

75483

**NH₄CI FAZ GEÇİŞİ YAKINLARINDA
FREKANS KAYMALARININ HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Mehmet BAŞ

75483

Anabilim Dalı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hamit Yurtseven

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Galip Tepehan

Doç. Dr. Gönül Özen

H. Yurtseven

Galip Tepehan

Gönül Özen

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ
TEZ KAYIT KARTI

HAZİRAN 1998

75483

**NH₄CI FAZ GEÇİŞİ YAKINLARINDA
FREKANS KAYMALARININ HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Mehmet BAŞ

75483

Anabilim Dalı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hamit Yurtseven

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Galip Tepehan

Doç. Dr. Gönül Özen

H. Yurtseven

Galip Tepehan

Gönül Özen

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ
TEZ KAYIT BÜYÜK BÜYÜK

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca, Sayın Hocam Prof. Dr. Hamit Yurtseven'e beni yönlendirmesinden dolayı teşekkür ederim. Ümidim odur ki yine birlikte birçok çalışmalarda bulunabiliriz.

Haziran 1998

Mehmet BAŞ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no</u>
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM1 GİRİŞ	1
BÖLÜM2 FREKANS KAYMALARININ HESAPLANMASI	3
2.1 Pippard Bağlantıları	5
2.2 NH ₄ Cl de $q[1\bar{1}0]$ için frekans kaymalarının hesaplanması	8
2.2.1 $q[1\bar{1}0]$ için P=0 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	12
2.2.2 $q[1\bar{1}0]$ için P=0.2 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	17
2.2.3 $q[1\bar{1}0]$ için P=0.4 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	22
2.2.4 $q[1\bar{1}0]$ için P=0.6 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	27
2.3 NH ₄ Cl de $q[110]$ için frekans kaymalarının hesaplanması	32
2.3.1 $q[110]$ için P=0 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	35
2.3.2 $q[110]$ için P=0.5 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	40
2.3.3 $q[110]$ için P=0.95 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	45
2.3.4 $q[110]$ için P=0.5 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	50
2.4 NH ₄ Cl de $q[100]$ için frekans kaymalarının hesaplanması	55
2.4.1 $q[100]$ için P=0 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	58
2.4.2 $q[100]$ için P=0.6 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	64
2.4.3 $q[100]$ için P=1.1 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	70
2.4.4 $q[100]$ için P=1.6 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	76
2.4.5 $q[100]$ için P=2.15 kbar'da frekans kaymalarının hesaplanması	81

BÖLÜM 3 NH ₄ Cl 'ÜN [110] ULTRASONİK MODU İÇİN PIPPARD BAĞINTILARININ SPEKTROSKOPİK MODİFİKASYONUNUN İNCELENMESİ	87
3.1.[110] Modu ve P=0 Kbar Sabit Basınç Altında (dP/dT) _λ 'nın Hesaplanması	87
3.2. [110] Modu ve P=1.5 Kbar sabit basınç altında (dP/dT) _λ 'nın Hesaplanması	90
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	96



ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa no</u>
Şekil 1.1	NH ₄ Cl 'nin düzensiz β fazındaki birim hücre yapısı	2
Şekil 1.2	NH ₄ Cl 'nin faz diyagramı.	2
Şekil 2.1	$q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu ve P=0 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	16
Şekil 2.2	$q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu ve P=0.2 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	21
Şekil 2.3	$q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu ve P=0.4 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	26
Şekil 2.4	$q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu ve P=0.6 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	31
Şekil 2.5	$q[110]$ ultrasonik modu ve P=0 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	39
Şekil 2.6	$q[110]$ ultrasonik modu ve P=0.5 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	44
Şekil 2.7	$q[110]$ ultrasonik modu ve P=0.95 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	49
Şekil 2.8	$q[110]$ ultrasonik modu ve P=1.5 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	58
Şekil 2.9	$q[100]$ ultrasonik modu ve P=0 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	63
Şekil 2.10	$q[100]$ ultrasonik modu ve P=0.6 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	69
Şekil 2.11	$q[100]$ ultrasonik modu ve P=1.1 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	75
Şekil 2.12	$q[100]$ ultrasonik modu ve P=1.6 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	80

Şekil 2.13	q[100] ultrasonik modu ve P=2.15 kbar basınçta NH ₄ Cl için gözlenen ve hesaplanan frekanslar	86
Şekil 3.1	q[110] ultrasonik modu ve P=0 kbar basınçta NH ₄ Cl için C _P -(-1/v.∂v/∂T) grafiği	89
Şekil 3.2	q[110] ultrasonik modu ve P=1.5 kbar basınçta NH ₄ Cl için C _P -(-1/v.∂v/∂T) grafiği	92



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1 NH_4Cl için $q[1\bar{1}0]$ modunda γ_p 'nin hesaplanması	10
Tablo 2.2 $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	12
Tablo 2.3 NH_4Cl 'de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için $P=0$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	14
Tablo 2.4 $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.2$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	17
Tablo 2.5 NH_4Cl 'de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için $P=0.2$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	19
Tablo 2.6 $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.4$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	22
Tablo 2.7 NH_4Cl 'de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için $P=0.4$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	24
Tablo 2.8 $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.6$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	27
Tablo 2.9 NH_4Cl 'de $q[110]$ ultrasonik modu için $P=0.6$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	29
Tablo 2.10 NH_4Cl için $q[110]$ modunda γ_p 'nin hesaplanması	32
Tablo 2.11 $q[110]$ modunda $P=0$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	35
Tablo 2.12 NH_4Cl 'de $q[110]$ ultrasonik modu için $P=0$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	37
Tablo 2.13 $q[110]$ modunda $P=0.5$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	40
Tablo 2.14 NH_4Cl 'de $q[110]$ ultrasonik modu için $P=0.5$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	42
Tablo 2.15 $q[110]$ modunda $P=0.95$ kbar için Δ_p 'nin hesaplanması	45
Tablo 2.16 NH_4Cl 'de $q[110]$ ultrasonik modu için $P=0.95$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	47

Tablo 2.17 $q[110]$ modunda $P=1.5$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması	50
Tablo 2.18 NH_4Cl 'de $q[110]$ ultrasonik modu için $P=1.5$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	52
Tablo 2.19 NH_4Cl için $q[100]$ modunda γ_p 'nin hesaplanması	55
Tablo 2.20 $q[100]$ modunda $P=0$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması	58
Tablo 2.21 NH_4Cl 'de $q[100]$ ultrasonik modu için $P= 0$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	60
Tablo 2.22 $q[100]$ modunda $P=0.6$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması	64
Tablo 2.23 NH_4Cl 'de $q[100]$ ultrasonik modu için $P= 0.6$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	66
Tablo 2.24 $q[100]$ modunda $P=1.1$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması	70
Tablo 2.25 NH_4Cl 'de $q[100]$ ultrasonik modu için $P= 1.1$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	72
Tablo 2.26 $q[100]$ modunda $P=1.6$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması	76
Tablo 2.27 NH_4Cl 'de $q[100]$ ultrasonik modu için $P= 1.6$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	78
Tablo 2.28 $q[100]$ modunda $P=2.15$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması	81
Tablo 2.29 NH_4Cl 'de $q[100]$ ultrasonik modu için $P= 2.15$ kbar 'da gözlenen değerlerden frekansların hesaplanması.	83
Tablo 3.1 $P=0$ Kbar'da yakın ΔT 'ler için literatürden alınan C_P ve hesaplanan $(-1/v)(\partial v/\partial \Delta T)$ değerleri	88
Tablo 3.2 $P=1.5$ Kbar'da yakın ΔT 'ler için literatürden alınan C_P ve hesaplanan $(-1/v)(\partial v/\partial \Delta T)$ değerleri	90

NH₄Cl FAZ GEÇİŞİ YAKINLARINDA FREKANS KAYMALARININ HESAPLANMASI

ÖZET

Bu çalışmada NH₄Cl kristal sistemindeki λ - faz geçişi yakınlarında değişik basınçlar altında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristalin ultrasonik frekansları ile hacim değişimleri arasındaki bağıntılar verilmektedir. Bu bağıntılar ultrasonik frekanslar kullanılarak NH₄Cl için $q [1 \bar{1} 0]$, $q [110]$ ve $q [100]$ modları için oluşturuldu. Önce her mod için γ Grüneisen parametresinin değeri belirlendi. Ardından her bir mod için tek bir γ Grüneisen parametresini kullanarak faz geçiş bölgesi boyunca ultrasonik frekanslar belirlendi. Bu analizlerde NH₄Cl'ün birinci, üçlü kritik ve ikinci faz geçiş bölgelerindeki ultrasonik frekanslar ve boy-değişim verileri için literatürdeki veriler kullanıldı.

Sonuçlar gösteriyor ki birinci geçiş bölgesinde $q [1 \bar{1} 0]$ ve üçlü geçiş bölgesinde $q [110]$ modları için literatürdeki gözlemlenen frekanslar ile hesaplanan frekanslar arasında oldukça iyi bir uyum bulunmaktadır. İkinci faz geçiş bölgesinde $q [100]$ modu için hesapladığımız frekanslar gözlemlerdeki gibi kritik bir davranış sergilemektedir.

CALCULATIONS OF FREQUENCY SHIFTS NEAR THE PHASE TRANSITIONS IN NH₄Cl

SUMMARY

The λ - type of phase transitions have been attractive to study since many materials exhibit this type of phase transition. Among those systems, some ferromagnetic and anti-ferromagnetic materials, crystalline solids and some others exhibit the λ -type of phase transition which can be considered as a second order phase transition. The λ -type of phase transitions of those systems have been given in the literature. We have reviewed most of those systems in our previous study [1]. Among those systems, NH₄Cl has been more attractive since a lot experimental data regarding the various physical properties of this crystalline solid, have been reported in the literature. We have also studied the NH₄Cl crystal extensively and we have reported our results regarding its λ -phase transition in our earlier studies. Our interest has been to correlate the volume changes to the Raman frequencies for NH₄Cl near its λ -phase transitions, as given in our previous works [1-4]. Using our observed Raman frequencies of some selected modes in NH₄Cl, we have correlated the Raman frequencies to the volume changes for the first order ($P=0$), tricritical ($P\cong 1.6$ kbar) and the second order ($P\cong 2.8$ kbar) phase transitions in this material.

In this study we correlate the volume changes to the ultrasonic frequencies for some modes in NH₄Cl for various pressures near the λ -phase transitions using the literature data. In particular, we correlate the volume changes to the ultrasonic frequencies of the $q[1\bar{1}0]$, the $q[110]$ and the $q[100]$ mode in NH₄Cl.

We can correlate the frequency shifts to the volume changes by means of the mode Grüneisen parameter γ defined as

$$\gamma = - d \ln \nu / d \ln V \quad (2.1)$$

When the frequencies and the volume both change with the temperature at constant pressures, the isobaric mode Grüneisen parameter may then be defined as

This can be written in terms of the thermal expansivity $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ as

$$\gamma_P = -\frac{1}{\alpha} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \quad (2.3)$$

By integrating Eq. (2.3) and adding a constant of integration Δ_P and also the pressure dependent term $A(P)$ we get the frequencies in terms of the volume changes

$$\nu_P(T) = \Delta_P + A(P) + \nu_1 \exp[-\gamma_P \ln(V_P(T)/V_1)] \quad (2.4)$$

as given in our previous study [1]. In Eq. (2.4) the pressure dependent term is defined as

$$A(P) = a_0 + a_1 P + a_2 P^2 \quad (2.5)$$

Here a_0 , a_1 and a_2 are constants. Δ_P is the isobaric order-disorder contribution to the mode frequency. In our treatment we take $\Delta_P \neq 0$ for $T \leq T_\lambda$ and $\Delta_P = 0$ for $T > T_\lambda$. In Eq. (2.4) ν_1 and V_1 are the values of the frequency and volume at given temperature and pressure conditions.

In this study we first determine the mode Grüneisen parameter for each ultrasonic mode by means of Eq. (2.3). We then calculate the ultrasonic frequencies for each mode using the volume changes at various temperatures for constant pressures through Eq. (2.4). Our analyses here are for the ultrasonic modes of $q[1\bar{1}0]$, $q[110]$ and $q[100]$ in NH_4Cl .

The derivation of the Pippard relations which correlate thermodynamic quantities in the vicinity of the phase transitions of the λ type is shown. Pippard relations apply to the systems for which the frequency shifts can be correlated with volume change through a constant γ , the Gruneisen parameter.

Pippard proposed linear relationship between specific heat C_p , thermal

expansion α and isothermal compressibility β in the vicinity of λ point. He arrived at the approximate relations

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda V \alpha + \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda$$

$$\alpha = \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda \beta + \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_\lambda$$

We can get the spectroscopic modification of the above functions, by a substitution of our γ -relations. Then above relations become

$$C_p = \frac{T_\lambda V \Lambda}{\gamma_p} \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p + \text{const}$$

$$\alpha = \frac{1}{T} T_\lambda V \Lambda \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p + \text{const}$$

The length-change data were used to calculate the frequencies through the following relation in which the Gruneisen parameter γ is constant in the vicinity of the λ -point., Here $(dv/dT)_p$ is determined from the $\nu - T$. Our calculated frequencies are listed in the tables and the graphs of these frequencies are drawn as a function of temperature. The calculated frequencies are compared with the experimental frequency values.

We calculated the frequencies from the observed ultrasonic frequencies for the $q[1\bar{1}0]$ mode [5] which varied linearly with the temperature between 250 K < T < 260 K for zero pressure. Our calculated and those observed frequencies [5] for this mode are plotted as a function of temperature for zero pressure (P=0) in Fig. 2.1. We obtained the slope value as $(\partial \nu / \partial T)_p = -0.05584$ kHz/K for this temperature interval of 250 K < T < 260 K, which is well above the transition temperature ($T_\lambda = 242.9$ K, P=0). This slope value gave us the value of $\nu_1 = 385.76$ kHz at T=296 K (P=0). By means of Eq. (2.4), the isobaric mode Grüneisen parameter was obtained as $\gamma_p = 1.05$ for the $q[1\bar{1}0]$ mode of NH_4Cl . For the γ_p value we used the value of thermal expansivity, $\alpha = 1.43 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, which was deduced from the length-change data [6] obtained in the same temperature interval for NH_4Cl . We used those values in Eq. (2.4) and calculated the ultrasonic frequencies for the $q[1\bar{1}0]$ mode of

NH₄Cl for zero pressure. For this calculation the pressure dependent term $A(P)$ was first determined by using the observed values of $\nu_1=388$ kHz and V/V_1 at $T=260$ K. This temperature was chosen to get a constant value of $A(P=0)=0$. We then fitted our calculated frequencies to those observed [5], which gave us Δ_p as a function of ΔT at and below T_λ for $P=0$. As the order-disorder contribution to the ultrasonic frequencies of the $q[1\bar{1}0]$ mode of NH₄Cl, the values of Δ_p are given in Table 2.2.

Our calculated and those observed frequencies [5] for the $q[1\bar{1}0]$ ultrasonic mode of NH₄Cl are given at various temperatures for $P=0$ in Fig. 2.1.

We calculated the frequencies using the observed ultrasonic frequencies for the $q[110]$ mode [5] for the tricritical phase region ($P=1.5$ kbar) of NH₄Cl. For this phase region the frequencies were calculated within the temperature interval of $260\text{ K} < T < 280\text{ K}$, which is well above the transition temperature ($T_\lambda=256\text{ K}$). Within this interval we got the slope value of $(\partial\nu/\partial T)_p = -0.0166\text{ kHz/K}$, from which we had the value of $\nu_1=207\text{ kHz}$ at $T=296\text{ K}$ ($P=1.5$ kbar). This then gave us the value of the isobaric mode Grüneisen parameter as $\gamma_p=0.68$ for the $q[110]$ ultrasonic mode of NH₄Cl ($P=1.5$ kbar) by means of Eq. (2.3). For this phase region we used the value of $\alpha=0.8\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ for the thermal expansivity of NH₄Cl, that was also deduced from the length-change data [6]. The ultrasonic frequencies were then calculated for the $q[110]$ mode of NH₄Cl according to Eq. (2.4). For this calculation the pressure dependent term $A(P)$ was first determined for the pressure of $P=1.5$ kbar using the observed values of $\nu_1=207\text{ kHz}$ and V/V_1 at $T=267\text{ K}$. At this temperature which is well above the transition temperature ($T_\lambda=256\text{ K}$), we obtained the value of $A(P)=1.3\text{ kHz}$ for $P=1.5$ kbar. We then fitted our calculated frequencies to those observed [5], which gave us Δ_p as a function of ΔT at and below T_λ .

Our calculated and those observed frequencies [5] for the $q[110]$ ultrasonic mode of NH₄Cl are given at various temperatures for $P=1.5$ kbar in Fig. 2.8.

The ultrasonic frequencies for the $q[100]$ mode were calculated using the observed frequencies [5], which varied linearly with temperature in the interval of $264\text{ K} < T < 294\text{ K}$. Within this temperature interval which is well above the transition temperature ($T_\lambda=261.76\text{ K}$, $P=2.15$ kbar), the slope value was obtained as $(\partial\nu/\partial T)_p = 0.1263\text{ kHz/K}$. This gave us the value of $\nu_1=308.33\text{ kHz}$ at $T=296\text{ K}$ for $P=2.15$ kbar. Using Eq. (2.3), we obtained the isobaric mode Grüneisen parameter as $\gamma_p=1.05$ for the $q[100]$ mode. For this value, the value of $\alpha=-4.15\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ was used for the thermal expansivity that was deduced from the length-change data [6]. Then, by means of Eq. (2.4) the pressure dependent term $A(P)$ was obtained using the observed values of $\nu_1=318\text{ kHz}$ and V/V_1 at $T=274\text{ K}$. Since this temperature is far away from the transition temperature ($T_\lambda=261.76\text{ K}$, $P=2.15$ kbar), we were then able to obtain $A(P)=11.98\text{ kHz}$ as a constant value. Our calculated frequencies were then fitted to the observed frequencies [5], which gave us the order-disorder contribution to the $q[100]$ mode, Δ_p as a function of ΔT at and below T_λ for $P=2.15$ kbar.

Our calculated frequencies are plotted at various temperatures with those observed frequencies [5] for the $q[100]$ mode of NH₄Cl for $P=2.15$ kbar in Fig. 2.13.

In this study we calculated the ultrasonic frequencies for the $q[1\bar{1}0]$ mode ($P=0$ kbar), the $q[110]$ mode ($P=1.5$ kbar) and the $q[100]$ mode ($P=2.15$ kbar) using the observed frequencies from the literature [5]. For this calculation we first determined the mode Grüneisen parameter for each mode.

The value of the isobaric mode Grüneisen parameter is nearly $\gamma_p=1$ for the $q[1\bar{1}0]$ and $q[110]$ modes and it is -2 for the $q[100]$ mode, as given in Tables 1-29. These values of γ_p can be compared with our values of $\gamma_p=3.1$ for the $\nu_1TA_M(93\text{ cm}^{-1})$ and of $\gamma_p=2.1$ for the $\nu_5TO_M(144\text{ cm}^{-1})$ Raman modes of NH_4Cl [1]. Our values of $\gamma_p=1$ for the $q[1\bar{1}0]$, $q[110]$ and $\gamma_p=-2$ for the $q[100]$ mode can also be compared with our values of $\gamma_p=2.5$ for the $\nu_5TO_\Gamma(174\text{ cm}^{-1})$ Raman mode of NH_4Cl and of $\gamma_p=1.59$ for the $\nu_5TO_M(134\text{ cm}^{-1})$ Raman mode of NH_4Br [3].

