

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT
KOMPLEKSİNİN
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
SICAKLIĞA BAĞLILIĞI**

**Zafer KAŞIK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 2006**

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT KOMPLEKSİNİN
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI

Zafer KAŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Konya- 2006

Bu tez 26/07/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Haluk ŞAFAK
(Başkan)

Yrd.Doç.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Mehmet TAŞER
(Üye)

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****METİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT KOMPLEKSİNİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLILIĞI*****Zafer KAŞIK*****Selçuk Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Ana Bilim Dalı****Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ****2006, 66sayfa****Jüri: Doç. Dr. Haluk ŞAFAK****Yrd.Doç.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ****Yrd.Doç.Dr. Mehmet TAŞER**

Bu çalışmada montmorillonit türü kil numunesine metilamin hidroklorür organik bileşiği adsorbe edilmesi sonucu elde edilen metilamonyum-montmorillonit kompleksinin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Kompleks önce düzgün yüzeyli diskler haline getirilmiştir. Numunenin dielektrik ölçümleri 5Hz -13MHz frekans aralığında ve 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C sıcaklıklarında alınmıştır. Değişen sıcaklıkların ayarlanmasında Elektro-magnetik Sıcaklık Kontrolcüsü kullanılmıştır. Ölçümler için HP4192A LF Empedans Analizörü kullanılmış ve bu cihaz yardımıyla numunenin admitansı ölçülmüştür.

Bulunan bu deneysel modüle, teorik işlemler sonucu elde edilen modül fit edilmiş ve bu fit işleminden elde edilen parametrelerle birlikte durulma zamanı ve durulma frekansı bulunmuştur.

Her sıcaklık için elde edilen durulma frekansı Arrhenius Çizimiyle grafikleştirilmiş ve bu grafiğin eğiminin yardımıyla numunenin Aktivasyon Enerjisi saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Metilamonyum montmorillonit, dielektrik geçirgenlik, yönelimli kutuplanma, arayüzeysel kutuplanma, aktivasyon enerjisi,

ABSTRACT**M. S. Thesis****THE DEPENDENCE OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF
METHYLAMMONIUM-MONTMORILLONITE COMPLEX ON
TEMPERATURE****Zafer KAŞIK****Selçuk University****Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ****2006, 66 Pages****Jury: Assoc. Prof Dr. Haluk ŞAFAK
Assist.Prof.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ
Assist. Prof. Dr. Mehmet TAŞER**

In this work, dielectric properties of methylammonium montmorillonite complex, which is attained by adsorbing methylamine hydrochloride organic compound to montmorillonite kind of clay, has been examined. First, complex was prepared as a disk with a smooth surface. Dielectric measurements of the sample were carried out in the 5 Hz – 13 MHz frequency region, and at temperatures of 21°C, 33°C, 43°C, 52°C and 66°C. Then, at the specified temperatures, the temperature was held constant by Elektromag Temperature Controller, admittances of the sample were measured by using a HP 4192A LF Impedance Analyzer. Corresponding to these values, permittivity and conductivity values of clay sample and Complex Electric Formalism and Electric Modulus were calculated.

The modulus obtained from theoretical works was fitted to the experimental modulus mentioned above, and the relaxation times and relaxation frequencies were determined using the parameters obtained from these fit operations.

Relaxation frequencies for each temperatures step were displayed on an Arrhenius, plot, and by the help of slope of this graphic, Activation energy of the sample was determined.

Key Words: Methylammonium-montmorillonite, dielectric permittivity, orientational polarization, interfacial polarization, activation energy.

ÖNSÖZ

Metilamonyum montmorillonit kompleksinin dielektrik özelliklerinin sıcaklığa bağılılığı ve aktivasyon enerjisi, 5Hz-13MHz frekans aralığına sahip HP 4192 A LF Empedans Analizörü ve Elektro-mag Sıcaklık Kontrolcüsü kullanılarak, 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C sıcaklık değerlerinde elde edilmeye çalışılmış ve bu kil numunesinin düşük frekans bölgesinde kutuplanma mekanizmaları ile buna bağlı olan aktivasyon enerjisi incelenmiştir.

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi **Yrd. Doç. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ** denetim ve gözetiminde tamamlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçimi ve tezin hazırlanması konusunda her zaman bana yol gösteren, hiçbir yardımı benden esirgemeyen, Danışman Hocam, **Yrd. Doç. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ**' ye; çalışmalarımın deneysel aşamasında bana destek olan, değerli hocam, **Yrd. Doç. Dr. Haziret DURMUŞ**' a, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca, karşılaştığım problemlerle ilgili danıştığım ve desteğini aldığım **Doç. Dr. Gıyasettin KAŞIK**'a, her türlü desteklerini benden esirgemeyen çok değerli aileme ve Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünün diğer tüm elemanlarına da teşekkür ederim.

Zafer KAŞIK
KONYA-2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Dielektrik Malzemeler	1
1.2. Dielektriklerin Isı Direnci	2
1.3. Dielektrik Geçirgenlik	3
1.4. Dielektrik Kayıp Açısı	4
1.5. Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Geçirgenlik	6
2. MATERYAL ve METOT	12
2.1. Geçirgenliğin Frekansa Bağlılığı	12
2.2. Kil Minerallerinin Yapısı, Özellikleri ve Montmorillonit	13
2.2.1. Metilamin	18
2.2.2. Metilamin Hidroklorür	18
2.3. Saf Kil Kısımının Elde Edilmesi	19
2.4. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu	20
2.5. Dielektriklerde Kutuplanma ve Kutuplanma Çeşitleri	21
2.6. Yönelimli Kutuplanma	29
2.6.1. Debye Denklemi	30
2.6.2. Cole-Cole Denklemi	31
2.6.3. Cole-Davidson Denklemi	33
2.6.4. Hawriliak Negami Denklemi	34
2.7. ArayüzeySEL Kutuplanma	35
2.8. Elektrik Modülü Formalizmi	37
2.8.1. Debye Denklemi	38
2.8.2. Cole-Cole Denklemi	39
2.8.3. Cole Davidson Denklemi	39
2.8.4. Hawriliak Negami Denklemi	40
2.8.5. MWS Eşitlikleri	40
2.9. Aktivasyon Enerjisi	43
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	45
4. TARTIŞMA	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	64

1. GİRİŞ

1.1. Dielektrik Malzemeler

Bir madde, dış bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik olarak sınıflandırılır. Paralel plakalı bir kondansatörün iki ucu arasına bir dc gerilim kaynağı yerleştirilirse, plakalar arasında dielektrik madde olduğu durumda, plakalar arasında hiçbir madde olmadığı durumunkinden daha fazla yük depolanır. Dielektrik madde, dış alana bilinen biçimde katkı yapacak şekilde, elektrotlardaki yükleri nötrleştirerek, kapasitörün depolama kapasitesini artırır.

Dielektrik veya elektriksel yalıtkan malzemeler, elektrostatik alanlara uzun süre karşı koyabilen malzemelerdir. Bu maddelere doğru gerilim (dc) uygulandığında, elektrik akımının geçmesine karşı çok büyük direnç gösterirler, bu nedenle elektriksel iletken malzemelerle temel özellikleri bakımından oldukça farklıdır. Teoride elektriksel yalıtkan malzemelere doğru gerilim uygulandığında hiçbir akım geçişi olmaz. Yani elektriksel yalıtkan malzemenin öz direnci (spesifik direnci) çok büyük olmalıdır. Ancak uygulamada kullanılan elektriksel yalıtıcı malzemeler dc gerilim etkisi altında çok küçükte olsa bir akım taşırlar (sızıntı akımı). Bu yüzden elektriksel yalıtkan malzemelerin öz direnci ne kadar büyükte olsa sonlu bir değerdedir. Elektriksel yalıtkan bir malzemenin öz direnci ne kadar büyük olursa kalitesi de o oranda iyi olur.

Bir malzemenin yalıtkan özelliği, dielektrik şiddet cinsinden tanımlanır ve dielektrik şiddet, maddenin içinden geçen veya iki ucu arasında akan kontrolsüz bir akıma neden olan alan şeklinde ifade edilir. Dielektrik şiddet ve malzemenin yük depolama özelliği, dielektrik sabiti veya geçirgenlik olarak tanımlanan parametreyi belirleyen makroskopik özelliklerdir.

Bir uygulama alanında kullanılacak malzemenin özellikleri arasında olan dielektrik şiddet ve geçirgenlik mekanizmalarının bilinmesi gerekir. Maddenin makroskopik davranışını, atomik ve moleküler yapısı cinsinden ele alarak, bu bilgiyi elde etme işi ise dielektrik teoriyle yapılır.

Bütün maddeler için dielektrik özellikleri açıklayacak bir teori oluşturmak çok zordur. Bu yüzden dielektrik malzemeler için basit kabuller ve teorik olarak modeller oluşturulmuştur.

Bu modeller kullanılarak, teori, deneysel olarak test edilebilen parametrelerin belli özelliklerini veya değişmelerini tahmin eder. Deneysel veri ve sonuçların teorik değerlere ve tahmin edilen değerlere olan yakınlık derecesi, oluşturulan modelin başarısını gösterir. Oluşturulan bu modeller bir kez başarılı olduktan sonra, kullanılacak yeni malzemelerin özelliklerini belirlemede hangi araştırmanın yapılabileceğini ve dielektriğin farklı elektriksel koşullar altındaki olası davranışını belirlemede hangi araştırmanın kullanılacağına bilinmesine olanak sağlar. Yani kısaca bir maddenin dielektrik davranışının anlaşılması için, tam ve deneysel sonuçları açıklayabilecek bir teorinin var olması gerekmektedir. Bu teorik temel çerçevesinde malzemenin özelliklerinin kolayca anlaşılması sağlanabilir.

1.2. Dielektriklerin Isı Direnci

Sıcaklık, maddenin elektriksel özellikleri, mekanik şiddeti, sertliği, viskozitesi, esnekliği, çözünübilirlik ve erime kabiliyeti, kimyasal reaksiyonlara katılma yeteneği ve herhangi bir maddenin diğer özellikleri gibi çok sayıda değişik parametresini etkiler. Sıcaklık yeterince geniş bir bölge içinde değiştiğinde elektriksel yalıtıcı malzemelerin parametreleri ve yapıları, temel değişmelere maruz kalır. Uygulamada elektriksel yalıtıcının çok önemli nitel karakteristiği sıcaklık arttığında bozulur. Bu yüzden tasarımı ne olursa olsun elektriksel yalıtıcının, çalışma güvenilirliğinde önemli bir azalma olmadan, bir başka deyişle yalıtıcının en yüksek izinli çalışma sıcaklığına kadar olan bir sıcaklık artışına katlanma yeteneği çok önemlidir.

