

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ HALİDELERİN
BAZI TERMOELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
WOODCOCK POTANSİYELİ İLE İNCELENMESİ

20. YÜZ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Harun Reşit YAZAR

Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI

1997
ANKARA

67991

Harun Reşit YAZAR tarafından hazırlanan ALKALİ HALİDELERİN BAZI TERMOELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN WOODCOCK POTANSİYELİ İLE İNCELENMESİ adlı,

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Çolakoğlu

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Tez Yöneticisi

Bu çalışma , jürimiz tarafından Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Çolakoğlu

Başkan : Prof. Dr. KEMAL ÇOLAKOĞLU

Yalçın

Üye : Prof. Dr. NECATİ YALÇIN

Ünal

Üye : Prof. Dr. BASRİ ÜNAL

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına

uygundur.

B. Atasoy

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALKALİ HALİDELERİN BAZI TERMOELASTİK VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN WOODCOCK POTANSİYELİ İLE İNCELENMESİ**

**Harun Reşit YAZAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**1997
ANKARA**

ÖZ

Bu çalışmada alkali halidelerin bazı kristalik özelliklerini incelemek amacıyla Woodcock potansiyeli kullanıldı. Bu potansiyel de itici enerji kısmı Born-Lande ve Born-Mayer itici potansiyel formlarının çarpımı şeklindedir.

Birinci bölümde Woodcock potansiyeli, Hildebrand hal denklemi yardımıyla parametrize edilmiştir. Kohesif enerji, bulk modülünün basınç türevi, hacimce termal genleşme katsayısı, grüneisen ve anderson-grüneisen parametreleri 16 adet NaCl yapıdaki alkali halideler için hesaplandı. Sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılıp tartışıldı. Born-Lande ve Born-Mayer potansiyelleri için ayrıca hesaplanan değerler karşılaştırmak amacı ile listelenerek hesaplandı. Basınç etkisi altında bazı termoelastik özelliklerin değişimi ve bunlara ait eğriler çizildi. İkinci derece elastik sabitleri, Woodcock potansiyeli kullanılarak hesaplandı ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. Hesaplanan ikinci derece elastik sabitleri ve deneysel üçüncü derece elastik sabitleri kullanılarak bazı termoelastik özellikler örneğin, Anderson-grüneisen parametresi, termal hacimce genleşme katsayısı ve grüneisen gaması hesap edildi. Elastik sabitleri cinsinden hesap edilen bu özellikler ikinci bölümde hesap edilen değerlerden daha iyi sonuçlar verdiği görüldü.

Bilim Kodu : 404.05.01
Anahtar Kelimeler : Alkali halides, elastik sabitleri, Termal hacimce genleşme katsayısı, Grüneisen parametresi, Anderson- Grüneisen parametreleri
Sayfa Adedi : 100
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**THE STUDY OF SOME THERMOELASTIC AND
THERMODYNAMIC
PROPERTIES OF ALKALI HALIDES USING WOODCOCK
POTENTIAL**

**Harun Reşit YAZAR
(M.Sc. Thesis)**

**1997
ANKARA**

ABSTRACT

In this study, The applicability of the Woodcock potential is considered for studying the crystalline properties of alkali halides. This potential form represents the composite form of the inverse power dependence and the exponential dependence of the repulsive energy .

Woodcock potential is parametrized using Hildebrand equations of the state and the requirement the parameters are determined. The cohesive energy, pressure derivative of bulk modulus, thermal expansion coefficient, Grüneisen and Anderson-Grüneisen parameters are calculated for sixteen NaCl -structure alkali halide crystals. The pressure effect is also considered and applied on some thermoelastic properties such as Grüneisen gama, thermal expansion coefficient and pressure-volume relation. The obtained results are good agreement with the available experimental data. Second order elastic constants(S.O.E.C) are calculated using Woodcock potential and compared with the experimental data and some other theoretical works. Some of the thermoelastic properties such as Grüneisen gama, Anderson-Grüneisen parameters and thermal expansion coefficient are calculated in terms of S.O.E.C and T.O.E.C.

Science Code : 404.05.01

Key Words : Alkali halides, Elastic constants, Thermal expansion coefficient
, Grüneisen parameters, Anderson-Grüneisen parameters

Page : 100

Supervisor : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yöneten ve bugüne dek yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU' na çalışmanın gerçekleşmesindeki değerli katkılarından dolayı içten teşekkürlerimi sunarım.



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1: Potansiyel fonksiyonu $m=4, n=1$ $m=5, n=1$ $m=6, n=1$	29
Şekil 2: Rubinyum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi.....	50
Şekil 3: Lityum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi.....	51
Şekil 4: Potasyum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi.....	52
Şekil 5: Sodyum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi.....	53
Şekil 6: Hacimce termal genleşme katsayısının basınçla değişimi.....	59
Şekil 7: Grüneisen gamasının basınçla değişimi.....	64
Şekil 8: Basınç-hacim ilişkisi.....	66
Şekil 9: İzotermal bulk modülü'nün basınç değişimi.....	67

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
TABLoların LİSTESİ.....	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VI

1. GİRİŞ.....	1
2. ALKALİ HALİDELERDE KISA ERİŞİMLİ İTİCİ POTANSİYELLERİN İNCELENMESİ.....	4
2.1 Sistem ve hal değişkenleri.....	4
2.2 Hal değişkenleri arasındaki denklemler.....	6
2.3 Hal fonksiyonlarının özellikleri.....	8
2.4 Hal fonksiyonlarının hal değişkenlerine bağlılığı ve temel termodinamik denklemler.....	10
2.5 İyonik kristallerde kohesif kuvvetler ve kohesif enerji.....	11
2.6 Hildebrand yaklaşımları.....	15
2.6.1 Mie-Grüneisen yaklaşımı	15
2.7 Potansiyelin parametrize yöntemleri	18
2.7.1 Born Mayer Potansiyeli.....	18
2.7.2 Huggins Mayer Potansiyeli.....	19
2.8 Born model yardımıyla itici potansiyellerin parametrizesi.....	23
2.8.1 Born-Lande potansiyeli.....	23
2.8.2 Verwey potansiyeli.....	24

2.8.3 Varshni-Shukla potansiyeli.....	24
2.8.4 Modifiye Varshni-Shukla potansiyeli.....	25
2.8.5 Woodcock potansiyeli.....	26
3. ALKALİ HALİDELERİN TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİ.....	31
3.1 İzotermal bulk modülünün basınç türevi	31
3.1.1 Hacimce termal genleşme katsayısı	34
3.1.2 Grüneisen sabiti.....	34
3.1.3 Adiyabatik ve izotermal Anderson grüneisen deltaları.....	42
3.2 Alkali halidelerin yüksek basınç altında termoelastik ve termodinamik özellikleri.....	46
3.2.1 Debye sıcaklığının basınçla değişimi.....	46
3.2.2 Hacimce termal genleşme katsayısı ve izotermal bulk modülünün basınçla değişimi.....	54
3.2.3 Grüneisen gamasının basınçla değişimi.....	60
3.2.4 Basınç - Hacim ilişkisi.....	65
4. İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ MERTEBEDEN ELASTİK SABİTLERİ VE TERMOELASTİK UYGULAMALARI.....	68
4.1 Kübik örgü yapılarında ikinci mertebeden elastik sabitleri	68
4.1.1 Merkezci kuvvet yaklaşımı.....	68
4.2. Potansiyelin uzun-erişim değeri.....	69
4.2.1 Potansiyelin kısa erişimli değeri.....	71
4.3 Üçüncü mertebeden elastik sabitleri(C_{ijk}).....	77
4.3.1 NaCl yapı için C_{ijk}	79
4.4 Bazı termoelastik özelliklerin ikinci ve üçüncü merte be elastik sabitleri cinsinden hesabı.....	85

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....90

KAYNAKLAR.....93

ÖZGEÇMİŞ.....100



TABLoların LİSTESİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1 : Oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında alkali halidelerin kristal verileri.....	17
Tablo 2 : NaCL yapıda alkali halidelerin Born -Mayer formundaki itici enerji parametreleri.....	21
Tablo 3 : Born-Mayer eşitliğine göre alkali halidelerin kohesif enerjileri.....	22
Tablo 4 : Kohesif enerji.....	28
Tablo 5 : Hesaplamalarda kullanılan parametreler ve hesaplanan B, ρ parametreleri.....	30
Tablo 6 : İzotermal bulk modulunun basınç türevi.....	33
Tablo 7 : Hacimce termal genleşme katsayısı değerleri.....	36
Tablo 8 : Kısa erişimli “overlap” itici enerji potansiyelformları.....	37
Tablo 9 : Hesaplanan grüneisen gaması değerleri.....	41
Tablo10 :Adiyabatik ve isotermal anderson-grüneisen parametreleri.....	45
Tablo 11: Alkali halidelerde debye sıcaklığının basınca bağılılığı.....	48
Tablo 12 : Hesaplanan debye sıcaklığının deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	49

Tablo 13 : NaCL yapıda basınç-hacim ilişkisi , hacimce termal genleşme katsayısının basınçla değişimi ve İ.Bulk modülünün basınçla değişimi.....	58
Tablo 14 : Hesaplanan gama değerlerinin basınçta değişimi.....	63
Tablo 15: Coulombic potansiyel için örgü toplam değerleri.....	72
Tablo 16 : İkinci mertebeden elastik sabitlerinin operatörler cinsinden gösterimi... ..	72
Tablo 17 : İtici potansiyelin türevleri cinsinden elastik sabitleri.....	73
Tablo 18 :İkinci mertebeden elastik sabitleri.....	76
Tablo 19: Üçüncü mertebe elastik sabitler.....	82
Tablo 20 :Born-Mayer potansiyeline göre üçüncü mertebe elastik sabitleri.....	83
Tablo 21: Üçüncü mertebe elastik sabitlerinin deneysel verileri.....	84
Tablo 22: İkinci ve üçüncü mertebe elastik sabitleri cinsinden hesaplanan termal hacimce genleşme katsayısı.....	87
Tablo 23 : İkinci ve üçüncü mertebe elastik sabitleri cinsinden hesap edilen anderson-grüneisen değerleri.....	88
Tablo 24: İkinci ve üçüncü mertebe elastik sabitleri cinsinden hesap edilen gama değerleri.....	89

1.GİRİŞ

Alkali halidelerin kristalik özelliklerini anlamada potansiyel fonksiyonları yaygın olarak kullanılır. Uygun bir potansiyel fonksiyonu ile bir takım termoelastik ve termodinamik özellikler hesaplanabilir.

Bu çalışmada Hildebrand hal denklemleri kullanılarak sabit sıcaklıkta Woodcock potansiyeli parametrize edildi.Karşılaştırmak amacı ile Born-Lande ve Born-Mayer potansiyellerinin itici parametreleri literatürden aynen alındı.Woodcock potansiyelinin genel hali (Woodcock L.V., 1974) ;

$$\phi(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b_{ij}}{r_{ij}^n} \exp\left[-\frac{(r_{ij}^m - r_{oij}^m)}{\rho_{ij}}\right] - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{d_{ij}}{r_{ij}^8}$$

şeklindedir.

Burada r_{ij} i ve j iyonları arasındaki uzaklık, z_i ve z_j yükler , r_{oij} iyonik çapların toplamı , b_{ij} ve ρ_{ij} belirlenen parametreler, c_{ij} ve d_{ij} dipol-dipol ve dipol-kuadropol etkileşimleri ve m ve n 0 ile 10 arasında birer tamsayıdır. Biz hesaplamalarımızda $m=1$ ve $n=4$ aldık.Dolayısıyla Woodcock potansiyelinin yalın hali (Woodcock L.V 1974) ;

$$\phi(r) = -\frac{ae^2}{r} + \frac{B}{r^4} e^{\left(-\frac{A}{r}\right)} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}$$

şeklindedir.

Hesaplanan parametrize değerleri kullanılarak alkali halidelerin bazı termoelastik ve termodinamik özellikleri araştırıldı. m ve n değerlerinin potansiyel enerjisinin derinliği nasıl etkilediğini göstermek amacı ile çeşitli m ve n değerlerinde Woodcock potansiyelinin grafikleri çizildi.

İkinci bölümde parametrize edilen Woodcock potansiyeli kullanılarak bir takım termoelastik ve termodinamik özellikler (izotermal bulk modülünün basınç türevi, termal hacimce genleşme katsayısı, Grüneisen gaması ve Adiyabatik-izotermal Anderson-Grüneisen delta) incelendi. Bu değerler aynı zamanda Born-Mayer ve Born-Lande potansiyelleri için de karşılaştırmak amacı ile hesaplandı. Sonuçlar tablo halinde verildi. Yine ikinci bölümde alkali halidelerin yüksek basınç altında termoelastik ve termodinamik özellikleri incelendi. Debye sıcaklığının basınçla değişimi sodyum, lityum ve rubinyum halideler için hesap edildi ve bunlara ait grafikler çizildi. Deneysel değerlerle karşılaştırılması sadece $P = 3$ Kbar basınçta yapıldı ve uygun sonuçlar verdi. NaCl yapı için, hacimce termal genleşme katsayısı ve Grüneisen gamasının $P = 270$ Kbar'a kadar değişimi hesaplandı ve deneysel verilerle karşılaştırılarak grafikleri çizildi. Basınç-hacim ilişkisi 270 Kbar'a kadar hesap edilip deneysel değerlerle karşılaştırıldı.

Üçüncü bölümde ikinci ve üçüncü mertebeden elastik sabitleri hesap edildi. Elastik sabitleri potansiyelin türevlerini içerecek şekilde seçildi ve hesaplanan değerler tablo halinde verildi. Yapılan hesaplamalarda ikinci mertebeden elastik sabitlerinin uygun sonuç verdiği görüldü. Üçüncü mertebeden elastik sabitleri incelendi. Son olarak bazı termoelastik özellikler ikinci ve üçüncü mertebeden elastik sabitleri cinsinden hesaplandı. Elastik sabitleri cinsinden hesaplanan hacimce termal genleşme katsayısı , Adiyabatik ve izotermal Anderson -Grüneisen deltaları ve Grüneisen gamasının, elastik sabitleri cinsinden hesaplanan deneysel değerlerle daha iyi uyduğu görüldü.

2. ALKALİ HALİDELERDE KISA ERİŞİMLİ İTİCİ POTANSİYELLERİN İNCELENMESİ

2.1 Sistem ve hal değişkenleri

Üzerinde araştırma yapmak üzere sınırladığımız bir evren parçasına *sistem*, bu sistemi çevreleyen yere ise *ortam* adı verilir. Sistem ve ortam arasındaki sınırın özelliklerine göre sistemleri üç ana gruba ayırabiliriz. Buna göre, madde ve her türden enerji akışına karşı yalıtılmış olanlara *izole sistem*, madde akışına karşı yalıtılmış olduğu halde her türden enerji akışına karşı açık olanlara *kapalı sistem*, madde ve her türden enerji akışına karşı yalıtılmamış olanlara ise *açık sistem* denir.

Bir sistemi tanıyabilmek için gerekli olan kütle (m), madde miktarı (n), hacim (V), basınç (p), sıcaklık (T) ve derişim (x) gibi mutlak değeri ölçülebilen niceliklere *hal değişkenleri* adı verilmektedir. Hal değişkenleri sistemin durumunu belirleyen sayısal konlardır. Mutlak değeri ölçülebilen tüm nicelikler gerektiğinde hal değişkeni olarak kullanılabilir. Madde miktarına bağlı olan n ve V gibi nicelikler kapasite özelliği taşıyan hal değişkenleri olduğu halde, madde miktarına bağlı olmayan P, T ve x gibi nicelikler *şiddet özelliği* taşıyan hal değişkenleridir. Kapasite özelliği taşıyan iki niceliğin birbirine oranı daima şiddet özelliği taşıyan bir nicelik vermektedir. Örneğin $v/n = V$ şeklinde bulunan molar hacim ve $m : v = \rho$ şeklinde bulunan yoğunluk şiddet özelliği taşıyan niceliklerdir. Aralarında bir eşitlik yazılabilen niceliklere *bağımlı değişkenler*, yazılamayanlara ise *bağımsız değişkenler* denir. Buna göre, bağımlı değişkenlerden biri diğerine bağlı olarak hesaplanabildiği halde, bağımsız değişkenlerden biri diğerine bağlı olarak hesaplanamaz. Bir sistemi tanıyabilmek için yeterli olan ve şiddet

özelliği taşıyan bağımsız hal değişkenlerinin sayısına o sistemin *selbestlik derecesi* adı verilir.

Bir sistem içinde tüm şiddet özelliklerinin aynı olduğu bölgelere *faz* denir. Buna göre bir fazlı olanlara *homojen sistem* , çok fazlı olanlara ise *heterojen sistem* adı verilmiştir. Bir sistem içinde bulunan maddelerden saf olarak elde edilebilen ve bir kimyasal formül ile simgelenenlere bileşen adı verilir. Sistemdeki bileşen sayısı yalnızca kimyasal tepkime sırasında değişir. Gerek homojen ve gerekse heterojen sistemler bir bileşenli ya da çok bileşenli olabilir.

Bir bileşenin bir faz içindeki miktarını tüm bileşenlerin miktarına bağımlı , fakat fazın toplam madde miktarından bağımsız olarak verecek şekilde tanımlanan sistem değişkenlerine derişim adı verilmektedir. Kütle kesri ,mol kesri,molalite,molarite ve normalite birer derişim değişkenleridirler.

Bir sistemdeki fazların mutlak ya da bağıl miktarlarını bulmak için yapılan işleme faz analizi , tüm sistem veya bir faz içindeki bileşenlerin mutlak ya da bağıl miktarlarını bulmak için yapılan işleme ise bileşen analizi adı verilmektedir. Fiziksel ve kimyasal olaylarda sıcaklık ve basınç yanında sistemdeki maddelerin derişimleri de sürekli olarak belirlenir.

Fiziksel ve kimyasal olayların yürüdüğü gerek kapalı ve gerekse açık sistemlerde hal değişkenlerinden bazıları sabit tutulabilir. Sıcaklık sabit tutulduğunda *izotermik sistem* ,hacim sabit tutulduğunda *izobarik sistem* , ısı akışı önlendiğinde *adiabatik sistem* ve hiç bir kısıtlama yapılmadığında ise *politropik sistem* ortaya çıkmaktadır. Olayların her an geriye dönülebilecek şekilde yürümesi için tasarlananlara tersinir sistem adı verilmektedir.

2.2 Hal değişkenleri arasındaki denklemler

Aralarında sıfıra eşitlenebilen en az bir veya daha fazla denklem kurulabilen değişkenler birbirine bağımlıdır. Bu denklemlerde bilinen değişkenler yerine yazılarak bilinmeyen hesaplanabilir. Hal değişkenlerini birbirine bağlayan eşitliklere *termal hal denklemleri* adı verilir. Sabit tutulan her nicelik hal değişkeni olmaktan çıkar. İdeal gazların hal değişkenleri arasındaki bağımlılık koşulu

$$f(v, T, p, n) = pv - nRT = 0 \text{ veya } v = f(T, p, n) = nRT / p \quad (2.2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bir mol ideal gaz için aynı eşitlikler

$$f(V, T, p) = pV - RT = 0 \text{ veya } V = f(T, p) = RT / p \quad (2.2.2)$$

şeklini alır. Sabit tutulan her nicelik değişken sayısını bir düşürür. Bağımlı değişkenler verildiğinde bir sistem gereğinden fazla ve yanlış şekilde tanımlanmış olur. Sistemi doğru olarak tanımlıyabilmek için yalnızca bağımsız değişkenlerin verilmesi gerekir.

Bazı durumlarda V, T ve p değişkenleri yerine bunların birbirine göre kısmi değişme hızları ile orantılı ve değişkenlerin büyüklüğünden bağımsız hale getirilmiş mekanik katsayılar kullanılır. Katı, sıvı ve gazlar için denel yoldan belirlenebilen genleşme katsayısı (β), sıkışabilirlik katsayısı (K) ve basınç katsayısı (α) sırayla

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad K \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \text{ ve } \alpha \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.2.3)$$

Şeklinde tanımlanmıştır. Değişkenlerin birbirine göre kısmi değişme hızları V ve p niceliklere bölünerek şiddet özelliğindeki katsayılar elde edilmiştir. Sabit

sıcaklıkta hacmi basınçla değişime hızı daima eksi işaretli olduğundan sıkıştırılma katsayısının artı çıkması için K tanımında eksi işareti kullanılmıştır.

Hal değişkenlerinin mutlak değerleri arasında bir *integral bağımlılık koşulu* yazılabildiği gibi bunların birbirine göre kısmi değişme hızları arasında da bir *diferansiyel bağımlılık koşulu* yazılabilir. Bir mol maddenin hacmi sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişmektedir. Hacim , hem sıcaklık hem de basınç ile azaldığı ya da arttığı gibi bunlardan biri ile artarken diğeri ile azalabilir. Artma ve azalma miktarlarının mutlak değerleri eşit olduğunda hacim değişmeden kalır. Buna göre hacmin sıcaklık ve basınca göre diferensiyelinden yola çıkarak diferensiyel bağımlılık koşulu için :

$$V=f(T,p) = \text{sabit}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (2.2.4)$$

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

eşitliği bulunur. Aynı eşitlik V , T , p değişkenlerinin dairesel permütasyonundan yararlanılarak doğrudan yazılabilir. Sistemin mekanik katsayıları kullanıldığında diferensiyel bağımlılık koşulu

$$\alpha = \frac{\beta}{pK} \quad (2.2.5)$$

şeklini alır. Böylece mekanik katsayılar arasındaki bağıntı ortaya çıkar. Genellikle β sıcaklığın K da basıncın fonksiyonu olarak verilmektedir. Diferensiyel bağımlılık koşulu yardımıyla iki diferensiyelin değeri biliniyorsa üçüncüsünün değeri bulunur.