Using our values of γ_p given in Tables 2.2, 2.17 and 2.28, we calculated the ultrasonic frequencies for each mode. For calculating the frequencies, the $A(P)$ and Δ_p terms were employed according to Eq. (2.4). The values of $A(P)$ increased as the pressure was increased, as given in tables. With our values of γ_p and $A(P)$, and the temperature dependent function Δ_p , the ultrasonic frequencies calculated here are in quite good agreement with the experimentally observed frequencies for the $q[1\bar{1}0]$ and $q[110]$ modes in the first order ($P=0$) and in the tricritical ($P=1.5$ kbar) phase regions, as seen in Figs. 2.1 and 2.8, respectively. For the $q[100]$ mode agreement is not that good between our calculated frequencies and the observed frequencies from the literature for the second order phase region ($P=2.15$ kbar) as also seen from Fig. 2.13. Above the transition temperature ($T_\lambda=261.8\text{ K}$) our calculated frequencies seem to agree with those observed for the interval of about 10 K ($270\text{ K}<T<280\text{ K}$). As the temperature increases further, there occurs the discrepancy between our calculated frequencies and those observed. Below T_λ , this discrepancy becomes more apparent. If one is able to extrapolate the observed and calculated frequencies starting from the low temperatures, say from about 250 K up to 260 K, both frequencies would coincide nearly at the transition temperature as seen in Fig. 2.13. In fact, the critical behavior of this mode is rather different, when compared with that of the $q[1\bar{1}0]$ and $q[110]$ modes, as we can see from Figs. 2.1, 2.8 and 2.13. That difference between the $q[100]$ mode and those modes of $q[1\bar{1}0]$ and $q[110]$ occurs firstly in their slopes, the positive slope for the former and the negative slope for the latter (see Table 1). As far as the isobaric mode Grüneisen parameter is concerned, there happens to be the same value of $\gamma_p\approx 1$ for all the three modes. We also note here that the first order character of the phase transition in NH_4Cl is exhibited by the observed and calculated frequencies of the $q[1\bar{1}0]$ mode for $P=0$, as seen from Fig. 2.1. For this mode the frequency jump at the transition temperature ($T_\lambda=242.9\text{ K}$) is about $\Delta\nu=3\text{ kHz}$ (Fig. 2.1), whereas this jump is nearly $\Delta\nu=1\text{ kHz}$ for the $q[110]$ mode for the pressure of $P=1.5$ kbar (Fig. 2.8). This decrease of the frequency jump as the pressure increases, is an indication that the first order phase transition ($P=0$) changes its character towards the tricritical one ($P=1.5\text{ kbar}$) in NH_4Cl .

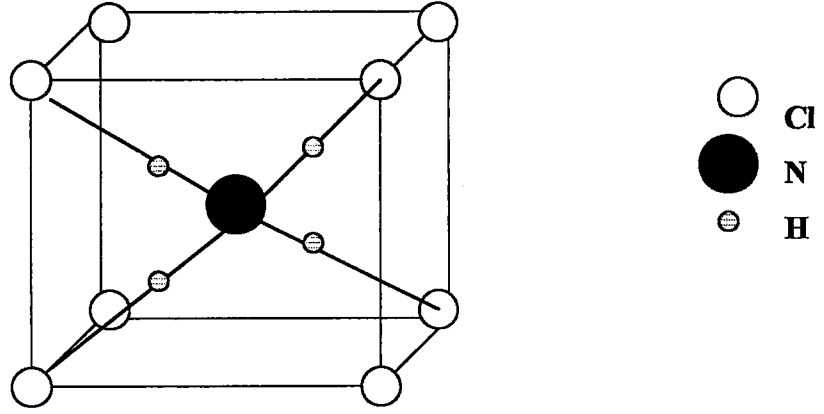
Finally, the $(dP/dT)_\lambda$ slope values of $[110]$ ultrasonic modes of NH_4Cl at $P=0$ Kbar and $P=1.5$ Kbar were calculated. It can be shown that those results are close to the literature data [13] and [14].

BÖLÜM 1

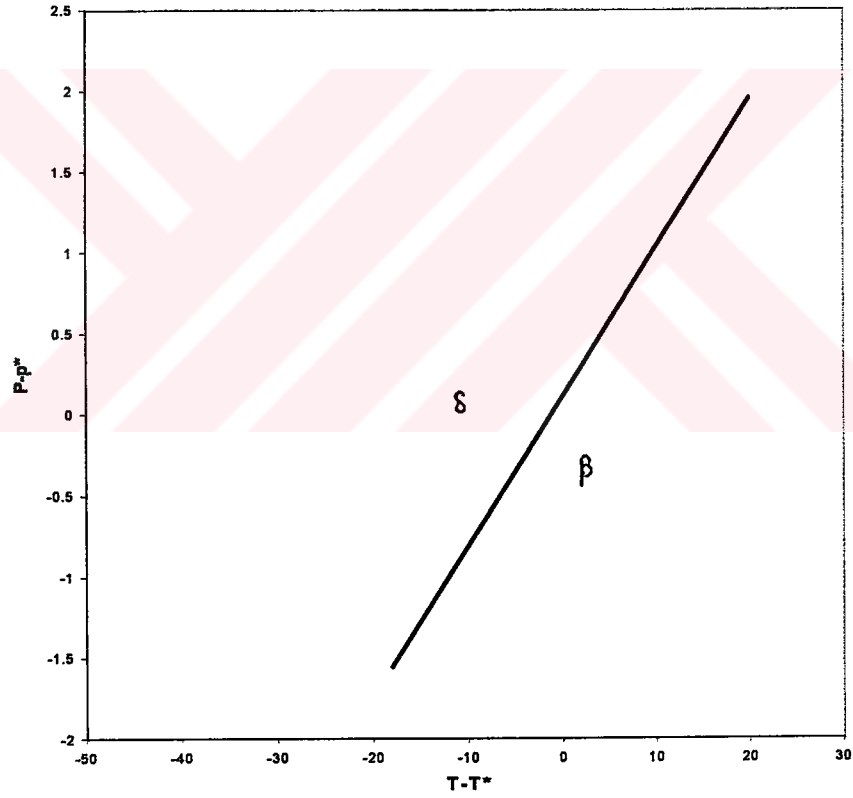
GİRİŞ

λ - tipi faz geçişlerinin incelenmesi çoğu maddelerin böyle bir geçiş yapmasından dolayı çekici olmaktadır. Bu sistemler arasında, bazı ferromanyetik ve anti-ferromanyetik maddeler, katı kristaller ve ikinci derece faz geçişi olarak incelenebilen λ -tipi faz geçişi sergileyen diğerleri vardır. λ -tipi faz geçişleriyle ilgili sistemler literatürde verilmiştir. Bu sistemlerin çoğu [1] tekrar incelenmiştir. Bu sistemler arasında NH_4Cl , literatürde bu katı kristalin değişik fiziksel özelliklerine göre bol miktarda deneysel veri bulunabilmesi dolayısıyla çekici olmuştur. NH_4Cl kristali CsCl-tip yapıdadır (Şekil 1.1) ve λ -faz geçişiyle ilgili sonuçlar ilk baştaki çalışmalarda [1-4] çıkartılmıştı (Şekil 1.2). Önceki çalışmalarda [1] verildiği gibi ilgilenilen konu NH_4Cl nin λ -geçişi yakınında hacim değişimlerini Raman frekanslarına bağlamaktı. NH_4Cl 'deki bazı seçilmiş modların gözlemlenen Raman frekanslarını kullanarak Raman frekansları, birinci ($P=0$), üçlü kritik ($P\approx 1.6$ kbar) ve ikinci ($P\approx 2.8$ kbar) merteye faz geçişleri için hacim değişimlerine bağlanmıştı.

Bu çalışmada ise literatür verilerini kullanarak [5-6] hacim değişimleri λ -faz geçişi yakınlarında değişik basınçlarda NH_4Cl 'deki bazı modlar için *ultrasonik frekanslara* bağlanmıştır. Ayrıca, hacim değişimleri $q[1\bar{1}0]$, $q[110]$ ve $q[100]$ modlarındaki ultrasonik frekanslara bağlılığı farklı sabit basınç etkileri altında incelenmiştir.



Şekil 1.1 NH_4Cl 'nin düzensiz β fazındaki birim hücre yapısı



Şekil 1.2 NH_4Cl nin faz diagramı. β düzensiz fazı ve δ düzenli fazı göstermektedir. $T^* = 254 \text{ K}$ ve $P^* = 1.5 \text{ kbar}$ NH_4Cl 'de üçlü kritik noktadır

BÖLÜM 2

FREKANS KAYMALARININ HESAPLANMASI

Aşağıda tanımlanan γ mod Grüneisen parametresi yardımıyla frekans kaymalarını hacim değişimlerine bağlayabiliriz,

$$\gamma = -d \ln \nu / d \ln V \quad (2.1)$$

Frekans ve hacim her ikisi birden sabit basınçta sıcaklıkla değişir, o zaman izobarik mod Grüneisen parametresi aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$\gamma_P = -\frac{V}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial V} \right)_P \quad (2.2)$$

Bu ise termal genleşme terimleriyle yazılabilir, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ böylece

$$\gamma_P = -\frac{1}{\alpha} \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \quad (2.3)$$

γ Grüneisen parametresi anharmonikliğin bir ölçüsüdür. Çünkü anharmoniklik etkileri titreşim frekanslarının hacim değişimlerine bağlıdır. Bu bağıllık titreşim modu ile değişir ve (2.1) Grüneisen moduna karşılık gelir.

Eşitlik (2.3)'ün integrasyonu ve Δ_p integrasyon sabitinin ve $A(P)$ basınç bağımlılığı teriminin eklenmesi ile frekansları hacim değişimleri terimleriyle önceki çalışmalarda verildiği gibi [1] elde ederiz.

$$\nu_p(T) = \Delta_p + A(P) + v_1 \exp[-\gamma_p \ln(V_p(T)/V_1)] \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4)'teki basınç bağımlılığı terimi aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır,

$$A(P) = a_0 + a_1 P + a_2 P^2 \quad (2.5)$$

Burada a_0 , a_1 ve a_2 sabitlerdir. Δ_p mod frekansını düzelten izobarik terimdir. İşlemlerimizde $T \leq T_\lambda$ için $\Delta_p \neq 0$ ve $T > T_\lambda$ için $\Delta_p = 0$ alacağız. Eşitlik (2.4)'te v_1 and V_1 verilen sıcaklık ve basınç şartları altında frekans ve hacim değerleridir.

Bu çalışmada ilk olarak Eşitlik (2.3) yardımıyla her bir ultrasonik mod için mod Grüneisen parametresi belirlendi. Sonra Eşitlik (2.4) üzerinden sabit basınçlar için değişik sıcaklıklarda her bir mod için hacim değişimleri kullanılarak ultrasonik frekanslar hesaplandı. Buradaki analizler NH_4Cl 'ün faz geçiş bölgelerindeki $q[1\bar{1}0]$, $q[110]$ $q[100]$ modları içindir.

2.1 PIPPARD BAĞINTILARI

Pippard bağıntıları, λ türü faz geçişleri gösteren sistemlerde λ noktası komşuluğunda termodinamik nicelikleri birbirine bağlar. Pippard [7], λ noktası civarında özgül ısı C_P , ısısal genleşme katsayısı α ve eşsıcaklıklı sıkıştırılabilirlik β nin benzer kritik davranışlar gösterdiği varsayımından hareketle termodinamik nicelikler arasında aşağıdaki bağıntıların yazılabileceğini gösterdi:

$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda V \alpha + \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda \quad 2.6$$

$$\alpha = \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda \beta + \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda \quad 2.7$$

Frekans kaymalarıyla termodinamik fonksiyonların birbirleri arasında λ noktası yakınında lineer bir ilişki olduğu, Pippard bağıntılarından hareketle aşağıda gösterilecektir. Bu genelde faz geçişi süresince sabit kaymaları arasında kalan Grüneisen parametresi aracılığıyla hacim değişimi ile frekans kaymaları arasında ilişki kurulabilecek sistemlere uygulanabilir. Böylelikle (2.6) eşitliğinde C_P/T 'nin αV 'ye göre λ -geçiş noktası komşuluğundaki sıcaklıklarda çizimi P-T faz diagramında $(dP/dT)_\lambda$ eğimini verir.

Frekans kaymaları ile özgül ısı ve genleşme katsayısı; ayrıca genleşme katsayısı ve izotermal sıkıştırılabilirlik arasında ilişki kurulabilir. Benzer şekilde eşbasıncılı (izobarik) ve eşsıcaklıklı (izotermal) mod Grüneisen parametrelerini ise sırasıyla

$$\gamma_P = -\frac{1}{\alpha} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.8)$$

$$\gamma_p = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T \quad (2.9)$$

olarak tanımlayabiliriz. (2.1 bölümüne bakınız).

(2.8) ve (2.9) bağıntıları (2.6) ve (2.7) bağıntılarında yerine konursa

$$C_p = \frac{T_\lambda V \Lambda}{\gamma_p} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \text{sabit} \quad (2.10)$$

$$\alpha = \frac{1}{T} T_\lambda V \Lambda \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \text{sabit} \quad (2.11)$$

Denklemlerde λ geçiş eğrisinden eğim $\Lambda=(dP/dT)_\lambda$ olarak elde edilir.

α 'nın β 'ye göre λ -geçiş komşuluğunda çizimi yine $(dP/dT)_\lambda$ 'yi bulmamızı sağlar. Öte yandan Pippard bağıntılarının spektroskopik modifikasyonları [8] olarak yazabileceğimiz (2.10) ve (2.11) bağıntılarında sırasıyla C_p nin $(\partial \ln v / \partial T)_p$ ye ve α 'nın $(\partial \ln v / \partial T)$ ye göre grafikleri $\Lambda=(dP/dT)_\lambda$ eğimini verecektir.

Öte yandan titreşim frekanslarının sıcaklık ve basınçla λ -noktası civarında kritik davranışı ise,

$$\ln(v/v_\lambda) = B|\epsilon|^{1-a} \quad (2.12)$$

kuvvet yasası bağıntısıyla betimlenebilir. Burada $|\epsilon| = (T - T_\lambda)/T_\lambda$ olarak indirgenmiş sıcaklık v_λ , λ -noktasındaki kritik frekans ve β genlik değeridir. Buradan

$\ln(\ln(v/v_\lambda))$ 'nın $\ln|\epsilon|$ ye göre grafiğinden ($T < T_\lambda$ ve $T > T_\lambda$ için) doğru eğimi $(1-a)$ 'yı verir ve böylelikle C_p , α , β nın λ -noktası civarında kritik davranışını betimleyen kritik üs a , titreşim frekans kaymalarından elde edilir.



2.2 NH₄Cl 'DE $q[1\bar{1}0]$ MODU İÇİN FREKANS HESAPLAMALARI

Bu analizler için gerekli stratejiyi tek tek 1, 200, 400 ve 600 bar basınçlara girmeden önce belirlemek gerekmektedir. Sadece bir mod Grüneisen parametresi, bir hacim verisi [6], bir v_1 ve $A(P)$ basınç terimindeki a_0 , a_1 ve a_2 katsayılarının bir mod için aynı olması gerekmektedir.

Önce NH₄Cl 'deki $q[1\bar{1}0]$ modu için 1 bar basınç altında v - ΔT grafiğinde verilen deneysel veriler alındı [5]. $\Delta T > 0$ için düzensiz faz bölgesindeki frekans değerleri bir doğruya fit edilebilir. $5K < \Delta T < 16K$ sıcaklık aralığında bir fit doğrusu hazırlanmıştır. Bu doğrunun denklemi $v = -.05585\Delta T + 388.865$ 'den $\partial v / \partial \Delta T = -0.05585$ K/KHz elde edilir. v_1 ise 296 K 'deki frekans değeridir. Ancak burada sıcaklık $\Delta T = T - T_\lambda$ olarak belirlendiğinden 296 K 'nin ΔT 'ye göre ne olması gerektiği ancak T_λ bulunarak görülebilir. T_λ ise [5] ' de verilen P-T doğrusundan 241.15 K olarak bulunur. $296 - 241.15 = 54.85$ K değerini yukarıda elde edilen fit doğrusunda yerine koyarsak $v_1 = 385.80$ KHz olarak bulunmuş olur.

Gereken hacim verileri [6] $L_P^T / L_1^{296} - T$ grafiğindeki 1 bar için ölçülmüş 230K-265K arasındaki değerlerdir. Geçiş sıcaklığı 242.9 K olarak verilmiştir. Bu veriler v - ΔT grafiği üzerinde gözlenen değerlerle hesaplanan değerler karşılaştırılacağı için $L_P^T / L_1^{296} - T$ grafiğinin $L_P^T / L_1^{296} - \Delta T$ grafiğine dönüştürülmesi yerinde olur. Bunun için $\Delta T = 0$ olarak alınması yeterlidir. Böylece elde edilen grafiğin $\Delta T > 0$ faz bölgesindeki parçasına doğrusal fit yapılarak $L_P^T / L_1^{296} = 0.0000498\Delta T + 0.99730$ denklemi elde edilmiştir. Buradan ısısal genleşme α 'nın bulunmasına yardım eden $\partial(L_P^T / L_1^{296}) / \partial \Delta T = 0.0000498$ K⁻¹ bulunur.

$\Delta T > 0$ bölgesinde mümkün mertebe birbirine oldukça yakın ΔT değerlerine karşılık gelen v ve L_P^T / L_1^{296} değerleriyle mod Grüneisen parametresini bulma yoluna gidilecektir. Eşitlik (2.2)'yi hatırlarsak;

$$\gamma_P = -\frac{V}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial V} \right)_P$$

α ısısal genleşmesi $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ idi,

$$\gamma_P = -\frac{1}{\nu} \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P$$

Burada $1/\nu(\partial \nu / \partial \Delta T)$ bellidir. α 'yı ise elimizdeki $\partial(L_P^T/L_1^{296})/\partial \Delta T$ 'ye göre yazmak mümkündür. Sözü edilen L_P^T/L_1^{296} uzunluk birimi olduğundan $(L_P^T/L_1^{296})^3 = V/V_1$ gibi düşünülebilir. Bu durumda,

$$\alpha \equiv \frac{3}{L_P^T / L_1^{296}} \left(\frac{\partial L_P^T / L_1^{296}}{\partial \Delta T} \right)_P \quad (2.13)$$

olacaktır. Böylece

$$\gamma_P \equiv \frac{-\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial \Delta T} \right)_P}{\frac{3}{L_P^T / L_1^{296}} \left(\frac{\partial L_P^T / L_1^{296}}{\partial \Delta T} \right)_P} \quad (2.14)$$

olur.

$\Delta T > 0$ 'de γ_p 'nin hesaplanması için Tablo 2.1 oluşturulmuş ve görüleceği gibi $\gamma_p = 0.98$ olarak bulunmuştur.

Tablo 2.1 NH_4Cl için $q[1\bar{1}0]$ modunda γ_p 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}}$	L_P^T/L_1^{296}	$-1/v(\partial v/\partial \Delta T)$	$3/L_P^T/L_1^{296}(\partial(L_P^T/L_1^{296})/\partial \Delta T)$	γ
1.19	388.9	0.99734	0.0001436	0.0001498	0.9585907
2.09	388.9	0.99739	0.0001436	0.0001498	0.9587373
6.57	388.5	0.99767	0.0001437	0.0001497	0.9599198
12.24	388.2	0.99792	0.0001439	0.0001497	0.9611003
16.42	388	0.99816	0.0001439	0.0001497	0.9617031
Ortalama					0.9600102

Şimdi sıra başta söylendiği gibi $A(P)$ teriminin hesaplanmasına geldi. 0, 400 ve 600 bar'da $v' = v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})}$ değerleri, $\Delta T = 54.85$ K 'de ($\Delta T > 0$ faz bölgesinde seçilen bir nokta),

$v'_1 = 385.80$ KHz zaten biliniyordu.

$v'_{600} = 385.791$ KHz

$v'_{400} = 385.798$ KHz

gözlenen değerleri alınarak,

$v'_1 - v_1 = 0$.

$v'_{600} - v_1 = -0.0119$ KHz

$v'_{400} - v_1 = -0.0046$ KHz

Bu farkları $A(P)$ teriminin getirdiği düşünülerek ve $\Delta T > 0$ bölgesinde Eşitlik 2.4, ΔT 'nin de 0 olmasıyla şöyle yazılabilir,

$$v=A(P)+v_1e^{-3\gamma\ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.15)$$

ve

$A(P)=a_0+a_1P+a_2P^2$ (P ,Kbar birimleriyle) olduğuna göre,

$P=1$ bar yaklaşık olarak 0 kbar olarak alınabilir o zaman $a_0=0$,

$$-0.0119= a_1(0.6)+a_2(0.6)^2 \quad (P=600 \text{ bar}=0.6\text{Kbar})$$

$$-0.0046= a_1(0.4)+a_2(0.4)^2 \quad (P=400 \text{ bar}=0.4\text{Kbar})$$

şeklinde elimizde iki bilinmeyenli iki denklem kalmaktadır.

Bu da, $a_1=-0.0002$ ve $a_2=-0.0414$ olarak bulunur. Sonuçta $A(P)$ terimi basınca bağlı olarak

$$A(P)=-0.0002P-0.0414P^2 \quad (2.16)$$

olarak elde edilir.