Sıcaklık artışı, elektriksel yalıtıcı malzemelerin özelliklerini değiştiren çok sayıda sürecin oluşmasına neden olur. Yalıtıcının kimyasal bileşimi ve ısıl bir alan içindeki çalışma koşullarında etkili olan bu süreçler çok kolay ele alınabilir. Yüksek mekanik dayanıma sahip (dirençli), sabit geometrik boyutlu ve biçimli bir numune

olan maddenin elektriksel yalıtıcı özellikleri, maddenin izinli çalışma sıcaklığını sınırlayacak kadar çok bozulabilir. Örneğin sıradan bir elektroteknik porselen ve birçok cam türünün sıcaklık arttığında elektriksel yalıtıcı özellikleri önemli ölçüde azalır. Aynı zamanda dielektriklerin mekanik ve diğer fiziksel özellikleri artan bir sıcaklık altında bozulabilir. Bu yüzden katı elektriksel yalıtıcı maddeler ısıtıldığında (tam yanmaya ve esnekliğini azaltan, rijitliğini kontrol eden yoğunlaşmış bir polimerizasyona uğrayıncaya kadar) erimeye veya (amorfta) kademeli yumuşamaya yada daha genel olarak mekanik dirençte belirgin bir azalmaya, oksidasyon süreciyle oluşan (organik maddelerdeki oksijen fazlalığı) numunenin boyutlarındaki ve biçimindeki değişmeye maruz kalır.

Elektriksel yalıtıcı bir malzeme yada yapının, sıcaklıktaki keskin değişmelere olduğu kadar kısa veya uzun bir zaman süresince (belli bir ürünün normal çalışma süresine göre) artan bir sıcaklığın etkisine dayanma (zarar görmeksizin yada pratik bakımından önemli olan özelliklerinde herhangi bir temel bozulma olmadan) yeteneği *“ısı direnci”* olarak bilinir.

1.3. Dielektrik Geçirgenlik

Bir maddenin geçirgenliği ϵ ile tanımlanır ve bu geçirgenlik maddenin bir elektrik alanı ile etkileşmesini tanımlar. Bağıl geçirgenlik ise $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ şeklinde tanımlanır. Dielektrik malzemelerin geçirgenlikleri genelde kompleks bağıl geçirgenlik olarak ele alınır ve ;

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (1.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ϵ_r^* ; kompleks bağıl geçirgenliktir.

Geçirgenliğin reel kısmı olan ϵ_r' , bir malzeme içerisinde dış bir elektrik alanından ne kadar enerji depolandığının bir ölçüsü olup, bütün katı ve sıvılar için $\epsilon_r' > 1$ dir. Geçirgenliğin sanal kısmı ϵ_r'' ' ye kayıp faktörü adı verilir. Bu nicelik, bir

malzemenin bir dış elektrik alanında ne kadar enerji kaybettiğinin bir ölçüsü olup , ϵ_r'' daima sıfırdan büyük ve genellikle de ϵ_r' den çok daha küçüktür.

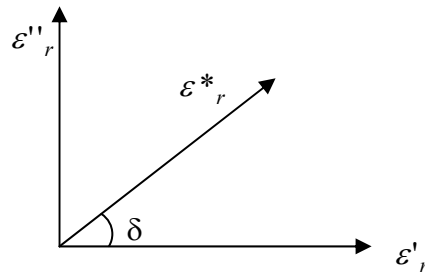
1.4. Dielektrik Kayıp Açısı

Dielektrik kayıp açısı, hem bir dielektrik malzeme hem de yalıtıcı bir kısım için önemli bir parametredir. Diğer tüm koşullar eşit olsa da, dielektrik kayıp bu açıyla büyür (Şekil 1.1). Bu parametre genellikle, kayıp tanjant adı verilen $\tan \delta$ ile tanımlanır. Bazen, yalıtıcı bir kısmın kalite faktörü, yani kayıp tanjantın tersi ile belirlenir;

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} = \cot \delta = \tan \varphi$$

Yüksek frekans ve yüksek gerilim mühendisliğinde pratikte kullanılan en iyi elektriksel yalıtıcı malzemeler için $\tan \delta$ değeri, binler hatta on binler değerindedir. Daha az kritik durumlarda kullanılan düşük kaliteli malzemeler durumunda, $\tan \delta$ yüzler mertebesinde olabilir.

Bir malzemenin “bağlı kayıplılığı” kaybedilen enerjinin depolanan enerjiye oranı şeklinde tanımlanır ve aşağıdaki gibi bir vektör diyagramında gösterilebilir:



Şekil 1.1. Kayıp tanjant vektör diyagramı

Kompleks geçirgenlik, basit bir vektör diyagramı şeklinde çizildiğinde, reel ve sanal kısımları arasındaki faz farkı 90° 'dir. Vektör toplamı reel eksenle (ϵ_r') bir δ açısı oluşturur. Bir malzemenin “bağlı kayıplılığı” kaybedilen enerjinin depolanan enerjiye oranıdır. Kayıp tanjant ifadesi vektör diyagramından:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Üzerinde çalışılan tüm numunelerden elde edilen frekansa karşı çizilen $\tan \delta$ 'larda maksimumlar gözlenir. Bu maksimumlar montmorillonit kilinde yer alan bir durulma olayından kaynaklanır (Keymeulen ve Dekeyser 1957). Yapılacak bir deneyde, ε_r' reel ve ε_r'' sanal geçirgenlikleri, çoğunlukla Y^* admitansından ölçülür:

$$Y^* = G + iB = \omega\varepsilon''C_0 + i\omega\varepsilon'C_0 \quad (1.3)$$

$$\varepsilon' = \frac{B}{\omega C_0} \quad ; \quad \varepsilon'' = \frac{G}{\omega C_0} \quad (1.4)$$

Burada Y^* admitans, G kondüktans ve B süseptanstır. Bu niceliklerin boyutu Siemens (S) olup,

$$1S = 1(\text{ohm})^{-1} = 1\text{mho}$$

ile verilir. $C_0 = \varepsilon_0 A / d$, sistemin geometrik kapasitansı olup, ε_0 boşluğun geçirgenliği ve ω uygulanan elektrik alanın açısal frekansıdır. A diskin yüzey alanı, d ise kalınlığıdır.

1.5. Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Geçirgenlik

Maddenin elektriksel davranışı temelde üç fiziksel özellikle kontrol edilir: elektriksel iletkenlik, magnetik geçirgenlik ve dielektrik geçirgenlik.

Dielektrik geçirgenlik alışılmış fiziksel kelime anlamıyla tam bir sabit değildir. Sıcaklık, basınç ve alternatif gerilim frekansı gibi değişkenlere bağlı olan bir özelliktir.

Dielektrik geçirgenlik paralel plakalı bir kapasitör kullanılarak tanımlanabilir. Bu tanıma göre, bir materyalin dielektrik geçirgenliği tabakalar arasındaki materyal bulunan kapasitörün C kapasitansı ve boşluktaki benzer bir C_0 kapasitansı ile orantılıdır:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{q/V}{q_0/V_0} \quad (1.5)$$

Birbirlerine göre verilen bir potansiyelde tutulan bir tabaka çiftinde var olacak olan yüklerin miktarı tabakalar arasındaki maddenin doğasına bağlıdır. Bir maddenin dielektrik geçirgenliği tabakaları arasında madde bulunan yükün boşluktaki yüke oranına eşittir. Yani, var olacak yük ne kadar büyükse dielektrik geçirgenlik de o kadar büyük olacaktır. (Howell Jr., Licastro 1961)

Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin doğasında bulunan belirsizliği ortadan kaldırmak için, sistemin elektriksel iletkenliğiyle birlikte dielektrik geçirgenliğinin de ölçülmesi önerilmiştir.

Daha önce bahsedilen faktörler nedeniyle, maddenin dielektrik geçirgenliği, değişkendir. Çünkü dielektrik geçirgenlik, kutuplanmanın bir fonksiyonudur. Kutuplanma ise, frekans, sıcaklık, yerel alanlar, uygulanan alan şiddeti, dielektrikler içerisinde yük taşıyıcıların bulunması ve bunların serbestliği ve de yerel alan bozulmaları gibi nedenlere bağlıdır. (Kaya ve Fang 1997)

Paralel plakalı bir kapasitörün iki ucu arasına bir dc gerilim kaynağı yerleştirilirse plakalar arasında dielektrik bir madde olduğu durumda, plakalar arasında hiçbir madde olmadığı durumdakinden (vakum) daha fazla yük depolanır. Dielektrik maddeli durumdaki kapasitans, dielektrik geçirgenliğe bağlıdır:

$$C = C_0\varepsilon, \quad \varepsilon = C/C_0 \quad (1.6)$$

Burada; ε : Maddenin dielektrik geçirgenliği

C : Maddeli kapasitans

C_0 : Maddesiz (vakum) kapasitans

Bir maddenin geçirgenliği ε ile tanımlanır. Bu geçirgenlik maddenin bir elektrik alanı ile etkileşmesini tanımlar. Bağıl geçirgenlik ise $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ şeklindedir.

Kondansatörün iki ucu arasına alternatif bir elektromotor kuvveti (ν) uygulandığında, alternatif bir akım (i) oluşacaktır ve bu akımın değeri, dielektriğin mükemmel olması koşuluyla ;

$$I = i\omega\varepsilon_r C_0 \nu \quad (1.7)$$

olacaktır. Burada $i = \sqrt{-1}$ şeklinde tanımlıdır. Bununla birlikte, genelde, kondansatör plakaları arasındaki resistif bir akıma karşılık gelen eş fazlı bir akım bileşeni oluşur. Bu tür bir akım tamamen dielektrik ortam sebebiyle oluşmuştur ve ortamın bir özelliğidir. Dielektrik geçirgenlik tanımından da yararlanılarak kondansatör içindeki akım;

$$I = i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')C_0 \nu \quad (1.8)$$

veya

$$I = \omega\varepsilon''C_0 \nu + i\omega\varepsilon'C_0 \nu \quad (1.9)$$

haline gelir ve akım reel bir elemana sahip olur. Bazen “dielektrik iletkenlik” kavramını kullanmak daha uygun olur. Hava ile doldurulmuş paralel plakalı bir kondansatörün sığası, kenar etkileri ihmal edilerek;

$$C_0 = \frac{A}{d} \varepsilon_0 \quad (Farad) \quad (1.10)$$

olarak verilir. Bu ifadede A kondansatörün alanı ve d plakalar arası uzaklıktır. Plakalar arasında bir dielektrik bulunduğunda, uygulanan alternatif elektromotor kuvveti (ν) ile akım;

$$I = i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')\frac{A}{d} \varepsilon_0 \nu \quad (1.11)$$

olacaktır. Plakalar arasındaki alan şiddeti $E = V/d$ (Volt/metre) ve akım yoğunluğu $J = I/A$ (amper/metre²) olduğundan,

$$J = i\omega\epsilon_0\epsilon' E + \omega\epsilon_0\epsilon'' E \quad (1.12)$$

elde edilir. Böylece iletkenlik J/E oranından;

$$\frac{J}{E} = i\omega\epsilon_0\epsilon' + \omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (1.13)$$

bulunabilir. Dielektrik içinde, sanal terim, sığadan kaynaklanır. Sığada da bağlı geçirgenliğin reel kısmı (ϵ') vardır. Bundan dolayı, dielektrik iletkenlik J/E oranının reel kısmından belirlenebilir:

$$\sigma_d = \omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (1.14)$$

Dielektrik iletkenlik, madde içindeki bütün kayıp mekanizmaların toplamını ve bir yalıtkan gibi bir dielektriğin performansının ölçümünü ifade eder.

Kutuplanmanın ani olduğu C_0 kapasitanslı ideal bir kondansatörde, $E\omega\epsilon' C_0$ yükleme veya kapasitif akımı alternatif potansiyelle 90° 'lik bir faz açısı yapar. Absorptif kutuplanmanın meydana geldiği bir kondansatörde akım da potansiyelli fazda bir $E\omega\epsilon'' C_0$ bileşenine sahiptir ve Ohm Kanunu ile belirlenir.