2.3 Hal fonksiyonlarının özellikleri

Değişimi sistemin yalnızca ilk ve son haline bağlı olan niceliklere hal fonksiyonu adı verilir. Hal fonksiyonlarındaki değişimler ilk halden son hale gidilirken izlenen yola bağlı değildir. Hal fonksiyonlarındaki değişimler doğrudan ölçülebildiği gibi hal değişkenlerindeki değişimlere bağlı olarak da hesaplanabilir. Bazı hal fonksiyonlarının mutlak değerleri ölçülebildiği halde bazılarının mutlak değerleri ölçülemez. Mutlak değeri ölçülebilen her nicelik bir hal değişkeni olabildiği gibi diğer hal değişkenlerine bağlı bir hal fonksiyonu da olabilir. Buna göre hacim de sıcaklık ve basınca bağlı bir hal fonksiyonu olarak düşünülebilir. Hacim fonksiyonunun sıcaklık ve basınca göre diferensiyeli

$$V = f(T, p)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = dV_T + dV_p \quad (2.3.1)$$

şeklinde yazılır.

Burada $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ kısmi türevi sabit basınçta hacmin sıcaklıkla değişme hızını, dT diferensiyeli sıcaklıktaki net değişme miktarını, ikisinin çarpımı olan $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$ terimi ise sabit basınçta sıcaklık değişmesinden kaynaklanan dV_T hacim değişimini göstermektedir. Benzer şekilde $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ kısmi türevi sabit sıcaklıkta hacmin basınçla değişme hızını, dp diferensiyeli basınçtaki net

değişme miktarını , ikisinin çarpımı olan $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dP$ terimi ise sabit sıcaklıkta basınç değişiminden kaynaklanan dV_P hacim değişimini göstermektedir. .

Değişme miktarları aynı kalmak şartıyla sıcaklık ve basıncın değişim sırası hacimdeki değişmeyi etkilemez. Önce sıcaklık sonra basınç veya önce basınç sonra sıcaklık ya da ikisi birlikte değiştiğinde hacim hep aynı kalmaktadır. Değeri değişkenlerin değişim sırasından bağımsız olan bu tür diferensiyellere matematikte tam differensiyel adı verilmektedir. Tam diferensiyeli alınabilen her fonksiyona fizikokimyada hal fonksiyonu denilmektedir.

Hacimdeki değişimin sıcaklık ve basıncın değişim sırasından bağımsızlığının matematiksel ifadesi

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]_p \quad (2.3.2)$$

şeklinde yazılır ve buna *tam diferensiyellik koşulu* denir. Bir mol ideal gas için molar hacim $V=f(T,p) = RT / p$ olarak verildiğinden tam diferensiyel olma koşulunun $-R/p^2 = -R/p^2$ eşitliği ile sağlandığı kolaylıkla gösterilebilir.

Hal fonksiyonlarından kısmi diferensiyel alınarak tam diferansiyele geçebildiği gibi ,tam diferensiyellerden de kısmi diferensiyel denklem çözümleri ile hal fonksiyonlarına geçilebilir. İlk ve son haller arasında belirli integral alınarak hacimdeki değişme miktarı

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 = 0 \quad (2.3.3)$$

şeklinde bulunur. Buradaki Δ fark alma işlemcisidir. Bir halden çıkılıp çeşitli yollar izlenerek yine aynı hale gelinmesine çevirim veya döngü adı verilir. Çevirim sonunda ilk ve son hal üstüste geldiğinden, yani hal değişimi olmadığından bir hal fonksiyonu olan hacimdeki değişme sıfır olacaktır. Bu durum

$$\oint dV = V_2 - V_1 = V_1 - V_1 = 0 \quad (2.3.4)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki $\oint$ işareti bir çevrim boyunca integral alma işlemcisidir.

2.4 Hal fonksiyonlarının hal değişkenlerine bağıllığı ve temel termodinamik denklemler

Mutlak değeri ölçülebilen her nicelik hal değişkeni olarak düşünülebilir. Termodinamiğin üçüncü yasasına göre mutlak değeri belirlenebilen entropi de hacim, basınç ve sıcaklık gibi bir hal değişkenidir. Bunun yanında her hal değişkeni diğer hal değişkenlerine bağımlı bir hal fonksiyonu olarak da alınabilir. Mutlak değeri ölçülebilen nicelikler hem hal değişkeni hem de hal fonksiyonu olarak kullanılabilirdiği halde iç enerji, entalpi, serbest iç enerji ve serbest entalpi gibi mutlak değeri ölçülemeyen nicelikler yalnızca hal fonksiyonu olarak kullanılır. Termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının matematiksel tanımları ve bu yasalardan tanımlanmış olan termodinamik fonksiyonlar arasındaki ilişkiler şu şekilde özetlenebilir (W. Kauzman 1966).

$$dU = \delta q + \delta w \quad (\text{birinci yasa})$$

$$dS = \delta q_r / T \quad (\text{ikinci yasa})$$

$$H = U + pV, (\partial U / \partial T)_v = C_v, (\partial H / \partial T)_p = C_p$$

$$A = U - TS = G - pV$$

$$G = H - TS = A + pV$$

Termodinamiğin birincil görevi mutlak değeri ölçülemeyen ya da zor ölçülen niceliklerdeki kısmi değişme hızlarını, mutlak değeri kolaylıkla ölçülebilen v , p , T , β ve K gibi hal değişkenlerine bağlanmaktadır.

Yukarıda özetlenen termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının matematiksel tanımları yanında bu yasalardan tanımlanan termodinamik hal fonksiyonlarından yola çıkarak 1 mol madde içeren *kapalı bir sistem* için sırayla aşağıdaki eşitlikler yazılabilir (Kauzman W., 1966).

$$\Delta U = q + w, dU = \delta q_r + \delta w_{mak} = TdS - pdV$$

$$H = U + pV, dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$A = U - TS, dA = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

$$G = H - TS, dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

Bu kısmi diferensiyel denklemlerden iç enerji, entalpi, serbest iç enerji ve serbest entalpi fonksiyonlarının bağlı olduğu değişkenlerin neler olduğu açıkça görülmektedir.

2.5 İyonik kristallerde kohesif kuvvetler ve kohesif enerji

İyonik kristallerde kohesif kuvvetlerin teorisi hakkında bir çok çalışma yapıldı. İyonik kristaller örneğin alkali halide kristaller ve kısmen iyonik olanlar örneğin sülfatlar gibi; her ikisi için de teorik hesaplamaları ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması yapıldı. Bu yüzden kohesif kuvvetlerin en basit

formu ele alınacak ve iyonik kristallerin hangi şartlarda yalın bir teorisi elde edilecek bunlar verilmeye çalışılacaktır. Basitleştirmenin bir gereği olarak sadece sodyum klörür yapı ele alınacak ve diğer yapılar için referanslar verilecektir.

İyonik kristallerin kohesif kuvvetlerinin teorisi Born tarafından aşağıdaki şartlar altında incelendi. Buna göre bir takım kabullenmeler ;

- Kristaller pozitif ve negatif yüklerden oluşmuş $\mp Ze$ yüklerini taşırlar. Burada Z valans sayısıdır.
- İyonlar birbirlerini iticilik çok hızlı artmaya başladığı anda belli bir mesafeye kadar iterler. Fowler bu enerjiye iyon çiftlerinden kaynaklanan itici kuvvetler yada "overlap enerji" olarak tanımladı. İlk çalışmalarda $\phi(r)$ 'nin formu şöyle kabul edildi.

$$\phi(r) = Ar^{-n} \quad (2.5.1)$$

- Burada $n \approx 9$ ve r ise atomlar arası mesafeyi temsil etmektedir.
- Kuantum mekaniksel yaklaşımlar sonucu bu formun $\phi(r) = Be^{-\frac{r}{\rho}}$ olduğu tercih edilmiştir. Bu form bu zamana kadar kullanılagelmiş bir form olarak literatüre girmiştir.

İyonlar kutuplanabilirler. Diğer bir deyişle elektrik alan E her hangi bir iyon için αE değerinde bir dipol üretir. α sabiti iyonun kutuplanabilirliğidir.

Farklı iyonlar arası elektrostatik çekimden dolayı durgun kristallerde iyonlar birbirlerine yapışık formdadırlar. İyonlar arası elektrostatik çekim kuvveti iyonların birbiri üzerine kaymaları nedeniyle itici kuvvetler ortaya çıkar ve dengede kalacak şekilde birbirlerini iterler. Yukarda yapılan kabuller

ile kristali ayrı iyonlar haline getirecek, ayrıştırarak enerji hesap edilebilir. Bunun için ilk önce elektrostatik enerji şu şekilde hesaplanabilir :

ϕ_e kristalin herhangi bir noktadaki elektrostatik potansiyeli olsun. Bu büyüklük bir çok yapı için

$$\phi_e = -\frac{Ze\alpha_M}{r} \quad (2.5.2)$$

Bişimindedir. Burada r farklı iyonlar arasındaki en yakın komşuluktur. α_M

Madelung sabitidir. Bu sabit NaCL yapı için $\alpha_M=1.74756$ dır (Sharman J. 1932) . Elektrostatik enerji her bir iyon başına ;

$$\frac{1}{2}Z\phi_e = -\frac{\alpha_M}{2} \frac{(Ze)^2}{r} \quad (2.5.3)$$

dir. 1/2 değeri her bir iyonu sadece bir kez hesaba katmak için eklenmiştir. Mol başına elektrostatik enerji (sodyum klörür yapıda $Z=1$ dir).

$$-N_A e^2 \alpha_M / r \quad (2.5.4)$$

olur. N_A avogadro sayısıdır.

Hidrostatik basınç altında kübik katının hal denklemi,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (2.5.8)$$

Burada $F(V,T) = W_L(v) + F_{vib.}(V,T)$ Helmholtz serbest enerjiyi temsil eder. Bir kabullenme ile katının serbest titreşim enerjisi verilen termodinamik şartlar altında harmonik yaklaşıma göre hacme bağlı değildir. Dolayısıyla $F_{(v,T)}$ terimi sıfır olarak alınabilir.

NaCL yapıda her bir iyonun en yakın altı komşuluğu vardır. Buna göre toplam enerji $W(r)$ iyon çiftleri başına ;

$$U(r) = -\frac{\alpha_M e^2}{r} + 6\phi(r) \quad (2.5.5)$$

olur. $W(r)$ 'deki A ve n iki tane bilinmeyen varsa, kristalin denge durumu

$$P = -\frac{dU(r)}{dr} = 0 \quad (2.5.6)$$

ve sıkışabilirlikten (K)

$$\frac{1}{K} = V \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{1}{18r} \frac{d^2U}{dr^2} \quad (2.5.7)$$

hesaplanabilir. Deneysel örgü sabiti ve sıkışabilirlik vasıtasıyla potansiyelin bilinmeyen parametreleri hesaplanabilir.

Kohesif enerji

İyonik katılarda kohesif enerji örgü enerjilerinin toplamı W_L şeklinde ifade edilebilir. İyonlar ortalama durumlarında durgun halde ise iç enerji örgü titreşiminden kaynaklanabilir. Bu titreşim enerjisi mutlak sıfırda ve yüksek sıcaklıkta belirlenebilir. Deneysel yolla ise katıların titreşim frekanslarının dağılımından ya da yaklaşık teorilerinden hesap edilebilir. Bu yaklaşımlardan biride Debye Model olarak bilinir (Barron T.H.K., 1957).

Başka bir yol ise Born Model'dir. Bu modele göre iyonik kristallerde örgü enerjisi, iyonların etkileşim enerjilerinin toplamı şeklinde ifade edilebilir. Kübik kristallerde bu fitting model ile yapılır ve örgü enerjisi, hal, denklemi ve onun sabit sıcaklıkta atmosfer basınçda ve oda sıcaklığındaki türevleri şeklinde ifade edilebilir. Tosi M.P. (1964) hesaplanan kohesif enerji değerleri tablo (3)'de verilmiştir.

2.6 Hildebrand yaklaşımı

Hal denklemleri için daha ileri yaklaşımlarda katının verilen basınç ve sıcaklıkta titreşim fonksiyonunda hesaba katılır. Böylece iki alternatif yaklaşım ortaya çıkar. Bunlardan biri fonksiyonel olarak sıcaklığa ve fonksiyonel olarak hacme bağlı terimlerdir. İşte katının titreşim kısmının yalın olarak sıcaklığa bağlı olduğu yaklaşıma Hildebrand yaklaşımı diyoruz(Born M., 1931). Buna göre Hildebrand hal denklemi;

$$P = - \frac{dW_L}{dV} = + \frac{T\beta}{K} \quad (2.6.1)$$

ve Bulk modülü

$$V \frac{d^2 W_L}{dV^2} = \frac{1}{K} + \frac{T}{K^2} \left[\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P + \frac{\beta}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T \right] \quad (2.6.2)$$

olarak yazılabilir(Tosi M.P., 1964).

Burada β hacimce genleşme katsayısıdır.(2.6.1) ve (2.6.2) Eşitliklerinin elde edilmesinde ;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{\beta}{K} \text{ ve } V \left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{1}{K} \right) \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \text{ bağıntıları kullanılmaktadır.}$$

2.6.1 Mie-Grüneisen yaklaşımı

Hal denklemlerinde alternatif diğer bir yaklaşım da, katının serbest titreşim enerjisi kısmen sıcaklığın ve kısmen de hacmin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkar. Sabit sıcaklıkta hal denklemi ve Bulk modülü ile Mie-Grüneisen hal denkleminde şu şekilde yazılır(Tosi M.P., 1964).

$$\frac{dW_L}{dV} = -P + \frac{W_{vib}\beta}{C_V K} \quad (2.6.3)$$

ve Bulk modülü;

$$\begin{aligned} V \frac{d^2 W_L}{dV^2} = & \frac{1}{K} + \frac{W_{vib}}{C_V} \frac{1}{K^2} \left[\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P + \frac{\beta}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T \right] + \\ & \frac{V\beta^2}{C_V^2 K^2} \left[TC_V - W_{vib} - \frac{TW_{vib}}{C_V} \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \right] \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

yazılabilir.

Burada C_V ve W_{vib} ısı kapasitesi ve titreşim enerjilerinin sabit hacimdeki değerleridir.

Tablo 1- oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında alkali halidelerin kristal verileri *

	r	K	β	$\frac{1}{K} \left(\frac{dK}{dT} \right)_r$	$-\frac{1}{K} \left(\frac{dK}{dT} \right)_r$	C_v	W_{vib}	$\bar{Q}_v \left(\frac{dT}{dT} \right)_r$
	10^8 cm	10^{12} cm ² dyne ⁻¹	10^{-1} derece ⁻¹	10^{-1} derece ⁻¹	10^{-12} cm ² dyne ⁻¹	10^{-16} ergderece ⁻¹	10^{-12} erg derece ⁻¹	
LiF	2.014	1.49	0.92	2	5	6.47	0.308	0.470
LiCl	2.570	3.36	1.22	7	20	7.30	0.278	0.245
LiBr	2.751	4.20	1.40	8	24	7.50	0.271	0.193
LiI	3.00	(5.83)	1.67	(5)	37.3	7.67	0.265	0.149
NaF	2.317	2.15	0.98	(2)	18	7.49	0.271	0.195
NaCl	2.820	4.17	1.10	6.2	21	7.90	0.258	0.0935
NaBr	2.989	5.02	1.19	4.1	25	8.01	0.255	0.0646
NaI	3.237	6.64	1.35	1	28	8.07	0.253	0.0488
KF	2.674	3.28	1.00	1	20	7.78	0.262	0.122
KCl	3.147	5.73	1.01	3.5	30	8.04	0.254	0.0574
KBr	3.298	6.75	1.10	4.8	31	8.13	0.251	0.0362
KI	3.533	8.55	1.25	3.4	32	8.16	0.250	0.0269
RbF	2.815	3.81	(0.95)	(2)	(17)	7.90	0.258	0.0917
RbCl	3.291	6.40	0.985	4	17	8.11	0.251	0.0399
RbBr	3.445	7.69	1.04	3.8	21	8.19	0.249	0.0214
RbI	3.671	9.48	1.19	4.6	21	8.22	0.248	0.0148
CsF	3.004	4.25	0.95	10.2	28.4	7.94	0.257	0.0819
CsCl	3.571	5.55	1.365	5.5	25	8.13	0.251	0.0347
CsBr	3.720	6.28	1.39	3.6	27	8.20	0.249	0.0181
CsI	3.956	7.83	1.46	5.2	32	8.23	0.248	0.0117

*(Tosi M.P, 1964)

2.7 Potansiyelin parametrize yöntemleri

2.7.1 Born Mayer potansiyeli

Bu yöntemde , Alkali halide kristallerin molekül başına örgü enerjisi atamlar arası mesafeye göre;

$$W_L(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + Be^{-\frac{r}{\rho}} \quad (2.7.1)$$

eşitliği ile verilir. B ve ρ itici parametreleri katının hal denklemlerinden belirlenebilir. ρ parametresi hal denklemi ve Bulk modülü eşitliklerinden hesaplanır.

2.7.1 eşitliğinde örgü enerjisine Van Der Waals terimleri (C/r^6 , D/r^8) eklendiğinde potansiyel,

$$W_L(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + Be^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}$$

biçimini alır. Burada C/r^6 dipol-dipol ; D/r^8 dipol-quadropol etkileşmeleri temsil eder. Eşitlikteki C ve D parametreleri literatürde verilen (Slater J.S. ve J.G. Kirkwood .,1931) metodlarla hesaplanır. C ve D'nin Alkali halideler için toplam değerleri topluca Tablo 5 'de verilmiştir.

$$\phi(r) = Be^{-\frac{r}{\rho}} \quad (2.7.5)$$

deki B ve ρ parametreleri (2.7.1) eşitliğini (2.6.3) ve (2.6.4)' de yerine koyarak hildebrand yaklaşımında

$$\begin{aligned} \frac{\alpha e^2}{r^2} + \frac{6C}{r^7} + \frac{8D}{r^9} - \frac{B}{\rho} e^{-\frac{r}{\rho}} &= 6r^2 T \beta B_T \\ -\frac{2\alpha e^2}{r^3} - \frac{42C}{r^8} - \frac{72D}{r^{10}} - \frac{B}{\rho} e^{-\frac{r}{\rho}} &= 18r B_T (1 - T\xi) + 12r T \beta B_T \end{aligned} \quad (2.7.6)$$

eşitliklerinden tayin edilir. Parametreler $T=0$ ve $P=0$ 'da hesaplandığında model , ' Born-Model ' adını alır.

2.7.2 Huggings-mayer potansiyeli

Örgü enerjisi, iyonik kristallerde kristallerinin molekül başına atomlar arası mesafenin bir fonksiyonu olarak Madelung enerji, Van der Waals enerji ve Born itici enerjisinin toplamı şeklinde Huggins-Mayer formunda,

$$\begin{aligned} W_L &= -\frac{\alpha e^2}{r} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + M\beta_{+-} b e^{\left(\frac{r_+ + r_- - r}{\rho}\right)} \\ &+ \frac{1}{2} M' b \left[\beta_{++} e^{\left(\frac{2r_+}{\rho}\right)} + \beta_{--} e^{\left(\frac{2r_-}{\rho}\right)} \right] e^{\left(\frac{-r}{\rho}\right)} \end{aligned} \quad (2.7.7)$$

olarak verilir(Tosi M.P 1964). Burada M , M' farklı iyon çiftlerini ve β 'lar ise Pauli katsayılarıdır. Hildebrand denklemleri (2.5.2) ve (2.5.3)'de ihmal edilebilir basınç altında itici parametreler $r = r_+ + r_-$ alınarak;

$$+ \rho \ln \left\{ M\beta_{--} b \frac{r}{\rho} \frac{1 + \frac{M'}{2M} \frac{r}{r} \left[\frac{\beta_{++}}{\beta_{--}} e^{\left(\frac{r_+ - r_-}{\rho}\right)} + \frac{\beta_{--}}{\beta_{--}} e^{\left(\frac{r_- - r_+}{\rho}\right)} \right] e^{\left(\frac{r - r'}{\rho}\right)}}{\tau} \right\}, \quad (2.7.8)$$

$$\frac{\left(\frac{r}{\rho} \frac{\tau}{\sigma} - 1\right)}{\left(\frac{r}{\rho} \frac{\tau}{\sigma} - 1\right)} = -\frac{M}{2M} \frac{r}{r} \left[\left[\frac{\beta_{+-}}{\beta_{+-}} e^{\left(\frac{r_- - r_+}{\rho}\right)} + \frac{\beta_{--}}{\beta_{+-}} e^{\left(\frac{r_{--} - r_+}{\rho}\right)} \right] e^{\left(\frac{r-r}{\rho}\right)} \right] \quad (2.7.9)$$

dan hesaplanır.

Birbirinden farklı tuzlar için eşitlik(2.7.9)'den elde edilen ortalama ρ değerleri tablo (2) de verilmiştir (Tosi M.P 1964).

Tablo 2- NaCL-Yapı için huggins-mayer formundaki itici enerji parametreleri

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0.816	1.170	1.463	1.587	1.720
	1.179	1.179	1.179	1.179	1.179
	0.299	0.330	0.338	0.328	0.282
CL	0.816	1.170	1.463	1.587	-
	1.585	1.585	1.585	1.585	-
	0.342	0.317	0.337	0.318	-
Br	0.816	1.170	1.463	1.587	-
	1.716	1.716	1.716	1.716	-
	0.353	0.340	0.335	0.335	-
I	0.816	1.170	1.463	1.587	-
	1.907	1.907	1.907	1.907	-
	0.430	0.386	0.355	0.337	

Her bir tuz için , İlk iki satır pozitif ve negatif iyonların $\rho(10^{-8} \text{ cm})$,son satır ise $\rho(10^{-8} \text{ cm})$ parametresini temsil eder (Tosi M.P., 1964).