Stratejinin ikinci aşaması NH_4Cl 'de $q[1\bar{1}0]$ modunda tek tek 0, 200, 400 ve 600 bar sabit basınç altında $\Delta T < 0$ düzenli faz bölgesinde frekanslara bir sıcaklık düzeltmesi veren Δ_P terimini hesaplamak oluşturmaktadır. Tabii bu mod için uygulanan yöntemlerin hepsi diğer modlarda da geçerli olacaktır. Ve böylelikle tüm ele aldığımız modlarda faz geçiş bölgeleri için frekans kaymaları hesaplanmış olacaktır.

2.1.1 NH_4Cl 'de $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0$ kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)$, 0 kbar için sadece $a_0 = 0$ 'da 0'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.17)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v'_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.2 $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.84	0.507	= 164.87a - 12.84b + c
-5.97	0.622	= 35.64a - 5.97b + c
-0.9	-0.197	= 0.81a - 0.9b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.015$, $b = -0.2645$, $c = -0.4232$ olarak bulunur ve Δ_P ,

$$\Delta_P = -0.015\Delta T^2 - 0.264\Delta T - 0.423 \quad (2.18)$$

Bu durumda $\alpha[1, 1.0]$ modunda $P=0$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = -0.015\Delta T^2 - 0.264\Delta T - 0.423 + 385.80 + e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.19)$$

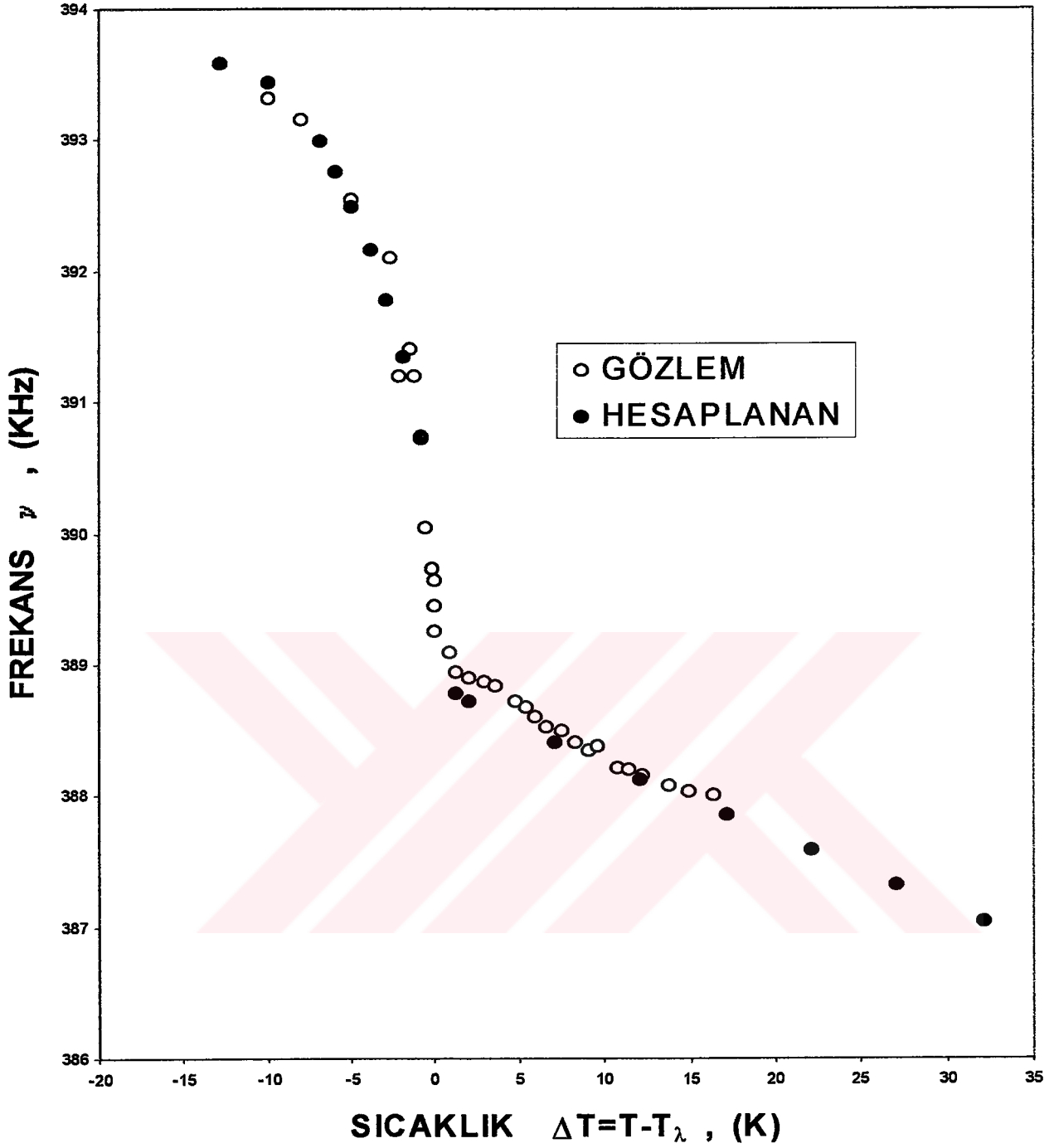
burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.3 te hesaplanmış ve Şekil 2.1 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.3 NH₄Cl ‘de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için $P=0$ kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.96$ ve $\nu_1=385.80$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.1’de karşılaştırılmıştır.

ΔT [1],[2]	$\nu_{\text{gözlem}}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	ν'	$A(P)$ (2.16)	$\nu'+A(P)$	ΔT (2.18)	ν_{hesap} (2.19)
-12.84	393.59	0.99353	393.08	0	393.08	0.507	393.59
-10.00	393.31	0.99386	392.71	0	392.71	0.726	393.43
-8.06	393.15						
-6.90		0.99422	392.30	0	392.30	0.690	392.99
-5.97	392.75	0.99437	392.13	0	392.13	0.623	392.75
-5.07	392.54	0.99452	391.96	0	391.96	0.533	392.49
-3.90		0.99468	391.78	0	391.78	0.381	392.16
-2.90		0.99487	391.56	0	391.56	0.218	391.78
-2.69	392.10						
-2.10	391.19						
-1.90		0.99508	391.32	0	391.32	0.025	391.35
-1.49	391.41						
-1.19	391.19						
-0.84	390.74	0.99542	390.94	0	390.94	-0.212	390.73
-0.54	390.04						
-0.24	389.72						
0.00	389.64						
0.00	389.45						
0.00	389.25						
0.90	389.08						
1.19	388.94	0.99734	388.77	0	388.77		388.77
2.09	388.90	0.99739	388.72	0	388.72		388.72
2.93	388.87						
3.58	388.83						
4.78	388.72						
5.37	388.67						
5.97	388.60						
6.57	388.53						
7.10		0.99767	388.40	0	388.40		388.40
7.46	388.50						

8.33	388.40					
9.10	388.34					
9.61	388.38					
10.75	388.21					
11.43	388.19					
12.10		0.99792	388.12	0	388.12	388.12
12.24	388.15					
13.73	388.08					
14.93	388.04					
16.42	388.00					
17.10		0.99816	387.85	0	387.85	387.85
22.10		0.99840	387.59	0	387.59	387.59
27.10		0.99864	387.32	0	387.32	387.32
32.10		0.99889	387.04	0	387.04	387.04





ŞEKİL 2.1 $q[11\bar{0}]$ ultrasonik modu ve $P=0$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.2.1 NH₄Cl'de q[1 $\bar{1}$ 0] modunda P=0 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)$, 0 kbar için sadece $a_0 = 0$ 'da 0'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.17)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.2 q[1 $\bar{1}$ 0] modunda P=0 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$	$= a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.84	0.507	= 164.87a - 12.84b + c
-5.97	0.622	= 35.64a - 5.97b + c
-0.9	-0.197	= 0.81a - 0.9b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.015$, $b = -0.2645$, $c = -0.4232$ olarak bulunur ve Δ_P ,

Bu durumda $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.2$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

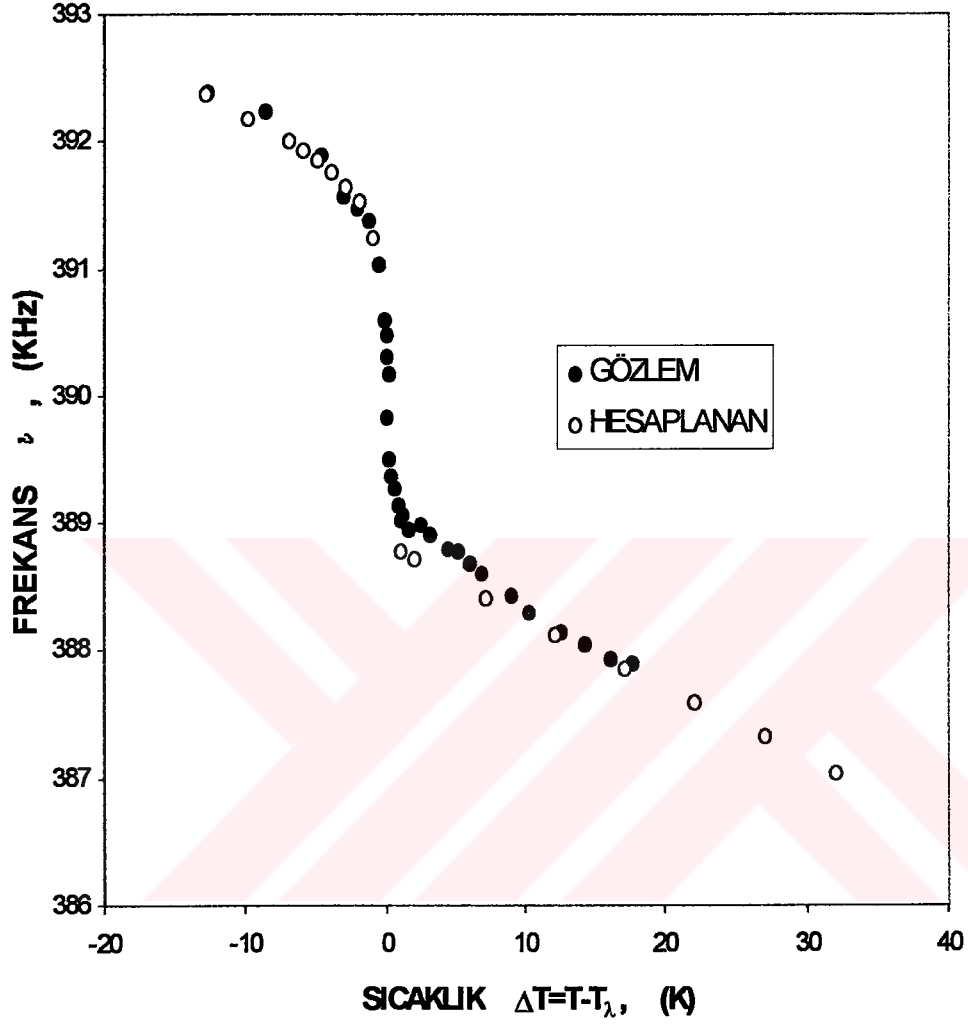
$$\nu=0.025\Delta T^2+0.1189\Delta T+0.4144-0.0066+385.80e^{-3\gamma\ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.22)$$

burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.5'te hesaplanmış ve Şekil 2.2 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.5 NH₄Cl ‘de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için P=0.2 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.96$ ve $v_1=385.80$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.2’de karşılaştırılmıştır.

ΔT [1],[2]	$v_{\text{gözlem}}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.16)	$v'+A(P)$	Δ_T (2.21)	v_{hesap} (2.22)
-12.90		0.99353	393.08	-0.00067	393.08	-0.707	392.38
-12.73	392.39						
-9.90		0.99386	392.71	-0.00067	392.71	-0.520	392.19
-8.64	392.23						
-6.90		0.99422	392.30	-0.00067	392.30	-0.288	392.01
-5.91	391.93						
-5.90		0.99437	392.13	-0.00067	392.13	-0.201	391.93
-4.90		0.99452	391.96	-0.00067	391.96	-0.109	391.85
-4.70	391.89						
-3.90		0.99468	391.78	-0.00067	391.77	-0.012	391.76
-3.03	391.57						
-2.90		0.99487	391.56	-0.00067	391.56	0.090	391.65
-2.12	391.47						
-1.90		0.99508	391.32	-0.00067	391.32	0.197	391.52
-1.21	391.38						
-0.91	391.25						
-0.90		0.99542	390.94	-0.00067	390.94	0.309	391.25
-0.46	391.04						
-0.15	390.60						
0.00	390.48						
0.00	390.31						
0.15	390.17						
0.00	389.83						
0.15	389.50						
0.30	389.37						
0.61	389.27						
0.91	389.14						
1.10		0.99734	388.77	-0.00067	388.77		388.77
1.21	389.06						
1.06	389.02						
1.67	388.94						

2.10		0.99739	388.72	-0.00067	388.72	388.72
2.42	388.98					
3.18	388.91					
4.39	388.79					
5.15	388.77					
6.06	388.68					
6.82	388.60					
7.10		0.99767	388.40	-0.00067	388.40	388.40
8.94	388.43					
10.30	388.30					
12.10		0.99792	388.12	-0.00067	388.12	388.12
12.58	388.15					
14.24	388.04					
16.06	387.93					
17.10		0.99816	387.85	-0.00067	387.85	387.85
17.73	387.89					
22.10		0.99840	387.59	-0.00067	387.59	387.59
27.10		0.99864	387.32	-0.00067	387.32	387.32
32.10		0.99889	387.04	-0.00067	387.04	387.04



ŞEKİL 2.2 $q[110]$ ultrasonik modu ve $P=0.2$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.1.3 NH₄Cl için $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.4$ kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P) = -0.0046$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} \quad (2.23)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a , b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.6 $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.4$ kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.576	-0.40	= 165.869a - 12.87b + c
.909	-0.07	= 34.916a - 5.909b + c
-0.909	-0.14	= 0.826a - 0.909b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.0052$, $b = -0.0484$, $c = -0.1776$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.0052\Delta T^2 - 0.0484\Delta T - 0.1176 \quad (2.24)$$

Bu durumda $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.4$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

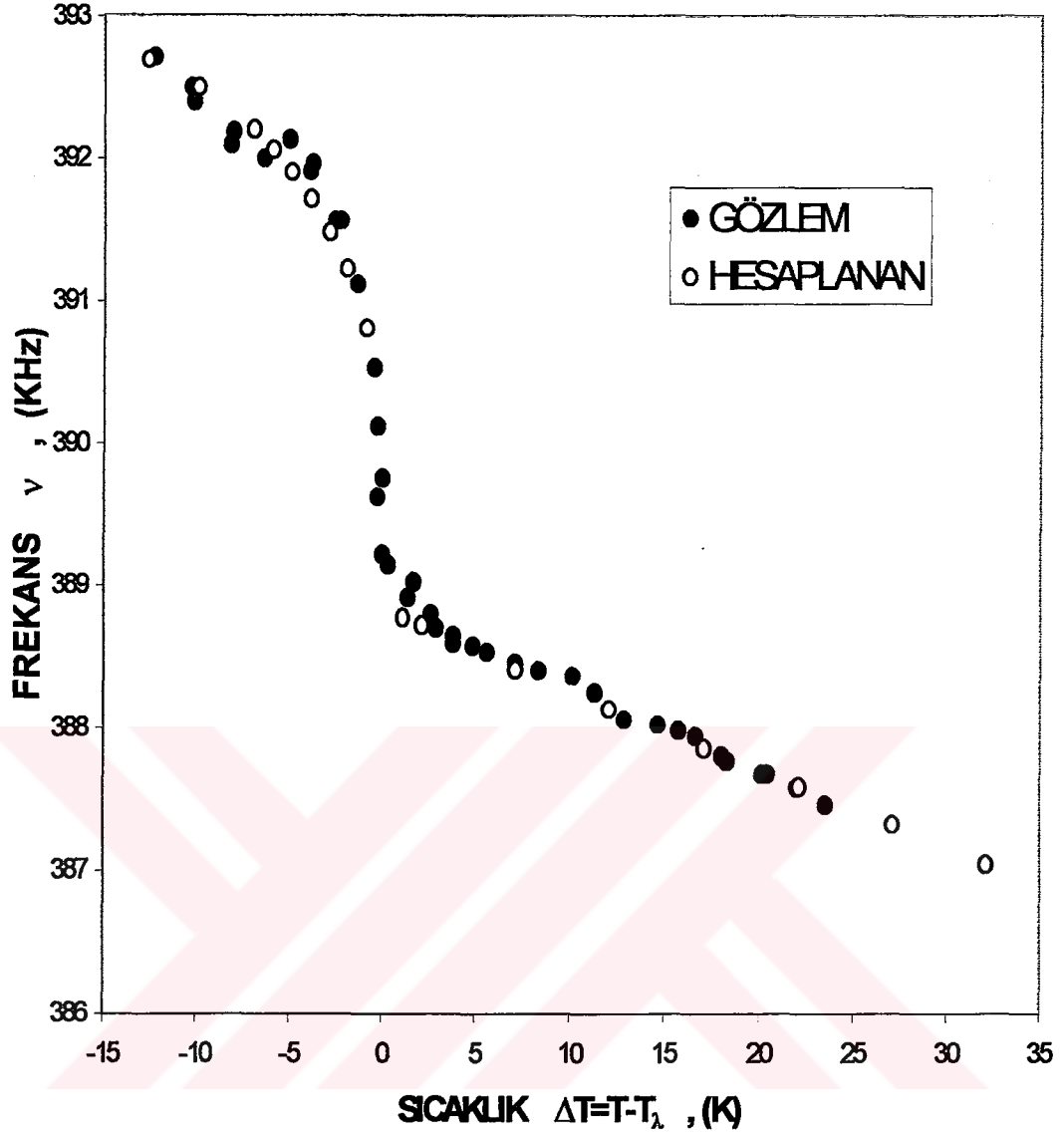
$$\nu = -0.0052\Delta T^2 - 0.0484\Delta T - 0.1176 - 0.0046 + 385.80e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.25)$$

burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.7'de hesaplanmış ve Şekil 2.3 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.7 NH₄Cl ‘de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için $P=0.4$ kbar ‘da gözlenen $[1,2]$ değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.96$ ve $v_1=385.80$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.3’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{\text{gözlem}}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.16)	$v'+A(P)$	Δ_T (2.24)	v_{hesap} (2.25)
-12.58	392.69	0.99353	393.08	-0.00465	393.09	-0.396	392.69
-12.27	392.71						
-10.30	392.50						
-10.15	392.40						
-9.90		0.99386	392.71	-0.00465	392.71	-0.211	392.50
-8.03	392.19						
-8.18	392.10						
-6.90		0.99422	392.30	-0.00465	392.30	-0.092	392.21
-6.36	392.00						
-5.91	392.06	0.99437	392.13	-0.00465	392.13	-0.074	392.06
-5.00	392.14						
-4.90		0.99452	391.96	-0.00465	391.96	-0.066	391.90
-3.79	391.96						
-3.94	391.91						
-3.90		0.99468	391.78	-0.00465	391.78	-0.068	391.71
-2.90		0.99487	391.56	-0.00465	391.56	-0.081	391.48
-2.58	391.56						
-2.27	391.56						
-1.90		0.99508	391.32	-0.00465	391.33	-0.105	391.22
-1.36	391.12						
-0.91	390.80	0.99542	390.94	-0.00465	390.94	-0.138	390.80
-0.45	390.53						
-0.30	390.12						
0.00	389.75						
-0.30	389.62						
0.00	389.22						
0.30	389.14						
1.10		0.99734	388.77	-0.00465	388.78	-0.237	388.78
1.67	389.03						
1.36	388.91						
2.10		0.99739	388.72	-0.00465	388.72	-0.302	388.72

2.58	388.80						
2.88	388.71						
3.79	388.65						
3.79	388.59						
4.85	388.57						
5.61	388.53						
7.12	388.46	0.99767	388.40	-0.00465	388.41	-0.788	388.41
8.33	388.40						
10.15	388.36						
11.36	388.25						
12.10		0.99792	388.12	-0.00465	388.13	-1.530	388.13
12.88	388.06						
14.70	388.02						
15.76	387.98						
16.67	387.94						
17.10		0.99816	387.85	-0.00465	387.86	-2.535	387.86
18.03	387.81						
18.33	387.77						
20.15	387.67						
20.46	387.67						
21.97	387.58						
22.10		0.99840	387.59	-0.00465	387.59	-3.803	387.59
23.49	387.46						
27.10		0.99864	387.32	-0.00465	387.32	-5.332	387.32
32.10		0.99889	387.04	-0.00465	387.04	-7.122	387.04