Elektriksel yük geçişi Ohm Kanunu denen difüzyon denkleminin bir versiyonundan elektriksel iletkenliğe göre tanımlanır:

$$J = \sigma E \quad (1.15)$$

Burada E , uygulanan elektrik alan [volt/m]
 σ , elektriksel iletkenlik [siemens/m]
 J , akım yoğunluğu (akı) [amper/m²].

Genelde E ve J vektördür, ve σ anizotropik veya bir tensör olabilir. Elektriksel yük depolaması bir kutuplanma sürecine göre tanımlanabilir.

$$D = \varepsilon E \quad (1.16)$$

Burada ε dielektrik geçirgenliği [Farad/m] ve D elektrik akı yoğunluğudur [Coulomb/m²] ve bazen dielektrik yerdeğiştirme diye adlandırılır. Genelde, E ve D vektördür, ve ε anizotropik veya bir kompleks tensör olabilir. Bazen yukarıda tanımlandığı gibi, boşluğun dielektrik geçirgenliğine ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) bölünmüş, bir materyalin dielektrik geçirgenliğine eşit olan bağıl dielektrik geçirgenlik kullanılır. Bir materyale bir dış elektrik alan uygulandığında, gerekli miktardaki yük, uygulanan dış alanı dengeleyen bir iç elektrik alan oluşturmak için aralarında yeterli mesafe bulununcaya kadar birbirlerinden ayrılır. Sonra yükler hareket etmeyi durdurur. Bu yük ayrılması kutuplanma diye anılır ve enerji depolar. Yükler, dış elektrik alana tepki olarak hareket ederlerken ve iç-dış elektrik alanı dengesi kurulmadan önce enerji, yük miktarı ve taşınan mesafeyle orantılı olarak harcanır. Yük hareketinden kaynaklanan bu harcama süreci elektriksel iletkenlikle benzerdir. Bu yük geçişini ve depolamasını tanımlamak, gerçek ve sanal kısmı kompleks bir nicelik olan dielektrik geçirgenliği gerektirir. Dielektrik geçirgenliğin gerçek kısmı maddenin enerji depolama yeteneğini gösterir. Sanal kısmı ise; yükler, enerjiyi depolayan yeni kuvvet dengesine doğru hareket ederken ki enerji kayıplarını ifade eder. Dış alan kaldırıldığında, yüklerin çekiciliği onları orijinal konumlarına geri götürmek için, depolanan enerji serbest bırakılır.

Yükler hareket ederlerken sonlu hızlarla hareket ederler. Hareketin sonlu hızı frekansa bağlı davranışla sonuçlanır. Zıt kutuplu iki yüke bir elektrik alan uygulandığında, iç alan dış alanı dengeleyene kadar, dış alana tepki olarak zıt doğrultularda hareket edeceklerdir. Yükler hareket ederlerken, enerji harcarlar. Ayrıldıklarında enerji depolarlar. Dış alanla denge kurulduğunda hareket sona erer. Bu durumda hala enerji depolanır ama artık enerji harcaması olmaz. Yükler, harekete başlamak ve durmak için hızlanırlar, yavaşlarlar ve elektromagnetik enerji yayarlar.

İki yüke bir alternatif alan uygulandığında doğrultuları periyodik olarak değişir. Düşük frekansta, yükler dış alanı dengelemek amacıyla gerekli olan mesafeye hareket etmek için yeterli zamana sahiptir. Yüksek frekansta, dış alan tersine dönmeden önce, yükler alanı dengelemek için tüm mesafeyi kat edemezler. Bu, bölünmüş mesafeyle orantılı olan bir depolamayla ve benzer olarak, hareket edilen mesafeyle orantılı olan küçük bir kayıpla sonuçlanır. Biraz daha ara frekans bölgesinde, yükler, alternatif dış alanın periyoduyla tam olarak aynı zamanda alanı dengelemek için gerekli olan maksimum mesafeyi kat edecektir. Bu frekans maksimum kaybı ve yüksek ile düşük frekans limitlerinin ortalaması olan bir depolamayı sağlayacaktır. İşte bahsedilen bu frekans, incelenen numunenin durulma frekansıdır.

Dielektrik geçirgenliğin gerçek ve sanal kısımlarının toplamı, bir birim çember başına sistemdeki enerjinin tümünü temsil eder. Düşük frekanslarda, tüm enerji asimptotik bir şekilde depolamaya gider.

Kil mineralleri ve bu çalışmada incelenen montmorillonit türü killerin dielektrik özellikleri birçok araştırmacı için araştırma konusu olmuştur. Çalışmamızda incelediğimiz metilamonyum montmorillonit kompleksi ile ilgili literatürde yapılan herhangi bir çalışma olmadığı için bulduğumuz sonuçlar diğer montmorillonit türleriyle karşılaştırılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda montmorillonit için Calvet (1975) iki değerli katyonlarla doyurulmuş montmorillonitlerin, kalorimetre ile dielektrik geçirgenliklerinin yalnızca sanal kısımlarını (ϵ'') sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde (frekans değil) ölçmüş ve artan su miktarına göre dielektrik özelliklerini ve aktivasyon enerjilerini belirlemiştir. Yuqin Fan ve arkadaşları (1997) % 17 su içeren Ca-montmorillonitin ac iletkenliğini ve aktivasyon enerjisini saptamıştır. Ishida ve arkadaşları (2000) ise montmorillonit ve başka kil minerallerinin dielektrik parametrelerini ($\tau, \gamma, \alpha, vb.$) belirlemişlerdir. G.Roy ve arkadaşları (2000), Ca' da içeren farklı katmanlar arası katyonlu montmorillonit minerallerini impedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Lynn M. Dudley ve arkadaşları (2003) Ca ve Na montmorillonit süspansiyonlarının düşük

frekans impedans davranışlarını inceleyerek aktivasyon enerjilerini farklı parçacık büyüklükleri için belirlemişlerdir. Logston ve arkadaşları (2004-a, 2004-b) K, Na, Ca, Mg doyurulmuş simektitlerin aktivasyon enerjilerini doyurulan katyon cinsine ve neme bağlı olarak bulmuşlardır. A. Haouzi ve arkadaşları (2004) dehydrated alkali metal katkılı montmorillonitlerdeki dc iletkenlik aktivasyon enerjilerini belirlemişlerdir. T. Cajkovski ve arkadaşları (2005) 12-tungstophosphoric asit katkılı montmorillonitin aktivasyon enerjisini dielektrik durulma spektroskopisi ile saptamışlardır. Tüm bu çalışmalar dikkate alınarak karşılaştırma durumları ortaya konulmuştur.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Geçirgenliğin Frekansa Bağlılığı

Sığası C_0 olan bir hava kondansatörünün kayıpsız olduğunu ve batarya ile bilinen bir V_0 gerilimine kadar yüklendiğini varsayalım. $t = 0$ anında kondansatöre büyük bir R direnci bağladığımızı düşünelim ve t_1 anında bu R direnci üzerindeki gerilim V_1 olsun. Bu V_1 gerilimi, R üzerine paralel bağlanan yüksek impedanslı bir voltmetre ile ölçülebilir. R 'nin değeri voltmetrenin direnci ile kendi direncinin paralel kombinasyonundan bulunur. $t_1 - t = \tau_0$ yazılırsa, C_0 bilindiğinden;

$$\log \frac{V_0}{V_1} = \frac{\tau_0}{C_0 R}$$

olur. Şimdi, bir τ anında, gerilim uygun bir V gerilimine düşürülerek, dielektrik konulursa;

$$\log \frac{V_0}{V} = \frac{\tau}{C R_p} \quad (2.1)$$

bulunur. Burada C kondansatörün yeni sığası, R_p ise devrenin toplam eşdeğer direncidir. Aynı zamanda, R_p dielektrikteki kayıp etkilerini de içerecektir. Böylece R_p 'nin değeri, ε'' 'ne bağlı olarak, $1/\omega \varepsilon'' C_0$ olarak verilir.

Kenar etkilerinin ihmal edildiği durumu göz önüne alırsak, direncin değeri, frekansın bir fonksiyonu gibi sabit kalmalıdır. Yani, ε'' , frekans değişimi ile ters orantılı olmalıdır. Buradan,

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega R_p C_0} \propto \frac{1}{f} \quad (2.2)$$

yazılabilir. Burada R_p 'nin değeri sabittir. Eş fazlı akım elemanına bağlı olarak ε'' 'nin bu belirleme metodunda, dielektrikteki kayıp mekanizmalar için hiçbir varsayıma gerek yoktur. Burada sadece belli bir frekans değerinin göz önüne alınması, ε'' 'nin belli bir değişimini gösterecektir.

Pratikte ϵ' ve ϵ'' 'nin her ikisi de, dielektrik kutuplanmanın çeşidine bağlı olarak frekansla değişebilir. Geçirgenlik frekansla değiştiğinde, bu değişme mekanizması, “durulma” veya “rezonans” olarak karakterize edilebilir. Bir durulma spektrumu genelde, frekansın küçük değerlerle arttığı ve ϵ' 'nin küçük değerlerle azaldığı bir sabit değer bölgesinden tanımlanır. Burada ϵ'' geniş bir pik yapar. Bir rezonans spektrumunda ise, ϵ' sabit değerden hızlı bir düşüş gösterir ve ϵ'' keskin bir pik yapar.

Durulma süreçleri veya rezonansları olarak belirlenen bu spektrumları açıklamak için, kutuplanmanın moleküler ve atomik işlemleri ile tanımlanacak olan modeller ileri sürmek gerekir. Bir elektrik dipolden küçük bir uzaklıkta bir çift zıt yük olduğunu varsayalım. Burada, dipolün dönmesinin alanın etkisinden bağımsız olduğu düşünülebilir. Alternatif bir alan uygulandığında ise, dipol alanın etkisi ile dönmeye devam edecektir. Yani, dipolün doğal dönme frekansına eşit frekanslı bir alan uygulandığında, bir rezonans meydana gelecektir. Eğer dipolün dönmesini engelleyen ağır sürtünmeli bir ortam içinde olduğu göz önüne alınırsa, bir durulma tipi oluşacak ve alandan daha geç bir fazda dönmesi azalacaktır.

Dönme, sadece dipol için hayal edilebilen bir titreşim modunda olabilir. Uygulanan bir alanın etkisi altında değişen yükler arasındaki uzaklıkta salınan bir doğrusal harmonik salınıcı gibi davranabilir. Tekrar durulma ve rezonans davranışı sönümün olmasına bağlıdır.

2.2. Kil Minerallerinin Yapısı, Özellikleri ve Montmorillonit

Killer, ince taneli ($0,2-2 \mu m$) katılar olup, birçok özelliği bundan kaynaklanmaktadır. Toprağın çok önemli bir kısmını oluşturan killer katmanları arasında birçok element (Ca, Mg, K, vb.) bulundurmaları ve tuzları bünyelerinde depolamaları nedeniyle, bitkilerin beslenmelerinde önemli rol oynarlar.

Kil mineralleri filosilikat ailesine ait olup T_2O_5 (T=Si, Al, Fe^{+3} , ...) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içerirler. Tetrahedronlar (Şekil 2.1.a) paylaşılmayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç köşesini kendi

aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şekil 2.1.b) oluştururlar. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde oktahedronların (Şekil 2.1.c) oluşturduğu oktahedral tabakalara (Şekil 2.1.d) ve katyonlara bağlıdır (Şekil 2.1).