Tablo 3- Born-mayer potansiyelinde $W_L(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + Be^{-\frac{r}{\rho}}$ alkali halidelerin
 kohesif enerjileri(tosi m.p 1964).
 (kg kalori /mol)

	Madelung Enerji	İtici Enerji	Dipol- dipol Etkisi	Dipol- Kuadropol Etkisi	Sıfır Nokta Enerjisi	Toplam Enerji
LiF	285.5	-44.1	3.9	0.6	-3.9	242.0
LiCL	223.5	-26.8	5.8	0.1	-2.4	200.2
LiBr	207.8	-22.5	5.9	0.1	-1.6	189.7
LiI	188.8	-18.3	6.8	0.1	-1.2	176.2
NaF	248.1	-35.3	4.5	0.1	-2.9	214.5
NaCL	204.3	-23.5	5.2	0.1	-1.7	184.4
NaBr	192.9	-20.6	5.5	0.1	-1.4	176.5
NaI	178.0	-17.1	6.3	0.1	-1.2	166.1
KF	215.1	-28.1	6.9	0.1	-2.2	191.8
KCL	183.2	-21.5	7.1	0.1	-1.4	167.5
KBr	174.5	-18.6	6.9	0.1	-1.2	161.7
KI	162.8	-15.9	7.1	0.1	-1.0	153.1
RbF	203.8	-26.2	7.9	0.1	-1.4	184.2
RbCL	175.8	-19.9	7.9	0.1	-1.2	162.7
RbBr	167.2	-17.6	7.9	0.1	-0.9	156.7
RbI	156.5	-15.4	7.9	0.1	-0.7	148.4
CsF	191.1	-23.9	9.7	0.1	-1.2	175.8
CsCL	162.5	-17.7	11.7	0.1	-1.0	155.8
CsBr	155.8	-16.4	11.4	0.1	-0.9	150.0
CsI	146.8	-14.6	11.1	0.1	-0.7	142.7

2.8 Born model yardımıyla itici potansiyellerin parametrizesi

2.8.1 Born-lande potansiyeli

Bu en eski itici karakterli potansiyel formudur. Genelde Born-Lande potansiyel formu olarak adlandırılır ve

$$\phi(r) = Ar^{-n} \quad (2.8.2.)$$

olarak verilir. Burada A ve n itici parametrelerdir. Hildebrand yaklaşımına göre (1931)

(2.6.1) eşitliği ve aşağıda verilen B_T , ξ ve β' nin ultrasonik verilerinden hareketle ;

$$B_T = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T \quad (2.8.3)$$

$$\xi = \frac{1}{B_T} \left(\frac{\partial B_T}{\partial T} \right)_V$$

$$B_T = V \frac{d^2 W}{dV^2} + \xi T B_T \quad (2.8.4)$$

(2.6.1) ve (2.8.4) eşitlikleri $p=0$ da çözülrse iki bilinmeyenli iki denklem elde edilir.Böylece;

$$\frac{\alpha e^2}{r^2} - nAr^{-n-1} + \frac{6C}{r^7} + \frac{8D}{r^9} = 6r^2 T \beta B_T \quad (2.8.5)$$

ve

$$-\frac{2\alpha e^2}{r^3} - \frac{42C}{r^8} - \frac{72D}{r^{10}} + n(n+1)Ar^{-n-2}$$

$$18rB_T(1 - T\xi) + 12rT\beta B_T \quad (2.8.6)$$

deki iki denklem yardımı ile bilinmeyen iki A ve n parametreleri Hildebrand yaklaşımı ile bulunabilmektedir.

$P=0$ ve $T=0$ K da parametreler (A, n) kohesif enerji ve Bulk modülü

ve

$$U = -\frac{\alpha_M e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.8.7)$$

$$K = \frac{18r^4}{\alpha_M e^2 (n-1)} \text{ den hesaplanabilir.} \quad (2.8.8)$$

Van der Waals etkisi ve sıfır noktası enerji katkısı bu etki alkali halidelerde %2 ve %3 oranında ve gümüş halidelerde %10 kadardır (Tosi M.P., 1964).

2.8.2 Verwey potansiyeli

Verwey 1946 yılında (E.J.W Recl., 1946) itici potansiyel olarak “hard-core” sert-çekirdek potansiyel fonksiyonunu $\phi(r) = \mu r^{-12}$ olarak önerdi. Daha sonraki çalışmalarda bu potansiyel yardımıyla kristallerin defect(kusur) enerjilerinin incelenmesinde oldukça sık kullanıldı.

Burada itici parametre sadece μ 'dür. Dolayısıyla μ Hildebrand yaklaşımında aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$-\frac{2\alpha e^2}{r^3} - \frac{42C}{r^8} - \frac{72D}{r^{10}} + 156\mu r^{-14} = 18rB_T(1 - T\xi) + 12rT\beta B_T \quad (2.8.9)$$

2.8.3 Varshni-shukla potansiyeli

Varshni ve Shukla (1961-1963) kapalı kabuk “Closed-shell” iyonları için daha karmaşık bir potansiyel önerdiler. Buna göre

$$\phi(r) = \lambda_1 e^{-(k_1 r^2)} \quad (2.8.10)$$

dir. λ_1 ve k_1 itici parametrelerdir. Yine Hildebrand yaklaşımında λ_1 ve k_1 'in hesaplandığı ilgili denklemler;

$$\frac{\alpha e^2}{r^2} + \frac{6C}{r^7} + \frac{8D}{r^9} - 2k_1 \lambda_1 r e^{(-k_1 r^2)} = 6r^2 T \beta B_T \quad (2.8.11)$$

ve

$$\begin{aligned} -\frac{2\alpha e^2}{r^2} - \frac{42C}{r^8} - \frac{72D}{r^{10}} - 2k_1 \lambda_1 e^{-k_1 r^2} + 4k_1^2 \lambda_1 r^2 e^{-k_1^2 r^2} &= 18r B_T (1 - T\xi) \\ + 12r T \beta B_T & \end{aligned} \quad (2.8.12)$$

dir.

2.8.4 Modifiye varshni-shukla potansiyeli

Gohel-Trivedi 1967, Sharma-Tripathi 1975 ve Sharma-Gautam-Tripathi 1976 potansiyel fonksiyonunu biraz değiştirerek yeni bir itici potansiyel fonksiyon önerdiler. Bu potansiyel,

$$\phi(r) = \lambda_2 e^{-(k_2 r^{\frac{3}{2}})} \quad (2.8.13)$$

dir. Burada itici parametreler λ_2 ve k_2 'dir. Bu iki bilinmeyen için gerekli iki eşitlik Hildebrand yaklaşımında;

$$\frac{\alpha e^2}{r^2} + \frac{6C}{r^7} + \frac{8D}{r^9} - \frac{3}{2} k_2 \lambda_2 r^{\frac{1}{2}} e^{(-k_2 r^{\frac{3}{2}})} = 6r^2 T \beta B_T \quad (2.8.14)$$

ve

$$\begin{aligned} -\frac{2\alpha e^2}{r^2} - \frac{42C}{r^8} - \frac{72D}{r^{10}} - \frac{9}{4} k_2^2 \lambda_2 r e^{-k_2 r^{\frac{3}{2}}} - \frac{3}{4} k_2 \lambda_2 r^{-\frac{1}{2}} e^{-k_2^2 r^{\frac{3}{2}}} &= 18r B_T (1 - T\xi) \\ + 12r T \beta B_T & \end{aligned}$$

(2.8.15)

dir.

2.8.5 Woodcock potansiyeli

Bu potansiyelin kullandığımız biçimi aşağıdaki gibidir (Woodcock L.V 1974).

$$\phi(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b_{ij}}{r_{ij}^n} \exp\left[-\frac{(r_{ij}^m - r_{oij}^m)}{\rho_{ij}}\right] - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{d_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (2.8.16)$$

Burada r_{ij} i ve j iyonları arasındaki uzaklık, z_i ve z_j yükler, r_{oij} iyonik çapların toplamı, b_{ij} ve ρ_{ij} belirlenen parametreler, c_{ij} ve d_{ij} dipol-dipol ve dipol-kuadropol etkileşimleri ve m ve n 0 ile 10 arasında birer tamsayıdır. Biz hesaplamalarımızda $m=1$ ve $n=4$ aldık. Dolayısıyla polarizasyon etkisi $\frac{b}{r^3}$ itici etkileşime dahil oldu.

İyonik kristallerin örgü enerjisi etkin çift potansiyeli cinsinden şu şekilde yazılabilir (Woodcock L.V 1974);

$$\phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{B}{r^n} e^{\left(-\frac{r^m}{\rho}\right)} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} \quad (2.8.17)$$

r atomlar arası mesafedir. Sağdan ilk terim Madelung enerji terimi, ikincisi kısa erişimli itici etkileşim ve son terim ise Van der Waals dipol-dipol ve dipol-kuadropol etkileşimlerini temsil eder. Burada $n=4$ ve $m=1$ en iyi sonuçlar vermektedir.

İtici parametreler olan B ve ρ yine bilinen Hildebrand yaklaşımı ile hesaplanmaktadır. İlgili eşitlikler aşağıdaki gibidir.

$$\frac{\alpha e^2}{r^2} + \frac{6C}{r^7} + \frac{8D}{r^9} - B \left(\frac{1}{r^4} + \frac{4}{r^5} \right) e^{-\frac{r}{\rho}} = 6r^2 T \beta B_T$$

ve

(2.8.18)

$$-\frac{2\alpha e^2}{r^3} - \frac{42C}{r^8} - \frac{72D}{r^{10}} + B \left(\frac{20}{r^6} + \frac{8}{\rho r^5} + \frac{1}{\rho^2 r^4} \right) e^{-\frac{r}{\rho}} = 18r B_T (1 - T\xi) + 12r T \beta B_T$$

Bu iki denlem yardımıyla β , ξ , ve B_T değerlerinin ultrasonik deneysel verilerini kullanarak B ve ρ parametreleri hesaplanabilir. Woodcock potansiyelinin $n=1$ ve $m=4,5,6$, için r ile değişimi şekil 1- de verilmiştir. Woodcock potansiyelinin bu yolla hesaplanan parametreleri incelenen alkali halideler için Tablo 5 'de verilmiştir. Bu potansiyel kullanılarak Alkali halidelerin kohesif enerjileri ,

$$\phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{B}{r^n} e^{-\left(\frac{r^m}{\rho}\right)} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}$$

eşitliği yardımıyla hesaplanıp sonuçlar, Born-Mayer , Born-Lande ve deneysel verilerle birlikte Tablo 4- de verilmiştir. Bulunan değerler deneylerle oldukça uyumludur. $\phi(r)$ 'de r yerine r_0 alınmıştır.

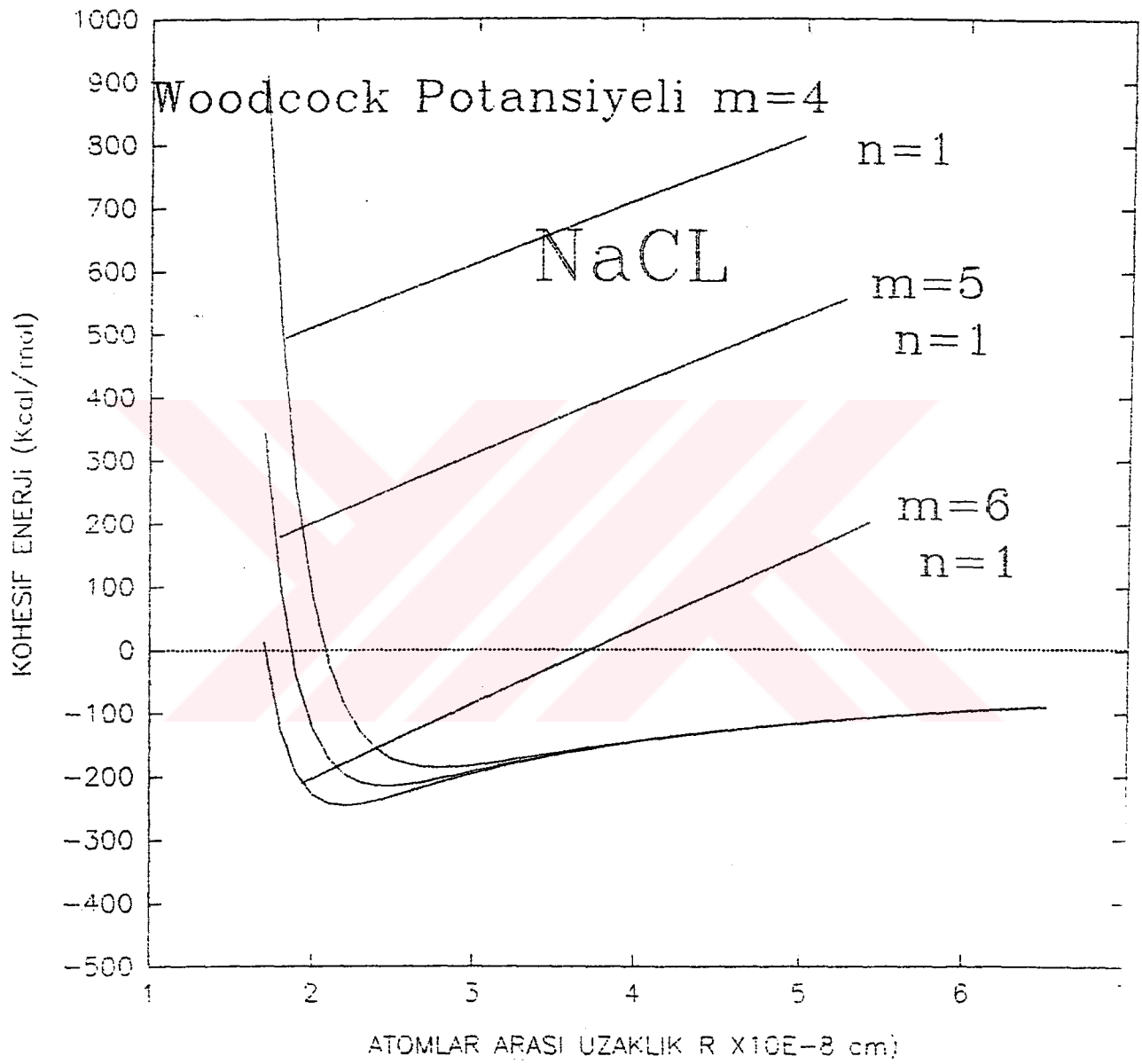
Tablo 4- Kohesif enerji(kcal / mol)

Kristal	Potansiyel 1 (Bu çalışma)	Potansiyel 2 (Kaur A.J. 1984)	Potansiyel 3 (Kaur A.J. 1984)	Deneyisel (Gupta A.P. 1978)
LiF	251.5	250.9	243.6	248.4
LiCL	205.4	203.2	198.1	204.8
LiBr	193.1	192.4	187.5	196.2
LiI	179.9	175.4	169.6	182.9
NaF	223.9	220.2	213.7	220.4
NaCL	186.0	189.0	185.1	192.1
NaBr	175.7	178.8	174.1	180.0
NaI	165.4	165.6	161.2	168.5
KF	197.2	196.0	191.0	195.8
KCL	169.6	171.1	167.2	171.8
KBr	160.6	165.2	161.6	165.0
KI	150.3	155.2	151.9	155.2
RbF	184.4	189.4	185.1	187.5
RbCL	164.0	166.7	163.4	165.2
RbBr	157.1	159.6	156.3	159.1
RbI	145.8	152.0	149.0	150.2

POTANSİYEL 1 $\frac{B}{r^4} e^{-\frac{r}{\rho}}$ WOODCOCK POTANSİYELİ

POTANSİYEL 2 $B e^{-\frac{r}{\rho}}$ BORN-MAYER POTANSİYELİ

POTANSİYEL 3 Ar^{-n} BORN-LANDE POTANSİYELİ



Şekil 1. Potansiyel fonksiyonu $m=4, n=1$ $m=5, n=1$ $m=6, n=1$

Tablo 5-Hesaplamlarda kullanılan parametreler ve hesaplanan b , ρ parametreleri

<i>Kristal</i>	r_0^a (10^{-8} cm)	C^b (10^{-60})	D^c (10^{-76})	B (10^{-41} erg .cm ⁴)	ρ (10^{-8} cm)	$\left(\frac{\partial \ln B_s}{\partial T}\right)_v^*$	$\left(\frac{\partial \ln B_r}{\partial T}\right)_v^*$
<i>LiF</i>	2.014	18	11	0.839	552	-0.70	1.43
<i>LiCl</i>	2.570	113	104	6.226	588	-1.50	1.30
<i>LiBr</i>	2.751	183	190	11.36	577	-2.0	1.30
<i>LiI</i>	3.000	363	470	24.36	564	-2.1	2.14
<i>NaF</i>	2.317	46	31	3.909	558	-0.50	1.20
<i>NaCl</i>	2.82	180	180	17.60	550	-0.56	1.46
<i>NaBr</i>	2.989	271	300	24.58	573	-1.00	1.16
<i>NaI</i>	3.237	482	630	54.02	552	-1.16	1.24
<i>KF</i>	2.674	167	150	15.42	525	-0.84	0.91
<i>KCl</i>	3.147	452	560	48.89	540	-0.84	0.86
<i>KBr</i>	3.298	605	800	53.59	583	-0.48	1.24
<i>KI</i>	3.533	924	1420	83.50	599	-0.24	1.56
<i>RbF</i>	2.815	228	290	26.95	524	-1.04	0.25
<i>RbCl</i>	3.291	691	960	83.70	543	-1.17	0.29
<i>RbBr</i>	3.445	898	1340	108.4	530	-1.09	0.45
<i>RbI</i>	3.671	1330	2240	134.6	587	-0.86	0.86

a) Smith and Cain (1975)

b) Hajj F. (1966)

c)Mayer J.E. (1933)

* Shanker J. and Singh K. (1981)

3. ALKALİ HALİDELERİN TERMOELASTİK ÖZELLİKLERİ

3.1 İzotermal bulk modülünün basınç türevi

Bulk modülü mikroskobik açıdan kabaca nn-atomları arasındaki kuvvet sabitlerinin ölçümü şeklinde düşünülebilir. Saf harmonik katılarda kuvvet sabiti basınçla değişim göstermez. Dolayısıyla $(\partial B / \partial P)_T = 0$ ve $(\partial B / \partial T)_P = 0$ olur. Gerçek katılarda ise her ikisinin türevleri sıfırdan farklı çıkar(Ludwing W., 1967).

$(\partial B / \partial P)_T$ büyüklüğü kusur parametrelerinin tartışılmasında oldukça önemli bir rol oynar. Bu büyüklüğün fiziksel olarak anlamı şu şekilde yazılabilir

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial p} \Big|_T &= \frac{\partial B}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = \frac{\partial B}{\partial V} \Big|_T \left(-\frac{V}{B} \right) \\ \text{ve} & \\ \frac{dB}{dp} \Big|_T &= \frac{dB}{B} \Big|_T \left(-\frac{dV}{V} \right) \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

$(\partial B / \partial P)_T$ büyüklüğü genellikle 3.5 ile 8 arasındadır. Bu da göstermektedir ki üzerine bir zor uygulandığında B'nin bağıl değişimi , bağıl hacim azalmasından oldukça büyüktür. Bu katılardaki anharmonikliğin bir sonucudur. Yukarda belirtildiği gibi saf harmonik katılarda $(\partial B / \partial P)_T = 0$ olur.

$(\partial B / \partial P)_T$ değeri sıcaklıkla artar. Bu teorik bir tahmin olup deneylerle de doğrulanmıştır(Murnaghan F.D., 1967).

$\left(\frac{dB_T}{dP}\right)_T$, Potansiyel enerji yardımıyla aşağıdaki eşitlikten

hesaplanabilir (Kaur A.J ; Bhende W.N., 1984).

$$\left.\frac{dB_T}{dP}\right|_T = 1 - \frac{1}{3} \frac{r^3 \phi'''(r)}{r^2 \phi''(r)} \quad (3.1.2)$$

Burada,

$$\phi''(r) = \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} \quad \text{ve} \quad \phi'''(r) = \frac{d^3 \phi(r)}{dr^3} \quad (3.1.3)$$

dir.

$\left(\frac{dB_T}{dP}\right)_T$ Woodcock potansiyeli için hesaplanmış ve sonuçlar diğer

teorik sonuçlarla (Born-Lande , Born-Mayer) birlikte Tablo (6) verilmiştir.