ŞEKİL 2.3 $q[110]$ ultrasonik modu ve $P=0.4$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.2.4 NH₄Cl için $q[1\bar{1}0]$ modunda P=0.6 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P) = -0.0119$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{gözlem} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{gözlem} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.26)$$

$v_{gözlem}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.8 $q[1\bar{1}0]$ modunda P=0.6 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{gözlem} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.879	0.744	= 165.869a - 12.879b + c
-4.848	0.241	= 23.503a - 4.848b + c
-1.97	0.217	= 3.880a - 1.97b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.005$, $b = -0.26$, $c = -0.248$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.005\Delta T^2 - 0.26\Delta T - 0.248 \quad (2.27)$$

Bu durumda $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.6$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

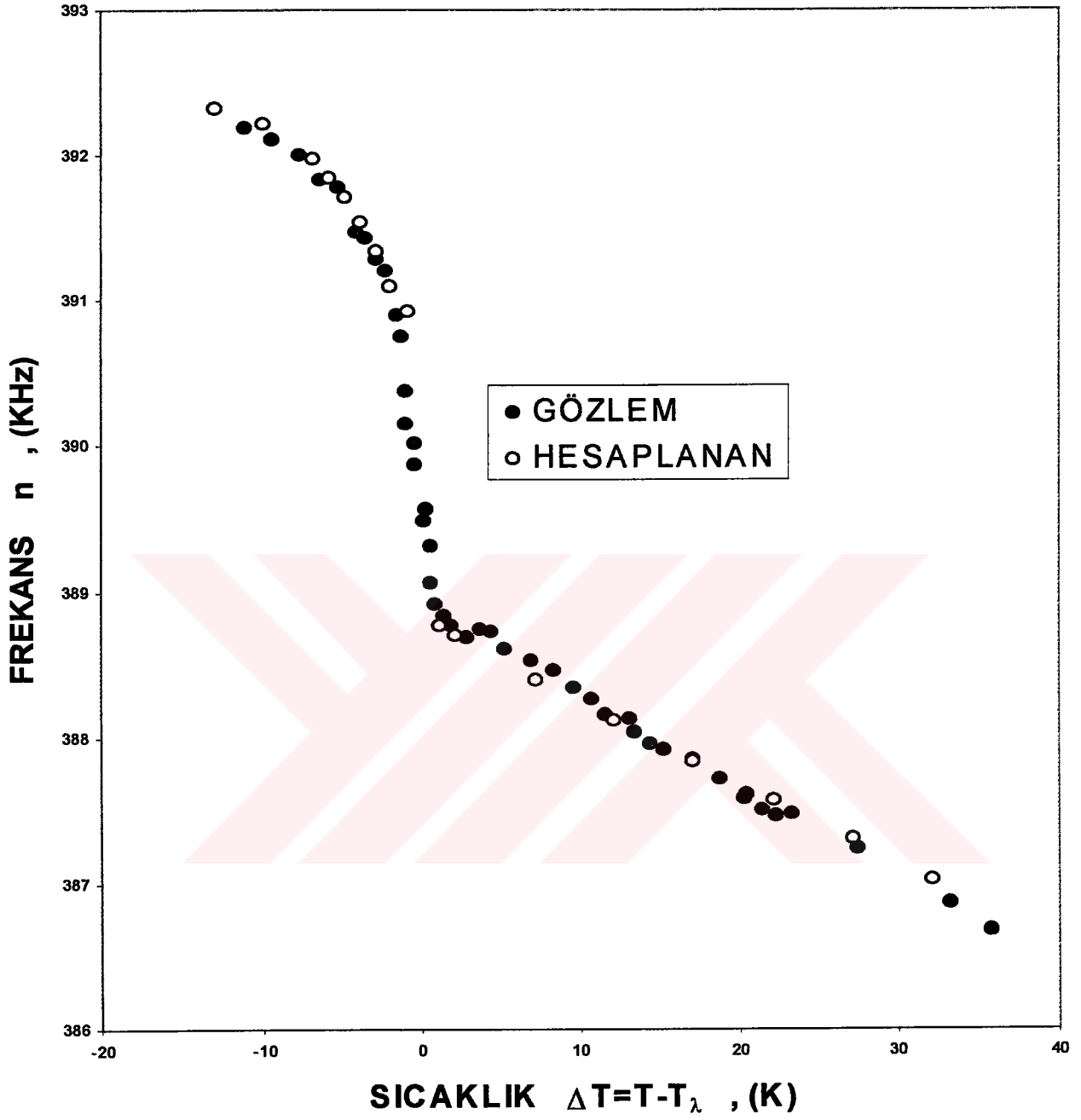
$$\nu = -0.005\Delta T^2 - 0.26\Delta T - 0.248 - 0.0119 + 385.80e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.28)$$

burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.9'da hesaplanmış ve Şekil 2.4 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.9 NH₄Cl ‘de $q[1\bar{1}0]$ ultrasonik modu için P=0.6 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.96$ ve $v_1=385.80$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.4’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{gözlem}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.16)	$v'+A(P)$	Δ_T (2.27)	v_{hesap} (2.28)
-12.88	392.33	0.99353	393.08	-0.01194	393.07	-0.744	392.33
-11.06	392.19						
-9.90		0.99386	392.71	-0.01194	392.70	-0.483	392.21
-9.38	392.12						
-7.73	392.00						
-6.90		0.99422	392.30	-0.01194	392.29	-0.309	391.98
-6.36	391.83						
-5.90		0.99437	392.13	-0.01194	392.12	-0.270	391.84
-5.30	391.78						
-4.85	391.70	0.99452	391.96	-0.01194	391.95	-0.241	391.70
-4.09	391.46						
-3.90		0.99468	391.78	-0.01194	391.76	-0.224	391.54
-3.64	391.43						
-2.90		0.99487	391.56	-0.01194	391.55	-0.216	391.33
-2.88	391.28						
-2.27	391.20						
-1.97	391.09	0.99508	391.32	-0.01194	391.31	-0.217	391.09
-1.67	390.90						
-1.36	390.75						
-1.06	390.37						
-1.06	390.16						
-0.90		0.99542	390.94	-0.01194	390.93		390.93
-0.46	390.02						
-0.46	389.87						
0.30	389.56						
0.15	389.49						
0.45	389.31						
0.45	389.07						
0.76	388.91						
1.10		0.99734	388.77	-0.01194	388.76		388.76
1.36	388.84						

1.82	388.76					
2.10		0.99739	388.72	-0.01194	388.71	388.71
2.73	388.69					
3.64	388.74					
4.39	388.72					
5.15	388.61					
6.82	388.53					
7.10		0.99767	388.40	-0.01194	388.39	388.39
8.33	388.46					
9.54	388.34					
10.76	388.27					
11.52	388.15					
12.10		0.99792	388.12	-0.01194	388.11	388.11
13.05	388.14					
13.33	388.04					
14.39	387.96					
15.17	387.92					
17.12	387.85	0.99816	387.85	-0.01194	387.84	387.84
18.79	387.71					
20.30	387.58					
20.46	387.62					
21.52	387.50					
22.10		0.99840	387.59	-0.01194	387.57	387.57
22.27	387.46					
23.33	387.48					
27.10		0.99864	387.32	-0.01194	387.31	387.31
27.42	387.23					
32.10		0.99889	387.04	-0.01194	387.03	387.03
33.23	386.87					
35.69	386.67					



ŞEKİL 2.4 $q[11\bar{0}]$ ultrasonik modu ve $P=0.6$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3 NH₄Cl 'DE q[110] MODU İÇİN FREKANS HESAPLAMALARI

Bu analizler için 2.1'deki stratejiyi aynen uygulayacağız.

Önce NH₄Cl 'deki q[110] modu için 1 bar basınç altında ν - ΔT grafiğinde verilen deneysel veriler alındı [5]. $\Delta T > 0$ için düzensiz faz bölgesindeki frekans değerleri bir doğruya fit edilebilir. $15K < \Delta T < 21K$ sıcaklık aralığında bir fit doğrusu hazırlanmıştır. Bu doğrunun denklemi $\nu = -0.02187\Delta T + 207.159$ 'den $\partial \nu / \partial \Delta T = -0.0218$ K/KHz elde edilir. ν_1 ise 296 K 'deki frekans değeridir. Ancak burada sıcaklık $\Delta T = T - T_\lambda$ olarak belirlendiğinden 296 K 'nin ΔT 'ye göre ne olması gerektiği ancak T_λ bulunarak görülebilir. T_λ ise [5] 'de verilen P-T doğrusundan 254.7 K olarak bulunur. $296 - 241.15 = 54.85$ K değerini yukarıda elde edilen fit doğrusunda yerine koyarsak $\nu_1 = 205.96$ KHz olarak bulunmuş olur.

$\Delta T > 0$ 'de γ_p 'nin hesaplanması için Tablo 2.10 oluşturulmuş ve görüleceği gibi $\gamma_p = 0.71$ olarak bulunmuştur.

Tablo 2.10 NH₄Cl için q[110] modunda γ_p 'nin hesaplanması

ΔT	$\nu_{\text{gözlem}}$	L_P^T / L_1^{296}	$-1/\nu(\partial \nu / \partial \Delta T)$	$3 / L_P^T / L_1^{296} (\partial (L_P^T / L_1^{296}) / \partial \Delta T)$	γ
22.12	206.68	0.99840	0.0001059	0.00014952	0.70796
27.27	206.57	0.99864	0.0001059	0.00014948	0.70851
31.67	206.42	0.99889	0.0001060	0.00014945	0.70920
Ortalama					0.70856

Şimdi sıra başta söylendiği gibi A(P) teriminin hesaplanmasına geldi. 0, 0.5, 0.95 ve 1.5 kbar'da $\nu' = \nu_1 e^{-3\gamma \ln(L_P^T / L_1^{296})}$ değerleri, $\Delta T = 27.1$ K 'de ($\Delta T > 0$ faz bölgesinde seçilen bir nokta),

$\nu'_1=206.57$ KHz zaten biliniyordu.

$\nu'_{0.95}=207.02$ KHz

$\nu'_{1.5}=207.207$ KHz

gözlenen değerlerden,

$\nu'_1-\nu_1=0$.

$\nu'_{0.95}-\nu_1=0.463$ KHz

$\nu'_{1.5}-\nu_1=0.651$ KHz

Bu farkları $A(P)$ teriminin getirdiği düşünülerek ve $\Delta T > 0$ bölgesinde Eşitlik 2.4, ΔP 'nin de 0 olmasıyla şöyle yazılabilir,

$$\nu = A(P) + \nu_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.29)$$

ve

$A(P) = a_0 + a_1 P + a_2 P^2$ (P ; Kbar birimleriyle) olduğuna göre,

$P=1$ bar yaklaşık olarak 0 kbar olarak alınabilir o zaman $a_0=0$,

$$0.463 = a_1(0.95) + a_2(0.95)^2$$

$$0.651 = a_1(1.5) + a_2(1.5)^2$$

şeklinde elimizde iki bilinmeyenli iki denklem kalmaktadır.

Bu da, $a_1=0.579$ ve $a_2=-0.097$ olarak bulunur. Sonuçta $A(P)$ terimi basınca bağlı olarak

$$A(P)=0.579P-0.0974P^2 \quad (2.30)$$

olarak elde edilir.



2.3.1 NH₄Cl'de q[110] modunda P=0 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)$, 0 kbar için sadece $a_0 = 0$ 'da 0'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} \quad (2.31)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.11 q[110] modunda P=0 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-5.67	0.213	= 32.148a - 5.67b + c
-3.13	0.326	= 9.796a - 3.13b + c
-1.04	0.2609	= 1.081a - 1.04b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.0163$, $b = -0.0995$, $c = -0.1751$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.0163\Delta T^2 - 0.0995\Delta T - 0.1751 \quad (2.32)$$

Bu durumda $q[110]$ modunda $P=0$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

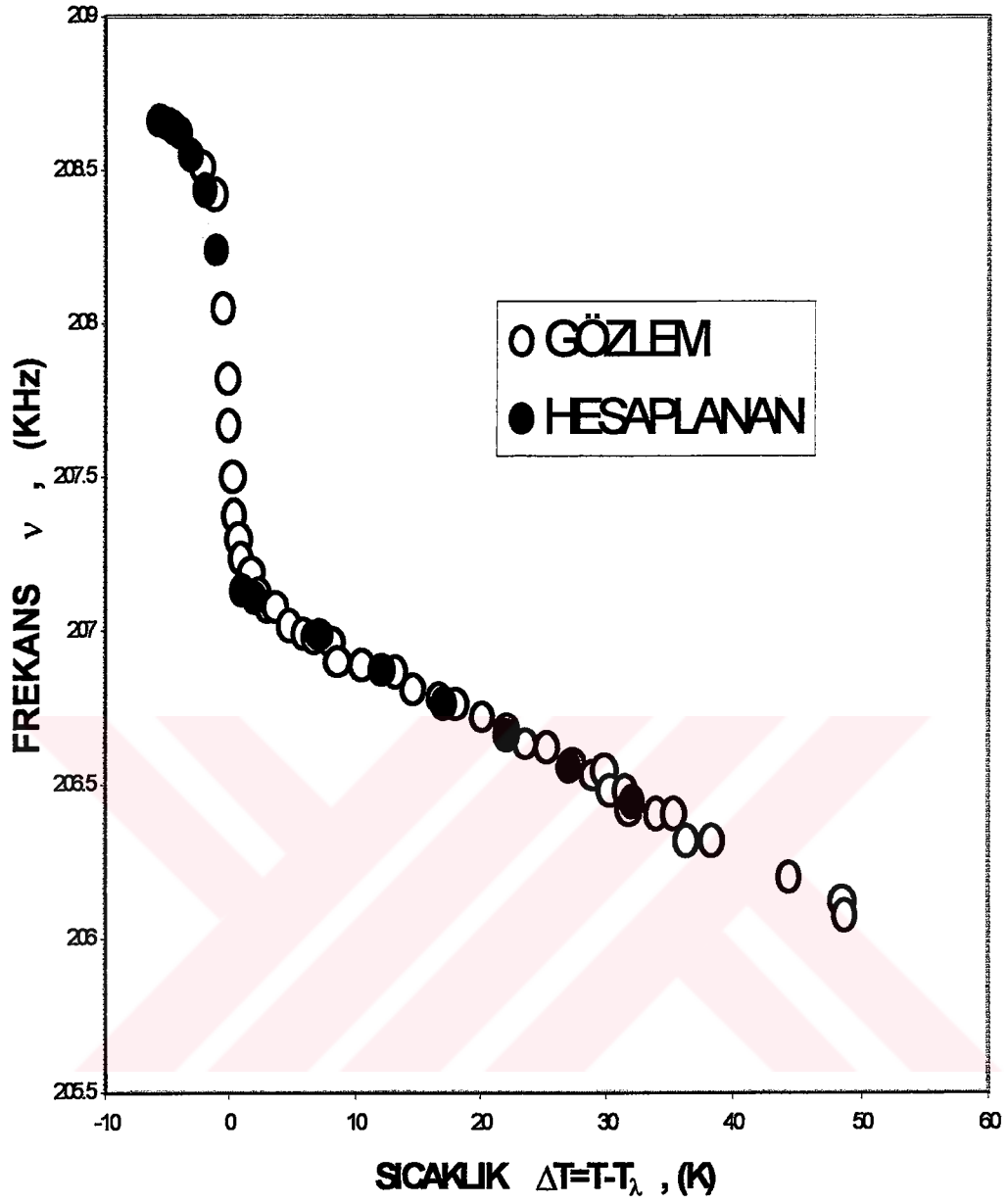
$$\nu = -0.0163\Delta T^2 - 0.0995\Delta T - 0.1751 + 205.96e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.33)$$

burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.12'de hesaplanmış ve Şekil 2.5 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.12 NH_4Cl 'de $q[110]$ ultrasonik modu için $P=0$ kbar 'da gözlenen $[1,2]$ değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.71$ ve $v_1=205.96$ KHz 'dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.5'de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{\text{gözlem}}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ [2.30]	$v'+A(P)$	Δ_T [2.32]	v_{hesap} [2.33]
-5.67	208.66	0.99437	208.45		208.45	0.21382	208.66
-4.9		0.99452	208.38		208.38	0.27024	208.65
-4.48	208.64						
-3.9		0.99468	208.31		208.31	0.31458	208.62
-3.13	208.55	0.99487	208.22		208.22	0.32644	208.55
-2.24	208.51						
-1.9		0.99508	208.13		208.13	0.30517	208.44
-1.19	208.42						
-1.04	208.24	0.99542	207.98		207.98	0.26092	208.24
-0.45	208.05						
-0.15	207.82						
0	207.67						
0.29	207.5						
0.43	207.38						
0.72	207.3						
1.01	207.24						
1.1		0.99734	207.13		207.13		207.13
1.74	207.19						
2.1		0.99739	207.11		207.11		207.11
2.32	207.12						
3.04	207.08						
3.62	207.08						
4.78	207.02						
5.94	206.99						
6.81	206.98						
7.1		0.99767	206.98		206.98		206.98
8.12	206.96						
8.55	206.9						
10.45	206.89						
12.1		0.99792	206.87		206.87		206.87

13.28	206.87				
14.63	206.81				
16.71	206.78				
17.1		0.99816	206.77	206.77	206.77
18.05	206.76				
20.15	206.72				
22.12	206.68	0.9984	206.66	206.66	206.66
23.64	206.63				
25.3	206.62				
27.1		0.99864	206.56	206.56	206.56
27.27	206.57				
28.94	206.53				
29.85	206.55				
30.3	206.48				
31.52	206.48				
31.67	206.42				
32.1		0.99889	206.45	206.45	206.45
33.94	206.41				
35.3	206.41				
36.36	206.32				
38.33	206.32				
44.39	206.2				
48.48	206.12				



ŞEKİL 2.5 $q[110]$ ultrasonik modu ve $P=0$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.2 NH₄Cl için q[110] modunda P=0.5 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P) = 0.265$ 'e eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + A(P) + v_1 e^{-3\gamma_P(L_P T/L_1)^{2.96}}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma_P(L_P T/L_1)^{2.96}} \quad (2.34)$$

$v_{\text{gözlem}}$ bellidir, $v_1 e^{-3\gamma_P(L_P T/L_1)^{2.96}}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.13 q[110] modunda P=0.5 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma_P(L_P T/L_1)^{2.96}} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-4.475	-0.045	= 20.025a - 4.475b + c
-2.985	-0.150	= 8.910a - 2.985b + c
-0.895	-0.075	= 0.801a - 0.895b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.0299$, $b = -0.1522$, $c = -0.0369$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = 0.0299\Delta T^2 + 0.1522\Delta T + 0.0369 \quad (2.35)$$

Bu durumda $q[1\bar{1}0]$ modunda $P=0.2$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = 0.0299\Delta T^2 + 0.1522\Delta T + 0.0369 + 0.265 + 205.96e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.36)$$