Filosilikat yapıların temel özelliği, tetrahedronların taban oksijenlerinin hegzagonal bir örgü oluşturmasıdır. Tetrahedronun dördüncü köşesindeki tepe oksijeni, tetrahedral tabakaya dik doğrultuda yönelmiş olup oktahedronların kenarlarının paylaşılmasıyla oluşan oktahedral tabakanın bir elemanını meydana getirir. Filosilikatlar, katman tipine (2:1 veya 1:1), katman yüküne ve katmanlar arasında neyin bulunduğuna göre sınıflandırılabilirler. Böyle bir sınıflandırma Çizelge 2.1’de verilmiştir.

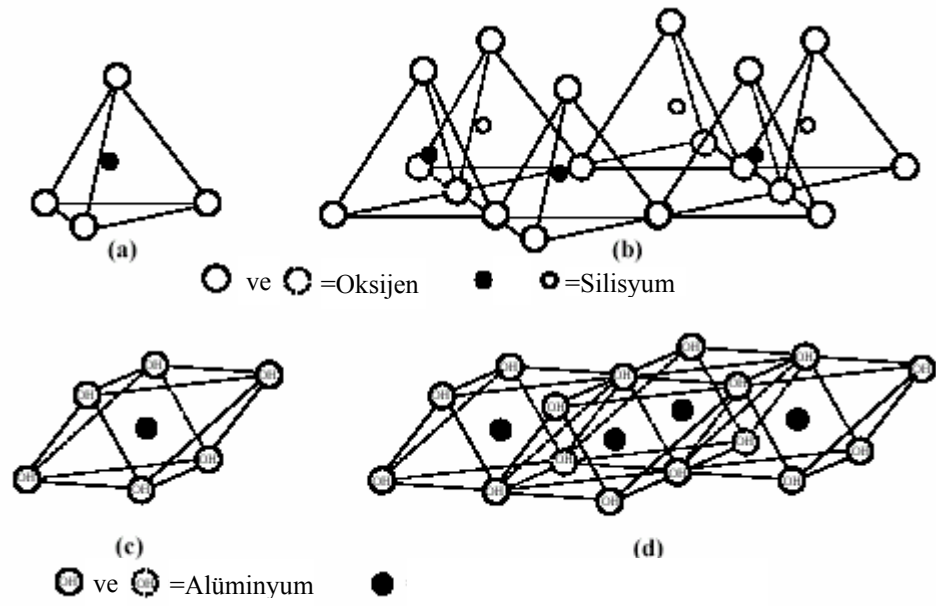
Çizelge 2.1. Kil Mineralleri ve İlgili Filosilikatların Sınıflandırılması

Yapı Tipi	Grup	Yük
1:1 katmanı	Serpentin-kaolin	0
2:1 katmanı	Talk-phyrophyllit	0
	Smektit	0,2-0,6
	Vermikülit	0,6-0,9
	Mika	1,0
	Ufalanan mika	2,0
	Klorit	değişken
2:1 ters dönmüş şeritler	Sepiolit-paligorskit	değişken

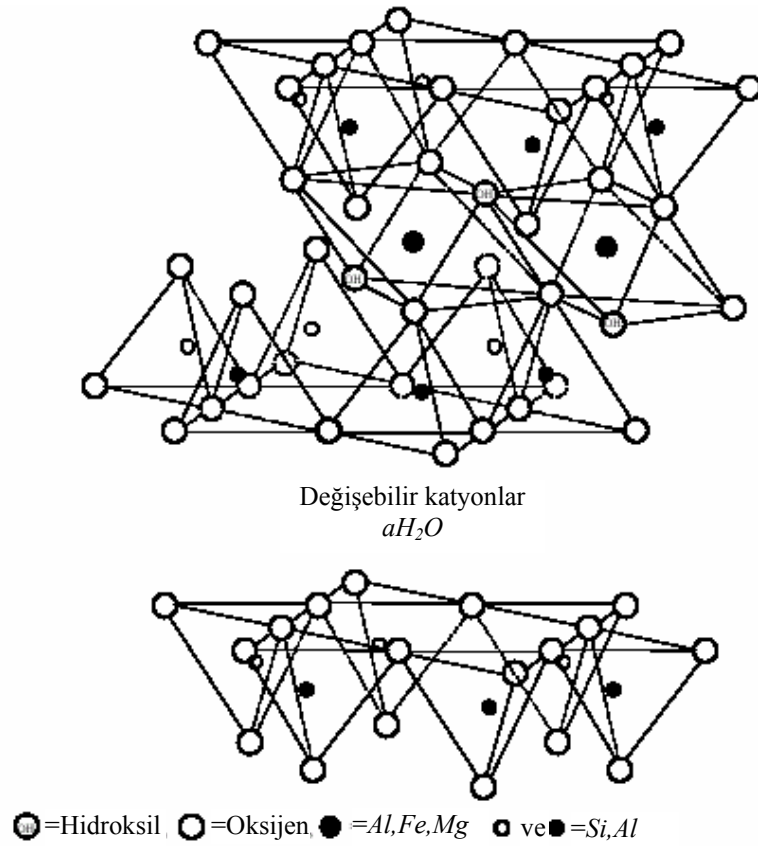
Dielektrik özelliklerini incelemekte olduğumuz kil numunesi, 2:1 katman yapısına (Şekil 2.2) sahip smektit grubunun bir üyesi olan montmorillonittir. Genel olarak smektitler, $O_{10}(OH)_2$ formül birim başına 0,2 – 0,6 katman yüklü olup, katmanlar arasında su veya diğer maddeleri alarak şişebilirler. Katmanlar arası

katyonlar, çözeltiler yardımıyla bu maddelerle kolayca yer değiştirebilirler (Küçükçelebi 1988).

Killer çok sayıda organik bileşikle etkileşerek, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri farklı kompleksler oluştururlar. Örneğin, bitki ve hayvan artıklarından ortaya çıkan topraktaki bazı organik bileşiklerin ayrışma ürünleri, kil mineralleri tarafından kuvvetlice adsorplanır. Killerle olan bu etkileşimde, bazı tür bileşikler oldukça kararlı topluluklar oluşturarak komşu kil parçacıkları arasında bir köprü meydana getirebilirler. Bu kararlılıkta toprağın neminin de büyük etkisi vardır.

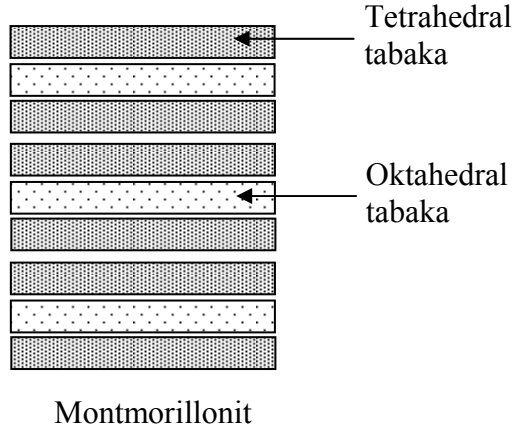


Şekil 2.1. (a) Tetrahedron, (b) Tetrahedral Tabaka (c) Oktahedron (d) Oktahedral Tabaka



Şekil 2.2. Tetrahedral ve Oktehdral tabakalardan oluşan 2:1 katmanı (Smektit)

Killerin adsorplama özelliklerinden dolayı çok değişik kullanım alanları bulunmaktadır. Kâğıt ve kozmetik sanayisinde kullanılmasının yanı sıra, gıda maddelerinde renk ve koku giderme, kimyasal reaksiyonlarda katalizör etkisi, seramik endüstrisinde kullanılan süspansiyonların akıcılık özelliğinin ayarlanması, ilaç sanayiinde taşıyıcı madde olarak kullanılmaları bunlardan bazılarıdır.



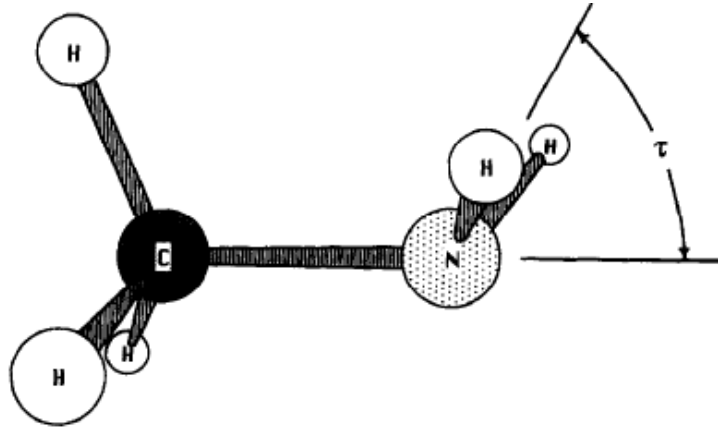
Şekil 2.3. Montmorillonitin (2.1 katmanlı) katmalarını gösteren şematik şekli.

Smektit grubunun bir üyesi olan Montmorillonitler Mont Saint-Hilaire'de çok yoğundur. Montmorillonit suyu kolayca absorbe eder ve jel benzeri bir kütle olarak şişer. Bu özellik onu ekonomik olarak kullanışlı kılar. Tekstil, kimyasal gibi çoğu endüstriyel faaliyetlerde kirliliği rafine etmek için bir absorban olarak kullanılır.

Yaptığımız çalışmada kullandığımız metilamonyum montmorillonit, saf kil numunesine metilamin katyonu adsorplanması sonucu elde edilmiştir. Metilamin ve metilamonyum katyonunun yapısı ve metilamonyum katyonunun saf kile adsorplanma işlemleri aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1. Metilamin

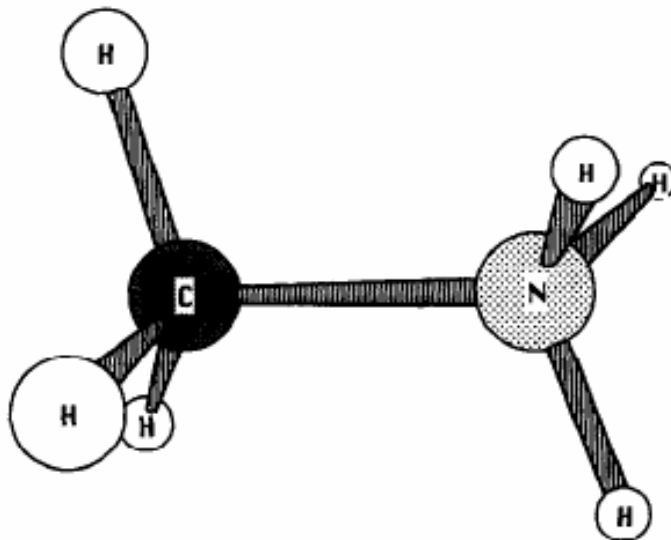
Metilamin (CH_5N), amonyaktaki bir hidrojenin yerine bir metil grubunun bağlanmasından oluşur (Şekil 2.4). Bazik karakterde olup, gaz halindedir. Kaynama noktası (bp) $48\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Herhangi bir katyon oluşturmadığından moleküler formda adsorplanır.



