. and Keller, J.,** J. Phys. Chem. Solids 39, (1978) 1.
- [24] **Stephenson, C. C., Landers, L. A. and Cole, A. G.,** J. Chem. Phys. 20, (1952) 1044.
- [25] **Hovi, V. and Varteva, M.,** Proc. 9 th Int. Conf. Low Temp. Phys. Part B, Columbus, Ohio, (1965) p. 1184.
- [26] **Yurtseven, H., Salihoğlu, S. and Tüblek, A.,** Phase Trans. 54, (1995) 151.
- [27] **Stevenson, R.,** J. Chem. Phys. 34, (1961) 1757.
- [28] **Anderson, P. and Ross, R. G.,** J. Phys. C : Solid State Phys. 20, (1987) 4737.
- [29] **Zlunitsyn, S. A.,** Zh. Eksp. Teor. Fiz. 8, (1938) 724.
- [30] **Parsonage, N. G. and LAK Staveley,** Disorder in Crystals (Oxford : Clarendon) (1978).
- [31] **Pruzan, Ph., Liebenberg, D. H. and Mills, R. L.,** Phys. Rev. Lett. 48, (1982) 1200.
- [32] **Mills, R. L., Liebenberg, D. H. and Pruzan, Ph.,** J. Phys. Chem. , 86, (1982) 5219.
- [33] **Nye, C. L. and Medina, F. D.,** Phys. Rev. , B32, (1985) 2510.
- [34] **Olovsson, I. and Templeton, D. H.,** Acta Crystallogr. , 12, (1959) 832.
- [35] **Reed, J. W. and Harris, P. M.,** J. Chem. Phys. , 35, (1961) 1730.
- [36] **Hewat, A. W. and Rickel, C.,** Acta Cryst. , Sec. A35, (1979) 569.
- [37] **Eckert, J., Mills, R. and Satija, S.,** J. Chem. Phys. , 81, (1985) 6034.
- [38] **Bromberg, A., Kimel, S. and Ron, A.,** Chem. Phys. Lett. , 46, (1977) 262.
- [39] **Lundeen, J. W. and Koehler, W. H.,** J. Chem. Phys. , 79, (1975) 2957.
- [40] **Yurtseven, H.,** J. Phys. Chem. A, 103, (1999a) 5900.
- [41] **Yurtseven, H.,** J. Mod. Phys. B. (1999b)
- [42] **Manzhelii, V. G. and Tolkachev, A. M.,** Sov. Phys. Solid State, 8, (1966) 827.
- [43] **Overstreet, R. and Giauge, W. F.,** J. Amer. Chem. Soc. , 59, (1937) 254.
- [44] **Manzhelii, V. G. and Tolkachev, A. M.,** Sov. Phys. Solid State, 5, (1964) 2506.
- [45] **Pruzan, Ph., Liebenberg, D. H. and Miils, R. L.,** J. Phys. Chem. Solids, 47, (1986) 949.

- [46] **Yurtseven, H.**, Submitted for publication in *Int. J. Mod. Phys. B* (1999c).
- [47] **Yurtseven, H.**, *Int. J. Mod. Phys. B*, 13, (1999d) 2783.
- [48] **Salihoğlu, S., Tarı, Ö. and Yurtseven, H.**, *Phase Trans.*, 2000 (kabul edildi).
“A Phase Diagram of Ammonia Close to the Melting Point”
- [49] **Eisenberg, D. and Kauzman, W.**, *The Structure and Properties of Water* (Clarendon Press, Oxford, 1969).
- [50] **Fletcher, N. H.**, *The Chemical Physics of Ice* (Cambridge University Press, 1970).
- [51] **Kamb, B.**, *Physics and Chemistry of Ice*. eds. E. Whalley, S. J. Jones and L. W. Gold (Royal Society of Canada, Ottawa, 1973).
- [52] **Hobbs, P. V.**, *Ice Physics* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [53] **Whalley, E.**, in the *Hydrogen Bond*, ed. P. Schuster, T. Zundel and C. Sandorfy (Elsevier, New York, 1976) Vol. III.
- [54] **Bertie, J. E. and Francis, B. F.**, *J. Chem. Phys.*, 72, (1980) 2213.
- [55] **Arnold, G. P., Wenzel, R. G., Rabideau, S. W., Nereson, N. G. and Bowman, A. L.**, *J. Chem. Phys.*, 55, (1971) 589.
- [56] **Kamb, B.**, *Science*, 150, (1965) 205.
- [57] **la Placa, S. J., Hamilton, W. C., Kamb, B. and Prakash, A.**, *J. Chem. Phys.*, 58, (1973) 567.
- [58] **Whalley, E., Heath, J. B. R. and Davidson, D. W.**, *J. Chem. Phys.*, 48, (1968) 2362.
- [59] **Sirota, N. N. and Bizhigitov, T. B.**, *Sov. Phys. Dokl.*, 32, (1988) 998.
- [60] **Mishima, O. and Endo, S.**, *J. Chem. Phys.*, 73, (1980) 2454.
- [61] **Bridgman, P. W.**, *J. Chem. Phys.* 5, (1937) 964.
- [62] **Yurtseven, H. and Salihoğlu, S.**, *Mod. Phys. Lett. B*, 12, (1998) 271.
- [63] **Durham, W. B., Heard, H. C. and Kirby, S. H.**, *J. Geophys. Res.*, Vol. 88, Supplement, (1983) B377.
- [64] **Tanisaki, S.**, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, (1961) 579.
- [65] **Tanisaki, S.**, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, (1963) 1181.
- [66] **Yamada, Y., Shibuya, I. and Hoshino, S.**, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, (1963) 1594.
- [67] **Hoshino, S. and Motegi, H.**, *Jap. J. App. Phys.*, 6, (1967) 708.
- [68] **Durand, D., Denoyer, F., Lampert, M., Bernard, L. and Currat, R.**, *J. Phys.*, 43, (1982) 149.

- [69] Sawada, S., Nomura, S., Fujii, S. and Yoshida, I., Phys. Rev. Lett., 1, (1958) 320.
- [70] Takagi, Y. and Gesi, K., J. Phys. Soc. Jap., 19, (1964) 142.
- [71] Hamano, K., J. Phys. Soc. Jap., 19, (1964) 945.
- [72] Wyncke, B., Brehat, F. and Kozlov, G. V., Phys. Stat. Solidi(b), 129, (1984) 531.
- [73] Yamada, Y. and Yamada, T., J. Phys. Soc. Jap. , 21, (1966) 2167.
- [74] Ehrhardt, K. D. and Michel, K. H., Z. Phys. B. Condensed Matter, 41, (1981) 329.
- [75] Ehrhardt, K. D. and Michel, K. H. Phys. Rev. Lett. , 46, (1981) 291.
- [76] Fizez, J. and Michell, K. H., Z. Phys. B - Condensed Matter, 51, (1983) 127.
- [77] Naudts, J., J. Phys. C: Solid State Phys. , 16, (1983) 3457.
- [78] Nomura, S., J. Phys. Soc. Jap. , 16, (1961) 2440.
- [79] Da Costa Lamas, A., Chang, S. L., Caticha-Ellis, S., Phys. Stat. Sol. (a), 68, (1981) 173.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul'da doğdu. 1993 yılında Kadıköy Anadolu Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 1997 yılında bölüm ikincisi olarak mezun olduktan sonra Fizik Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Aralık 1998'den itibaren bu bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