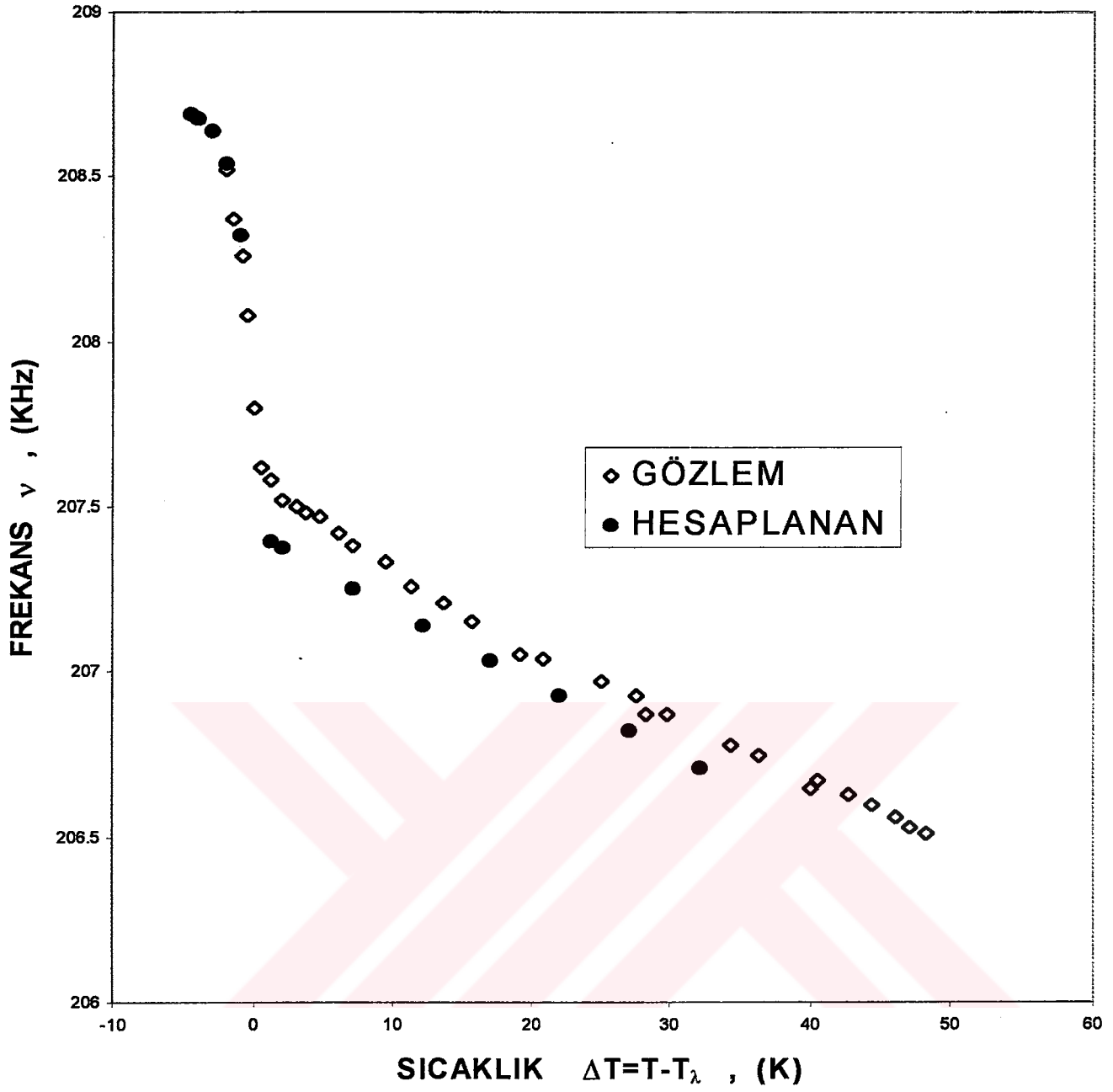
burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.14'de hesaplanmış ve Şekil 2.6 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.14 NH₄Cl ‘de q[110] ultrasonik modu için P=0.5 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_F=0.71$ ve $v_1=205.96$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.6’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{gözlem}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.30)	$v'+A(P)$	Δ_T (2.34)	v_{hesap} (2.35)
-4.475	208.69	0.99452	208.38	0.266	208.64	0.04506	208.69
-3.9		0.99468	208.31	0.266	208.57	0.10163	208.68
-2.985	208.64	0.99487	208.22	0.266	208.49	0.15086	208.64
-1.935	208.52	0.99508	208.13	0.266	208.40	0.14560	208.54
-1.485	208.37						
-0.895	208.32	0.99542	207.98	0.266	208.24	0.07534	208.32
-0.745	208.26						
-0.445	208.08						
0.145	207.8						
0.595	207.62						
1.185	207.58	0.99734	207.13	0.266	207.39		207.39
2.065	207.52	0.99739	207.11	0.266	207.37		207.37
3.095	207.5						
3.825	207.48						
4.715	207.47						
6.035	207.42						
7.065	207.38	0.99767	206.98	0.266	207.25		207.25
9.415	207.33						
11.35	207.26						
12.1		0.99792	206.87	0.266	207.14		207.14
13.74	207.21						
15.68	207.15						
17.1		0.99816	206.77	0.266	207.03		207.03
19.26	207.05						
20.92	207.04						
22.1		0.9984	206.66	0.266	206.93		206.93
25.01	206.97						
27.1		0.99864	206.56	0.266	206.82		206.82
27.59	206.93						
28.34	206.87						
29.86	206.87						

32.1		0.99889	206.45	0.266	206.71	206.71
34.4	206.78					
36.37	206.75					
40.01	206.65					
40.46	206.67					
42.74	206.63					
44.4	206.6					
46.07	206.56					
47.13	206.53					
48.19	206.51					





ŞEKİL 2.6 $q[110]$ ultrasonik modu ve $P=0.5$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.3 NH₄Cl için q[110] modunda P=0.95 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P) = 0.463$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.37)$$

$v_{\text{gözlem}}$ bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.15 q[110] modunda P=0.95 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-5.372	0.219	= 28.858a - 5.372b + c
-5.909	0.116	= 6.461a - 2.542b + c
-1.192	0.142	= 1.420a - 1.192b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.0131$, $b = -0.0681$, $c = -0.2046$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.0131\Delta T^2 - 0.0681\Delta T - 0.2046 \quad (2.38)$$

Bu durumda $q[110]$ modunda $P=0.95$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

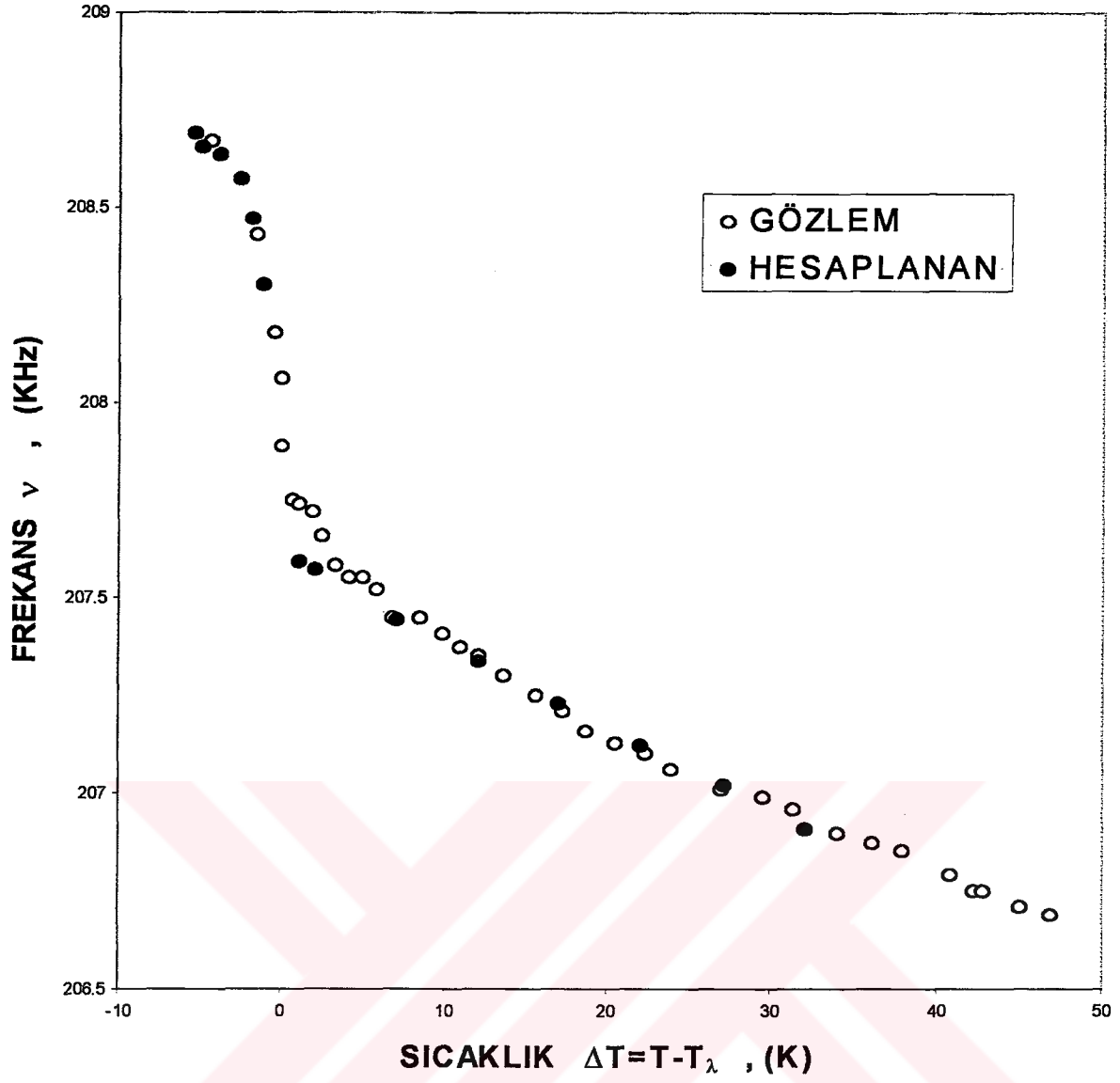
$$\nu = -0.0131\Delta T^2 - 0.0681\Delta T - 0.2046 + 0.463 + 205.95e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.39)$$

burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.16'da hesaplanmış ve Şekil 2.7 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.16 NH₄Cl ‘de q[110] ultrasonik modu için P=0.95 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.71$ ve $v_1=205.96$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.7’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{gözlem}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.30)	$v'+A(P)$	Δ_T (2.38)	v_{hesap} (2.39)
-5.372	208.69	0.99437	208.45	0.463	208.91	-0.21928	208.69
-4.9		0.99452	208.38	0.463	208.84	-0.18748	208.65
-4.332	208.67						
-3.9		0.99468	208.31	0.463	208.77	-0.13952	208.63
-2.542	208.57	0.99487	208.22	0.463	208.69	-0.11666	208.57
-1.9		0.99508	208.13	0.463	208.59	-0.12280	208.47
-1.642	208.43						
-1.192	208.3	0.99542	207.98	0.463	208.44	-0.14218	208.30
-0.452	208.18						
-0.002	208.06						
-0.002	207.89						
0.588	207.75						
1.028	207.74						
1.1		0.99734	207.13	0.463	207.59		207.59
1.908	207.72						
2.1		0.99739	207.11	0.463	207.57		207.57
2.498	207.66						
3.378	207.58						
4.118	207.55						
5.002	207.55						
5.878	207.52						
6.758	207.45						
7.1		0.99767	206.98	0.463	207.45		207.45
8.528	207.45						
9.848	207.41						
11.04	207.37						
12.09	207.35						
12.1		0.99792	206.87	0.463	207.34		207.34
13.73	207.3						

15.67	207.25					
17.1		0.99816	206.77	0.463	207.23	207.23
17.31	207.21					
18.81	207.16					
20.61	207.13					
22.1		0.9984	206.66	0.463	207.12	207.12
22.42	207.1					
23.94	207.06					
26.97	207.01					
27.1		0.99864	206.56	0.463	207.02	207.02
29.55	206.99					
31.36	206.96					
32.1		0.99889	206.45	0.463	206.91	206.91
34.09	206.9					
36.06	206.87					
37.88	206.85					
40.91	206.79					
42.27	206.75					
42.88	206.75					
45.15	206.71					
46.97	206.69					



ŞEKİL 1.7 q[110] ultrasonik modu ve $P=0.95$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.4 NH₄Cl için q[110] modunda P=1.5 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)=0.651$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} \quad (2.40)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$ (v_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.17 q[110] modunda P=1.5 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-4.025	0.319	= 16.2a - 4.025b + c
-3.125	0.264	= 9.76a - 3.25b + c
-0.745	0.390	= 0.555a - 0.745b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a=-0.0345$, $b=-0.1864$, $c=-0.5099$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.0345\Delta T^2 - 0.1864\Delta T - 0.5099 \quad (2.41)$$

Bu durumda $q[110]$ modunda $P=1.5$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = -0.0345\Delta T^2 - 0.1864\Delta T - 0.509 + 0.651 + 205.96e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.42)$$

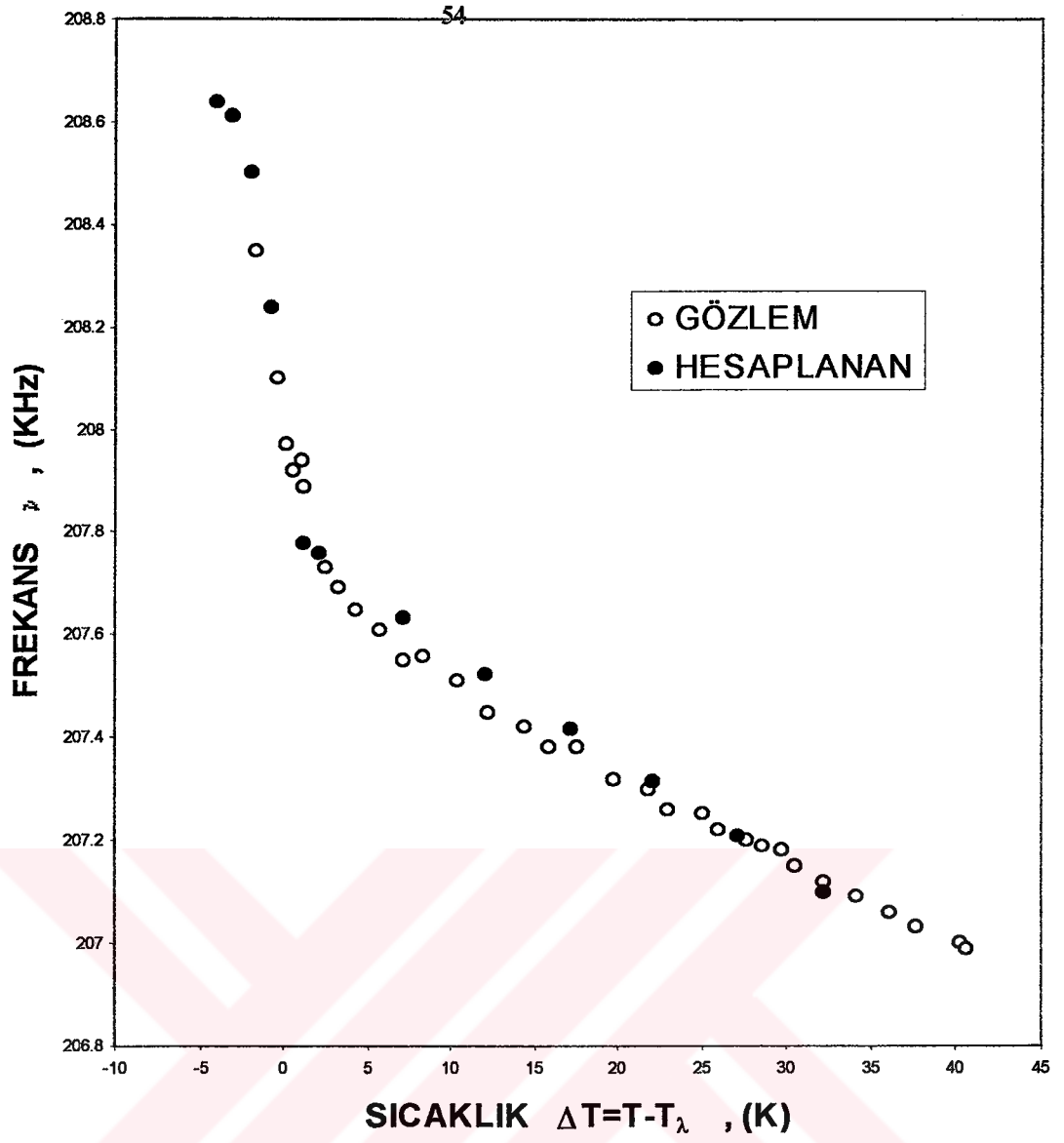
burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.18'de hesaplanmış ve Şekil 2.8 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.18 NH₄Cl 'de q[110] ultrasonik modu için P=1.5 kbar 'da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=0.71$ ve $v_1=205.96$ KHz 'dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.8' de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{gözlem}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.30)	$v'+A(P)$	ΔT (2.41)	v_{hesap} (2.42)
-4.025	208.64	0.99468	208.31	0.651	208.96	-0.31923	208.64
-3.125	208.61	0.99487	208.22	0.651	208.87	-0.26467	208.61
-1.9		0.99508	208.13	0.651	208.78	-0.28038	208.50
-1.635	208.35						
-0.745	208.24	0.99542	207.98	0.651	208.63	-0.39019	208.24
-0.445	208.1						
0.155	207.97						
0.445	207.92						
1.035	207.94						
1.185	207.89	0.99734	207.13	0.651	207.78		207.78
2.1		0.99739	207.11	0.651	207.76		207.76
2.505	207.73						
3.245	207.69						
4.265	207.65						
5.745	207.61						
7.065	207.55	0.99767	206.98	0.651	207.63		207.63
8.245	207.56						
10.31	207.51						
12.1		0.99792	206.87	0.651	207.52		207.52
12.25	207.45						
14.34	207.42						
15.83	207.38						
17.1		0.99816	206.77	0.651	207.42		207.42
17.47	207.38						
19.71	207.32						
21.83	207.3						
22.1		0.9984	206.66	0.651	207.31		207.31
22.89	207.26						
25.01	207.25						
25.92	207.22						
27.1		0.99864	206.56	0.651	207.21		207.21

27.59	207.2					
28.49	207.19					
29.71	207.18					
30.46	207.15					
32.13	207.12	0.99889	206.45	0.651	207.10	207.10
34.1	207.09					
36.07	207.06					
37.59	207.03					
40.16	207					
40.62	206.99					





ŞEKİL 2.8 $q[110]$ ultrasonik modu ve $P=1.5$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3 NH₄Cl 'DE q[100] MODU İÇİN FREKANS HESAPLAMALARI

Bu analizler için 2.1'deki stratejiyi aynen uygulayacağız.

Önce NH₄Cl 'deki q[100] modu için 1 bar basınç altında ν - ΔT grafiğinde verilen deneysel veriler alındı [5]. $\Delta T > 0$ için düzensiz faz bölgesindeki frekans değerleri bir doğruya fit edilebilir. $15K < \Delta T < 25K$ sıcaklık aralığında bir fit doğrusu hazırlanmıştır. Bu doğrunun denklemi $\nu = 0.0323\Delta T + 306.04$ 'den $\partial \nu / \partial \Delta T = 0.03$ K/KHz elde edilir. ν_1 ise 296 K 'deki frekans değeridir. Ancak burada sıcaklık $\Delta T = T - T_\lambda$ olarak belirlendiğinden 296 K 'nin ΔT 'ye göre ne olması gerektiği ancak T_λ bulunarak görülebilir. T_λ ise [5] 'de verilen P-T doğrusundan 241.15 K olarak bulunur. $296 - 241.15 = 54.85$ K değerini yukarıda elde edilen fit doğrusunda yerine koyarsak $\nu_1 = 307.76$ KHz olarak bulunmuş olur.

$\Delta T > 0$ 'de γ_p 'nin hesaplanması için Tablo 2.19 oluşturulmuş ve görüleceği gibi $\gamma_p = -0.71$ olarak bulunmuştur.

Tablo 2.19 NH₄Cl için q[100] modunda γ_p 'nin hesaplanması

ΔT	$\nu_{\text{gözlem}}$	L_P^T/L_1^{296}	$-1/\nu(\partial \nu / \partial \Delta T)$	$3 / L_P^T/L_1^{296}(\partial(L_P^T/L_1^{296})/\partial \Delta T)$	γ
17.14	304.91	0.99816	-0.0001061	0.0001496	-0.7097
22.32	305.45	0.99840	-0.0001059	0.0001495	-0.7086
27.14	306.36	0.99864	-0.0001056	0.0001495	-0.7067
31.79	306.73	0.99889	-0.0001055	0.0001494	-0.7060
ortalama					-0.7077

Şimdi sıra başta söylendiği gibi A(P) teriminin hesaplanmasına geldi. 0, 0.6, 1.1, 1.6 ve 2.15 kbar'da $\nu' = \nu_1 e^{-3\gamma_p(L_P^T/L_1^{296})}$ değerleri, $\Delta T = 27.1$ K 'de ($\Delta T > 0$ faz bölgesinde seçilen bir nokta),

$v'_1=307.68$ KHz zaten biliniyordu.

$v'_{0.95}=314.49$ KHz

$v'_{1.5}=318.74$ KHz

gözlenen değerlerini alarak,

$v'_1-v_1=0.$

$v'_{1.1}-v_1=7.45$ KHz

$v'_{2.15}-v_1=11.70$ KHz

Bu farkları $A(P)$ teriminin getirdiği düşünülerek ve $\Delta T > 0$ bölgesinde Eşitlik 2.4, ΔP 'nin de 0 olmasıyla şöyle yazılabilir,

$$v=A(P)+v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.43)$$

ve

$A(P)=a_0+a_1P+a_2P^2$ (P ;Kbar birimleriyle) olduğuna göre,

$P=1$ bar yaklaşık olarak 0 kbar olarak alınabilir o zaman $a_0=0$,

$$7.45= a_1(1.1)+a_2(2.15)$$

$$11.70= a_1(1.1)+a_2(2.15)$$

şeklinde elimizde iki bilinmeyenli iki denklem kalmaktadır.