Şekil 2.4. Metilamin molekülü

2.2.2. Metilamin Hidroklorür

Metilamin hidroklorür ise, metilamin molekülünde bulunan azot atomuna hidroklorik asidin hidrojeninin bağlanmasıyla oluşan tuzdur (Şekil 2.5). Katı halde olup, erime noktası (mp) $228\text{-}232\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Katyonik formda adsorplanır.



Şekil 2.5. Metilamonyum katyonu

2.3. Saf Kil Kısımının Elde Edilmesi

Adsorpsiyon işleminin daha sağlıklı olması için, örnekteki safsızlıkların ortadan kaldırılıp saf kil kısmının elde edilmesi gerekmiştir. Bu amaçla örneğin kil tane boyutuna indirgenmesi ve kum, karbonat, organik maddeler ile amorf demirin örnekten uzaklaştırılması zorunlu olmuştur.

Örnek içindeki değişik boydaki ince taneli fraksiyonların daha sonra da kum malzemesinden ayrılması için el havanı ile yaklaşık 1 mm tane boyutuna indirgenmiştir. Saf su ile ıslatılıp süspansiyon haline getirildikten sonra 0,105 mm lik elekten geçirilmiştir.

Kil tane boyutu olan $2 \mu m$ ve altında elde edilmesi için önce çökeltme işlemi ve ardından santüfajleme yapılmış ve çökeltme işlemlerinde parçacık büyüklüğü hesaplanmasında Stokes yasası kullanılmıştır. Parçacık büyüklüğü:

$$D = \sqrt{\frac{307h}{(d-1)t_{dak}}}$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

D: çap (mikrometre)

h: süspansiyonun üst kısmından aşağıya doğru ölçülen sifonlama uzaklığı (cm)

t: zaman (dakika)

d: parçacık yoğunluğudur.

Örnek bir beher içine konularak üzerine iki litre saf su ilave edilirken karıştırılmış ve bu işlemden sonra çökeltme işlemi yapılmıştır. Çökeltme süresi yukarıdaki bağıntıdan hesaplanabilir. Burada $D=2 \mu m$, $d=2,65$ (kil yoğunluğu) ve $h=10$ cm alındığında t bekleme süresi için 465 dakika elde edilmiştir. Karıştırma işleminden başlamak üzere süspansiyonun üstten 10 cm lik kısmı berraklaşınca kadar sifonlama işlemi yapılmış ve sifonlama işlemi ile alınan süspansiyondan kil

kısının ayrılması için santrifüjleme işlemi kullanılmıştır. Daha sonra çöken kil tanecikleri 105 °C de kurutulmuştur.

Kurutulan örnekten safsızlıkların çıkarılması için ilk önce havanda dövülüp tekrar tane boyutuna getirilmiştir. Örnekteki safsızlıkların uzaklaştırılması için çeşitli asit çözeltileri kullanılmıştır. Karbonatın uzaklaştırılması için 0,5 N asetik asit (CH_3COOH) çözeltisi kullanılmıştır. Asetik asit karbonatla tepkimeye girer ve karbondioksit (CO_2) gazı çıkışıyla karbonat örnekten çıkarılmış olur.

Örnekten organik maddelerin çıkarılması için hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi örnek üzerine katılarak karıştırılmıştır. Tepkime bitinceye kadar ısıtma işlemi yapıp, daha sonra süspansiyon soğumaya bırakılmış ve filtreleme işlemiyle örnekten organik maddelerin çıkarılması sağlanmıştır.

Demir oksitlerin uzaklaştırılmasında ise oksalik asit kullanılmıştır. Oksalik asit çözeltisi örnek üzerine ilave edilip, behere alüminyum silindirler konularak kaynatılmıştır. Daha sonra filtreleme işlemi yapılarak süspansiyondan demir elementi ayrılmıştır. Filtreleme işlemi, örnek kil rengini alıncaya ve süzülen su berraklaşınca kadar tekrar edilmiştir (Küçükçelebi 1997).

2.4. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu

0,1 Molar (M) metilamin hidroklorür çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltden 0,005 M, 0,01 M, 0,015 M, 0,02 M, 0,03 M, 0,04 M ve 0,045 M lık çözeltiler hazırlanarak farklı yedi konsantrasyonda adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlardan elde edilen veriler ve hesaplamalar çizelge 2.2'de verilmiştir.(Küçükçelebi 1997)

Çizelge2.2. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyon Sonuçları

Konsantrasyon (molar)	Kil kütlesi (g).10 ⁻²	C ₁ (molar) .10 ⁻³	C ₂ (molar) .10 ⁻³	x .10 ⁻³
0,005	2,88	8,6144	5,9216	9,0908
0,01	2,61	12,4612	9,3837	10,3895
0,015	2,77	15,6925	12,1534	11,9478
0,02	2,91	24,0015	20,1547	12,9866
0,03	2,85	30,9258	27,0790	12,9867
0,04	2,79	42,4662	38,7732	12,4673
0,045	2,74	48,6211	44,8512	12,7271

Burada; C₁: adsorpsiyon yapılmayan kısmın konsantrasyonu

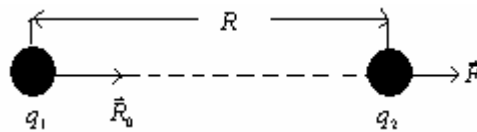
C₂: adsorplanan metilamonyum hidroklorür konsantrasyonu

x: 1000 ml için kilin adsorpladığı metilamonyum hidroklorür miktarıdır.

2.5. Dielektriklerde Kutuplanma ve Kutuplanma Çeşitleri

Dielektriklerin en önemli özelliği, dış bir elektrik alanı etkisi altında kutuplanma yetenekleridir. Dielektriklerin kutuplanması fikri ilk olarak, 1830 lu yıllarda Faraday tarafından ileri sürülmüştü. Bugünkü kavramlara göre kutuplanma olayı, bir dielektriğin elektriksel olarak yüklü parçacıklarının uzay içindeki düzenlenimindeki değişmeyi özetler. Yani, dielektrik bu özelliğiyle bir elektrik momentini kazanır.

Üzerine bir elektrik alanı etki eden bir dielektriğin durumu, iki vektörel nicelikle tanımlanır: \vec{E} elektrik alanı ve \vec{P} kutuplanması.



Şekil 2.6 . Coulomb yasası

Elektrostatik'in temel yasası Coulomb yasasına göre, homojen bir dielektrik ortam içindeki, aralarındaki uzaklık R olan q_1 ve q_2 iki nokta yük arasındaki kuvvet:

$$\vec{F} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \epsilon_0 4\pi R^2} \hat{R}_0 \quad (2.3)$$

ile verilir.

Burada \hat{R}_0 , nokta yükleri birleştiren doğru boyunca yönelmiş birim vektördür. (her iki yük aynı işaretli ise birbirini iter, zıt işaretli ise birbirini çeker) Dielektriği karakterize eden ϵ boyutsuz parametre olup, bağıl geçirgenlik veya kısaca geçirgenlik adını alır (literatürde dielektrik sabiti, dielektrik katsayısı gibi standart olmayan tanımları da vardır). Bu parametre bir dielektriğin veya elektriksel yalıtkan malzemenin çok önemli bir parametresidir. ϵ_0 ise, elektrik sabiti adı verilen bir nicelik olup, maddeyle etkileşmeyen bir elektrik alanını tasvir eder. Bu nicelik, boş uzaydaki belli bir kapalı yüzeyin içindeki toplam elektrik yükünün bu yüzeyden geçen elektrik alan vektörünün akısına olan oranına eşittir. ϵ_0 için gerekli hesaplamalar yapıldığında değeri yaklaşık olarak:

$$\epsilon_0 \cong \frac{10^{-9}}{36\pi} (F/m)$$

şeklinde yazılabilir. SI birim sisteminde sayısal değeri $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} (F/m)$ dir.

$\epsilon \cdot \epsilon_0$ çarpımına bir dielektriğin mutlak dielektrik sabiti (veya öz kapasitifi) adı verilir. Bu niceliğin boyutu, kapasitansın uzunluğa bölümüdür.

Coulomb yasasından, q büyüklüğündeki bir nokta yükten R uzaklıktaki bir noktadaki elektrik alanı için:

$$\vec{E} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0 4\pi R^2} \hat{R}_0 (V/m) \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilebilir.

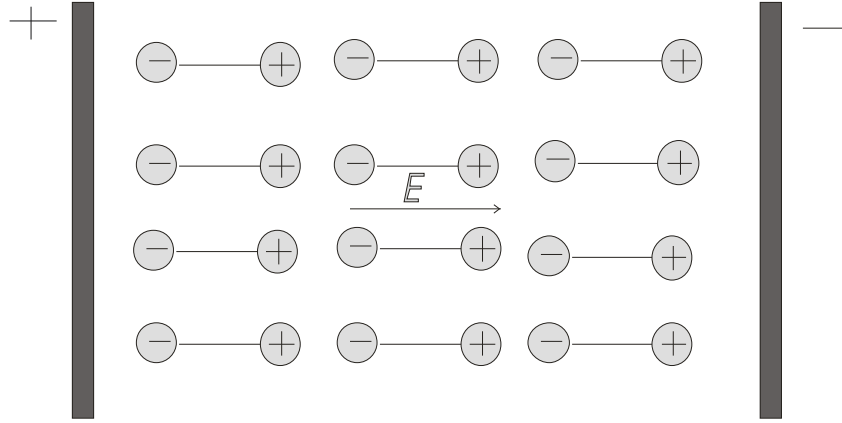
Bu elektrik alanının şiddeti (büyüklüğü) bir dielektriğin yükten bir R uzaklığında bulunan bütün noktalarında aynıdır; yani, merkezi q yükünün bulunduğu yer olan kürenin bütün noktalarında aynı olup q yükünün, dielektriğin $\epsilon \cdot \epsilon_0$ mutlak dielektrik sabiti ile $4\pi \cdot R^2$ yüzey alanına bölümüne eşittir. Birimi

$$1N/C = 1J/m.C = 1V/m \text{ dir.}$$

ϵ geçirgenliğinin büyüklüğü daima boyutsuzdur ve seçilen birim sistemi ve denklemlerin yazılma formu ne olursa olsun değerini korur.

Bir dielektriğin \vec{P} kutuplanmasını göz önüne alalım. Bu nicelik, dış bir elektrik alanı içindeki bir dielektriğin kutuplanması olayını tasvir eden bir büyüklüktür. Dış bir elektrik alanının bulunmadığı durumda, dielektrik hacmi içindeki her eleman (bu hacim elemanın molekül boyutlarına göre çok büyük olduğu yani, bu eleman içerisinde çok sayıda molekülün bulunduğu varsayılıyor), dielektriğin bu hacmi içerisindeki bütün moleküllerin yüklerinin cebirsel toplamı sıfır olduğundan yani pozitif ve negatif yüklerin ağırlık merkezleri uzay içinde çakışık olduğundan hiçbir elektrik momentine sahip değildir. Dış bir elektrik alanının etkisi, dielektriğin moleküllerindeki yükleri, uzay içerisinde belli bir düzene getirir. (Şekil 2.7) Bu durumda göz önüne alınan dielektrik elemanı sıfırdan farklı olan ve dielektriğin bu hacim elemanı içerisinde bulunan kutuplanmış bütün moleküllerin momentlerinin $\Sigma \vec{P}$ geometrik toplamına eşit olan bir elektrik momentine sahip olur. \vec{P} kutuplanması ise, dielektriğin belli bir hacmindeki elektrik momentinin bu hacme olan oranının, hacim sıfıra giderken limitine eşit olur. V hacimli bir dielektriğe sahip olan homojen bir alan (düzlem kapasitör) durumunda:

$$\vec{P} = \frac{\Sigma \vec{P}}{V} \quad (C/m^2) \quad (2.5)$$



Şekil 2.7. Kutuplu bir dielektrik içindeki yüklerin düzenlenimi

\vec{E} :Dielektrik içindeki elektrik alanı

Birçok durumda, kutuplamanın büyüklüğü, dielektriğin belli bir noktasındaki elektrik alanı şiddeti ile doğru orantılıdır.