Tablo 6- $\left(\frac{dB_T}{dP}\right)$ İzotermal bulk modulunun basınç türevi

Kristal	Potansiyel 1 Bu çalışma	Potansiyel 2 (Kaur A.J. 1984)	Potansiyel 3 (Kaur A.J.1984)	Deney (Smith C.S. 980)
LiF	4.446	3.88	4.44	5.30
LiCl	5.017	4.27	4.78	5.63
LiBr	5.143	4.40	5.02	5.68
LiI	5.406	4.05	4.80	6.15
NaF	4.817	3.93	4.53	5.25
NaCl	5.092	4.65	5.23	5.38
NaBr	4.889	4.59	5.20	5.44
NaI	5.417	4.48	5.14	5.58
KF	5.122	4.29	4.90	5.38
KCl	5.371	4.69	5.30	5.46
KBr	5.245	4.85	5.47	5.47
KI	5.344	4.88	5.52	5.56
RbF	5.070	4.59	5.18	5.69
RbCl	5.551	5.06	5.64	5.62
RbBr	5.609	5.00	5.61	5.59
RbI	5.488	5.19	5.81	5.60

POTANSİYEL 1 $\frac{B}{r^4} e^{-\frac{r}{\rho}}$ WOODCOCK POTANSİYELİ

POTANSİYEL 2 $Be^{-\frac{r}{\rho}}$ BORN-MAYER POTANSİYELİ

POTANSİYEL 3 Ar_j^{-n} BORN-LANDE POTANSİYELİ

Born-Lande potansiyelinin değerleri , Born-Mayer potansiyelinkinden deneysel değerlere daha çok yaklaştığı görülmektedir Woodcock potansiyeli $\frac{B}{r^4}$ ve $e^{-\frac{r}{\rho}}$ terimlerini beraber içermektedir. Dolayısıyle $\left(\frac{dB_T}{dP}\right)_T$ 'ler deneysel değerlere her iki potansiyelin (Born-Lande ve Born-Mayer)sonuçlarının ortalaması gibi gzlmektedir. $\left(\frac{dB_T}{dP}\right)_T$ 'nin hesabında da $m=4$ 'n en iyi sonuç verdiği birinci bölümde görülmüştür.

3.1.1 Hacimce termal genleşme katsayısı β

Kuasi-harmonik yaklaşımda, hacimce genleşme katsayısı, potansiyel enerjinin türevleri yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir(Varshni Y.P. ve Shukla R.C 1963).

$$\beta = -\frac{3C_V}{2} \left(\frac{r^3 W'''}{(r^2 W'')^2} \right) \quad (3.1.4)$$

β değeri farklı potansiyel formlar için hesaplandı ve sonuçlar deneysel verilerle birlikte Tablo (7) ' de verildi.

Hacimce termal genleşme katsayısı sonuçları her üç potansiyel formunda da benzer sonuçlar verdiği görülmüştür.

3.1.2 grüneisen sabiti (γ)

Katının elastik,titreşim,anharmonik,yüksek basınç ve sıcaklık altındaki davranışları temelde γ (Grüneisen E. 1912) ve δ (Anderson L.O 1966)

parametreleri yardımıyla belirlenir. γ , bir katının anharmonikliğinin bir ölçüsüdür.

Grüneisen parametresi (γ_G);

$$\gamma_G = \frac{\beta B_T V}{C_V} \quad (3.1.5)$$

şeklinde tanımlanır (Slater J.C. 1939). Burada β , B_T , V ve C_V sırasıyla termal hacimce genişleme katsayısı, izotermal bulk modülü, hacim ve sabit hacimdeki öz ısı'yı temsil eder. γ_G nin değeri, β , B_T , V ve C_V nin deneysel değerlerinden hesaplanır ve bu γ_G nin deneysel değeri olarak bilinir.

Tablo 7- Hacimce termal genişleme katsayısı β değerleri
(10^{-4} K^{-1})

<i>Kristal</i>	<i>Potansiyel 1</i> (Bu çalışma)	<i>Potansiyel 2</i> (Kaur A.J. 1984)	<i>Potansiyel 3</i> (Kaur A.J. 1984)	<i>Deney</i> (Smith C.S. 1975)
<i>LiF</i>	1.065	0.86	1.03	0.999
<i>LiCl</i>	1.581	1.16	1.37	1.32
<i>LiBr</i>	1.638	1.25	1.48	1.50
<i>LiI</i>	1.880	1.47	1.83	1.80
<i>NaF</i>	1.277	1.14	1.37	0.960
<i>NaCl</i>	1.437	1.29	1.49	1.19
<i>NaBr</i>	1.450	1.40	1.63	1.26
<i>NaI</i>	1.675	1.55	1.85	1.37
<i>KF</i>	1.348	1.27	1.50	1.02
<i>KCl</i>	1.548	1.41	1.65	1.11
<i>KBr</i>	1.556	1.45	1.68	1.16
<i>KI</i>	1.548	1.56	1.81	1.23
<i>RbF</i>	1.107	1.27	1.48	0.94
<i>RbCl</i>	1.604	1.39	1.59	1.03
<i>RbBr</i>	1.696	1.47	1.69	1.08
<i>RbI</i>	1.568	1.52	1.75	1.23

POTANSİYEL 1 $\frac{B}{r^4} e^{-\frac{r}{\rho}}$ WOODCOCK POTANSİYELİ

POTANSİYEL 2 $Be^{-\frac{r}{\rho}}$ BORN-MAYER POTANSİYELİ

POTANSİYEL 3 Ar^{-n} BORN-LANDE POTANSİYELİ

Tablo 8 -Kısa erişimli "overlap" itici enerji potansiyel formları

Potansiyel formu	Matematiksel gösterimi	İlgili parametreleri
Born-Lande	Ar^{-n}	A,n
Born-Mayer	$Be^{-\frac{t}{\rho}}$	B, ρ
Woodcock	$\frac{B_1}{r^4}e^{-\frac{r}{\rho}}$	B ₁ , ρ
Verwey	μr^{-12}	μ
Varshni-Shukla	$\lambda_1 e^{-k_1 r}$	λ_1, k_1
Modifiye Varshni-Shukla	$\lambda_2 e^{-k_2 r^{\frac{3}{2}}}$	λ_2, k_2

Varshchenko ve Zubarev γ' yı γ_t ve γ_L ye bağılı olarak bir teori geliştirdiler. Buna göre;

$$\gamma = \frac{1}{3}(\gamma_L + 2\gamma_t) \quad (3.1.6)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir.

Burada γ_L ve γ_t boyuna ve enine titreşimleri temsil eder. γ_L ve γ_t aşağıdaki şekilde verilir (Migault A. 1977).

$$\gamma_L = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\left(\frac{d^2 P_K}{dV^2} \right)}{\left(\frac{dP_K}{dV} \right)} + \frac{V}{1-\sigma^2} \frac{d\sigma}{dV} \quad (3.1.7)$$

$$\gamma_t = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\left(\frac{d^2 P_K}{dV^2} \right)}{\left(\frac{dP_K}{dV} \right)} + \frac{3V}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} \frac{d\sigma}{dV} \quad (3.1.8)$$

Burada P_K $T=0$ K 'de V hacimdeki basıncı, σ ise Poisson's oranını temsil eder.

$$\sigma = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.1.9)$$

olarak verilir.

Poisson oranı ($P=0$) ve hacim türevleri deneysel elastik sabitleri değerinden hesap edilebilir. Bu modeli kullanarak (Shanker ve Singh 1982) grüneisen gamasını 16 NaCl yapı için hesapladı (Robert R.W. 1970). $\frac{dP_K}{dV}$

ve $\frac{d^2 P_K}{dV^2}$ türevleri hal denklemlerinden faydalanarak hesaplanırlar (Tosi M.P. 1964). W kristalin potansiyeli olmak üzere;

$$P_K = -\frac{dW}{dV} \quad (3.1.10)$$

dir.

Migault ve arkadaşları farklı teorileri birleştirerek γ için yeni bir formül türettiler .Buna göre ;

$$\gamma = -\frac{4-3x}{6} - \frac{v}{2} \frac{\left(\frac{d^2(PV^x)}{dV^2} \right)}{\left(\frac{d(PV^x)}{dV} \right)} \quad (3.1.11)$$

dir. Buradaki x parametresini Slater teori için sıfır, Dugdale-McDonald teorisi için 2/3, free volume (serbest hacim) teori için 4/3 olarak önerdiler. (Migault ve Romain 1977) x parametresini katıdan katıya değişen bir sabit olduğunu ifade etti. Biz hesaplamalarımızda $x=2/3$ olarak aldık. Buna göre Grüneisen gaması (2.1.11)'den ;

$$\gamma = -\frac{1}{3} - \frac{V}{2} \frac{P_1}{P_2} \quad (3.1.12)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada ;

$$P_1 = \frac{dP}{dV} = -\frac{1}{9V^2} (r^2 \phi'' - 2r \phi') \quad (3.1.13)$$

ve

$$P_2 = \frac{d^2 P}{dV^2} = -\frac{1}{27V^3} (r^3 \phi''' - 6r^2 \phi'' + 10r \phi') \quad (3.1.14)$$

dir. ϕ' , ϕ'' ve ϕ''' seçtiğimiz potansiyelin birinci, ikinci ve üçüncü türevleridir. Bu modele göre bizim Woodcock potansiyeli için hesapladığımız γ değerleri ,Born-Lande, Born-Mayer ve deneysel değerlerle birlikte Tablo 9 'da verilmiştir. Görüleceği üzere bizim hesapladığımız Grüneisen γ değerleri, Born-lande ve Born-Mayer potansiyellerine göre daha büyük sonuçlar vermekte ve deneysel değerlerden uzaklaşmaktadır.

Tablo 9- Hesaplanan grüneisen γ parametresi

<i>Kristal</i>	<i>Potansiyel 1</i> (Bu çalışma)	<i>Potansiyel 2</i> (Kaur A.J. 1984)	<i>Potansiyel 3</i> (Kaur A.J. 1984)	<i>Deney</i> (Smith C.S. 1975)
<i>LiF</i>	1.83	1.47	1.75	1.63
<i>LiCl</i>	2.18	1.68	1.98	1.81
<i>LiBr</i>	2.22	1.75	2.07	1.94
<i>LiI</i>	2.41	1.59	1.98	2.19
<i>NaF</i>	1.99	1.50	1.81	1.51
<i>NaCl</i>	2.09	1.87	2.16	1.61
<i>NaBr</i>	2.09	1.84	2.16	1.64
<i>NaI</i>	2.27	1.80	2.14	1.71
<i>KF</i>	2.12	1.69	2.00	1.52
<i>KCl</i>	2.22	1.89	2.20	1.49
<i>KBr</i>	2.12	1.97	2.29	1.50
<i>KI</i>	2.17	1.99	2.32	1.53
<i>RbF</i>	1.98	1.83	2.14	1.40
<i>RbCl</i>	2.34	2.07	2.37	1.39
<i>RbBr</i>	2.37	2.05	2.36	1.42
<i>RbI</i>	2.25	2.15	2.46	1.56

POTANSİYEL 1 $\frac{B}{r^4} e^{-\frac{r}{\rho}}$ WOODCOCK POTANSİYELİ

POTANSİYEL 2 $Be^{-\frac{r}{\rho}}$ BORN-MAYER POTANSİYELİ

POTANSİYEL 3 Ar^{-n} BORN-LANDE POTANSİYELİ

3.1.3 Adiyabatik ve izotermal Anderson-Grüneisen deltaları (δ_s , δ_T);

Anderson-Grüneisen parametreleri (Anderson O.L. 1966), katıların örgü dinamiği, dielektrik ve termoelastik davranışlarını anlamada çok önemli ve kullanışlı parametreler olduğu vurgulanmıştır. Anderson parametresi (δ) ve Grüneisen gaması (γ) birbiriyle sıkı sıkıya bağlı parametrelerdir. Bilhassa dünyanın iç katmanlarının analizinde ve katıların hal denklemlerinin analizinde yaygın olarak kullanılırlar (Madan M.P. 1971, Lownders R.P. 1970). Anderson parametresi genel olarak

$$\delta = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln B}{\partial T} \right)_P \quad (3.1.15)$$

şeklinde tanımlanır (Anderson O.L. 1966). Burada β hacimce termal genişleme katsayısı ve B bulk moduludur. Bir çok araştırmacı δ 'yı bulk modulunun hacme bağlı bir fonksiyonu olarak hesaplamaktadır (Mathur V.K 1968, Sharma M.N 1977, Mathur V.K. 1968):

$$\delta = -\left(\frac{\partial \ln B}{\partial \ln V} \right)_T \quad (3.1.16)$$

δ_s ve δ_T 'nin deneysel olarak eşit olmadığı () anlaşıncı, B_s ve B_T 'yi δ_s ve δ_T şeklinde ifade zorunluluğu doğmuştur. δ_s ve δ_T nin iki kısımdan oluştuğu kabul edilmektedir. (i) Termal genişlemeden kaynaklanan hacimce genişleme (ii) Sabit hacimde sıcaklık türevine bağımlılık.

İkinci terim elastik veriler yardımı ile bulunabilir. Birinci kısım ise hacimce değişme oranı olduğundan farklı tipdeki potansiyeller yardımı ile ifade edilebilir. İki Anderson parametresi şu şekilde tanımlanır(Anderson O.L 1966,Ruppin R. 1971).

$$\delta_s = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln B_s}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial \ln B_s}{\partial \ln V} \right)_T - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln B_s}{\partial T} \right)_V \quad (3.1.17)$$

$$\delta_T = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial \ln V} \right)_T - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial T} \right)_V \quad (3.1.18)$$

Dikkat edilirse yukardaki eşitliklerde hacimce-bağımlı ve hacimden bağımsız olmak üzere iki terim içermektedir. Bulk modulunun hacime bağıllığını hesaplamak üzere (Sharma M.N., 1975);

$$\left(\frac{\partial \ln B_s}{\partial \ln V} \right)_T \approx \left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial \ln V} \right)_T \quad (3.1.19)$$

varsayımını yapar. Sharma , $\left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial \ln V} \right)$ büyüklüğünün atomlar arası enerji ve onun türevleri cinsinden ifadelendirdi. Bununla birlikte bu ifadede kullanılan B_T değerinin sıfır basınçta doğru sonuç vermediğine dikkat çekerek,(Shanker ve Gupta 1979), bu $\left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial \ln V} \right)_T$ yi herhangi bir basınçta da geçerli olacak şekilde potansiyelin türevleri cinsinden ;

$$\left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{1}{3} \left[\frac{W''r^2 - 3W'r + 4W'}{W'r - 2W'} \right] \quad (3.1.20)$$

olarak ifade etti. Burada W' , W'' ve W''' değerleri, potansiyelin r ' ye göre birinci ikinci ve üçüncü türevleridir. Burada W ;

$$W = -\frac{ae^2}{r} + B(r) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} \quad (3.1.21)$$

Woodcock potansiyelidir. Bu potansiyel formunda kısa değerli itici enerji değerleri tablo (9) verilmiştir.

Bu çalışmada Woodcock potansiyelinin üçüncü mertebeye kadar olan türevleri hesaplanarak , (2.1.20) eşitliğinden $\left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial \ln V}\right)_T$ değeri bulundu. Sonuçlar literatürden alınan Born-Lande ve Born-Mayer potansiyelleri için hesaplananlarla birlikte tablo (10)'da verildi.

$\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial B_s}{\partial T} \right)_V$ ve $\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial B_T}{\partial T} \right)_T$ değerleri (2.1.17) ve (2.1.18) eşitliklerinde

literatürden aynen alınarak Anderson parametrelerinin adiyabatik ve izotermal değerleri (δ_s , δ_T) elde edildi.

Tablo 10 'da görüldüğü üzere Woodcock potansiyeli ile hesaplana Anderson parametreleri, Born-Mayer potansiyelinden deneysel değerlere daha iyi yaklaştığı gözlemlendi.

Tablo 10- Adiyatik ve isothermal anderson-grünisen parametreleri

Kristal	$\delta_s (10^4)$		$\delta_T (10^4)$							
	Potansiyel 1 <i>Bu</i> çalışma	Potansiyel 2 (Kaur A.J. 1984)	Potansiyel 3 (Kaur A.J. 1984)	Deney (Smith C.S 1975)	Potansiyel 1 <i>Bu</i> çalışma	Potansiyel 2 (Kaur A.J. 1984)	Potansiyel 3 (Kaur A.J. 1984)	Deney (Smith C.S. 1975)		
<i>LiF</i>	3.23	2.38	2.95	3.56	5.37	4.70	5.27	6.00		
<i>LiCl</i>	4.38	3.29	3.90	4.09	6.50	5.58	6.20	6.77		
<i>LiBr</i>	4.58	3.59	4.23	4.12	6.78	5.93	6.57	7.01		
<i>LiI</i>	4.63	2.91	3.69	4.06	6.98	5.45	6.23	7.32		
<i>NaF</i>	3.74	2.78	3.39	3.75	5.51	4.52	5.13	5.77		
<i>NaCl</i>	3.96	3.41	4.00	3.80	5.66	5.25	5.83	5.85		
<i>NaBr</i>	4.26	3.72	4.34	4.11	5.97	5.53	6.15	6.23		
<i>NaI</i>	4.63	3.68	4.37	4.13	6.38	5.46	6.14	6.43		
<i>KF</i>	4.35	3.46	4.09	4.08	6.06	5.21	5.84	6.20		
<i>KCl</i>	4.67	3.93	4.55	4.38	6.20	5.61	6.23	6.22		
<i>KBr</i>	4.18	3.82	4.45	4.02	5.66	5.38	6.01	5.88		
<i>KI</i>	5.94	3.74	4.40	3.93	7.40	5.18	5.84	5.76		
<i>RbF</i>	4.45	4.40	5.01	4.97	5.63	5.77	6.38	6.80		
<i>RbCl</i>	5.40	4.85	5.44	4.93	6.82	6.33	6.93	6.76		
<i>RbBr</i>	5.20	4.66	5.28	4.72	6.62	6.14	6.76	6.60		
<i>RbI</i>	4.88	4.66	5.29	4.47	6.41	6.24	6.87	6.52		

POTANSİYEL 1: WOODCOCK POTANSİYELİ

POTANSİYEL 2: BORN-MAYER POTANSİYELİ

POTANSİYEL 3: BORN-LANDE POTANSİYELİ

3.2 Alkali halidelerin yüksek basınç altında termoelastik-termodinamik özellikleri

3.2.1 Debye sıcaklığının basınçla değişimi

Kumari ve Dass (1986) son yıllarda Debye sıcaklığının basınca bağlılığını ait yeni bir bağıntı olan,

$$\theta_P = \left(1 + \left(\frac{\gamma}{B_T} \right) P \right) \theta_0 \quad (3.2.1)$$

denklemini önerdiler. θ_P Debye sıcaklığının P basıncındaki değeridir. γ, B_T ve θ_0 ise Grüneisen sabiti, izotermal bulk modulu ve Debye sıcaklığının $P=0$ 'daki değerleridir. Kumari ve Dass sodyum klörür yapı için $\frac{\theta_P}{\theta_0}$ değerini hesapladılar, fakat elde edilen hesabın deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasını mevcut imkanlarla yapamadılar.

Deneysel olarak debye sıcaklığının hesabı üç metodla yapılabilir. (i) Öz ısıdan (C_V) elde edilen verilerle (ii) Elastik sabitlerinden (iii) X-ışını kırınımı yolu ile Debye waller faktörünü hesaplayarak elde edilebilir.

Elastik sabitleri verileri sodyum klörür yapıdaki alkali halidelerde yüksek basınç altında (3Kbar-10Kbar) literatürde mevcuttur (Sirdeshmukh D.B , Subhadra K.G 1988) . Böylelikle debye sıcaklığının basınca bağlılığı, elastik sabitleri ile ilgili deneysel veriler yardımıyla hesaplanabilir.

Biz θ_P yi Woodcock potansiyelinden elde ettiğimiz Grüneisen parametresini (γ_G) kullanarak hesapladık. B_T ve θ_0 ın deneysel değerlerini aldık . Sonuçlar Tablo 11 ve 12' de verilmiştir. Ayrıca θ_P nin P ile değişimi , ilgilendiğimiz

Alkali halideler için şekil 2,3,4 ve 5 te grafik olarak çizilmiştir. Eğriler rubinyum, lityum ve potasyum halideler için hemen hemen lineerdir. Sodyum halidelerde ise sadece NaCL bir miktar uyumsuzluk göstermiştir.