Bu da, $a_1=8.17$ ve $a_2=-1.27$ olarak bulunur. Sonuçta $A(P)$ terimi basınca bağlı olarak

$$A(P)=8.17P-1.274P^2 \quad (2.44)$$

olarak elde edilir.



2.3.1 NH₄Cl için q[100] modunda P=0 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)$, 0 kbar için sadece $a_0 = 0$ 'da 0'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.45)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v'_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.20 q[100] modunda P=0 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.86	19.73	= 165.31a - 12.86b + c
-6.07	13.36	= 36.86a - 6.07b + c
-1.96	1.54	= 3.86a - 1.96b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.0163$, $b = -0.0995$, $c = -0.1751$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.1782\Delta T^2 - 4.311\Delta T - 6.242 \quad (2.46)$$

Bu durumda $q[100]$ modunda $P=0$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = -0.1782\Delta T^2 - 4.311\Delta T - 6.242 + 307.76e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.47)$$

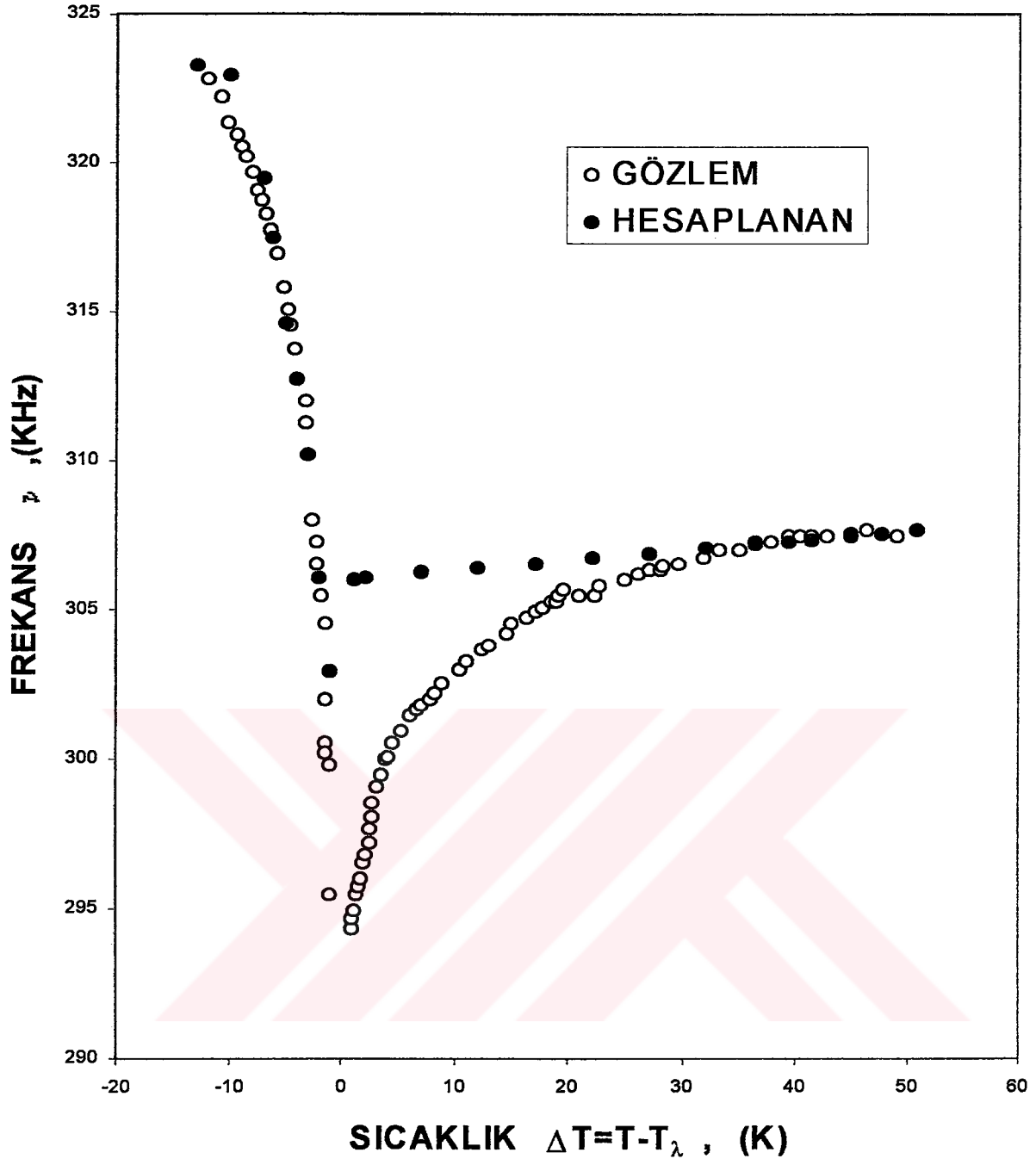
burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.21 de hesaplanmış ve Şekil 2.9 'da grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.21 NH₄Cl ‘de q[100] ultrasonik modu için P=0 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=-0.71$ ve $\nu_1=307.76$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.9’de karşılaştırılmıştır.

ΔT [1],[2]	$\nu_{\text{gözlem}}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	ν'	$A(P)$ (2.44)	$\nu'+A(P)$	Δ_T (2.46)	ν_{hesap} (2.47)
-12.86	323.27	0.99353	303.55	0.00	303.55	19.73	323.27
-11.79	322.82						
-10.71	322.18						
-10.18	321.36						
-9.90		0.99386	303.76	0.00	303.76	19.18	322.94
-9.29	320.91						
-8.93	320.55						
-8.57	320.18						
-7.86	319.64						
-7.50	319.09						
-7.14	318.73						
-6.90		0.99422	303.99	0.00	303.99	15.46	319.45
-6.79	318.27						
-6.25	317.73						
-6.07	317.45	0.99437	304.09	0.00	304.09	13.36	317.45
-5.71	316.91						
-5.18	315.82						
-4.90		0.99452	304.19	0.00	304.19	10.40	314.59
-4.82	315.09						
-4.64	314.55						
-4.11	313.73						
-3.90		0.99468	304.29	0.00	304.29	8.46	312.75
-3.21	312.00						
-3.21	311.27						
-2.90		0.99487	304.42	0.00	304.42	5.77	310.19
-2.50	308.00						
-2.14	307.27						
-2.14	306.55						
-1.96	306.09	0.99508	304.55	0.00	304.55	1.54	306.09
-1.79	305.45						
-1.43	304.55						

-1.43	302.00						
-1.43	300.55						
-1.43	300.18						
-1.07	299.82						
-1.07	295.45						
-0.90		0.99542	304.77	0.00	304.77	-1.83	302.95
1.07	294.36						
1.07	294.64						
1.10		0.99734	306.02	0.00	306.02		306.02
1.25	294.91						
1.43	295.45						
1.61	295.73						
1.79	296.00						
1.96	296.55						
2.14	296.82	0.99739	306.06	0.00	306.06		306.06
2.50	297.18						
2.50	297.64						
2.68	298.09						
2.86	298.55						
3.21	299.09						
3.57	299.45						
3.93	300.00						
4.11	300.09						
4.46	300.55						
5.36	300.91						
6.07	301.45						
6.79	301.64						
7.14	301.82	0.99767	306.24	0.00	306.24		306.24
7.86	302.00						
8.39	302.18						
8.93	302.55						
10.54	303.00						
11.07	303.27						
12.10		0.99792	306.40	0.00	306.40		306.40
12.50	303.64						
13.04	303.82						
14.64	304.18						
15.00	304.55						
16.43	304.73						

17.14	304.91	0.99816	306.56	0.00	306.56	306.56
17.86	305.09					
18.57	305.27					
18.93	305.27					
19.29	305.45					
19.64	305.64					
21.07	305.45					
22.10		0.99840	306.71	0.00	306.71	306.71
22.32	305.45					
22.86	305.82					
25.00	306.00					
26.07	306.18					
27.14	306.36	0.99864	306.87	0.00	306.87	306.87
28.04	306.36					
28.39	306.45					
29.64	306.55					
31.79	306.73					
32.10		0.99889	307.03	0.00	307.03	307.03
33.21	307.00					
35.00	307.00					
36.43	307.27	0.99911	307.18	0.00	307.18	307.18
37.86	307.27					
39.46	307.45	0.99926	307.28	0.00	307.28	307.28
40.36	307.45					
41.43	307.45	0.99936	307.34	0.00	307.34	307.34
42.86	307.45					
45.00	307.55	0.99954	307.46	0.00	307.46	307.46
46.43	307.64					
47.68	307.55	0.99967	307.54	0.00	307.54	307.54
49.11	307.45					
50.89	307.64	0.99983	307.65	0.00	307.65	307.65



ŞEKİL 1.9 $q[100]$ ultrasonik modu ve $P=0$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.2 NH₄Cl için q[100] modunda P=0.6 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P) = 4.44$ 'e eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + A(P) + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} \quad (2.48)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$ (v'_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.22 q[100] modunda P=0.6 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.86	15.28	= 165.31a - 12.86b + c
-6.07	8.92	= 36.86a - 6.07b + c
-1.96	-2.91	= 3.86a - 1.96b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.178$, $b = -4.311$, $c = -10.689$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.178\Delta T^2 - 4.311\Delta T - 10.689 \quad (2.49)$$

Bu durumda $q[110]$ modunda $P=0.6$ kbar için NH_4Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = -0.178\Delta T^2 - 4.311\Delta T - 10.689 + 4.44 + 307.76e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.50)$$

burada L_P^T/L_1^{296} $P=1$ bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.23'te hesaplanmış ve Şekil 2.10 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

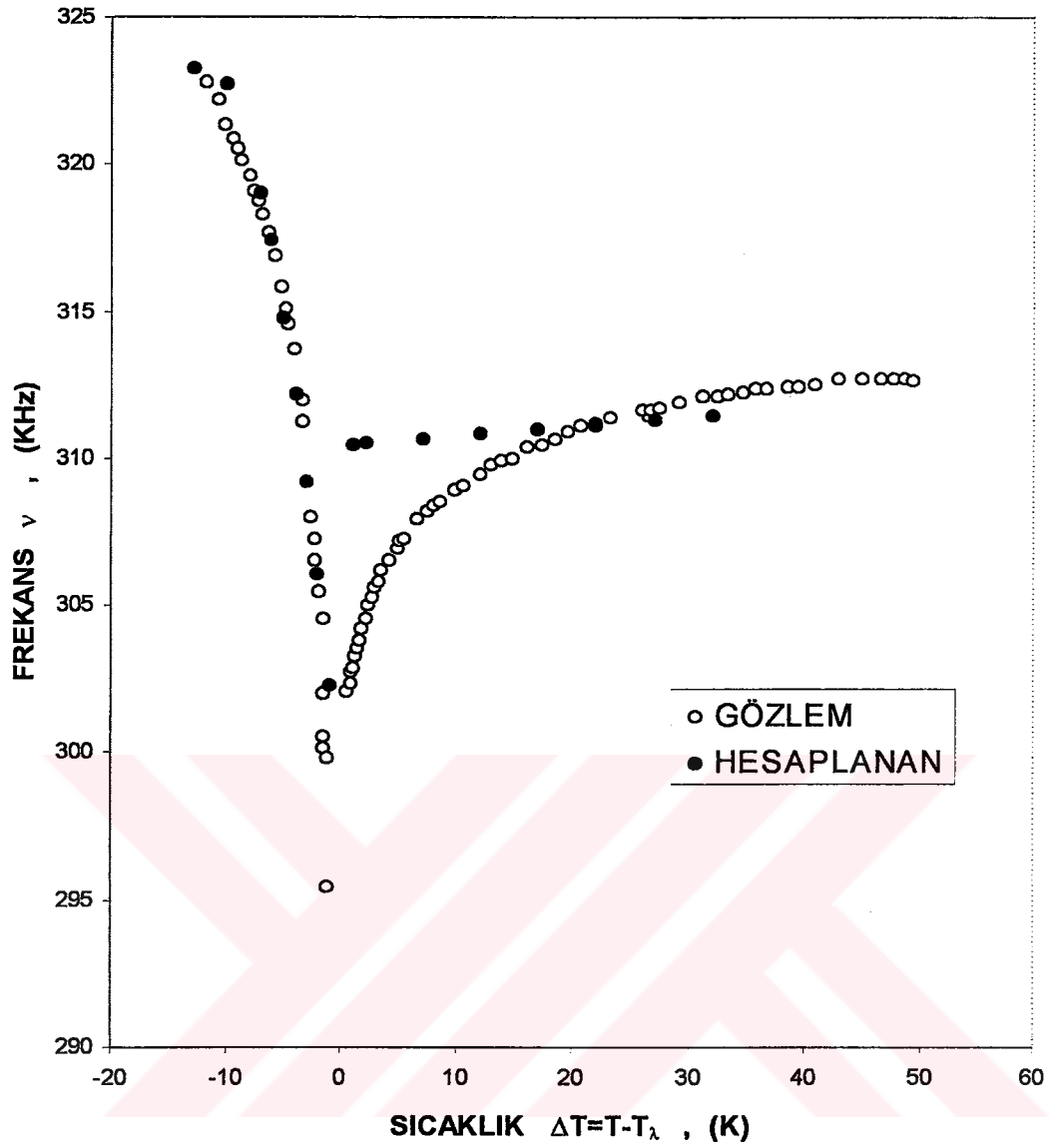


Tablo 2.23 NH₄Cl ‘de q[100] ultrasonik modu için P=0.6 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=-0.71$ ve $v_1=307.76$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.10’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{gözlem}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.44)	$v'+A(P)$	Δ_T (2.49)	v_{hesap} (2.50)
-12.86	323.27	0.99353	303.55	4.45	307.99	15.28	323.27
-11.79	322.82						
-10.71	322.18						
-10.18	321.36						
-9.90		0.99386	303.76	4.45	308.21	14.52	322.73
-9.29	320.91						
-8.93	320.55						
-8.57	320.18						
-7.86	319.64						
-7.50	319.09						
-7.14	318.73						
-6.90		0.99422	303.99	4.45	308.44	10.57	319.01
-6.79	318.27						
-6.25	317.73						
-6.07	317.45	0.99437	304.09	4.45	308.54	8.92	317.45
-5.71	316.91						
-5.18	315.82						
-4.90		0.99452	304.19	4.45	308.64	6.16	314.79
-4.82	315.09						
-4.64	314.55						
-4.11	313.73						
-3.90		0.99468	304.29	4.45	308.74	3.41	312.15
-3.21	312.00						
-3.21	311.27						
-2.90		0.99487	304.42	4.45	308.86	0.31	309.18
-2.50	308.00						
-2.14	307.27						
-2.14	306.55						
-1.96	306.09	0.99508	304.55	4.45	309.00	-2.91	306.09
-1.79	305.45						
-1.43	304.55						

-1.43	302.00						
-1.43	300.55						
-1.43	300.18						
-1.07	299.82						
-1.07	295.45						
-0.90		0.99542	304.77	4.45	309.22	-6.95	302.27
0.54	302.09						
0.89	302.36						
0.89	302.73						
1.07	302.91						
1.10		0.99734	306.02	4.45	310.47		310.47
1.25	303.27						
1.43	303.55						
1.61	303.82						
1.79	304.18						
2.14	304.55	0.99739	306.06	4.45	310.50		310.50
2.32	305.00						
2.68	305.27						
2.86	305.64						
3.39	305.82						
3.57	306.18						
4.29	306.55						
5.00	306.91						
5.18	307.18						
5.54	307.27						
6.61	307.91						
7.10		0.99767	306.24	4.45	310.68		310.68
7.50	308.18						
8.04	308.36						
8.57	308.55						
9.82	308.91						
10.71	309.09						
12.14	309.45	0.99792	306.40	4.45	310.85		310.85
13.04	309.82						
13.93	309.91						
14.82	310.00						
16.07	310.36						
17.10		0.99816	306.56	4.45	311.00		311.00
17.50	310.45						

18.57	310.64					
19.64	310.91					
20.71	311.09					
21.96	311.09					
22.10		0.99840	306.71	4.45	311.16	311.16
23.39	311.36					
26.61	311.45					
26.07	311.64					
26.79	311.64					
27.10		0.99864	306.87	4.45	311.32	311.32
27.50	311.73					
29.11	311.91					
31.25	312.09					
32.10		0.99889	307.03	4.45	311.48	311.48
32.50	312.09					
33.39	312.18					
34.64	312.27					
35.71	312.36					
36.79	312.36					
38.57	312.45					
39.46	312.45					
40.89	312.55					
42.86	312.73					
45.00	312.73					
46.61	312.73					
47.68	312.73					
48.57	312.73					
49.29	312.64					



ŞEKİL 2.10 $q[100]$ ultrasonik modu ve $P=0.6$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.3 NH₄Cl için q[100] modunda P=1.1 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P) = 7.45$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.51)$$

$v_{\text{gözlem}}$ -bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v'_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.24 q[1 $\bar{1}$ 0] modunda P=1.1 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} =$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-12.86	12.27 =	165.31a - 12.86b + c
-6.07	5.91 =	36.86a - 6.07b + c
-1.96	-5.92 =	3.86a - 1.6b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a = -0.1782$, $b = -4.311$, $c = -13.696$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.1782\Delta T^2 - 4.311\Delta T - 13.696 \quad (2.52)$$

Bu durumda q[100] modunda P=1.1 kbar için NH₄Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = -0.1782\Delta T^2 - 4.311\Delta T - 13.696 + 7.45 + 307.76e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.53)$$

burada L_P^T/L_1^{296} P=1 bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.25'de hesaplanmış ve Şekil 2.11 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