Bu büyüklükler arasındaki orantı faktörü, dielektriğin boyutsuz parametresi (k_e ile gösterilen dielektrik alınganlık) ile ϵ_0 elektrik sabitinin çarpımına eşittir:

$$\vec{P} = k_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.6)$$

$k_e \epsilon_0$ (F/m) çarpımı, mutlak dielektrik alınganlık olarak bilinir.

\vec{P} ve \vec{E} vektör niceliklerinden başka, yer değiştirme veya elektrik indüksiyon olarak bilinen \vec{D} vektörü de çoğunlukla kullanılır. Bu nicelik, bir dielektriğin belli bir noktasındaki elektrik alan ile elektrik sabitinin çarpımı ve aynı noktadaki kutuplanma vektörünün geometrik toplamıdır.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.7)$$

Diğer taraftan, yer değiştirme ile elektrik alanı arasında basit bir ilişki de vardır.

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.8)$$

(2.7) ve (2.8) in karşılaştırılması sonucu, geçirgenlik ile dielektrik alınganlık arasında

$$\epsilon = 1 + k_e \quad (2.9)$$

bağıntısı elde edilir.

(2.9) ifadesi açık olarak, herhangi bir maddenin geçirgenliğinin birden daha büyük olduğunu gösterir; herhangi bir maddenin k_e değeri, ϵ birden daha büyük olacak şekilde pozitifdir. Yalnızca boşluk için $k_e=0$ olduğundan, $\epsilon=1$ olur.

(2.9) ifadesinin SI sistemindeki formu:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi_e \quad (2.9')$$

burada χ_e , bu formdaki dielektrik alınganlık olup:

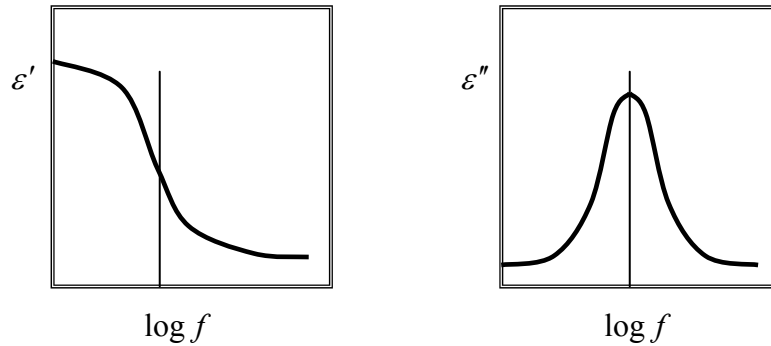
$$k_e = 4\pi\chi_e \quad (2.9'')$$

şeklinde tanımlanır.

Dielektriklerde diğere önemli bir parametre de durulma zamanıdır. Değişen dış alanlara maruz kalan bir sistemin yeni denge durumuna yaklaştığındaki oran durulma zamanı olarak tanımlanır. Bu, makroskopik bir elektrik alana göre verilir. Dielektrik durulma uygulanan dış alan kaldırıldığında kutuplanma zamanıyla üstel olarak azalır. Durulma zamanı, bu kutuplanma zamanının $1/e$ 'sine düşmesi için geçen zamandır. Dielektrik durulma artan frekansla azalan dielektrik sabitindeki anormal dağılımın sonucudur. Bu yapısal görüntüden, en ilginç dielektrik durulma, moleküllerin iç yapısına ve moleküler düzenlenime yada dielektriğin yapısına bağlı olan yönelimli kutuplanmanın işin içine katılmasıdır. Debye (1929) dielektrik durulmayı alternatif bir elektrik alanın ardından dipol yöneliminden geri kalınması olarak tanımlamıştır.

Durulma zamanı τ sembolü ile gösterilir. Durulma zamanı madde içindeki moleküllerin hareketliliğinin bir ölçüsüdür. Çarpışmalar, molekülleri sabit τ durulma zamanlı yönelimli kutuplanmanın son durumuna yavaşça ve üstel olarak yaklaşıacak biçimde iç sürtünmeye neden olur. Alan kapatıldığında süreç ters döner ve aynı zaman sabitiyle rasgele dağılıma yeniden geri dönülür.

Durulma frekansı, durulma zamanıyla ters orantılıdır; ($\omega_{dur} \propto 1/\tau$). Durulmanın altındaki frekanslarda alternatif elektrik alanı, dipollerin alan değişimlerine adım uydurmasını sağlayacak kadar yeterince yavaştır. Kutuplanmanın tam olarak oluşması nedeniyle ϵ''_r kaybı frekansla doğru orantılıdır. Frekans artarken, ϵ''_r artmaya devam eder fakat ϵ'_r depolaması, dipol yönelimi ile elektrik alanı arasında bir faz gecikmesi olduğundan azalmaya başlar. Durulma frekansının üzerindeki bölgede ise elektrik alanı dipol dönmesini etkilemekte çok fazla hızlı olduğundan hem ϵ'_r hem de ϵ''_r azalır ve yönelimli kutuplanma ortadan kalkar, (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Dielektrik durulma spektrumu

Denklem (1.1) ile verilen genel kutuplanma, dört farklı dielektrik mekanizmasından oluşur. Bunlar: elektronik, atomik, yönelimli veya dipolar ve iyonik kutuplanmadır. Şekil 2.9'de bu kutuplanma mekanizmalarının oluştuğu frekans aralıklarının, Şekil 2.10'te ise bu mekanizmaların şematik gösterimi sunulmuştur.

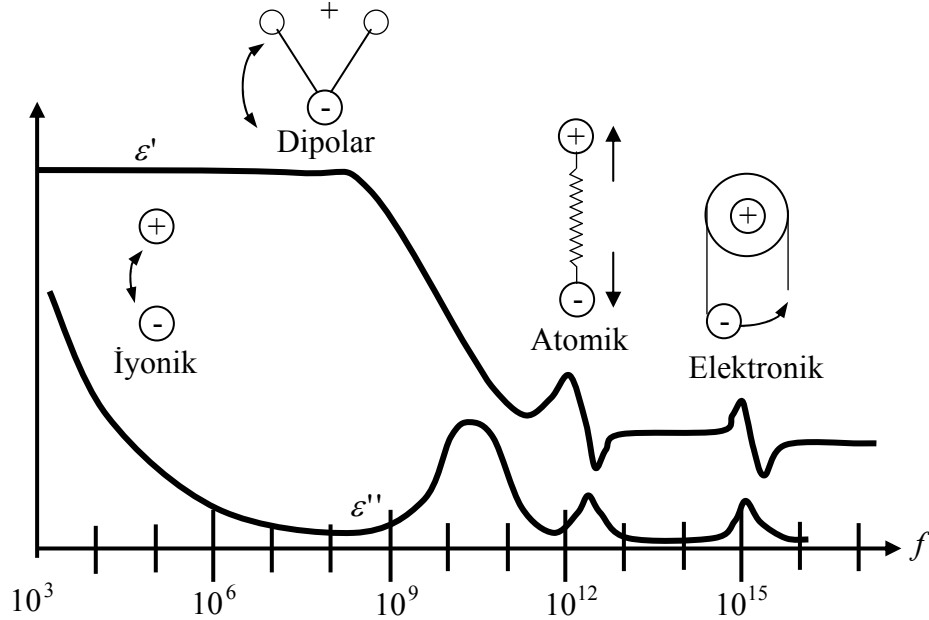
a) Elektronik kutuplanma: Çekirdeğin etrafındaki elektronlarla ilgili olarak bir elektrik alanının yer değiştirmesiyle nötr atomlardan meydana gelir. Elektriksel söylemde madde, negatif elektron bulutlarıyla çevrilen pozitif atomik çekirdeklerden oluşur. Bir dış elektrik alanın uygulanmasıyla, indüklenmiş dipol momentler sonucu ve materyallerin elektronik kutuplanması diye adlandırılan nedenden elektronlar çekirdeklere göre yer değiştirir. Elektronik kutuplanma bir atom çekirdeğini çevreleyen elektron bulutlarının yerdeğiştirmesi ile meydana gelir. Böyle yerdeğiştirmeler mor ötesi ve görünür bölge frekansında oluşur.

b) Atomik kutuplanma: Uygulanan bir elektrik alanının altında birbirine yakın olan pozitif ve negatif iyonların yayılması ile meydana gelir. Farklı tipteki molekülleri oluşturan atomlar olduğu zaman, elektron bulutları güçlü bağları olan atomlara doğru dış merkezli olarak yer değiştireceği için, bunların elektronları normal olarak küresel olmayacaktır. Böylece atomlar zıt kutuplu yükler edinirler ve bu net yüklerde etkili olan bir dış alan, atomların denge konumlarını değiştirmek için onları yönlendirir. Bu yüklü atom yada atom gruplarının birbirlerine göre yerdeğiştirmesi ile indüklenmiş dipol momentin ikinci bir tipi oluşur. Bu, dielektriğin atomik kutuplanmasını temsil eder. Elektronik ve atomik kutuplanmanın her ikisi de atom veya moleküllerin kutuplanabilirliğine bağlı olarak momentler oluştururlar. Bir diğer kutuplanma nedeni bir kristal örgüdeki atomların hareketidir. Bir elektrik alanda pozitif ve negatif yüklü atomlar kendi normal konumlarından çok küçük miktarlarda yerdeğiştirirler. Böylesi yerdeğiştirmeler düşük frekanslarda elektronik kutuplanma için olandan daha önemli hale gelirler. Rezonans tipik olarak kırmızı ötesi veya ona yakın frekans bölgesinde meydana gelir.