Tablo 11- Alkali halidelerde debye sıcaklığının basınca bağılılığı*

$$\theta_P = \left(1 + \left(\frac{\gamma}{B_T} \right) * P \right) * \theta_0$$

θ_P = Debye sıcaklığı P basınçta

γ = Grünesen sabiti

B_T = İsothermal bulk modulus

(Bu çalışma)

$P(Kbar) T=300 K$

P	θ_P/θ_0 NaCl	P	θ_P/θ_0 NaI	P	θ_P/θ_0 NaF
0	1	0	1	0	1
1	1.00876	1	1.01503	1	1.00429
2	1.01759	2	1.03006	2	1.00858
3	1.02639	3	1.04509	3	1.01287
4	1.03624	4	1.06013	4	1.017163
5	1.04399	5	1.07516	5	1.021454
P	θ_P/θ_0 LiF	P	θ_P/θ_0 LiCl	P	θ_P/θ_0 LiBr
0	1	0	1	0	1
1	1.00276	1	1.00735	1	1.00947
2	1.00552	2	1.01470	2	1.01894
3	1.00828	3	1.02206	3	1.02842
4	1.01104	4	1.02941	4	1.03789
5	1.01380	5	1.03676	5	1.04737
P	θ_P/θ_0 RbCl	P	θ_P/θ_0 RbBr	P	θ_P/θ_0 RBI
0	1	0	1	0	1
1	1.01500	1	1.01798	1	1.02144
2	1.03000	2	1.03597	2	1.04288
3	1.04050	3	1.05396	3	1.06432
4	1.06002	4	1.07195	4	1.08576
5	1.07502	5	1.08993	5	1.10720

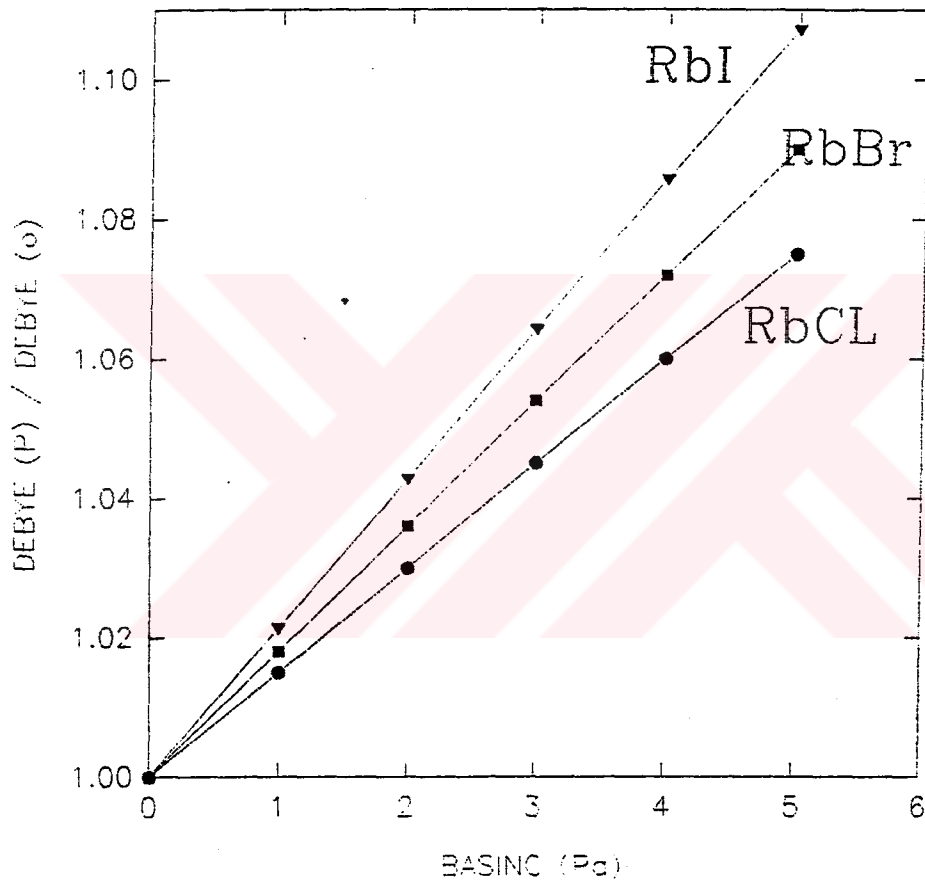
* $\frac{\theta_P}{\theta_0}$ nın hesaplanan değerleri farklı yapılar için deneysel değerlerle

karşılaştırılmak amacıyla (P=3 Kbar için) Tablo 12- de verildi.

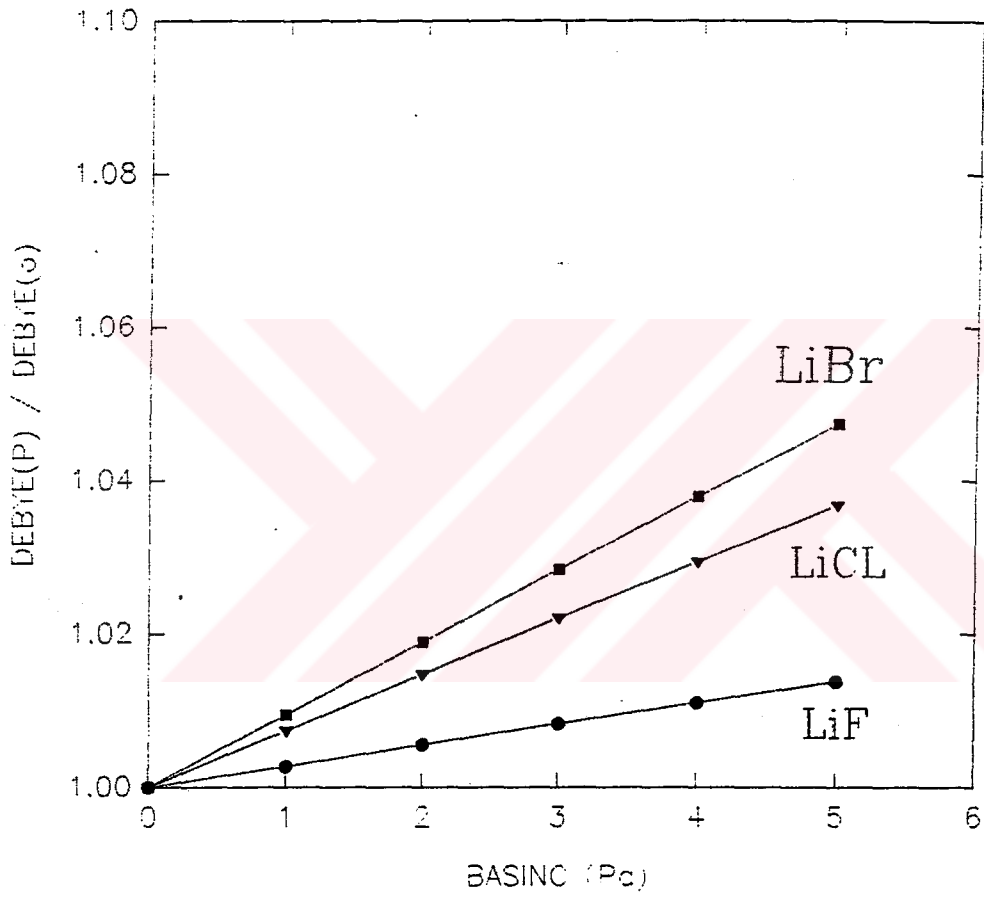
Tablo 12 - θ_0 , θ_p değerlerinin (p=3 kbar) nacl yapı için deneysel verilerle karşılaştırılması
T= 300 K

<i>KRİSTAL</i>	$\frac{\theta_p}{\theta_0}$ (Birimsiz)	
	<i>DENEY *</i>	<i>BU ÇALIŞMA</i>
<i>LiF</i>	1.0085	1.00828
<i>LiCl</i>	1.0225	1.02206
<i>LiBr</i>	1.0292	1.02842
<i>NaF</i>	1.0074	1.01287
<i>NaCl</i>	1.0145	1.02639
<i>NaI</i>	1.0282	1.04509
<i>RbCl</i>	0.9994	1.04050
<i>RbBr</i>	0.9984	1.05396
<i>RbI</i>	0.9960	1.06432

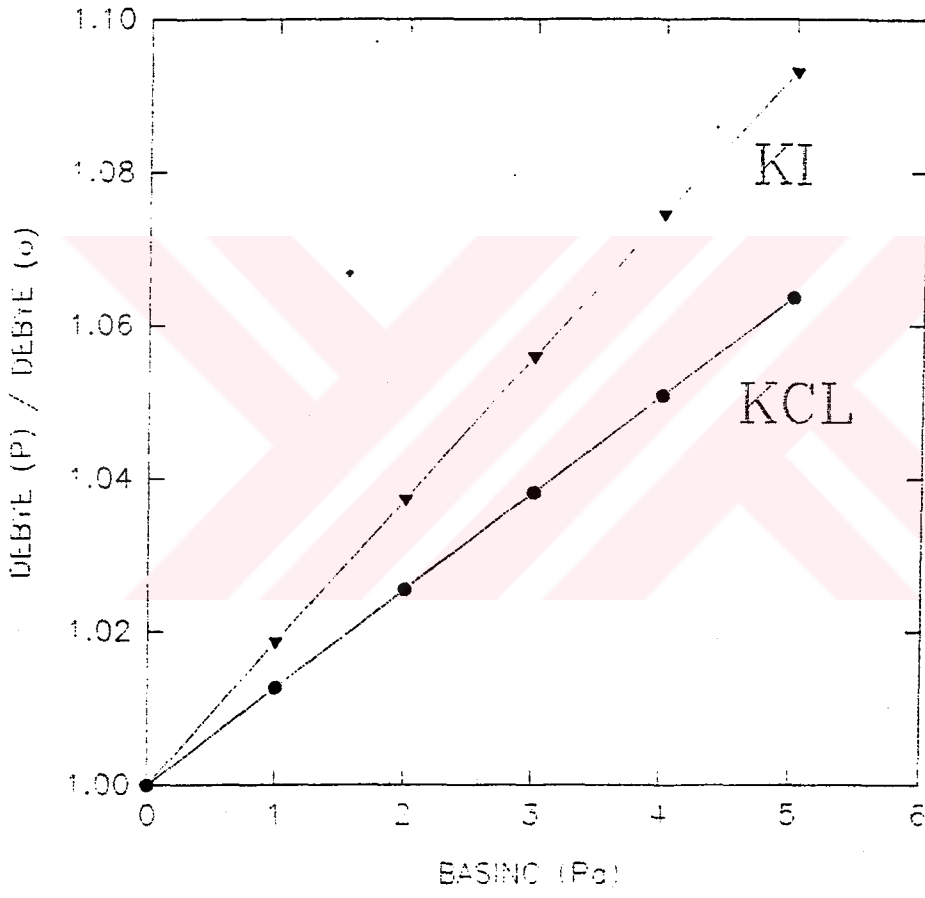
* (Sirdeshmukh D.B. and Subhadra K.G. 1988)



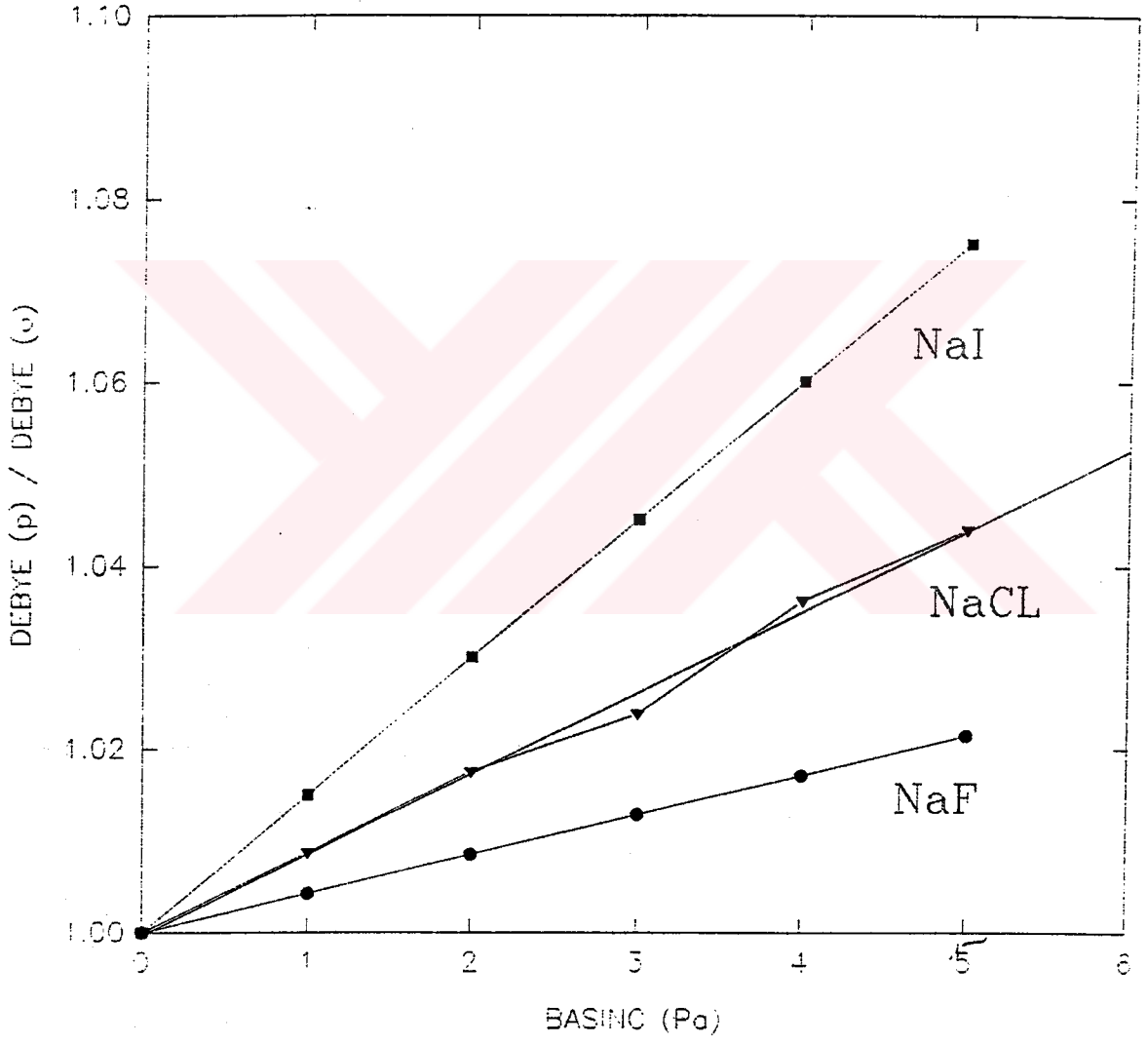
Şekil 2. Rubinyum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi



Şekil 3. Lityum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi



Şekil 4. Potasyum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi



Şekil 5. Sodyum halidelerde debye sıcaklığının basınçla değişimi

3.2.2 Hacimce Termal Genleşme Katsayısı (β) ve İzotermal Bulk Modülünün (B_T) Basınçla Değişimi

Katıların yüksek basınç ve sıcaklık altında termodinamik davranışlarını bilmek için termal genleşme katsayısı, bulk modulu, Grüneisen ve Anderson-Grüneisen gibi büyüklüklerin basınca ve sıcaklığa bağlı durumlarının bilinmesi arzu edilir (Dhole A 1986, Anderson O.L 1992). Şu ana kadar katıların termodinamik davranışlarına (yüksek basınç ve sıcaklıkta) ait bilgiler tam değildir.

Yüksek basınç ve sıcaklık altında katıların termodinamik davranışlarının tanımlanmasında $\beta B_T = K$ (sabit) olmak üzere, en yakın halde B_T 'nin P ile değişimi;

$$\begin{aligned} \beta B_T &= K \\ B_T &= B_0 + B'_0 P \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

olarak verilir. B_0 izotermal bulk modulu ve B'_0 ise ($p=0$)'da B 'nin basınca göre türevidir. Yukardaki eşitlik izotermal bulk modülünün basınçla lineer olarak arttığını gösterir. Bu yaklaşım literatürde Murnaghan yaklaşımı olarak bilinir (Murnaghan F.D., 1944).

Termodinamik bağıntılar yardımıyla izotermal Anderson parametresi

$$\delta_T = -\frac{1}{\beta B_T} \left(\frac{\partial B_T}{\partial T} \right)_P = -\frac{V}{B_T} \left(\frac{\partial B_T}{\partial V} \right)_T - \frac{1}{\beta B_T} \left(\frac{\partial B_T}{\partial T} \right)_V \quad (3.2.3)$$

veya

$$\delta_T = \frac{V}{\beta} \left(\frac{d\beta}{dV} \right)_T = \frac{1}{\beta^2} \left[\left(\frac{d\beta}{dT} \right)_P - \left(\frac{d\beta}{dT} \right)_V \right] \quad (3.2.4)$$

biçiminde yazılabilir (Shanker J., 1986) . Pek çok maksat için $\beta B_T = K(\text{sabit})$ alınabilir ve bunun hacme göre türevi;

$$\beta \left(\frac{dB_T}{dV} \right) + B_T \left(\frac{d\beta}{dV} \right)_T = 0 \quad (3.2.5)$$

olur.

O zaman eşitlik ,

$$\delta_T = \frac{V}{\beta} \left(\frac{d\beta}{dV} \right)_T = - \frac{V}{B_T} \left(\frac{dB_T}{dV} \right)_T \quad (3.2.6)$$

şeklini alır.

Eğer $\beta B_T = K$ çarpımı hacimle değiştiği düşünülürse (3.2.5) eşitliği

$$\beta \left(\frac{dB_T}{dV} \right)_T + B_T \left(\frac{d\beta}{dV} \right)_T = \left(\frac{dK}{dV} \right)_T \quad (3.2.7)$$

den

$$\delta_T = \frac{V}{\beta} \left(\frac{d\beta}{dV} \right)_T = - \frac{V}{B_T} \left(\frac{dB_T}{dV} \right)_T + \frac{V}{\beta B_T} \left(\frac{dK}{dV} \right)_T \quad (3.2.8)$$

şeklinde yazılabilir.

(3.2.3) ile (3.2.8) Eşitliği karşılaştırılırsa;

$$\begin{aligned} V \left(\frac{dK}{dV} \right)_T &= - \left(\frac{dB_T}{dT} \right)_V \\ &= \beta B_T \left(\delta_T - \frac{dB_T}{dT} \right) \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

halini alır(Kumari M. Dass N. 1986).

$\beta B_T = K$ 'nin sıcaklık türevinden;

$$\alpha \left(\frac{dB_T}{dP} \right)_P + B_T \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_P = \left(\frac{dK}{dT} \right)_P \quad (3.2.10)$$

elde edilir. Buradan;

$$\delta_T = -\frac{1}{\beta B_T} \left(\frac{dB_T}{dT} \right)_P = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_P - \frac{1}{\beta^2 B_T} \left(\frac{dK}{dT} \right)_P \quad (3.2.11)$$

olup Eşitlik (3.2.3) ile (3.2.11) karşılaştırıldığında;

$$\frac{1}{B_T} \left(\frac{dK}{dT} \right)_P = \left(\frac{d\beta}{dT} \right)_P \quad (3.2.12)$$

olur.

$K = \beta B_T$ sabit kabul edilerek (3.2.11) ve (3.2.12) eşitlikleri yardımıyla, δ_T 'nin T 'den bağımsız olduğu kabul edildiğinde ;

$$\delta_T = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{d\beta}{dT} \right)_P \quad (3.2.13)$$

ve

$$\left(\frac{d\beta}{dT} \right)_P = 0$$

yazılabilir.

Yukardaki ifadelerin yardımıyla (Shanker J and Kumar M. 1993) (3.2.3) eşitliğinin integralini alarak aşağıdaki iki faydalı ifadeyi türetti :

$$\frac{\beta}{\beta_o} = \left(\frac{V}{V_o} \right)^{\delta_T} \quad (3.2.14)$$

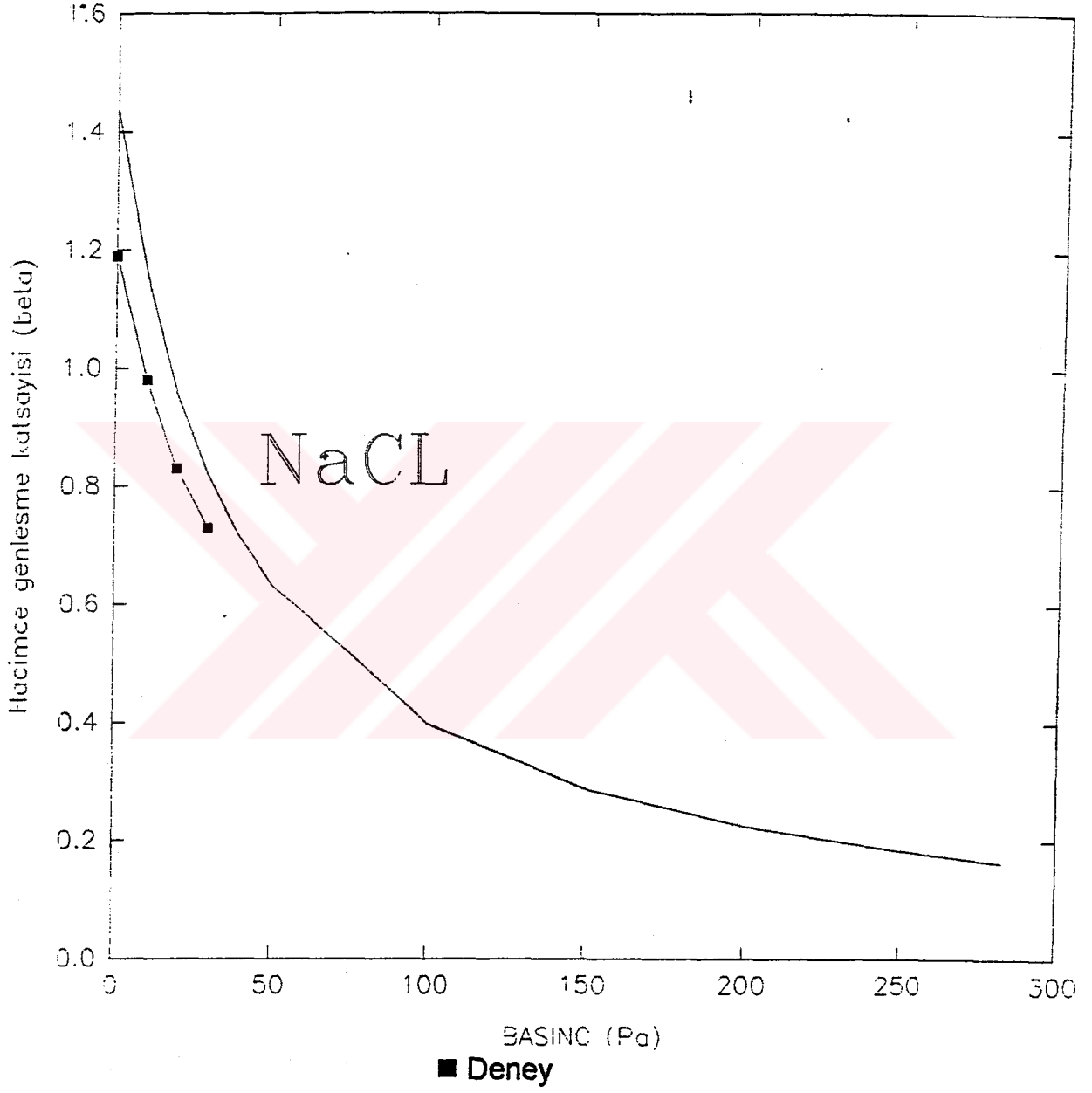
$$\frac{B_T}{B_o} = \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\delta_T} \quad (3.2.15)$$

Görüleceği üzere βB_T 'nın sabit olduğunun kabulü ile, B_T ve hacimce termal genleşme katsayısı basınçla değişimi rahatlıkla hesap edilebilir. Biz hesaplamalarımızda B_o değerinin(başlangıç noktası) deneysel verilerini kullandık. V/V_o oranını da Woodcock potansiyelinin türevinden elde ettik. V/V_o oranının hesabı deneysel verilerle uyum içinde olduğu, dolayısıyla B_T 'nin ve hacimce termal genleşme katsayısının basınçla değişim hesabının deneysel değerlere yaklaştığı gözlemlendi. Sonuçlar Tablo 13'de ve şekil 6'da verildi.