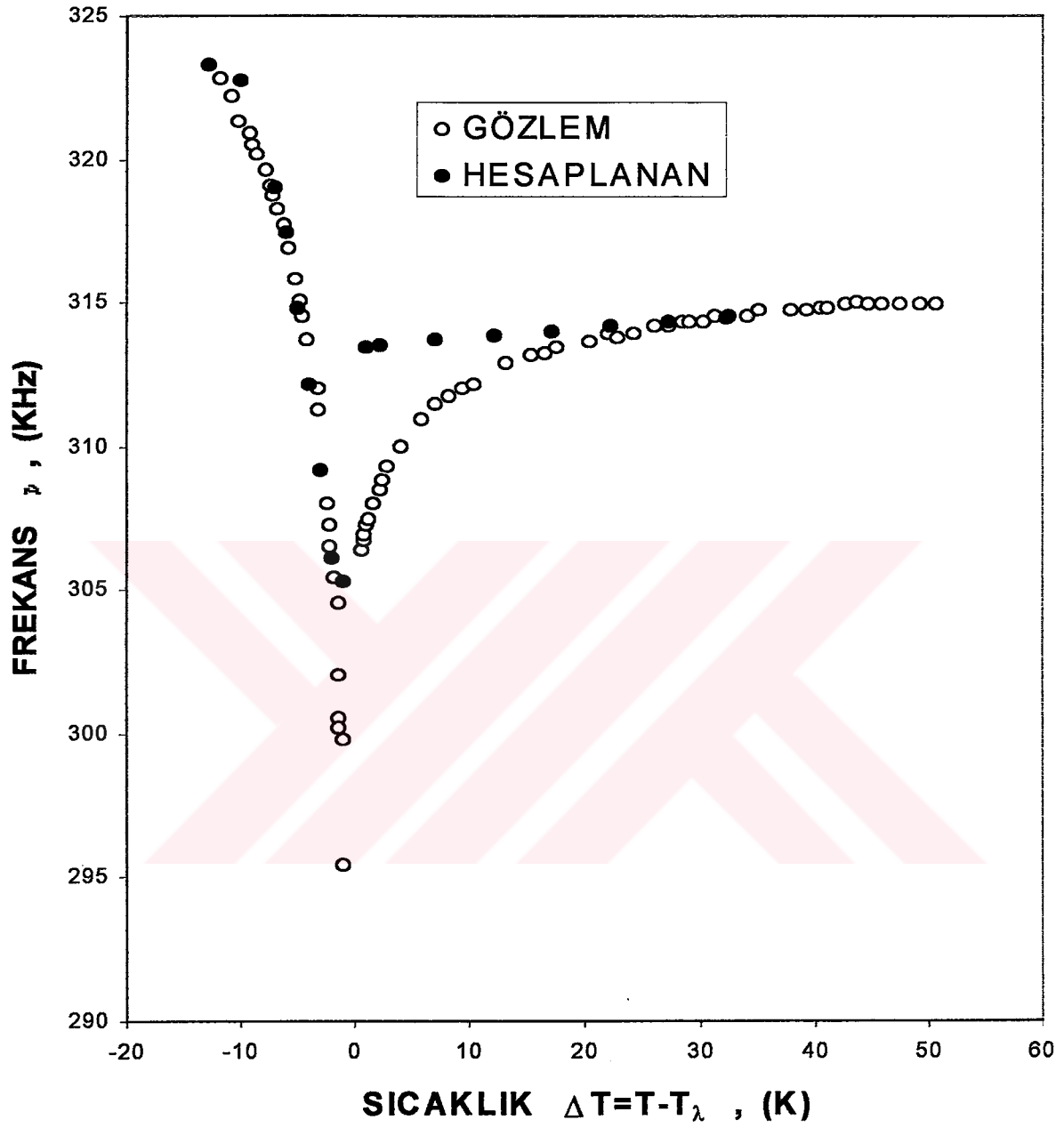
Tablo 2.25 NH₄Cl ‘de q[100] ultrasonik modu için P=1.1 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_P=-0.71$ ve $v_1=307.76$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.11’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{\text{gözlem}}$ [1]	L_P^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.44)	$v'+A(P)$	ΔT (2.52)	v_{hesap} (2.53)
-12.86	323.27	0.99353	303.55	7.45	311.00	12.27	323.27
-11.79	322.82						
-10.71	322.18						
-10.18	321.36						
-9.90		0.99386	303.76	7.45	311.21	11.52	322.73
-9.29	320.91						
-8.93	320.55						
-8.57	320.18						
-7.86	319.64						
-7.50	319.09						
-7.14	318.73						
-6.90		0.99422	303.99	7.45	311.45	7.57	319.01
-6.79	318.27						
-6.25	317.73						
-6.07	317.45	0.99437	304.09	7.45	311.55	5.91	317.45
-5.71	316.91						
-5.18	315.82						
-4.90		0.99452	304.19	7.45	311.64	3.15	314.79
-4.82	315.09						
-4.64	314.55						
-4.11	313.73						
-3.90		0.99468	304.29	7.45	311.75	0.41	312.15
-3.21	312.00						
-3.21	311.27						
-2.90		0.99487	304.42	7.45	311.87	-2.69	309.18
-2.50	308.00						
-2.14	307.27						
-2.14	306.55						
-1.96	306.09	0.99508	304.55	7.45	312.01	-5.92	306.09
-1.79	305.45						
-1.43	304.55						

-1.43	302.00						
-1.43	300.55						
-1.43	300.18						
-1.07	299.82						
-1.07	295.45						
-0.90		0.99542	304.77	7.45	312.23	-6.95	305.27
0.54	306.36						
0.71	306.73						
0.89	306.91						
1.07	307.27						
1.10		0.99734	306.02	7.45	313.48		313.48
1.25	307.45						
1.61	308.00						
2.14	308.45	0.99739	306.06	7.45	313.51		313.51
2.32	308.82						
2.86	309.27						
3.93	310.00						
5.71	310.91						
6.96	311.45						
7.10		0.99767	306.24	7.45	313.69		313.69
8.21	311.73						
9.46	312.00						
10.36	312.18						
12.10		0.99792	306.40	7.45	313.86		313.86
13.21	312.91						
15.36	313.18						
16.61	313.27						
17.10		0.99816	306.56	7.45	314.01		314.01
17.50	313.45						
20.36	313.64						
21.96	313.91						
22.10		0.99840	306.71	7.45	314.17		314.17
22.86	313.82						
24.11	313.91						
26.07	314.18						
27.14	314.18	0.99864	306.87	7.45	314.32		314.32
28.39	314.36						
28.93	314.36						
30.18	314.36						

31.25	314.55					
32.10		0.99889	307.03	7.45	314.49	314.49
32.32	314.55					
33.93	314.55					
35.00	314.73					
37.86	314.73					
39.29	314.73					
40.36	314.82					
41.07	314.82					
42.50	314.91					
43.57	315.00					
44.64	314.91					
45.89	314.91					
47.32	314.91					
49.11	314.91					
50.54	314.91					





ŞEKİL 2.11 $q[100]$ ultrasonik modu ve $P=1.1$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.4 NH₄Cl için q[100] modunda P=1.6 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)=9.82$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}} \quad (2.54)$$

$v_{\text{gözlem}}$ bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$ (v'_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.26 q[100] modunda P=1.6 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1)^{296}}$	$=$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-10.00	6.96	=	100.00a - 10.00b + c
-6.07	0.99	=	36.86a - 6.07b + c
-2.86	-8.42	=	8.16a - 2.86b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a=-0.1974$, $b=-4.69$, $c=-20.219$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.1974\Delta T^2 - 4.64\Delta T - 20.219 \quad (2.55)$$

Bu durumda q[110] modunda P=1.6 kbar için NH₄Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

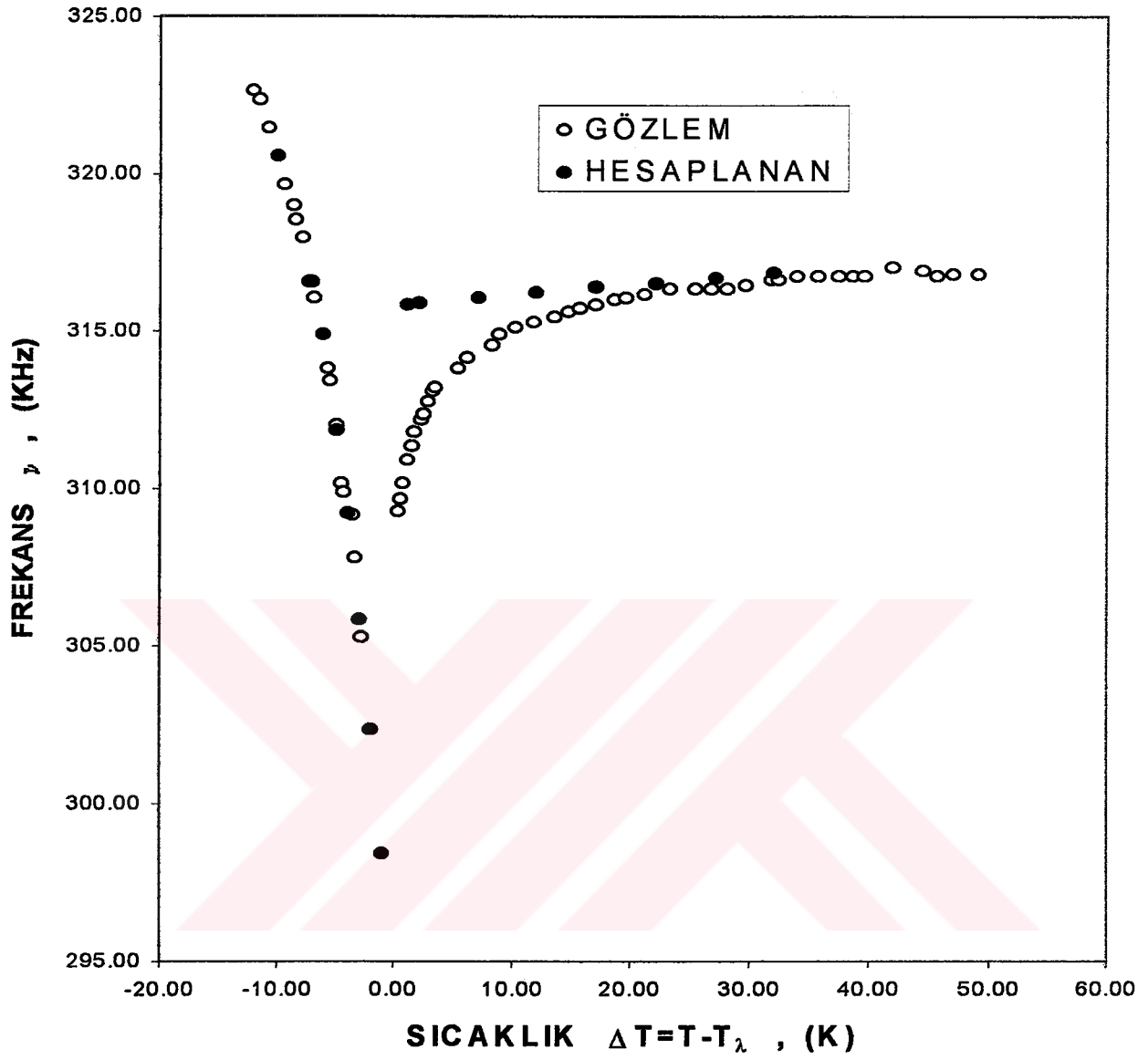
$$\nu = -0.1974\Delta T^2 - 4.64\Delta T - 20.219 + 9.82 + 307.76e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.56)$$

burada L_P^T/L_1^{296} P=1 bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.27'de hesaplanmış ve Şekil 2.12 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

Tablo 2.27 NH₄Cl ‘de q[100] ultrasonik modu için P=1.6 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_p = -0.71$ ve $v_1 = 307.76$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.12’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{gözlem}$ [1]	L_p^1 / L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.44)	$v' + A(P)$	Δ_T (2.55)	v_{hesap} (2.56)
-11.96	322.64						
-11.43	322.36						
-10.71	321.45						
-10.00	320.55	0.99386	303.76	9.83	313.59	6.96	320.55
-9.29	319.64						
-8.57	319.00						
-8.39	318.55						
-7.68	318.00						
-7.14	316.55						
-6.90		0.99422	303.99	9.83	313.82	2.76	316.58
-6.79	316.09						
-6.07	314.91	0.99437	304.09	9.83	313.92	0.99	314.91
-5.54	313.82						
-5.36	313.45						
-4.82	312.00	0.99452	304.19	9.83	314.02	-2.19	311.83
-4.46	310.18						
-4.29	309.91						
-3.90		0.99468	304.29	9.83	314.12	-4.92	309.20
-3.57	309.18						
-3.21	307.82						
-2.86	305.82	0.99487	304.42	9.83	314.24	-8.42	305.82
-2.68	305.27						
-1.90		0.99508	304.55	9.83	314.38	-12.02	302.36
-0.90		0.99542	304.77	9.83	314.60	-16.16	298.44
0.36	309.27						
0.54	309.64						
0.71	310.18						
1.07	310.91	0.99734	306.02	9.83	315.85		315.85
1.61	311.36						
1.79	311.82						
2.32	312.18						

2.10		0.99739	306.06	9.83	315.88	315.88
2.50	312.36					
2.86	312.73					
3.39	313.09					
3.57	313.18					
5.36	313.82					
6.25	314.18					
7.10		0.99767	306.24	9.83	316.06	316.06
8.39	314.55					
8.93	314.91					
10.36	315.09					
11.79	315.27					
12.10		0.99792	306.40	9.83	316.23	316.23
13.57	315.45					
14.82	315.64					
15.71	315.73					
17.14	315.82	0.99816	306.56	9.83	316.38	316.38
18.57	316.00					
19.64	316.09					
21.07	316.18					
22.10		0.99840	306.71	9.83	316.54	316.54
23.21	316.36					
25.36	316.36					
26.79	316.36					
27.10		0.99864	306.87	9.83	316.70	316.70
28.21	316.36					
29.64	316.45					
31.79	316.64					
32.10		0.99889	307.03	9.83	316.86	316.86
32.50	316.64					
33.93	316.73					
35.71	316.73					
37.50	316.73					
38.57	316.73					
39.64	316.73					
41.96	317.00					
44.46	316.91					
45.71	316.73					
49.11	316.82					



ŞEKİL 2.12 $q[100]$ ultrasonik modu ve $P=1.6$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

2.3.5 NH₄Cl için q[100] modunda P=2.15 kbar için Frekans kaymalarının hesaplanması

[5]'deki deneysel verileri ilk başta $\Delta T > 0$ bölgesi için fit etmiş ve v_1 , γ_P ve $A(P)$ terimleri bulunmuştu. $A(P)=11.70$ 'a eşit olduğundan şimdi $\Delta T < 0$ bölgesi için,

$$v_{\text{gözlem}} = \Delta_P + v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$$

$$\Delta_P = v_{\text{gözlem}} - A(P) - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})} \quad (2.57)$$

$v_{\text{gözlem}}$ bellidir, $v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$ (v'_1) ise ilk başta belirlenmişti. Şimdi $\Delta T < 0$ bölgesinde üç tane ΔT noktası belirleyeceğiz ve $a\Delta T^2 + b\Delta T + c$ olarak seçtiğimiz sıcaklık düzeltmesinin a, b ve c katsayılarını hesaplayacağız.

Tablo 2.28 q[100] modunda P=2.15 kbar için Δ_P 'nin hesaplanması

ΔT	$v_{\text{gözlem}} - v_1 e^{-3\gamma \ln(L_P T/L_1^{296})}$	$=$	$a\Delta T^2 + b\Delta T + c$
-10.00	5.08	=	100.00a - 10.00b + c
-6.07	-0.89	=	36.86a - 6.07b + c
-2.86	-10.30	=	8.16a - 2.86b + c

Bu denklem sistemi çözüldüğünde, $a=-0.1974$, $b=-4.69$, $c=-22.095$ olarak bulunur ve Δ_P

$$\Delta_P = -0.1974\Delta T^2 - 4.64\Delta T - 22.095 \quad (2.58)$$

Bu durumda q[110] modunda P=1.6 kbar için NH₄Cl için frekans kaymaları (2.2)'de ifade edilen şekilde bulunmuş olur;

$$\nu = -0.1974\Delta T^2 - 4.64\Delta T - 22.095 + 11.70 + 307.76e^{-3\gamma \ln(L_P^T/L_1^{296})} \quad (2.59)$$

burada L_P^T/L_1^{296} P=1 bar 'da [6] 'daki verilerden alınmıştır. Sonuç olarak hesaplanan ve gözlenen frekanslar Tablo 2.29'da hesaplanmış ve Şekil 2.13 'de grafik olarak çizdirilmiştir.

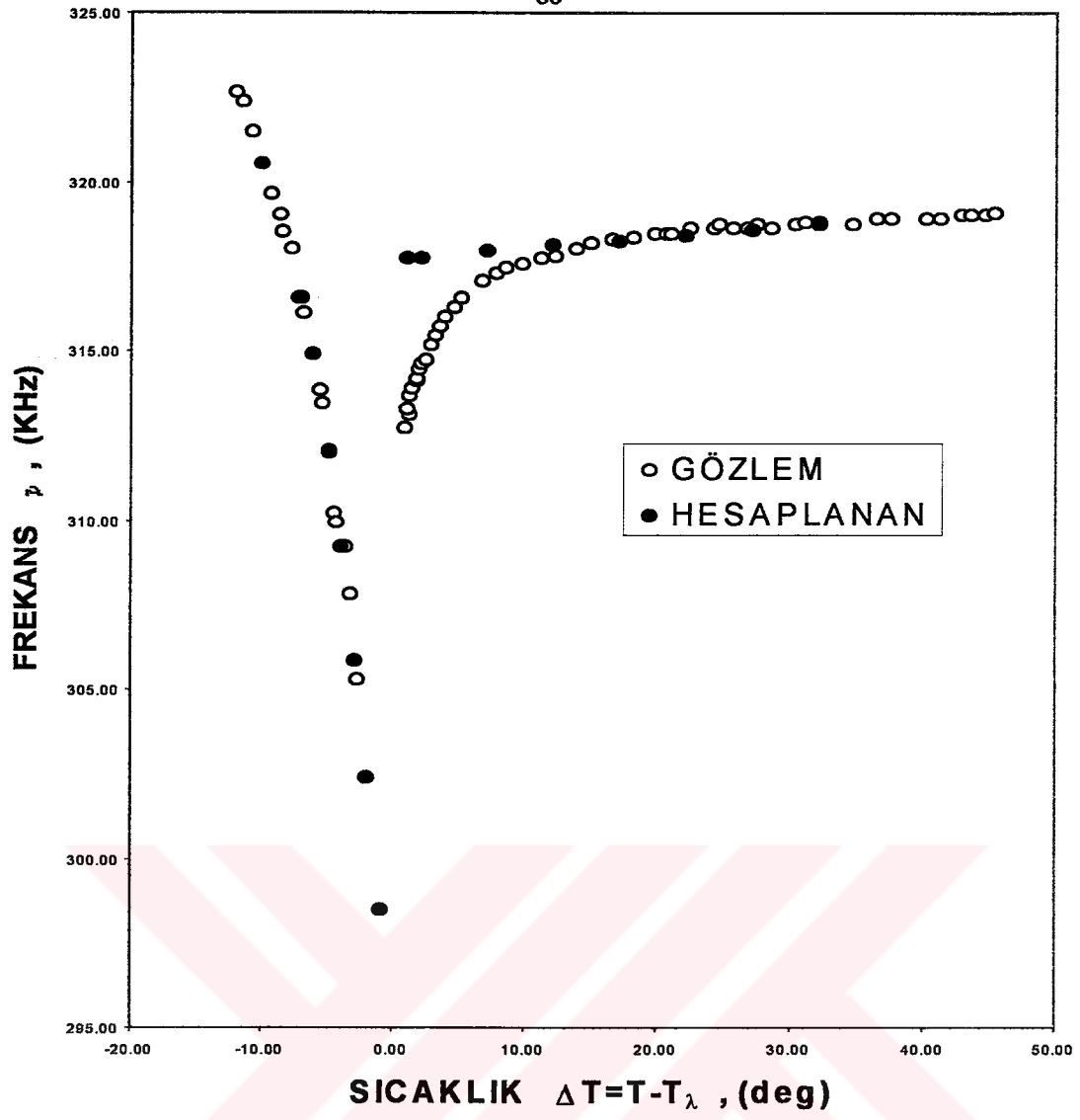
Tablo 2.29 NH₄Cl ‘de q[100] ultrasonik modu için P=2.15 kbar ‘da gözlenen [1,2] değerlerden frekansların hesaplanması. Burada $\gamma_p = -0.71$ ve $v_1 = 307.76$ KHz ‘dir. Elde edilen bu değerler Şekil 2.13’de karşılaştırılmıştır

ΔT [1],[2]	$v_{\text{gözlem}}$ [1]	L_p^T/L_1^{296} [2]	v'	$A(P)$ (2.44)	$v'+A(P)$	ΔT (2.58)	v_{hesap} (2.59)
-11.96	322.64						
-11.43	322.36						
-10.71	321.45						
-10.00	320.55	0.99386	303.76	11.70	315.46	5.08	320.55
-9.29	319.64						
-8.57	319.00						
-8.39	318.55						
-7.68	318.00						
-7.14	316.55						
-6.90		0.99422	303.99	11.70	315.70	0.88	316.58
-6.79	316.09						
-6.07	314.91	0.99437	304.09	11.70	315.79	-0.89	314.91
-5.54	313.82						
-5.36	313.45						
-4.90		0.99452	304.19	11.70	315.89	-3.84	312.05
-4.82	312.00						
-4.46	310.18						
-4.29	309.91						
-3.90		0.99468	304.29	11.70	316.00	-6.80	309.20
-3.57	309.18						
-3.21	307.82						
-2.86	305.82	0.99487	304.42	11.70	316.12	-10.30	305.82
-2.68	305.27						
-1.90		0.99508	304.55	11.70	316.26	-13.89	302.36
-0.90		0.99542	304.77	11.70	316.48	-18.03	298.44
0.89	312.73						
1.10		0.99734	306.02	11.70	317.73		317.73
1.25	313.09						
1.07	313.27						
1.25	313.64						
1.43	313.91						

1.79	314.09					
1.79	314.18					
1.96	314.45					
2.14	314.64	0.99739	306.06	11.70	317.76	317.76
2.50	314.73					
2.86	315.18					
3.21	315.45					
3.57	315.73					
3.93	316.00					
4.64	316.27					
5.18	316.55					
6.79	317.09					
7.10		0.99767	306.24	11.70	317.94	317.94
7.86	317.27					
8.57	317.45					
9.82	317.55					
11.25	317.73					
12.10		0.99792	306.40	11.70	318.10	318.10
12.32	317.82					
13.93	318.00					
15.00	318.18					
16.61	318.27					
17.10		0.99816	306.56	11.70	318.26	318.26
18.21	318.36					
19.82	318.45					
20.71	318.45					
21.07	318.45					
22.10		0.99840	306.71	11.70	318.42	318.42
22.50	318.64					
24.29	318.64					
24.64	318.73					
25.71	318.64					
26.79	318.64					
27.10		0.99864	306.87	11.70	318.57	318.57
27.50	318.73					
28.57	318.64					
30.36	318.73					
31.07	318.82					
32.14	318.82	0.99889	307.03	11.70	318.74	318.74

34.64	318.73
36.43	318.91
37.50	318.91
40.18	318.91
41.25	318.91
42.86	319.00
43.57	319.00
44.64	319.00
45.36	319.09





ŞEKİL 2.13 $q[100]$ ultrasonik modu ve $P=2.15$ Kbar basınçta NH_4Cl için gözlenen [2] ve hesaplanan frekanslar.