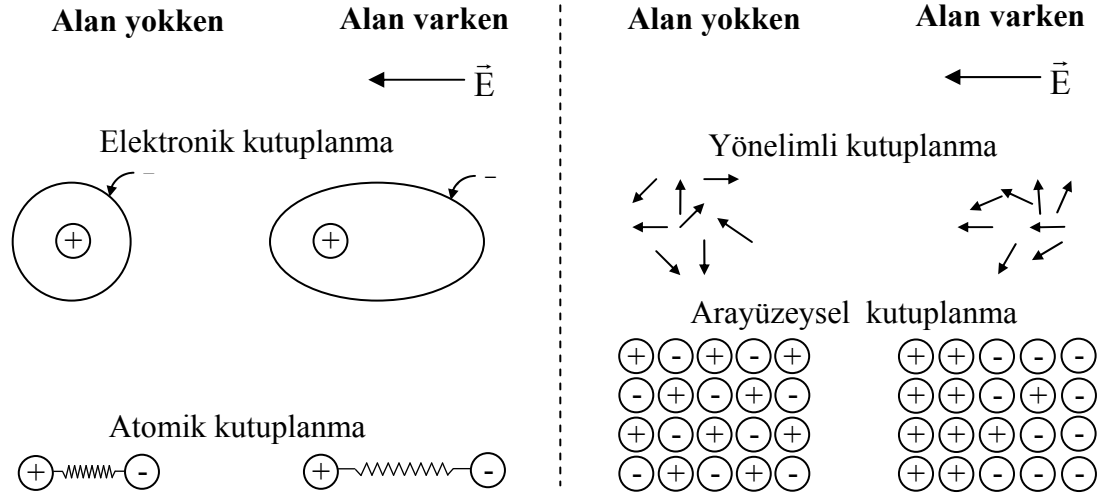
c) Yönelimli kutuplanma: Bir molekülün atomlarının elektronları dengesiz paylaşımı, sürekli bir dipol momente sebep olur. Dış elektrik alanın yokluğunda bu momentler rasgele bir dizi şeklinde yönelirler. Hatta net kutuplanma mevcut değildir. Dış elektrik alan varken elektrik alanın etrafında bir sıra şeklinde dönen dipoller, yönelimli kutuplanma meydana getirirler. Bir molekülün benzer olmayan partnerleri arasındaki asimetrik yük dağılımı bir dış alanın yokluğunda da var olan sürekli dipol momentlere sebep olur. Böyle momentler, uygulanan bir alanda onları alan

doğrultusunda yönelmeye zorlayan bir tork oluştururlar. Sonuç olarak bir yönelim (veya dipol) kutuplanması ortaya çıkar. Kutuplanmanın bu tipi, radyo frekans bölgesinde önemli hale gelir. Debye (1929), içinde simetrik olarak düzenlenmemiş yükler olan maddedeki moleküllerin, molekülün karakteristiği olan bir elektrik momentine sahip olacağını bildirmiştir. Bir elektrik alan uygulandığında bu moleküller, alan doğrultusunda olmaya zorlanan dipol momentleriyle kendilerini sıralamak için yönelirler. Buna dipol kutuplanması denir. Bu, bir katıdaki kusur ve yerlerin düzenlenmesinden de kaynaklanır.

d) İyonik kutuplanma: Arayüzeysel kutuplanma veya diğer adıyla uzay yükü kutuplanması iyonik kutuplanmayı oluşturur. Düşük frekanslarda iyonik iletim en etkili mekanizmadır. İyonik iletim sadece bir sistemin içerisindeki kayıpları ifade eder. Uzay yükü kutuplanması ise bir madde elemanından daha fazlası olduğunda veya birbirine zıt kimyasal diziler içeren bir maddede farklı oluşumlar olduğunda ve bu heterojen sistemlerin arayüzeylerinde yük taşıyıcıları engellendiğinde meydana gelir. Bu yüklerin artışının neden olduğu birikmeden dolayı elektrik alanın bozulması maddenin tüm sığasının artmasına neden olur.



Şekil 2.9. Dielektrik mekanizmalarının frekans karşılıkları



Şekil 2.10. Kutuplanma mekanizmaları

Dielektrik durulma sonuç olarak, $10^2 - 10^{10}$ Hz frekans aralığında değişen elektrik alandan kaynaklanan elektrik yüklerinin veya dipollerin bir hareketidir. Bu mekanizma 10^{12} Hz'den büyük frekanslara sahip moleküler titreşimler veya elektronik geçişler ile karşılaştırıldığında nispeten yavaş bir süreçtir. Denge eldesinde, yönelim için uygulanan elektrik alandan sonra yeterince zaman verilirse, sadece maksimum kutuplanma veya bir maddede gerçekleşen ve en yüksek görülebilecek dielektrik sabiti elde edilecektir. Eğer zaman verilirse gözlenen dielektrik sabiti durgun dielektrik sabitidir (ϵ_s). Eğer alan uygulanmasından sonra dipol yönelimi için zaman verilmeden hemen kutuplanma ölçülür ise, anlık dielektrik sabiti (ϵ_{inf}) gözlenir. Durulma zamanı bu iki uç arasında herhangi bir yerde meydana gelir.

2.6. Yönelimli Kutuplanma

Atomlar, elektronlarından bir veya daha fazlasını paylaşacak biçimde birleştiğinde bir molekül oluşur. Elektronların bu yeniden düzenlenimi yük dağılımında sürekli bir dipol momenti oluşturacak şekilde bir dengesizliğe neden olabilir. Bu momentler, bir elektrik alanının bulunmaması durumunda, hiçbir kutuplanma olmayacak şekilde rasgele bir tarzda yönelir. Bir elektrik alanının etkisi altında, yönelimli kutuplanmanın oluşmasına neden olan elektrik alanı doğrultusunda

yönelecek biçimde dipoller döner. Dipol dönmesi hem ε'_r , hem de ε''_r , de genellikle mikrodalga bölgesinde oluşan durulma frekansında bir değişmeye neden olur. Bir kapasitörün paralel plakaları arasında dielektrik madde bulunması durumunda kapasitans, maddenin dielektrik sabitine bağlıdır. Kompleks forma sahip olan geçirgenliğin reel kısmı (ε'_r) maddenin kutuplanabilirliğini veya yük depolanmasını ifade ederken, sanal kısmı (ε''_r) ise iyonik iletim veya kutuplanmadan dolayı kaynaklanan enerji kayıplarını ifade eder. Geçirgenliğin, parametrelere bağlı bir frekansta genel olarak;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$$

denklemleri ile verileceği daha önce gösterilmiştir. Şimdi bu genel dağılım üzerindeki çalışmaları sırasıyla açıklayalım:

2.6.1. Debye denklemi:

Maksimum hareket frekansı sistemin zaman sabitini tanımlar. Bu sistemler aşırı bastırılmış harmonik osilatörlerdir, üstelik difüzyon limitli durulma süreçleri olarak bilinirler. Böyle homojen sistemlerin frekans bağımlılıklarını tanımlayan modelin genel biçimi Debye denklemidir (Debye 1929). Tek durulma zamanlı bir dielektrik için kompleks geçirgenlik, Debye eşitliği ile;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlik reel ve sanal kısımlarına ayrılırsa;

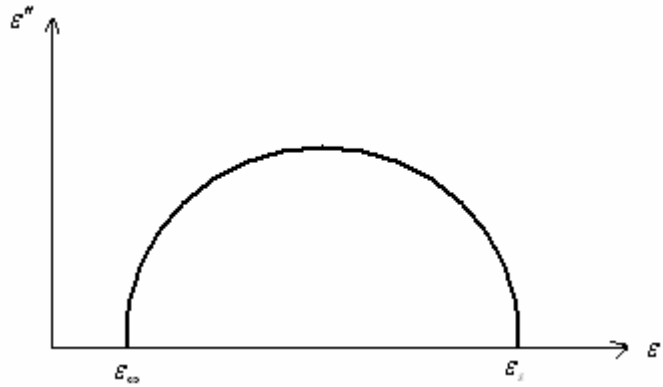
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.11a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.11b)$$

elde edilir. Burada $\omega \rightarrow 0$ iken ε_s ve $\omega \rightarrow \infty$ iken ε_∞ değerleri reel geçirgenliğin limit değerleridir.

2.6.2. Cole-Cole Denklemi

Durulma frekansının yakınlarında oluşan geçişe sahip durulmanın yukarısında ve altında küçük olup durulma frekansında pik oluşturur. Debye ilişkisini gösteren tek bir durulma frekansına sahip bir madde için, merkezi yatay $\varepsilon' = 0$ eksenini üzerinde olan ve kayıp faktörü pikinin ise $1/\tau$ da olduğu bir yarım daire meydana getirir. Kompleks geçirgenlik, ε'' sanal kısmının düşey ekseninde bağımsız parametre olarak frekansa göre çizildiği bir diyagram üzerinde gösterilebilir. Bu diyagrama Cole-Cole diyagramı adı verilir. Cole-Cole diyagramı, sistemin tek bir durulma zamanına sahip olup olmadığını anlaşılmasını sağlar. Bu şekil, dağılım fonksiyonunun farklı tiplerinin tanımlanması için de kullanışlıdır ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Çoklu durulma zamanına sahip bir malzeme için, merkezi $\varepsilon' = 0$ ekseninin altında kalan bir yarım daire (simetrik dağılım) veya bir yay oluşturur.



Şekil 2.11 . Cole-Cole modelinin şematik çizimi

Tek durulma zamanlı bir dielektrik için bu şekillenim merkezi $\varepsilon' = (\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$ 'de ε' eksenini üzerinde ve yarıçapı $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ değerinde olan

bir yarım daire şeklindedir. $\omega\tau = 1$ iken $[\varepsilon'' = (\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2]$ değerinde ε'' en yüksek değerini alır.

Cole-Cole kompleks düzlemde yay şekli ile Debye dielektrik ifadesini genelleştirmiş, hatta bunu durulma zamanı dağılımlarının belirli bir tipine uygulamıştır. Bu ifadedeki kompleks geçirgenlik;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad 0 \leq \alpha < 1 \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik durulma zamanı dağılım fonksiyonunun simetrik genişlemesini niteler. Bu eşitlik reel ve sanal kısımlarına ayrılırsa;

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \phi / A = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) A^{-1} \cos \phi \quad (2.13.a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) \sin \phi / A = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) A^{-1} \sin \phi \quad (2.13.b)$$

elde edilir. Buradaki A ve ϕ sayıları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

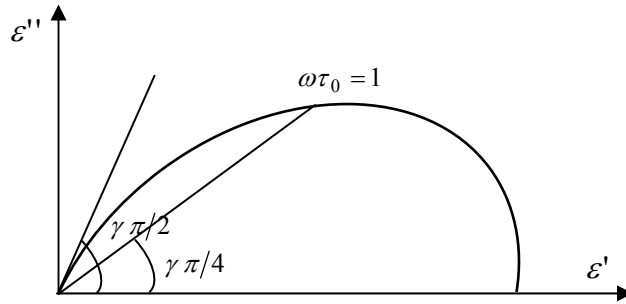
$$A = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{1/2} \quad (2.13.c)$$

$$\phi = \arctan \left[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} / \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right) \right] \quad (2.13.d)$$

Bu durumda yarım dairenin merkezi yatay ε' ekseninden aşağı doğru uzanır. Şekil, $[2\pi\tau(1 + 2 \sin \alpha\pi)]^{-1}$ frekansında ε'' maksimum iken, $\varepsilon' = (\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$ olduğundan düşey eksen etrafında simetriktir. Dairesel yay, her iki taraftan da $(1-\alpha)\pi/2$ 'lik bir açı ile ε' eksenini keser. Denklem $\alpha = 0$ için Debye denklemine dönüşür.