Tablo 13-NaCL yapıda basınç-hacim ilişkisi ,hacimce termal genleşme katsayısı ve i.bulk modülü' nün basınçla değişimi

P	V/V ₀ Bu çalışma	V/V ₀ Deneysel *	β (H.Genleşme katsayısı) Bu çalışma 10 ⁻⁴	β (H.Genleşme katsayısı) * Deneysel 10 ⁻⁴	B _T (10 Pa) (İ.Bulk odülü) Bu çalışma	B _T (10 Pa) (İ.Bulk odülü) Deney *
0	1		1.437	1.19	238.41	238.41
10	0.9628	0.963	1.155	0.98	297.60	298.5
20	0.9331	0.932	0.958	0.83	357.47	357.0
30	0.9083	0.907	0.819	0.73	418.48	415.0
40	0.8873	0.883	0.713	-	479.85	-
50	0.8690	-	0.632	-	542.07	-
100	0.8029	0.788	0.398	-	861.10	-
150	0.7597	-	0.288	-	1190.0	-
200	0.7281	0.701	0.224	-	1525.8	-
250	0.7033	-	0.183	-	1868.7	-
283	0.6895	0.650	0.163	-	-	-

* (Boehler R. and Kennedy G.C. 1980)



Şekil 6. Hacimce termal genleşme katsayısının basınçla değişimi

3.2.3 Grüneisen Parametresinin Basınçla Değişimi

Literatür, grüneisen (γ) parametresinin basınç arttığında katılarda azaldığını (Boehler R. ve Geopats L. 1982), (Boehler R. 1979), sıvılarda (Boehler R. 1977) arttığını söyler. Böylece neden $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p$ oranının katılarda negatif, sıvılarda pozitif değer aldığı hal teorilerinde açık değildir. Üstelik alkali metal sıvılarda örneğin Li, Na ve K problem daha karmaşık hale gelmektedir. Deneysel veriler sonucunda bu metalik sıvılar basınç değişimi altında katı gibi davranırlar (Boehler R. 1983). γ parametresinin basınç altında değişimini elde etmek için;

(i) İzotermal veriler (α, C_v, B_T)

(ii) İkinci grüneisen değeri (grüneisen parametresinin hacim türevi) q

(iii) Debye sıcaklığının basınca bağımlılığının bilinmesi gerekir.

Bunlar, deneysel yolla Mössbauer ve γ -ışınları yolu ile elde edilebilir. Sonuçta γ parametresinin basınç bağımlılığı hem teorik hemde deneysel açıdan incelenebilir.

γ 'nın basınç bağımlılığı bir çok metodla elde edilebilir. En basit metod termodinamik formülasyondur. γ parametresi

$$\gamma = \alpha \frac{VB_T}{C_v}$$

Şeklinde tanımlıdır. Yukardaki parametrelerin her birinin basınç altındaki değişimlerinin ayrı ayrı incelenmesi gerekir. Fakat bu metod fiziksel olarak γ 'nın neden azalıp arttığına dair bilgiler içermemektedir.

İkinci metotta farklı modellere dayanarak örgü enerjisi yardımıyla γ 'nın basınçla değişimi elde edilebilir. Fakat elde edilen veriler arasında iyi bir uyumluluk gözlenememiştir. Örneğin CaF_2 yapıda Ho-Ruoff (Manghnani M.H. 1976) γ parametresinin basınçla arttığını gözlemesine karşın, Boehler ve arkadaşları bu olayın tersini gözlemlemişlerdir. Bu nedenle γ 'nın basınçla bağımlılığının incelenmesi bu şartlar altında son derece önem taşımaktadır.

Bu çalışmada J.Shanker ve M.Kumar tarafından geliştirilen basit bir teori kullanılacaktır. J.Shanker'e göre termodinamik şartlar altında $\gamma(p,T)$ değerinin basınç ve sıcaklık altındaki değişimleri;

$$\gamma(P, T) = \gamma(0, T) + \eta P \quad (3.2.16)$$

olarak yazılabilir. Burada $\gamma(0,T)$ Grüneisen parametresinin verilen referans noktasındaki değeridir. η basınçdan bağımsız sıcaklığa bağlı bir parametredir. Bu teorinin gelişiminde temel olarak iki kabul vardır :

(i) Verilen madde için termal genleşme katsayısı α ile izotermal bulk modülünün çarpımı basınçdan bağımsız büyüklüklerdir. Yani;

$$\alpha(P, T)B_T(P, T) = \alpha(0, T)B_T(0, T) = \xi \quad (3.2.17)$$

(ii) İzotermal ve adiabatik bulk modülü basınçla lineer olarak değişmektedir.

$$\begin{aligned} B_T(p, T) &= B_T(0, T) + \beta_T P \\ \text{ve} \\ B_S(p, T) &= B_S(0, T) + \beta_S P \end{aligned} \quad (3.2.18-19)$$

(3.2.16) Eşitliğinde görülen ilk kabul Dass-Kumari(1985) ve Boehler-Kennedy(1980) tarafından doğrulanmıştır. Dass-Kumari ve Dass-Mustafa (1983) bu kabul ile izotermal sıkışabilirliğin (K_T) sıcaklık ve basınç bağımlılıklarını hesapladılar.

$\gamma(P,T)$ 'nin basınçla lineer olarak değişimini görmek üzere(3.2.19) eşitliğinden (3.2.18)'i çıkardığımızda ;

$$B_s(P,T) - B_T(P,T) = [B_s(0,T) - B_T(0,T)] - (\beta_T - \beta_s)P \quad (3.2.20)$$

olur.

Bununla birlikte $B_s(P,T)$ ve $B_T(P,T)$ arasındaki termodinamik ilişki, (3.2.16) eşitliği yardımıyla ;

$$\begin{aligned} B_s(P,T) - B_T(P,T) &= T\gamma(P,T)\alpha(P,T)B_T(P,T) \\ &= T\xi\gamma(P,T) \end{aligned} \quad (3.2.21)$$

olarak yazılabilir. (3.2.20) , (3.2.21) ve (3.2.16) eşitlikleri birleştirildiğinde;

$$\eta = \frac{(\beta_T - \beta_s)}{T\xi} \quad (3.2.22)$$

elde edilir.

(3.2.22) Eşitliğinde açıkça görüldüğü gibi η basınçdan bağımsız fakat sıcaklığa bağlıdır. Burada β_T ve β_s basınçdan bağımsız fakat sıcaklığa bağlı parametrelerdir. β_T , β_s ve ξ pozitif büyüklüktedir. Burada η aşağıdaki şartlara bağlıdır:

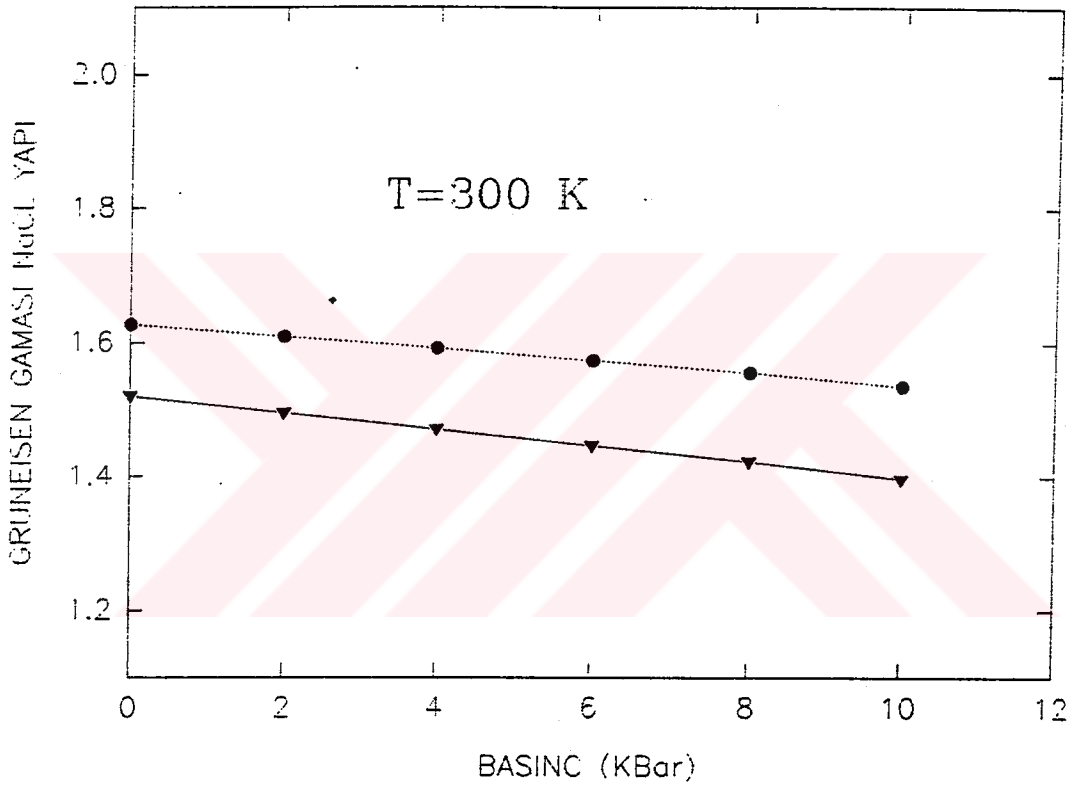
(a) $\beta_T > \beta_s$

(b) $\beta_T < \beta_s$

$\beta_T > \beta_s$ durumunda η pozitif bir büyüklük olacak ve $\gamma(P,T)$ basınçla azalacaktır. $\beta_T < \beta_s$ durumunda ise η negatif bir büyüklük olacak dolayısıyla $\gamma(P,T)$ basınçla artacaktır. Biz yaptığımız hesaplamalarda (3.2.16) eşitliğini kullanıldı. $T=300$ K de $P=10$ Kbar' a kadar NaCl yapı için, γ nın P ile değişimini hesaplandı ve sonuçlar şekil 7 ve tablo 14 'de verildi.

Tablo 14 - Hesaplanan γ (nacl) değerlerinin basınçla değişimi:

P	γ Bu çalışma	γ Deney (Spetzler H.& Smith 1973)
0	1.520	1.627
2	1.495	1.609
4	1.471	1.591
6	1.446	1.573
8	1.422	1.554
10	1.397	1.534



● Deney

▼ Bu çalışma

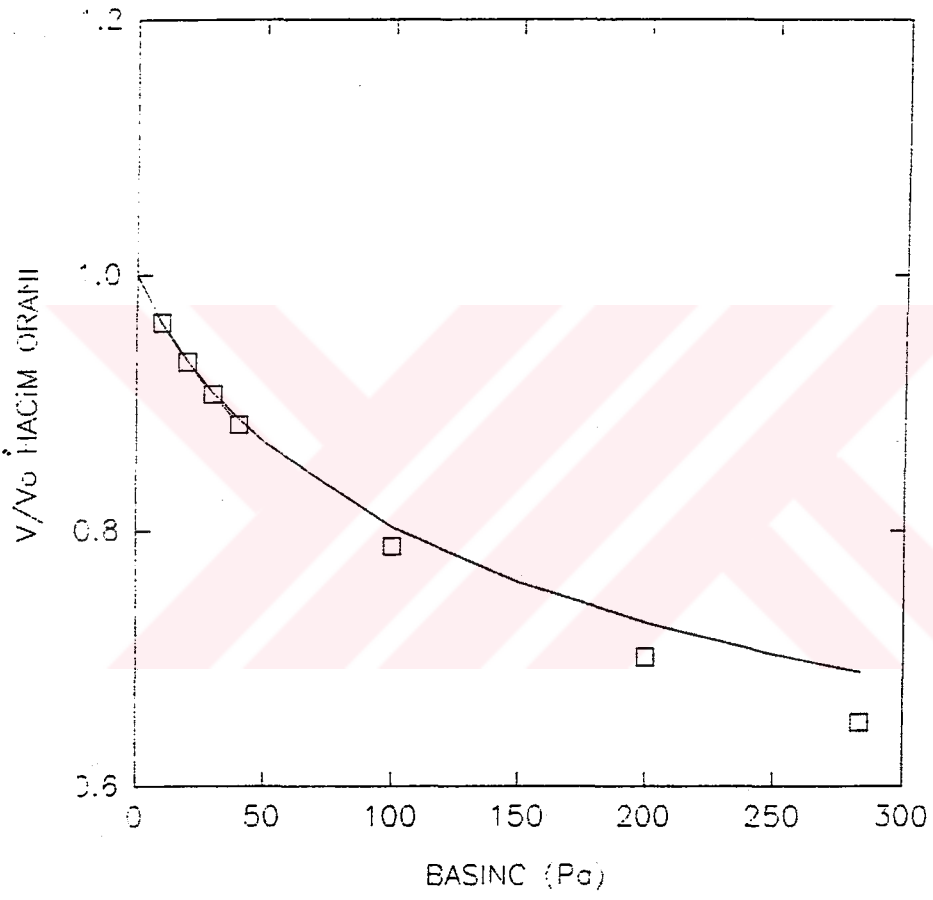
Şekil 7 . Grüneisen parametresinin basınçla değişimi

3.2.4 Basınç- hacim eğrisi

Murnaghan yaklaşımına göre V/V_0 oranının basınçla değişimi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir(Born M. 1954).

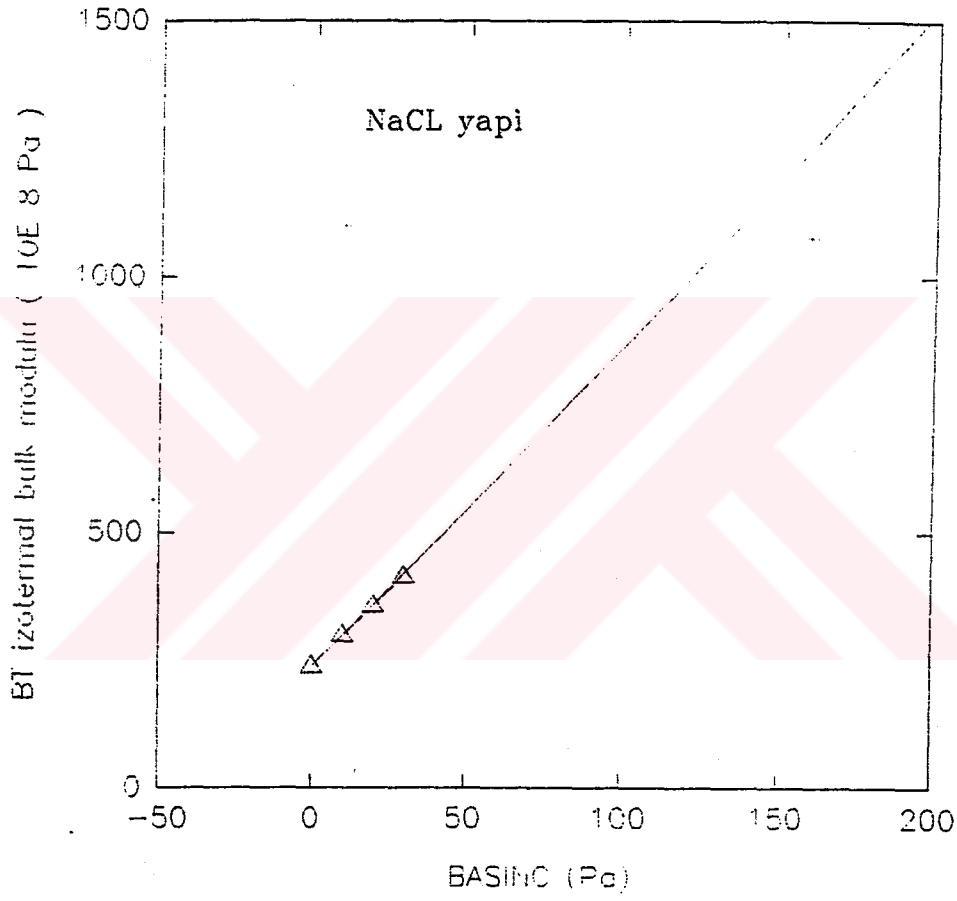
$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[-\frac{1}{B_0} \ln \left(1 + \frac{B_0}{B_0} p \right) \right] \quad (3.2.23)$$

Burada B_0 ve B_0 bulk modulu ve bulk modulunun sabit sıcaklıkta basınca göre birinci türevidir. Basınç-hacim ilişkisi genelde bir hal denklemi ifadesidir. Giriş parametresi olarak bulk modülünün $T= 0$ K ve $P= 0$ daki deneysel değerlerini kullandık. B_0 değerini Woodcock potansiyelinden hesapladığımız değeri kullanarak V/V_0 değerini hesapladık. Bulduğumuz değerler şekil 8 de grafik olarak gösterilmiştir. Görüleceği üzere teori 150 Pa 'a kadar olan basınçlarda deneyle oldukça uyum içerisindedir.



□ Deney

Şekil 8. Basınç-Hacim eğrisi



Δ Deney

Şekil 9. İzotermal Bulk modülü'nün basınçla değişimi

4. İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ DERECE ELASTİK SABİTLERİ VE TERMOELASTİK UYGULAMALARI

4.1 KÜBİK YAPILARDA İKİNCİ DERECE ELASTİK SABİTLERİ

4.1.1 Merkezi kuvvet yaklaşımı

Merkezi kuvvetlerde, potansiyel enerjinin(ϕ)türevleri küresel koordinatlarda daha uygun ifadelerdir. Kartezyen koordinatlardan küresel koordinatlara geçişi (Anderson) şu şekilde verir.

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \alpha}\right)_r = \alpha P \quad (4.1.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \alpha \partial \beta}\right)_r = \delta_{\alpha\beta} P + \alpha \beta Q \quad (4.2.2)$$

Burada ,

$$P = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r}\right)$$

$$Q = \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r}\right)\right]_r$$

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \text{ için} \\ 0 & \alpha \neq \beta \text{ için} \end{cases}$$

dir.

Δ iyon çiftlerinin hacmi($\Delta=2r^3$ NaCL yapı için) olmak üzere ikinci derece elastik sabitleri şu şekilde verilir :

$$C_{11} = (C_{xxx}) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \left\{ Q(x'_i)^4 + P(x'_i)^2 \right\} \quad (4.1.3)$$

$$C_{12} = (C_{xx,yy}) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \left\{ Q(x')^2 (y')^2 - P(x')^2 \right\} \quad (4.1.4)$$

$$C_{44}^* = (C_{xy,xy}^*) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \left\{ Q(x')^2 (y')^2 + P(x')^2 \right\} \quad (4.1.5)$$

veya

$$C_{44} = C_{44}^* - C^2 / D \quad (4.1.6)$$

Burada C ve D ;

$$C = \frac{1}{\Delta} \sum_i x' y' z' Q \quad (4.1.7)$$

$$D = \frac{1}{\Delta} \sum_i \left\{ P + Q(x')^2 \right\} \quad (4.1.8)$$

dir.

4.2 Potansiyelin elektrostatik kısmı

Elastik sabitler potansiyelin elektrostatik ve itici terimlerinden gelmek üzere iki kısımdan oluşur. Anderson formülasyonuna göre ;

$$(C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}) = (C_{\alpha\beta,\gamma\lambda})^e + (C_{\alpha\beta,\gamma\lambda})^r \quad (4.2.1)$$

$$C = C^e + C^r \quad (4.2.2)$$

$$D = D^e + D^r \quad (4.2.3)$$

yazılabilir. Burada e , elektrostatik ya da Coulombic kısmı temsil eder. r ise itici durumu temsil eder. Örgü potansiyeli birim hücre başına ;

$$\phi_{kk} = -\frac{A_r Z_k Z_k \cdot e^2}{r_{kk}} + M_k V(r) \quad (4.2.4)$$

olarak verilir.

Burada M_k , k (referans atom) koordinasyon değeri ya da komşu atomların sayısıdır. A_r örgünün madelung sabiti , Z_k ve Z_k valans değerleri , e elektronik yük ve $V(r)$ de itici potansiyel terimidir. Yukardaki potansiyel elektrostatik ve itici kısımlarını belirtmek için ,sırasıyla, e ve r sembolleri ile iki kısma ayrılabilir:

$$\phi = \phi^e + \phi^r \quad (4.2.5)$$

P ve Q terimleri de r cinsinden ;

$$\begin{aligned} P^r &= \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \phi^r}{\partial r} \right) \\ Q^r &= \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi^r}{\partial r} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

şeklinde tanımlanır.

C_{11} için:

$$C_{11} = C_{11}^e + C_{11}^r \quad (4.2.7)$$

$$C_{11}^e = \frac{1}{\Delta} \sum_{l=1}^{\infty} \{ Q^e (x^l)^4 + P^e (x^l)^2 \} \quad (4.2.8)$$

$$C_{11}^r = \frac{1}{\Delta} \sum_{l=1}^M \{ Q^r (x^l)^4 + P^r (x^l)^2 \} \quad (4.2.9)$$

yazılabilir.