BÖLÜM 3

NH₄Cl 'ÜN [110] ULTRASONİK MODU İÇİN PİPPARD BAĞINTILARININ SPEKTROSKOPİK MODİFİKASYONUNUN İNCELENMESİ

3.1. [110] MODUNDA VE P=0 KBAR SABİT BASINÇ ALTINDA (dP/dT)_λ 'NIN HESAPLANMASI

[110] modu için P=0 Kbarda hesaplanan frekans kayması (2.33)'te verilmişti:

$$\nu = -0.0163\Delta T^2 - 0.0995\Delta T - 0.1751 + 205.96e^{-3\gamma \ln(L_p T/L_1^{1296})}$$

$\Delta T_\lambda < 0$ için L_p^T/L_1^{296} , ΔT 'ye göre yazılabilir.

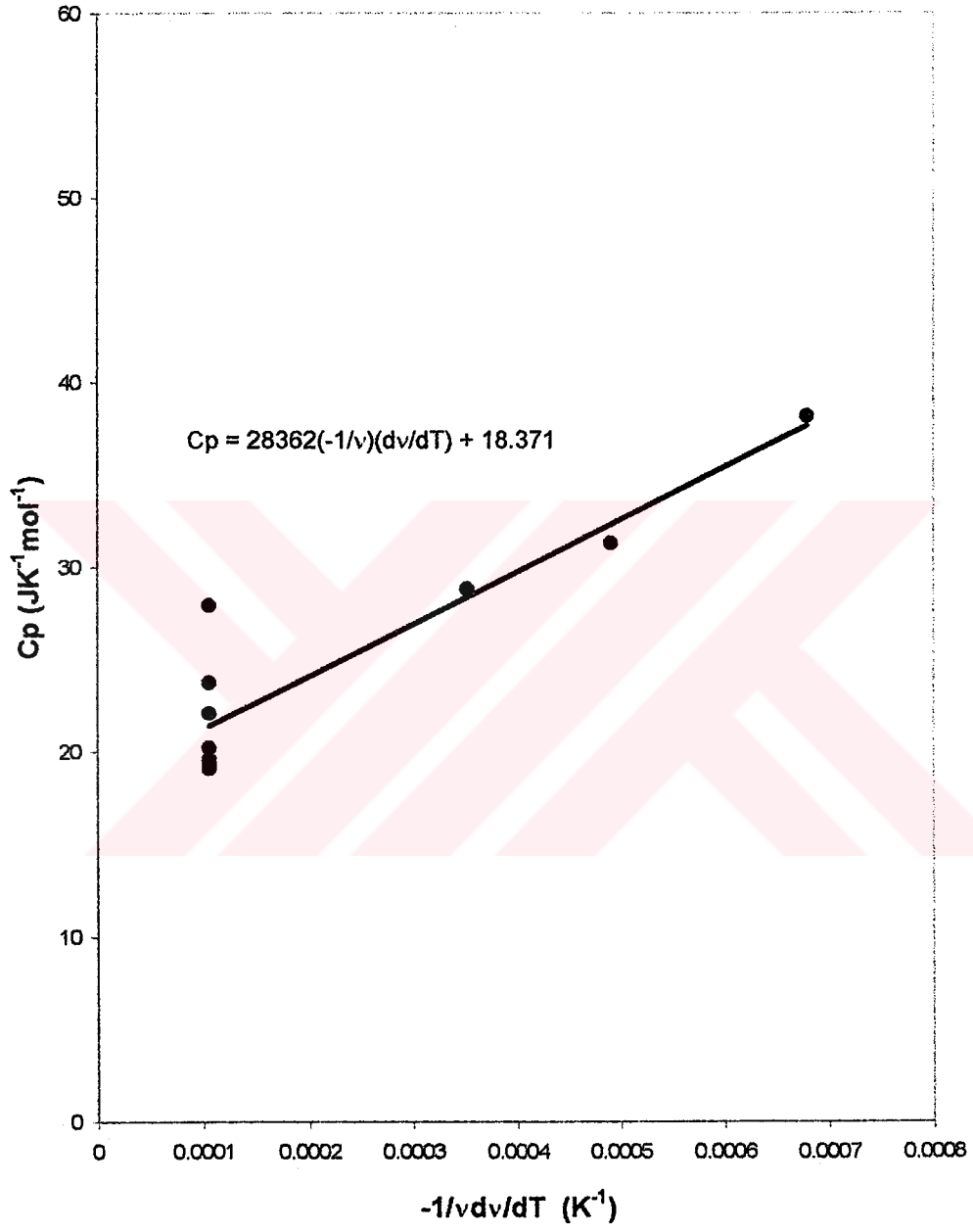
$$\nu = \begin{cases} \Delta T < 0 \text{ için } \nu = -0.0163\Delta T^2 - 0.0995\Delta T - 0.1751 + 205.96e^{-3\gamma \ln(0.0001703\Delta T + 0.99537)} \\ \Delta T > 0 \text{ için } \nu = 205.96e^{-3\gamma \ln(0.00004976\Delta T + 0.99729)} \end{cases}$$

Buradan $(\partial v/\partial \Delta T)$ hesaplanabilir. Ayrıca literatürden [9] C_P (özellik ısı) için $P=0$ Kbar'da verilmiş C_P -T grafiklerinden yararlanarak;

Tablo 3.1 $P=0$ Kbar'da yakın ΔT 'ler için literatürden [9] alınan C_P ve hesaplanan $(-1/v)(\partial v/\partial \Delta T)$ değerleri

ΔT (K)	$(-1/v)(\partial v/\partial \Delta T)$ (K ⁻¹)	C_P (Cal.deg ⁻¹ .mol ⁻¹)
-3.13	3.52x10 ⁻⁴	28.79
-2.24	4.91x10 ⁻⁴	31.28
-1.04	6.79x10 ⁻⁴	38.13
0.43	1.06x10 ⁻⁴	27.92
0.72	1.06x10 ⁻⁴	23.75
1.01	1.06x10 ⁻⁴	22.06
1.74	1.06x10 ⁻⁴	20.19
2.32	1.06x10 ⁻⁴	19.58
3.04	1.06x10 ⁻⁴	19.32
3.62	1.06x10 ⁻⁴	19.25
4.78	1.06x10 ⁻⁴	19.08

elde edilir. Şekil 3.1'de $C_P - (-1/v \cdot \partial v/\partial T)$ grafiğinde doğrunun eğiminin $T_\lambda V/\gamma_p(dP/dT)_\lambda$ 'yı verdiği bilinmektedir. [10]'da verilmiş olan hacim değeri $V=34.72$ cm³mol⁻¹, $P=0$ kbar'da [110] modunda NH₄Cl'de $T_\lambda=242.9$ K ve Grüneisen Parametresi $\gamma_p=0.71$ alınarak $dP/dT=98.66$ barK⁻¹ bulunur.



Şekil 3.1 NH_4Cl 'de [110] modunda $P=0$ Kbar için C_p - $(-1/v)dv/dT$ grafiği

3.2. [110] MODUNDA VE P=1.5 KBAR SABİT BASINÇ ALTINDA $(dP/dT)_\lambda$ 'NIN HESAPLANMASI

[110] modu için P=1.5 Kbarda hesaplanan frekans kayması (2.42) 'de verilmişti:

$$\nu = -0.0345\Delta T^2 - 0.1864\Delta T - 0.509 + 0.651 + 205.96e^{-3\gamma \ln(L_p T/L_1 296)}$$

$\Delta T_\lambda < 0$ için L_p^T/L_1^{296} , ΔT ye göre yazılabilir.

$$\nu = \begin{cases} \Delta T < 0 \text{ için } \nu = -0.0345\Delta T^2 - 0.1864\Delta T - 0.509 + 0.651 + 205.96e^{-3\gamma \ln(0.0001703\Delta T + 0.99537)} \\ \Delta T > 0 \text{ için } \nu = 205.96e^{-3\gamma \ln(0.00004976\Delta T + 0.99729)} \end{cases}$$

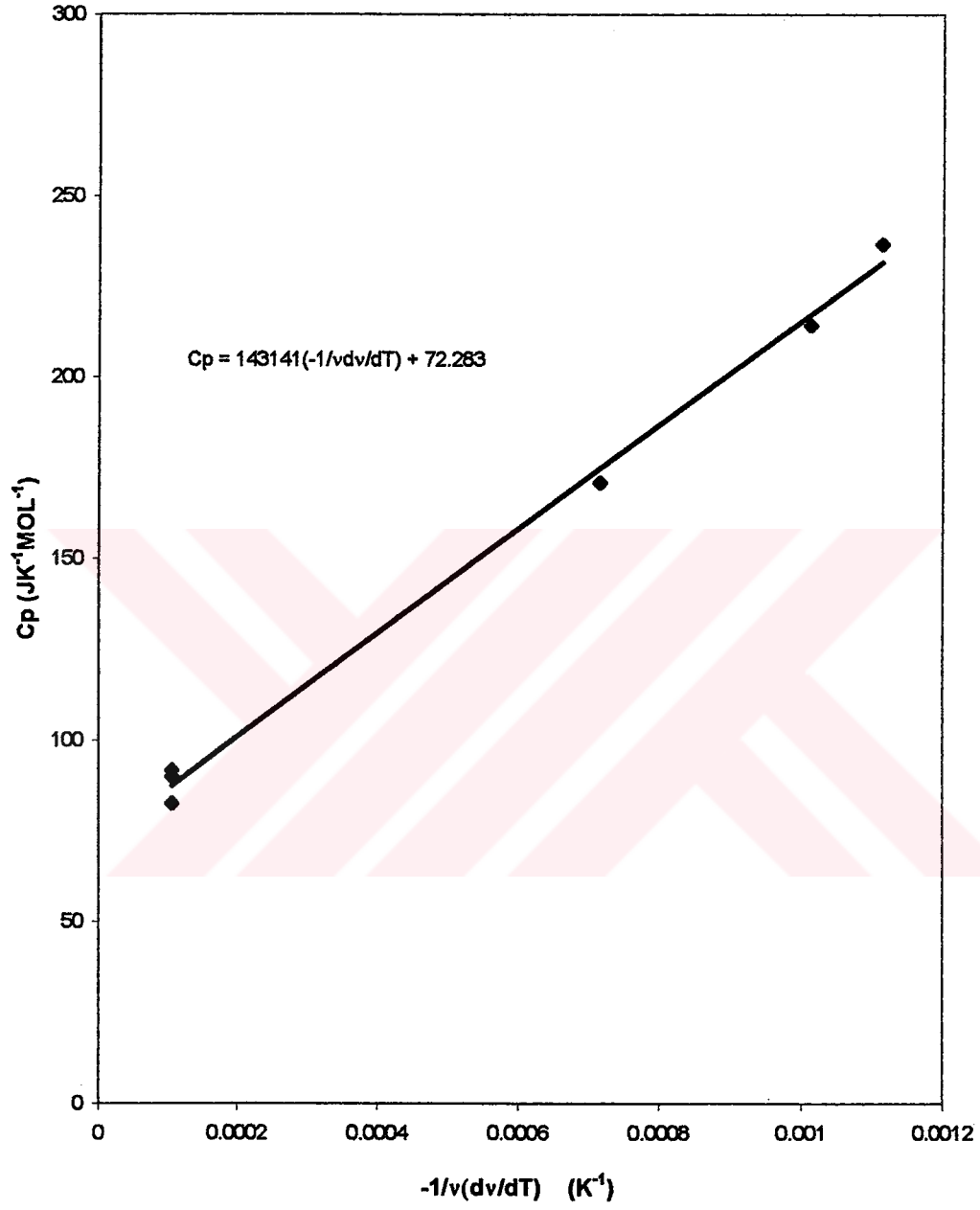
Buradan $(\partial \nu / \partial \Delta T)$ hesaplanabilir. Ayrıca literatürden [11] C_P (özellik ısı) için P=1.5 Kbar'da verilmiş C_P -T grafiklerinden yararlanarak;

Tablo 3.2 P=1.5 Kbar'da yakın ΔT 'ler için literatürden [11] alınan C_P ve hesaplanan $(-1/\nu)(\partial \nu / \partial \Delta T)$ değerleri

ΔT (K)	$(-1/\nu)(\partial \nu / \partial \Delta T)$ (K ⁻¹)	C_P (Joule.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
-1.65	7.17x10 ⁻⁴	170.98
-0.74	10.12x10 ⁻⁴	214.29
-0.45	11.13x10 ⁻⁴	236.57
0.16	1.06x10 ⁻⁴	91.67
0.45	1.06x10 ⁻⁴	90
10.31	1.06x10 ⁻⁴	82.5

elde edilir. Şekil 3.2 de $C_p - (-1/v \cdot \partial v / \partial T)$ grafiğinde doğrunun eğiminin $T_\lambda V / \gamma_p (dP/dT)_\lambda$ 'yı verdiği bilinmektedir. [12]'de verilmiş olan hacim değeri $V=34.403 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $P=1.5 \text{ kbar}$ [110] modu için NH_4Cl 'de $T_\lambda=254.7 \text{ K}$ ve Grüneisen Parametresi $\gamma_p=0.71$ alınarak $dP/dT=114.47 \text{ barK}^{-1}$ bulunur.





Şekil 3.2 NH_4Cl 'de $P=1.5$ Kbar ve $[110]$ modu için C_p - $-1/v(dv/dT)$ grafiği

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

NH_4Cl için yapılan bu hesaplarda özellikle $q[1/10]$ ve $q[110]$ modlarında istenen sonuçlar alınmıştır. Grafiklerde de görülebileceği gibi hesaplanan ve gözlenen frekanslardaki yakınlık oldukça iyidir. $q[110]$ modu için 0.5 kbar ve 1.5 kbar'daki küçük ayrılmalar $A(P)$ teriminin bu bölgede dört veriye karşı iki bilinmeyen çözümünde yapılan 0 ve 0.95 kbar tercihindan kaynaklanmaktadır. Eğer tüm çözümler için ortak yaklaşım yoluna gidilseydi daha iyi bir uyum olabilirdi.

$q[100]$ modu için ise aynı uyum sadece $\Delta T < 0$ faz geçiş bölgesinde görülmektedir. Çünkü Δ_p düzeltmesinin hesaplanması bu bölgedeki frekansların aynı davranışı göstermesi sebebiyle çok yaklaşık olmuştur. $\Delta T > 0$ faz bölgesinde ise γ_p parametresi sadece $15\text{K} < \Delta T < 25\text{K}$ arasındaki bölgede yapılabilen fit eğrisinden hesaplandığı için tabii olarak bu aralıkta hesaplanan frekanslarda bir uyum sözkonusuyken geçiş sıcaklığına yaklaşıırken ayrılmalar olmuştur. Fakat bu ayrılmalar da 2.15 kbar için oldukça azdır. Frekansların yüksek basınçlara doğru gidildikçe daha keskin atlamalar yapması bu hesaplamaların yaklaşıklığını da arttırmaktadır. Bu seçilen bölge yerine eğer $\Delta T < 0$ faz bölgesinde γ_p hesaplanması yoluna gidilseydi -ki bu bölgede doğrusal bir davranış sözkonusudur- o zaman da ayrıma $\Delta T > 0$ bölgesinde daha ileri sıcaklıklarda gözlenirdi. Sonraki çalışmalar için denenmeye değer olduğu düşünülebilir.

Burada yapılan hesaplamalarda dikkate değer bir durum da her bir modda basınç dolayısıyla hacim değişmesine rağmen sadece 0 Kbar hacim verilerinin kullanılmış olmasıdır. Bunun ise daha sonraki çalışmalar için büyük avantaj olduğu görülmektedir. Çünkü özellikle yüksek basınçlar için kritik sıcaklığın altında veya üstünde basınç-hacim değişimlerine göre verilerin bulunmasında güçlük çekilmektedir.

Son bölümde de [110] modu için Pippard bağıntılarından yola çıkarak $(dP/dT)_\lambda$ eğimleri $P=0$ Kbar ve $P=1.5$ Kbar'da hesaplandı. 0 Kbar için $(dP/dT)_\lambda=98.66 \text{ barK}^{-1}$ ve 1.5 Kbar için $(dP/dT)_\lambda=114.47 \text{ barK}^{-1}$ bulundu. Buradan anlaşılabileceği gibi $(dP/dT)_\lambda$, basınçla doğru orantılı olarak artmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar Pippard bağıntılarının spektroskopik modifikasyonlarının NH_4Cl 'de ultrasonik [110] modu frekansları için $P=0$ ve $P=1.5$ Kbar 'da iyi bir uyum olduğunu göstermektedir ([13] ve [14]). Frekans kaymalarını incelediğimiz diğer mod ve basınçlar için de bu uyumun söz konusu olup olmayacağı araştırılabilir. (Elimizde sadece $P=0$ ve $P=1.5$ Kbar için özgül ısı-ısıtıcılık verileri bulunduğu için diğer basınçlarda çalışma yapılamamıştır.)



KAYNAKLAR

- [1]. **YURTSEVEN, H. and W.F. SHERMAN**, The λ -Phase Transitions in NH_4Cl , Phase Trans., **54**, 1 (1995).
- [2]. **YURTSEVEN, H. and W. F. SHERMAN**, Raman Frequency Shifts Close to Phase Transitions, In J. Lascombe and P. V. Huong (Ed.) Raman Spectroscopy Linear and Nonlinear-Vol. III, Wiley Heyden Ltd., Great Britain, p. 429 (1982).
- [3]. **YURTSEVEN, H. and W. F. SHERMAN**, Continuous and Discontinuous Phase Transitions in Ammonium Halides, J. Mol. Struc., **115**, 169 (1984).
- [4]. **YURTSEVEN, H. and W. F. SHERMAN**, Critical Values for Specific Heat from Raman Data, J. Mol. Struc., **247**, 61 (1991).
- [5]. **YAMASHITA, H. and I. TATSUZAKI**, Third Order Elastic Constants of Ammonium Chloride, J. Phys. Soc. Jap., **53**, 221 (1984).
- [6]. **WEINER, B. B. and C. W. GARLAND**, Order-Disorder Phenomena. VII. Critical Variations in the Length of NH_4Cl Single Crystals at High Pressures, J. Chem. Phys., **56**, 155 (1972).
- [7]. **PIPPARD, A. B.**, The Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press, New York, Ch. 9, (1957).
- [8]. **YURTSEVEN, H. and W.F. SHERMAN**, Spectroscopic Modifications of Pippard Relations and Their Applications to NH_4Cl , J. Mol. Struc., **243**, 323 (1994).
- [9]. **AMITIN, E. B., YU. A. KOVALEVSKAYA, E. G LEBEDEVA and I. E PAUKOV**, Singularity in the Heat Capacity of Ammonium Chloride Near the Disordering Point, Fiz, Tverd. Tela **17**, 254 9-2555 (1975).
- [10]. **SAKAMOTO, Y.**, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **18** (1954).
- [11]. **GARLAND, C. W. and J. D. BALOGA**, Phy. Rev., **16**, 331 (1977).
- [12]. **HOVI, V., K. POOVOLA and O. URVAS**, Ann. Acad. Sci., Fenn. Ser. A, **VI**, No.291, 1-B, (1968).
- [13]. **BRIDGMAN, P.W.**, Phys. Rev., **38**, 182 (1931).
- [14]. **RENARD, R. and C.W. GARLAND**, J. Chem. Phys., **45**, 763 (1966).

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında İzmit'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gölcük'te tamamladı. 1989 yılında kazandığı İ.T.Ü Fizik Mühendisliği Bölümü'nden 1993 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fizik Mühendisliği Yüksek Lisans Programı'na başladı. Evli ve iki çocuk babası olup, özel bir şirkette Ürün Kalite Yöneticisi olarak çalışmaktadır.