C_{11}^e 'de ϵ toplamı çok büyük ϵ değerleri üzerinden alınır. Çünkü potansiyelin ϕ_e kısmında $\frac{1}{r}$ fonksiyonu büyük r değerleri için çok yavaş yakınsar. C_{11}^e 'de ϵ toplamı M 'ye kadar ilerletilmez. Çünkü atomlararası itici potansiyel $\phi(r)$, r ile çok hızlı değişir, $2r$ ve daha uzaklarda bu terim ihmal edilir.

Anderson, Coulombic kısma ait elastik sabitleri ve gerekli olan diğer parametreleri tablo 15' deki gibi verir.

A_r madelung sabiti en yakın komşu uzaklık r 'ye göre yazıldı. A_a ise birim hücre uzunluğunun yarısıdır.

NaCL yapı için $A_r = A_a$ ve CsCL yapı için $A_a = \frac{1}{3} A_r \sqrt{3}$ şeklindedir.

NaCL için $r=a$, CsCL yapı için $a = \frac{1}{3} r \sqrt{3}$ ve ZnS yapı için $a = \frac{2}{3} r \sqrt{3}$ durumundadır.

4.2.1 İtici kısmın katkısı

Anderson, Q' ve P' operatörlerini potansiyelin itici kısmı için,

$$Q' = \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^3} \frac{d}{dr}$$

ve

$$P' = \frac{1}{r} \frac{d}{dr}$$

(4.2.10)

olarak alır. Elastik sabitleri Q^r ve P^r operatörleri cinsinden Tablo 16' deki gibi ve V cinsinden Tablo 17' daki gibi verilebilir. Hesaplamaların ayrıntıları Anderson'nın orjinal makalesinde mevcuttur. Adı geçen makalede , Born-Landé ve Born-Mayer potansiyelleri için elastik sabitlerinin NaCL, CsCL ve ZnS yapıları için genel ifadeleri de verilmiştir.

Tablo 15- Coulombic potansiyel için örgü toplam değerleri *

	NaCL	CsCL	ZnS
A_0	1.74756	1.01768	1.89147
A_1	1.74756	1.76267	1.63805
C_{11}	-2.55604	1.40179	0.12381
C_{12}	0.11298	-1.37936	-1.32296
C_{13}	1.27802	-0.70089	-0.06190
C_{44}	0	0	-2.51/r
B^r	-4.189/r ²		-2.0953/r ²

*(Anderson O.L , 1992).

Tablo 16

	NaCL	CsCL	ZnS
ΔC_{11}^R	$2Q^R r^4 + 2P^R r^2$	$\frac{8}{9}(Q^R r^4 + 3P^R r^2)$	$\frac{4}{9}(Q^R r^4 + 3P^R r^2)$
ΔC_{12}^R	$-2P^R r^2$	$\frac{8}{9}(Q^R r^4 - 3P^R r^2)$	$\frac{4}{9}(Q^R r^4 - 3P^R r^2)$
ΔC_{13}^R	$2P^R r^2$	$\frac{8}{9}(Q^R r^4 + 3P^R r^2)$	$\frac{4}{9}(Q^R r^4 + 3P^R r^2)$
ΔC_{44}^R	0	0	$\frac{4}{9}Q^R r^3 \sqrt{3}$
ΔB^R	$8P^R + 2Q^R r^2$	$8\left(P^R + \frac{1}{3}Q^R r^2\right)$	$4\left(P^R + \frac{1}{3}Q^R r^2\right)$

Tablo 17- İtici potansiyelin türevleri cinsinden elastik sabitleri

	NaCl	CsCl	ZnS
ΔC_{11}^r	$2r^2 \frac{d^2V}{dr^2}$	$\frac{8}{9} \left(r^2 \frac{d^2V}{dr^2} + 2r \frac{dV}{dr} \right)$	$\frac{8}{9} \left(r^2 \frac{d^2V}{dr^2} + 2r \frac{dV}{dr} \right)$
ΔC_{12}^r	$-2r \frac{dV}{dr}$	$\frac{8}{9} \left(r^2 \frac{d^2V}{dr^2} - 4r \frac{dV}{dr} \right)$	$\frac{8}{9} \left(r^2 \frac{d^2V}{dr^2} - 4r \frac{dV}{dr} \right)$
ΔC_{44}^r	$2r \frac{dV}{dr}$	$\frac{8}{9} \left(r^2 \frac{d^2V}{dr^2} + 2r \frac{dV}{dr} \right)$	$\frac{8}{9} \left(r^2 \frac{d^2V}{dr^2} + 2r \frac{dV}{dr} \right)$
ΔC^{rr}	0	0	$\frac{4\sqrt{3}}{9} \left(r \frac{d^2V}{dr^2} - \frac{dV}{dr} \right)$
ΔD^r	$8 \frac{d^2V}{dr^2} + \frac{6}{r} \frac{dV}{dr}$	$\frac{8}{3} \left(\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} \right)$	$\frac{4}{3} \left(\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} \right)$

Biz itici potansiyel olarak Woodcock potansiyelini kullanıyoruz :

$$V(r) = \frac{b}{r^4} e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (4.2.11)$$

şeklinde olup b ve ρ itici potansiyelin parametreleridir. Tablo 16'deki ΔC_{ij}^r leri $V(r)$ 'ler cinsinden ifadeleri Q^r ve P^r operatörleriyle aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$Q^r = \frac{24Be^{-\frac{r}{\rho}}}{r^8} + \frac{9Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho r^7} + \frac{Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho^2 r^6} \quad (4.2.12)$$

$$P' = -\frac{Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho r^5} - \frac{4Be^{-\frac{r}{\rho}}}{r^6} \quad (4.2.13)$$

Tablo 16 ve tablo 17'ye göre Woodcock potansiyeli için elastik sabitlerini aşağıdaki gibi elde ettik:

$$\Delta C_{11}^r = \frac{48Be^{-\frac{r}{\rho}}}{r^4} + \frac{9Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho r^3} + \frac{Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho^2 r^2} - \frac{2Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho r^3} - \frac{8Be^{-\frac{r}{\rho}}}{r^4} \quad (4.2.14)$$

$$\Delta C_{11}^r = \frac{40Be^{-\frac{r}{\rho}}}{r^4} + \frac{7Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho r^3} + \frac{Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho^2 r^2}$$

$r = r_0$ Denge şartından ;

$$\phi_{kk} = -\frac{A_r Z_k Z_k e^2}{r_{kk}} + M_k V(r) \quad (4.2.15)$$

$$\frac{4Be^{-\frac{r}{\rho}}}{r^5} + \frac{Be^{-\frac{r}{\rho}}}{\rho r^4} = \frac{A_r Z^2 e^2}{Mr^2}$$

$$Be^{-\frac{r}{\rho}} = \frac{A_r Z^2 e^2 \rho r^3}{M(4\rho + r)} \quad (4.2.16)$$

$$\Delta C_{11}^r = \left(\frac{40}{r^4} + \frac{7}{\rho r^3} + \frac{1}{\rho^2 r^2} \right) \frac{A_r Z^2 e^2 \rho r^3}{M(4\rho + r)}$$

$$C_{11}^r = \frac{1}{2M} \frac{A_r Z^2 e^2 \rho}{(4\rho + r)} \left(\frac{40\rho^2 + 7\rho r + r^2}{\rho^2 r^4} \right) \quad (4.2.17)$$

Aynı yöntem kullanılarak C_{12}^r ve C_{44}^r terimleri aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Delta C_{12}^r = -2P^r r^2$$

$$C_{12}^r = \frac{A_r Z^2 e^2}{r^3 M(4\rho + r)} + \frac{4A_r Z^2 e^2 \rho}{r^4 M(4\rho + r)} \quad (4.2.18)$$

$$\Delta C_{44}^r = 2P^r r^2$$

$$C_{44}^r = -\frac{A_r Z^2 e^2}{r^3 M(4\rho + r)} - \frac{4A_r Z^2 e^2 \rho}{r^4 M(4\rho + r)} \quad (4.2.19)$$

Elastik sabitlerine Coulombik kısımdan gelen katkı :

$$C_{11}^e = -2.55604 \frac{Z^2 e^2}{\Delta_0 a_0} \quad (4.2.20)$$

$$C_{12}^e = 0.11298 \frac{Z^2 e^2}{\Delta_0 a_0} \quad (4.2.21)$$

$$C_{44}^e = 1.27802 \frac{Z^2 e^2}{\Delta_0 a_0} \quad (4.2.22)$$

olmaktadır. Tüm eşitliklerde NaCL yapı için $\Delta=2r^3$ tür.

Bu yolla hesaplanan ikinci derece elastik sabitleri Tablo 18 'de verilmiştir.

Tablo 18- İkinci merteye elastik sabitler

 C_{11}, C_{12} ve C_{44} $(C_{12}=C_{44}$ Yalnız denge durumunda)

	C_{11} 10^{11} dyne/cm ² Bu çalışma	C_{12} 10^{11} dyne/c m ² Bu çalışma	C_{44} 10^{11} dyne/c m ² Bu çalışma	C_{11} 10^{11} dyne/cm ² Deney *	C_{12} 10^{11} dyne/cm ² Deney *	C_{44} 10^{11} dyne/cm ² Deney *
LiF	11.95	5.04	5.04	11.04	4.43	6.36
LiCl	4.21	1.92	1.92	4.94	2.28	2.46
LiBr	3.54	1.47	1.47	3.94	1.87	1.93
LiI	2.84	1.05	1.05	2.85	1.40	1.35
NaF	8.50	2.88	2.88	9.45	2.12	2.82
NaCl	4.79	1.26	1.26	4.79	1.15	1.27
NaBr	4.23	1.05	1.05	4.01	1.09	0.99
NaI	3.71	1.05	1.05	3.03	0.88	0.74
KF	5.81	1.63	1.63	6.56	1.46	1.25
KCl	3.75	0.84	0.84	3.98	0.61	0.63
KBr	3.31	0.70	0.70	3.35	0.45	0.50
KI	2.69	0.54	0.54	2.67	0.40	0.36
RbF	5.06	1.32	1.32	5.53	1.40	0.93
RbCl	3.32	0.71	0.71	3.63	0.62	0.47
RbBr	2.94	0.59	0.59	3.15	0.49	0.38
RbI	2.48	0.46	0.46	2.54	0.40	0.27

* (Ghate P.B. 1965)

4.3 Üçüncü derece elastik sabitleri

Kübik kristaller için elastik gerinme(strain) enerji yoğunluğu şu şekilde yazılabilir (Gbate P.H. ,1965).

$$U=U_2+U_3$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}C_{11}(\eta_{11}^2 + \eta_{22}^2 + \eta_{33}^2) + C_{12}(\eta_{11}\eta_{22} + \eta_{22}\eta_{33} + \eta_{33}\eta_{11}) + \\ & 2C_{44}(\eta_{12}^2 + \eta_{23}^2 + \eta_{31}^2) + \frac{1}{6}C_{111}(\eta_{11}^3 + \eta_{22}^3 + \eta_{33}^3) + \\ & \frac{1}{2}C_{123}\{\eta_{11}^2(\eta_{22} + \eta_{33}) + \eta_{22}^2(\eta_{33} + \eta_{11}) + \eta_{33}^2(\eta_{11} + \eta_{22})\} + \\ & C_{123}(\eta_{11}\eta_{22}\eta_{33}) + 8C_{456}(\eta_{12}\eta_{23}\eta_{31}) + 2C_{144}(\eta_{11}\eta_{23}^2 + \eta_{22}\eta_{31}^2 + \eta_{33}\eta_{12}^2) + \\ & 2C_{166}\{\eta_{12}^2(\eta_{11} + \eta_{22}) + \eta_{23}^2(\eta_{22} + \eta_{33}) + \eta_{31}^2(\eta_{33} + \eta_{11})\} \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

$\eta_{\alpha\beta}$ terimi Lagrangian gerinme bileşenleri, $C_{\alpha\beta}$ ikinci merteye elastik sabitleri ve $C_{\alpha\beta\gamma}$ Brugger tanımına göre üçüncü derece elastik sabitleridir(Brugger K 1964).

Üçüncü merteye elastik sabitleri— alkali halideler için iki adımda hesaplanabilir. Birinci adımda 0 K'de deforme olmuş kristalin enerji yoğunluğu hesaplanır. Enerji yoğunluğunun açılımı ile üçüncü merteye elastik sabitleri eşitlik (4.3.1) ile karşılaştırılarak elde edilebilir. İkinci adımda sıcaklık etkisi daha sonra ilave edilerek oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda elastik sabitler bulunabilir. Sadece merkezi kuvvetlerin etkin olduğu ve denge durumunda dış kuvvetlerin toplamının sıfır olduğunu kabul edilerek, sıfır nokta enerjisi ve bunun elastik sabitleri üzerine etkisi ihmal edilmiştir. Born-Mayer potansiyeli kullanılarak ayrıntılı hesaplamalar (Gbate

P.H. ,1965) makalesinde hem NaCl yapı hem de CsCl yapı için ayrı ayrı yapılmıştır. Biz Woodcock potansiyelini sadece NaCl yapı için uyguladık.

Cauchy bağıntısı üçüncü mertebe elastik sabitleri için ;

$$C_{123}^o = C_{456}^o = C_{144}^o ; C_{112}^o = C_{166}^o \quad (4.3.2)$$

şeklinde dir. Merkezi kuvvet yaklaşımında sadece üç bağımsız elastik sabiti vardır.

Alkali halidelerde iki iyon $\mu, \nu (=1,2)$ arasındaki potansiyel enerji R uzaklıkta iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlar coulombic ve non-coulombic kısımlardır.

Buna göre ;

$$\varphi_{\mu\nu}(R) = \varphi_{\mu\nu}^c(R) + \varphi_{\mu\nu}^{Nc}(R) \quad (4.3.3)$$

Coulombic kısım $\varphi_{\mu\nu}^c(R) = \pm e^2 / R$ benzer ve farklı yüklere uygulanır. Bu çalışmada non-coulombic kısım :

$$\varphi_{\mu\nu}^{Nc}(R) = \frac{B}{r^4} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (4.3.4)$$

formundadır.

Kısa erişim etkileşimi en yakın komşuluklara kadar alınarak, bilinmeyen iki parametre bilinen hildebrand yaklaşımı ile parametrize edilerek

bulundu. Çok etkileşimli kuvvetler ve Van Der Waals kuvvetleri ise ihmal edildi. Bu basitleştirmeden sonra $C_{\alpha\beta\gamma}^0$ elastik sabitleri şu şekilde yazılabilir:

$$C_{\alpha\beta\gamma}^0 = C_{\alpha\beta\gamma}^{\infty} + C_{\alpha\beta\gamma}^{Nco} \quad (4.3.5)$$

4.3.1 NaCL yapı için C_{ijk}

$C_{\alpha\beta\gamma}$ 'nin coulombic kısımları gerekli örgü toplamaları cinsinden şu şekilde yazılabilir (Blackman M. 1964) :

$$\begin{aligned} C_{111}^{\infty} &= -(15/V_c)(e^2/r_o)S_7^{(3)} \\ C_{112}^0 &= -(15/V_c)(e^2/r_o)S_7^{(2,1)} \\ C_{123}^0 &= -(15/V_c)(e^2/r_o)S_7^{(1,1,1)} \\ C_{456}^{\infty} &= C_{123}^{\infty} = C_{144}^{\infty}; C_{166}^{\infty} = C_{112}^{\infty} \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Burada

$$S_N^{(n_1, n_2, n_3)} = \sum_{l_1, l_2, l_3} (-1)^{l_1+l_2+l_3} \frac{l_1^{2n_1} l_2^{2n_2} l_3^{2n_3}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{N/2}} \quad (4.3.7)$$

Toplam bütün örgü noktalarının üzerindedir. n_1, n_2, n_3 ve N pozitif tamsayılar ve $(n_1 + n_2 + n_3) \leq \frac{1}{2}(N-1)$ 'dir. Bu notasyonlarda madelung sabiti $-S_1^{(0)} = 1.74756$ şeklinde verilmiştir. r_0 en yakın komşu uzaklığını ve $2r_0^3$ ise birim hücrenin hacmini temsil eder. NaCL yapı için örgü toplamı (Born M. and Mısra R.D. 1940)

$$S_7^{(3)} = -1.36852$$

$$S_7^{(2,1)} = 0.16115$$

$$S_7^{(1,1,1)} = -0.09045$$

dir. Buna göre ;

$$C_{111}^{\infty} = +10.26390 \left(\frac{e^2}{r_o^4} \right)$$

$$C_{112}^{\infty} = -1.208625 \left(\frac{e^2}{r_o^4} \right)$$

$$C_{123}^{\infty} = +0.678375 \left(\frac{e^2}{r_o^4} \right)$$

C_{456}^{∞} , C_{144}^{∞} ve C_{166}^{∞} Cauchy bağıntısından elde edilebilir.

Sonuç olarak $C_{\alpha\beta\gamma}$ değerleri kısa erişimli etkileşim enerjilerini de içerecek şekilde şöyle yazılabilir:

$$C_{111}^o = 10.2639 \frac{e^2}{r_o^4} - \frac{\varphi(r_o)}{\rho} \left[\frac{3}{r_o^2} + \frac{3}{\rho r_o} + \frac{1}{\rho^2} \right] - \frac{\varphi(r_o \sqrt{2})}{2\rho} \left[\frac{3\sqrt{2}}{r_o^2} + \frac{6}{\rho r_o} + \frac{2\sqrt{2}}{\rho^2} \right]$$

$$C_{112}^o = -1.208625 \frac{e^2}{r_o^4} - \frac{\varphi(r_o \sqrt{2})}{2\rho} \left[\frac{3\sqrt{2}}{r_o^2} + \frac{6}{\rho r_o} + \frac{2\sqrt{2}}{\rho^2} \right],$$

$$C_{123}^o = 0.678375 \left(\frac{e^2}{r_o^4} \right)$$

$$C_{456}^o = C_{123}^o = C_{144}^o ; C_{166}^o = C_{112}^o$$

Burada Woodcock potansiyelinin itici kısmı

$$\varphi(r) = \frac{B}{r^4} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

şeklindedir.

T sıcaklığında üçüncü mertebe elastik sabitleri

$$C_{\alpha\beta\gamma} = C_{\alpha\beta\gamma}^0 + a_{\alpha\beta\gamma} T$$

şeklinde yazılabilir (Ghate P.B. 1965).

NaCl yapıdaki kristaller için , $C_{\alpha\beta\gamma}^0$ ve $a_{\alpha\beta\gamma}$ parametresi literatürde verilen değerleri kullanarak $T=300$ K 'deki $C_{\alpha\beta\gamma}$ değerleri Tablo 19' da verilmiştir. Bizim kullandığımız Woodcock potansiyeli , deneysel değerler ve Born-Mayer potansiyeline göre beklenmedik şekilde oldukça kötü sonuçlar vermiş olup, bazen bu farklılık % 20 değerini geçmiştir.

Tablo -19 Üçüncü Mertebe Elastik Sabitleri C_{111} , C_{112} Ve C_{123}

<i>Bu çalışma</i>						
	$T=0\text{ K}$			$(10^{11}\text{ dyn/cm}^2)$		
<i>Kristal</i>	C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{111}	C_{112}	C_{123}
LiF	-48.04	-23.23	9.84	-53.83	-21.68	9.15
LiCl	-37.13	-11.31	3.76	-30.22	-10.37	3.13
LiBr	-40.61	-8.93	2.88	-33.60	-8.10	2.26
LiI	-39.61	-6.49	2.06	-32.54	-5.77	1.44
NaF	-48.77	-16.89	5.63	-42.16	-15.73	4.99
NaCl	-38.48	-7.50	2.47	-31.45	-6.71	1.85
NaBr	-43.79	-6.69	2.05	-36.72	-5.97	1.43
NaI	-39.18	-4.82	1.50	-32.12	-4.19	0.88
KF	-79.29	-11.28	3.17	-72.31	-10.41	2.55
KCl	-43.65	-5.37	1.65	-36.58	-4.71	1.04
KBr	-39.51	-4.66	1.38	-32.46	-4.04	0.76
KI	-34.23	-3.60	1.05	-27.22	-3.04	0.43
RbF	-70.42	-8.87	2.58	-63.39	-8.07	1.96
RbCl	-50.61	-4.82	1.38	-43.55	-4.20	0.76
RbBr	-32.19	-3.52	1.15	-25.16	-2.94	0.54
RbI	-33.96	-3.10	0.90	-27.19	-2.54	0.27

Tablo 20- Born-Mayer Potansiyeli'ne Göre Üçüncü Mertebe Elastik Sabitleri*

T= 300 K $C_{\alpha\beta\gamma}$ (10^{11} dyn/cm ²) $a_{\alpha\beta\gamma}$ (10^7 dyne/cm ²)						
<i>Kristal</i>	C_{111}	a_{111}	C_{112}	a_{112}	C_{123}	a_{122}
LiF	-59.77	192.9	-26.18	51.71	9.17	-23.04
LiCl	-63.72	230.3	-9.05	31.48	3.14	-20.94
LiBr	-59.85	233.7	-6.67	27.83	2.27	-20.73
LiI	-53.86	235.6	-4.43	23.94	1.44	-20.61
NaF	-66.71	220.2	-14.31	38.56	5.00	-21.48
NaCl	-57.98	234.6	-5.83	26.42	1.97	-20.69
NaBr	-53.83	235.6	-4.41	23.90	1.44	-20.60
NaI	-47.81	235.4	-2.98	21.08	0.98	-20.55
KF	-61.38	232.7	-7.46	29.07	2.56	-20.80
KCl	-49.71	235.7	-3.38	21.91	1.04	-20.56
KBr	-46.17	235.1	-2.67	20.42	0.77	-20.54
KI	-41.03	233.7	-1.86	18.59	0.44	-20.53
RbF	-57.98	234.6	-5.83	26.42	1.97	-20.69
RbCl	-46.26	235.2	-2.68	20.44	0.77	-20.54
RbBr	-42.81	234.3	-2.11	19.17	0.54	-20.53
RbI	-25.80	225.9	-1.38	18.47	0.27	-20.97

* (Ghate P.B. 1965)

Tablo 21- Üçüncü Mertebe Elastik Sabitleri'nin Deneysel Değerleri *

T= 300 K

 $C_{\alpha\beta\gamma}$ (10^{12} dyn/cm²)

<i>Kristal</i>	C_{111}	C_{112}	C_{123}
LiF	-14.2	-2.62	1.63
LiCL	-8.57	-.085	0.29
LiBr	-7.72	-0.62	0.20
LiI	-4.11	-0.47	0.15
NaF	-14.8	-2.7	2.08
NaCL	-8.80	-0.57	0.28
NaBr	-6.62	-0.41	0.45
NaI	-4.51	-0.30	0.33
KF	-7.62	-0.71	0.75
KCL	-7.01	-0.24	0.13
KBr	-4.53	-0.38	0.32
KI	-4.71	-0.31	0.25
RbF	-8.38	-0.56	0.57
RbCL	-6.78	-0.22	0.27
RbBr	-5.54	-0.18	0.23
RbI	-5.07	-0.12	0.17

* (Garg V.K. and Verma M.P 1977)

4.4. Bazı termoelastik özelliklerin ikinci ve üçüncü merteye elastik sabitleri cinsinden hesabı

Termoelastik büyüklükler, örneğin γ , δ_T , δ_S ve termal genleşme katsayısı β , ikinci ve üçüncü merteye elastik sabitleri cinsinden bir takım eşitliklerle ifade edilebilir. Bu tür bir yaklaşım, metal ve metalik olmayan kristaller için Rao tarafından kullanılmıştır (Rao R.R. 1974). Daha sonra Rao'nun formülasyonundaki bazı hatalar Bhende ve arkadaşları tarafından düzeltilerek (Bhende W.N 1985), γ , δ_T , δ_S ve termal genleşme katsayısı β için türetilen eşitlikler aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\delta_S = -\frac{B_T}{B_S} \left[2T\beta\gamma + \frac{C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}}{3(C_{11} + 2C_{12})} \right] - \frac{1}{\beta} \left(\frac{d \ln B_S}{dT} \right)_V \quad (4.4.1)$$

$$\delta_T = -\frac{C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}}{3(C_{11} + 2C_{12})} - \frac{1}{\beta} \left(\frac{d \ln B_T}{dT} \right)_V \quad (4.4.2)$$

$$\beta = -\frac{C_V}{2V(C_{11} + 2C_{12})^2} [3(C_{11} + 2C_{12}) + (C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123})] \quad (4.4.3)$$

$$\gamma = -\frac{1}{3} - \frac{V}{2} \frac{P1}{P2} \quad (4.4.4)$$

Burada, P1 ve P2'nin elastik sabitleri cinsinden ifadesi

$$P1 = \frac{dP}{dV} = -\frac{1}{3V} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.4.5)$$

$$P2 = \frac{dP}{dV} = \frac{1}{9V^2} [3(C_{11} + 2C_{12}) - (C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123})] \quad (4.4.6)$$

dir. Tüm eşitliklerde, elastik sabitleri kısmında Woodcock potansiyeli yardımıyla hesapladığımız ikinci mertebeden elastik sabitleri ve üçüncü

mertebeden elastik sabitlerinin de deneysel değerleri kullanıldı. Woodcock potansiyelini kullanarak hesapladığımız γ , δ_T , δ_S ve termal genleşme katsayısı β değerleri Tablo 21-24 de verilmiştir.



Tablo- 22 İkinci Ve Üçüncü Mertebe Elastik Sabitleri Cinsinden Hesaplanan β (Hacimce Termal Genleşme Katsayısı) Değerleri

$$\beta(10^{-4} K^{-1})$$

<i>Kristal</i>	<i>Bu çalışma</i>	<i>(Smith C.S. 1975)</i>
<i>LiF</i>	<i>0.84</i>	<i>0.99</i>
<i>LiCl</i>	<i>1.77</i>	<i>1.32</i>
<i>LiBr</i>	<i>1.95</i>	<i>1.50</i>
<i>LiI</i>	<i>1.82</i>	<i>1.80</i>
<i>NaF</i>	<i>0.86</i>	<i>0.96</i>
<i>NaCl</i>	<i>1.10</i>	<i>1.19</i>
<i>NaBr</i>	<i>1.30</i>	<i>1.26</i>
<i>NaI</i>	<i>0.81</i>	<i>1.37</i>
<i>KF</i>	<i>1.07</i>	<i>1.02</i>
<i>KCl</i>	<i>1.33</i>	<i>1.11</i>
<i>KBr</i>	<i>1.46</i>	<i>1.16</i>
<i>KI</i>	<i>1.73</i>	<i>1.23</i>
<i>RbF</i>	<i>1.32</i>	<i>0.94</i>
<i>RbCl</i>	<i>1.67</i>	<i>1.03</i>
<i>RbBr</i>	<i>1.57</i>	<i>1.08</i>
<i>RbI</i>	<i>1.72</i>	<i>1.23</i>

Yukarıdaki tabloda görüleceği üzere; İkinci ve üçüncü mertebeden elastik sabitleri kullanılarak hesaplanan hacimce termal genleşme katsayısı, ikinci bölümde izah edilen yöntemle Woodcock potansiyeli kullanılarak hesaplanan değerlerden bazı yapılar için oldukça iyi sonuçlar verdi. LiF, LiI, NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl ve KBr yapılarında bu yaklaşımla, ikinci bölümde verilen her üç potansiyel formundan daha uygun sonuçlar verdiği gözlemlendi. LiCl, LiBr, NaI, KI ve rubinyum halidelerde Born-Mayer potansiyelinin verdiği sonuçlar deneysel değerlere daha yakındır.

Tablo - 23 İkinci Ve Üçüncü Derece Elastik Sabitleri Cinsinden Hesap Edilen δ_s Ve δ_T Değerleri

<i>Kristal</i>	δ_s <i>Bu çalışma</i>	<i>Deney</i> <i>(Smith C.S. 1975)</i>	δ_T <i>Bu çalışma</i>	<i>Deney</i> <i>(Smith C.S. 1975)</i>
<i>LiF</i>	2.32	3.56	4.74	6.00
<i>LiCl</i>	3.89	4.09	6.66	6.77
<i>LiBr</i>	4.18	4.12	7.19	7.01
<i>LiI</i>	2.32	4.06	6.40	7.32
<i>NaF</i>	2.24	3.75	4.24	5.77
<i>NaCl</i>	2.49	3.80	4.51	5.85
<i>NaBr</i>	3.44	4.11	5.45	6.23
<i>NaI</i>	2.44	4.13	4.51	6.43
<i>KF</i>	3.06	4.08	5.02	6.20
<i>KCl</i>	3.69	4.38	5.49	6.22
<i>KBr</i>	3.68	4.02	5.46	5.88
<i>KI</i>	4.08	3.93	5.89	5.76
<i>RbF</i>	4.33	4.97	5.96	6.80
<i>RbCl</i>	5.08	4.93	6.79	6.76
<i>RbBr</i>	4.57	4.72	6.32	6.60
<i>RbI</i>	4.66	4.47	6.61	6.52

Woodcock potansiyeli vasıtası ile δ_s ve δ_T değerleri için hesapladığımız sonuçlar Tablo 23 de verilmiştir. δ_s değerleri LiBr, KI ve rubinyum halidelerde uygun sonuçlar gözlenirken diğer yapılarda önceki teorik hesaplamalara göre kötü sonuçlar verdiği görüldü. δ_T değerleri ise LiCl, LiBr, KBr, KI, RbCl ve RbI yapılarında ikinci bölümde hesaplanan değerlerden çok daha uygun sonuçlar verdi. Diğer yapılar da ise deneysel değerlerden daha fazla % 10 ile % 15 uzaklaştığı görüldü.

Tablo 24 - İkinci Ve Üçüncü Mertebe Elastik Sabitleri Cinsinden Hesap Edilen
 γDugdale-Macdonald Grüneisen Değerleri

Kristal	γDugdale-MacDonald Bu çalışma	Deney (Smith C.S. 1975)
LiF	1.52	1.63
LiCL	2.22	1.81
LiBr	2.34	1.94
LiI	2.11	2.19
NaF	1.36	1.51
NaCL	1.52	1.61
NaBr	1.83	1.64
NaI	1.33	1.71
KF	1.59	1.52
KCL	1.87	1.49
KBr	2.02	1.50
KI	2.34	1.53
RbF	1.92	1.40
RbCL	2.32	1.39
RbBr	2.15	1.42
RbI	2.34	1.56

Yukarıdaki tabloda görüleceği üzere; Grüneisen gamasının hesabında LiF,LiI,NaF,NaCL,NaBr,KF,KCL her üç potansiyel formundan(Born-Lande,Born-Mayer ve Woodcock) daha uygun sonuçlar verdi. Kbr ve rubinyum halidelerde ise Woodcock potansiyeli kullanılarak hesaplanan değerlere yaklaştığı gözlemlendi. Dolayısıyla Grüneisen gamasının elastik sabitleri cinsinden hesabı çok daha uygun sonuçlar verdiği gözlemlendi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 16-adet alkali halide kristalleri için Woodcock Potansiyeli yardımıyla bazı kristalik özellikler hesaplandı. Karşılaştırmak amacı ile yer yer Born-Lande ve Born-Mayer potansiyellerinin teorik sonuçları da verildi.

Birinci bölümde Woodcock potansiyeli Hildebrand hal denklemi yardımıyla parametrize edildi. Karşılaştırmayı kolaylaştırmak için Born-Lande ve Born-Mayer potansiyellerinin parametreleri literatürden alındı.

İkinci bölümde her üç potansiyel formunda da kristalik özellikler hesap edilerek deneysel verilerle karşılaştırıldı ve bir kısım yapılar için Woodcock potansiyelinin daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Lityum, potasyum ve rubinyum yapılarında bulk modulunun basınç türevi diğer iki potansiyele nazaran Woodcock potansiyelinde deneylerle daha uyumludur. Hacimce termal genleşme katsayısı Born-Lande ve Woodcock potansiyellerinde Born-Mayer'e göre deneylerle daha yakın sonuçlar verdiği görüldü. Kohesif enerji hesaplamalarında her üç potansiyel Woodcock , Born-Mayer ve Born-Lande potansiyelleri yine yaklaşık sonuçlar verdi. Grüneisen gaması, Woodcock potansiyelinde diğer iki potansiyel formuna kıyasla, deneysel verilere fazla yaklaştı. Adiabatik ve İzotermal Anderson-Grüneisen deltaları Woodcock potansiyelinde iyi sonuçlar vermedi. Diğer iki potansiyel formu(Born-Lande ve Born-Mayer) Adiabatik ve İzotermal Anderson-Grüneisen deltaları hesabında daha başarılı sonuçlar verdiği görüldü.

Ayrıca ikinci bölümde termoelastik ve termodinamik özelliklerden debye sıcaklığı ,grüneisen, gaması , V/V_0 oranı, hacimce termal genleşme katsayısı ve bulk modulunun basınç bağımlılığı yüksek basınç altında hesap

edildi. θ_p / θ_0 hesabında bulk modulunun $P=0$ daki değeri deneysel verilerinden alınarak, γ - değeri ise Woodcock potansiyeli yardımıyla hesap edilen değeri yerine konularak θ_p / θ_0 değerleri ayrı ayrı yapılar için incelendi ve θ_p / θ_0 ile P (basınç)'nin değişim grafiği çizildi. Daha önce $P=3$ Kbar 'da hesap edilen deneysel θ_p / θ_0 değeri, Woodcock potansiyeli ile karşılaştırılarak bu potansiyelin uygunluğu gözlemlendi. Yapılan hesaplamalarda LiF, LiCl ve LiBr yapılarda son derece uygun sonuçlar verdiği gözlemlendi. NaF, NaCl ve NaI yapıları için ise yaklaşık sonuçlar elde edildi. Debye sıcaklığının basınçla değişiminin çok küçük olduğu gözlemlendi. Bu değişim yaklaşık olarak %1 ile %3 arasında olduğu kaydedildi. $P=3$ Kbar 'daki θ_p / θ_0 değerleri deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı ve tablo halinde verildi. Deneysel değerlerle Lityum halide yapılarında iyi sonuçlar alındı. Potasyum ve Rubinyum yapılarında iyi sonuçlarla karşılaşılmadı. Farklı basınç altında (4 Kbar 10 Kbar) Lityum, sodyum, rubinyum ve potasyum halidelerin grafikleri çizildi. Hacimce Termal genleşme katsayısının basınç bağımlılığı deneysel verilere yaklaştığı görüldü. Grüneisen gamasının hesabı deneysel verilerle uyummadığından basınç bağımlılığı da aynı oranda sapma gösterdi. Basınç-Hacim ilişkisinin grafiği çizildi ve sonuçların deneysel değerlere yaklaştığı görüldü.

Daha sonra Woodcock potansiyeli yardımıyla ikinci ve üçüncü derece elastik sabitleri hesaplandı. Bu hesaplama da ikinci derece elastik sabitleri deneysel değerlere oldukça yaklaştı. Üçüncü derece elastik sabitleri deneysel değerlerle uyummadığı gözlemlendi. Bu noktadan hareketle ikinci derece elastik sabitleri ve kristal verilerinden faydalanarak ve üçüncü derece elastik sabitlerinin deneysel değerleri göz önüne alınarak her bir yapı için kristal özelliklerden Grüneisen gaması, Adiabatik ve isothermal Anderson-Grüneisen parametreleri ve hacimce termal genleşme katsayısı hesaplandı.

Denilebilirki Woodcock potansiyeli Alkali Halidelerin hacimce termal genleşme katsayısı, izotermal bulk modülü'nün basınç türevi , debye sıcaklığının basınçla değişimi , V/V_0 oranının basınçla değişimi , izotermal bulk modülü'nün basınçla değişimi özelliklerinin teorik incelenmesinde Born-Lande ve Born-Mayer potansiyellerinden deneylere daha uygun sonuçlar verdiği halde, Grüneisen sabiti, Grüneisen sabitinin basınçla değişimi ve İzotermal-Adiyabatik Anderson grüneisen deltası hesaplarında adı geçen potansiyellerden daha kötü sonuçlar elde edildi. Ayrıca Woodcock potansiyelinin ikinci mertebeden elastik sabitleri hesabının deneysel verilerle yeterince uyum içerisinde olduğu gözlenmesine karşın üçüncü mertebeden elastik sabitleri hesabında yetersiz olduğu görüldü.

Born-Lande ve Born-Mayer potansiyellerinin bir bileşimi olan Woodcock potansiyelinin daha fazla kristal özelliklerine uygulanabilirliği üzerindeki çalışmalarımız sürmektedir.

KAYNAKLAR

- Anderson, O.L., Phys. Rev. 144, 553 , 1966
- Anderson, O.L. and H.Oda, Rev. Geophys. 30, 57 , 1992
- Barron T.H.K. , W.T. Berg and J.A. Morrison Proc. Roy.Soc.
A242,478 , 1957
- Bhende W.N. P.S. Bakhshi and J.Shanker Phys.Stat. Sol. (b) 128,105 , 1985
- Birch F, Phys.Rev. 71,809 , 1947
- Blackman M., On negative volume expansion coefficients Phill.Mag.Ser. 8,3,
831-838 1958
- Blackman M., Proc. Phys.Soc. 84,371 1964
- Boehler R. and L. Geopats ,J. Geophys Res. 87, 5501 1982
- Boehler R. and A. Skobronov D.D. More, J. Geophys. Res. 84,3527 1979
- Boehler R. and G.Kennedy, J.Appl. Phys. 48,4183 1977
- Boehler R.,Phys. Rev. B.27, 6754 1983
- Boehler R. and G.Kennedy, J. Phys. Chem. Solids 41, 1019 1980
- Born M. and R.D. Misra, Phill. Soc. 36, 466 1940

Born M., Verhandl Deut. Physik Ges. 21, 679 , 1919

Born M., Atomtheorie des festen Zustandes (Leipzig) , 1923

Born M. and J.E. Mayer , Z.Physik 75, 1, 1931

Born M. and J.E. Mayer, Z.Physik 75,1 , 1932

Born M. and K.Huang, Dynamical theory of crystal lattices Oxford Press London , 1954

Borsh G.R. and B.N.N Achar , Phys.Stat. Sol (b) 35, 881, 1969

Boswarva I.M. and Lidiard M., Phil.Mag. 16, 805 , 1967

Bragger K., Phys.Rev. 133, A1611 , 1964

Decker D.L., J.Appl. Phys. 36, 157 , 1965

Dugdale J.S. and D.K.C. MacDonald, Phys.Rev. 89, 832 , 1953

Dhoble A. and M.P. Verma, Phys.Stat.Sol. (b) 133, 491, 1986

Dass N. and M.Kumari, Phys.Stat.Sol (b) 127, 103 1985

Fowler R.H., Statistical Mechanics 2 nd ed. pp 295-320, 1936

Fumi F.G., J.Chem.Solids 25, 1279 , 1964

Frederick S., The Modern theory of solids QC 125 S45 , 1970

Lownders R.P. and D.H. Martin, Proc. Roy. Soc. A316,351, 1970

Ludwing W., Springer tracts in Modern Physics Vol. 43

Leibfried G. and H.hahn 1958, Z. Physik 150, 497 , 1967

Ladd M.F.C and M.P. Tosi, Lee Trans . Farady soc. 54, 34 , 1958

Manghnani M.H. and E.S. Fisher, Phys.Rev. B9 , 1976

Murnaghan F.D. Proc. Nat. Acad. Sci. 30, 244, 1944

Mayer J.E. and L.Helmoltz, Z. Physik 75,19, 1932

Mayer J.E., J. Chem. Phys. 1,270, 1933

McLean K.O. and C.S. Smith, J. Chem. Phys. 33,279 , 1972

Mathur V.K. and S.P. Singh, J. Chem. Phys. 48, 4784, 1968

Mathur V.K. and S.P. Singh, J. Chem. Phys. 29, 959, 1968

Madan M.P., Physica 51, 526 ,1971

Migault A., J. Physique 32, 437, 1971

Migault A. and J.P. Romain, J. Chem. Phys. Solids 38, 555, 1977

Murnaghan F.D., Finite deformation of an elastic Solid New York

Miller R.A. 1964, J. Chem. Phys. Solids 25,1279, 1967

- Mustafa B.M. and N.Dass, J. Chem. Phys. Solids 41,1019, 1983
- Nandwani S.S. and S.P. Puri, Phys. Stat. sol (b) 41, 199, 1970
- Nran'yan A.A. ., Fiz. Tverd Tela 5, 177, 1865 1963
- Orson L., Phys. Earth Planet Interiors 3, 61-85 , 1970
- Pritchard H.O., Chem. Rev. 52, 529, 1953
- Robert R.W. and C.S. Smith, J. Chem. Phys. Solids 31, 619 , 1969
- Ruppin R. and R.W. Robert, Phys. Rev. B3 1406 , 1971
- Robert R.W. and C.S. Smith, J. Chem. Phys. Solids 31,617, 1970
- Romain J.P. and A. Migault, J. Chem. Phys. Solids 37, 115, 1976
- Rao R.R. ,Phys. Rev. B10 , 4173, 1974
- Shanker J. and W.N. Bhende, Phys.Stat. Sol. (b) 136, 11 , 1986
- Shanker J. and K. Singh Phys.Stat. Sol. (b) 103, 151, 1981
- Smith C.S. and L.S Cain , J. Chem. Phys. Solids 36,205, 1975
- Smith C.S. and L.S Cain, J. Chem. Phys. Solids 41,199, 1980
- Sharma M.N., Phys.Stat. Sol. (b) 82, K53 , 1977

- Shanker J. and K. Singh, Phys.Stat. Sol. (b) 109, 411, 1982
- Slater J.S. and J.G. Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682, 1931
- Sharma M.N., J. Chem. Phys. Solids 36,45, 1975
- Slater J.C, Introduction to Chemical Physics New York Press , 1939
- Sheared F.W., Phil Mag. 3, 1381 , 1958
- Sharma J., Chemical Rev. 11, 107, 1932
- Shanker J. and W.N. Bhende, Phys.Stat. Sol. (b) 136, 11, 1986
- Tosi M.P., Solid State Physics 16, 1, 1964
- Tharmalingham M., J. Chem. Phys. Solids 24,1380, 1964
- Thomson L. J. Chem. Phys. Solids 31, 2003 ,1970
- Vashchenko V. and V.N Zubarev Soviet Phys. Solid State 5, 653, 1963
- Varshni Y.P., J.Chem. Phys. 35, 582, 1963
- Verwey E.J., Trav. Chim. Pays.-bas belg. 65, 521, 1946
- Wong Z. and Webman, Phys.Stat. Sol. (b) 150, K11, 1988
- Woodcock L.V., J.Chem. Soc. Fraday Trans II 70,1405, 1974

Wong C. and D.E Shule, J. Chem. Phys. Solids 29, 1309, 1965



ÖZGEÇMİŞ

1969 Yılında Kırıkkale’de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Kırıkkale’de , lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 1993 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 1994-1995 öğretim yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans programına girdi. Halen Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

T.C. KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