2.6.3 Cole-Davidson Denklemi

Bu eşitlik, durulma zamanlı dağılım fonksiyonunun asimetric genişlemesini tanımlar. Yay, düşük frekanslarda daireseldir fakat yüksek frekanslarda, düz bir çizgi boyunca yatay eksene (ε' ekseni) yaklaşır. Bu çizgi ile ε' ekseni arasındaki açı $\gamma\pi/2$ dir



Şekil 2.12. Cole-Davidson modelinin şematik çizimi

Buradaki kompleks geçirgenlik ise;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)]^\gamma}, \quad 0 < \gamma \leq 1 \quad (2.14)$$

şeklinde verilir. Çarpık bir yay meydana getiren Cole-Davidson eşitliği, reel ve sanal kısımlarına ayrılırsa;

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos\phi)^\gamma \cos(\gamma\phi) \quad (2.14.a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos\phi)^\gamma \sin(\gamma\phi) \quad (2.14.b)$$

şeklinde elde edilir. Burada;

$$\tan\phi = \omega\tau \quad (2.14.c)$$

ifadesi ile verilir. Maksimum kayıpta (ε''), $\omega\tau \neq 1$ dir. Fakat

$$\omega_{\max}\tau = \tan\left(\frac{1}{\gamma+1} \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.14.d)$$

ile kullanılır. Burada ω_{\max} , maksimum kaybın açısız frekansdır.

2.6.4. Havriliak-Negami Denklemi

Bu denklem, Cole-Cole ve Cole-Davidson eşitliklerinin kombinasyonunu ortaya koyar;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right]^{\gamma}} \quad (2.15)$$

Bu denklem, dielektrik durulma süreçlerinde Cole-Cole, Cole-Davidson ya da her ikisinin birden etkili olup olmadığını belirler. Başka bir deyişle, $\alpha \neq 0, \gamma = 1$ için Cole-Cole tipi süreci, $\alpha = 0, \gamma \neq 1$ için Cole-Davidson tipi süreci, $\alpha \neq 0, \gamma \neq 1$ için ise her iki tip sürecinde etkili olduğunu gösterir. Bu eşitlik reel ve sanal kısımlarına ayrılırsa;

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(\cos\gamma\phi)A^{-\gamma} \quad (2.15.a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\sin(\gamma\phi)A^{-\gamma} \quad (2.15.b)$$

bulunur. Buradaki A ve ϕ değerleri ise şu şekildedir;

$$A = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)-1/2}\right] \quad (2.15.c)$$

$$\phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}} \right] \quad (2.15.d)$$

$\alpha = 0$ ve $\gamma = 1$ için bu eşitlikler, tam bir Debye sürecine varır.

2.7. Arayüzeysel Kutuplanma

Yukarıda bahsedilen durulma süreçleri tiplerinin hepsi (Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami), dipol yöneliminden kaynaklanan süreçlerdir. Yani sistemin σ iletkenliğini sıfır kabul edilmiştir.

Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) etkisi adı verilen arayüzeysel kutuplanma, iki veya daha çok fazdan oluşan heterojen sistemlerde gözlenir. Bileşenlerin iletkenlikleri ve geçirgenliklerindeki farkın bir sonucu olarak, makroskopik arayüzeylerde uzay yükü birikmesi meydana gelir. Yüklerin birikmesi, bağlı yük taşıyıcılarının yer değiştirmesi veya yönelim alması ile oluşan diğer kutuplanma türlerinin (atomik, iyonik, yönelimli) tersine elektrik alanını değiştirir.

Elektronik, atomik ve yönelimli kutuplanma, yükler atomlarda, moleküllerde veya katı ya da sıvı yapılarında yerel olarak bağlı olduğunda oluşur. Düşük frekanslı bir elektrik alanı uygulandığında, malzeme içersinde belli bir uzaklığa göç edebilen yük taşıyıcıları da var olabilir. Arayüzeysel veya uzay yükü kutuplanması, bu göç eden yüklerin hareketi engellendiğinde oluşur. Yükler, bir malzemenin arayüzeyleri içersinde tuzaklanabilir. Bu yükler, elektrotlarda serbestçe deşarj olmadığında veya yer değiştiremediğinde de bu hareket engellenebilir. Bu yüklerin birikmesine neden olan bozulma, bir maddenin toplam kapasitansını artırır. Kapasitansın artması ise ε_r' 'de bir artmaya karşılık gelir.

Bu çalışmada ele aldığımız kil numunesinin dielektrik özelliklerini açıklamak üzere Bona ve arkadaşlarının ileri sürdüğü, Havriliak-Negami denklemine, kuvvet yasası denklemi de eklenerek elde edilen geçirgenlik ifadesi kullanıldı (Bona ve ark 2001):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\gamma} - \frac{\sigma(i\omega)^{n-1}}{\varepsilon_0} \quad (2.16)$$

Denklemden de görüleceği üzere eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim Havriliak-Negami denklemini, ikinci terim ise iletkenliği frekansa bağlayan kuvvet yasası denklemini vermektedir. Denklemdeki σ ifadesi numunenin dc-iletkenlik değerini vermektedir.

Kil minerallerinin rijit katmanları arasındaki bölgede su ve değişebilir katyonlar bulunur. Bu yüzden killer heterojen özellik gösterir. Rijit katmanlar ile katmanlar arası bölge iki farklı faz bölgesini oluşturur. Ancak bu iki faza karşılık gelen iletkenlik ve geçirgenlik değerlerinin ölçülmesi kolay değildir. Bunun nedeni, kilin katmanlar arası bölgesinin rijit katman kısmından ayrılmamasıdır. Kilin ölçülen iletkenlik ve geçirgenlik değerleri, rijit katmanların ve katmanlar arası bölgenin ortak iletkenlik ve geçirgenlik değerleridir. Yani arayüzeysel kutuplanmayı tanımlayan denklemde, killer tek bileşenli heterojen maddeler olarak ele alınmalıdır.

Kaolinit (1:1 katmanlı) ve montmorillonit (2:1 katmanlı) kilinin gözlenen dielektrik durulmalarının sayısı ve tipi aynıdır, ama gözlenen durulmaların büyüklüğü, durulma zamanının sıcaklığa ve su miktarına bağlılığı oldukça farklıdır. Verileri fit etmek için dört durulma süreci gereklidir.

Killerin iletkenlik ve dielektrik özellikleri, kil parçacıklarının iletkenliğinden ve arayüzeysel bölgelerdeki iyonların oluşumuyla sonuçlanan elektrolitik su çözeltisindeki farklılıklardan kaynaklanan iki MWS durulmasıyla ve iyonik iletkenlikle belirlenir, (Iben, Edelstein ve Roemer 1996).

Birbirleriyle temas halinde olmayan (iletken olmayan bölgelerin birbirinden ayrı olduğu) elektriksel olarak iletken bölgelere sahip olan maddelerin karışımları, düşük frekanslarda MWS etkisini gösterir. Yük tabakaları ince ve parçacık boyutlarından çok daha küçük ise bir yük, yakın parçacıklar üzerindeki yükten bağımsız olarak tepki gösterir. Düşük frekanslarda yüklerin, ϵ_r' ' nün artmasına neden olan iletken bölgelerin sınırlarında toplanması için yeterli zamanı vardır. Daha yüksek frekanslarda, yüklerin birikmeye zamanı yoktur ve yük yer değiştirmesi, iletken bölgenin boyutlarına göre küçük olduğundan kutuplanma oluşmaz. Frekans artarken, ϵ_r' de azalır ve kayıplar, normal iyonik iletimdeki gibi aynı $1/f$ eğimini gösterir.

2.8. Elektrik Modülü Formalizmi

Kompleks geçirgenlik $\epsilon^*(\omega)$, kompleks elektrik modülü $M^*(\omega)$, kompleks empedans Z^* gibi farklı formalizmler dielektrik spektrumu yorumlamak için keşfedilmiştir. $M^*(\omega)$ formalizminin en önemli avantajı elektrot etkisinin ortadan kaldırılabilmesidir.

$\epsilon''(\omega)$ 'nın σ (iletkenlik) ile orantılı olduğu basit dc-iletkenliğinin etkilerinin $M''(\omega)$ 'daki Debye tipi pike çevrildiği $M^* = 1/\epsilon^*$ dielektrik modülünü türetmek pratik hale gelmektedir. $\epsilon''(\omega)$ 'dan $M''(\omega)$ 'ya geçerken ortaya çıkan beklenmedik olası değişimler basitçe $M^* \cdot \epsilon^* = 1$ bağıntısına giren hem gerçek hem de sanal kısımdan oluşan bir durumdur. (Ranko ve Hermann 1998)

Saf maddelerin çok düşük frekansta dielektrik geçirgenlikleri bulunur. Bu geçirgenlikler, orta ve yüksek frekanslarda ölçülen Cole-Cole şeklinin ekstrapolasyonundan elde edilen dipol geçirgenliklerinden daha yüksektir. Killer, polimerler ve komposit polimerik malzemelerde, bu sistemleri heterojen hale getiren katkıların, dolguların ve hatta safsızlıkların bulunması nedeniyle arayüzeyel

kutuplanma daima vardır. Genel olarak iletken katkılı sistemlerde, arayüzeysel kutuplanma, iletkenlikten dolayı belirsizleşir. Yüksek olabilen dielektrik geçirgenlik ve iletkenlik yüzünden arayüzeysel durulma görülmeyebilir. Mc Crum ve arkadaşları tarafından ortaya atılan “elektrik modülü” formalizmi ile bu zorluğun üstesinden gelinebilmektedir. Elektrik modülü kullanımının diğer bir avantajı da düşük frekanslardaki iletkenlik ve geçirgenliğin büyük değerlerindeki değişiklikleri en aza indirmesidir.

Kompleks modüler elektrik modülü veya ters kompleks geçirgenlik, (M^*), aşağıdaki eşitlikle belirlenir:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - i\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (2.17)$$

Burada M' reel ve M'' sanal elektrik modülleridir. Bu ifadede $\omega \rightarrow 0$ iken M' 'nin değeri M_s , $\omega \rightarrow \infty$ iken M_∞ olarak alınırsa bu ifade

$$M_s = \frac{1}{\varepsilon_s} \quad , \quad M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir. Elektrik modülü formalizmine göre durulma süreçlerini (Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami ve MWS (arayüzeysel)) tek tek yazabiliriz:

2.8.1. Debye denklemi:

Geçirgenlik moduna göre tanımlanmış denklem (2.10)'in tersi alınarak ($M^* = 1/\varepsilon^*$), Debye eşitliğinin elektrik modülü formalizmi şu şekilde yazılabilir:

$$M^* = M_\infty M_s \frac{1 + i\omega\tau}{M_\infty + M_s(i\omega\tau)} \quad (2.19.a)$$

Bu kompleks ifade reel ve sanal kısımlarına şu şekilde ayrılabilir:

$$M' = M_\infty M_s \frac{M_\infty + M_s \omega^2 \tau^2}{M_\infty^2 + M_s^2 \omega^2 \tau^2} \quad (2.19.b)$$

$$M'' = M_\infty M_s \frac{(M_\infty - M_s)\omega\tau}{M_\infty^2 + M_s^2 \omega^2 \tau^2} \quad (2.19.c)$$

2.10.2. Cole-Cole denklemi:

Yukarıdakine benzer olarak, geçirgenlik modunda yazılmış olan denklem (2.12)'daki Cole-Cole denkleminin tersi alınarak kompleks modül türetilir:

$$M^* = M_\infty M_s \frac{1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}}{M_\infty + M_s (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (2.20.a)$$

$$M' = M_\infty M_s \frac{[M_s A + (M_\infty - M_s) \text{Cos} \phi] A}{M_s^2 A^2 + 2A(M_\infty - M_s) M_s \text{Cos} \phi + (M_\infty - M_s)^2} \quad (2.20.b)$$

$$M'' = M_\infty M_s \frac{[(M_\infty - M_s) \text{Sin} \phi] A}{M_s^2 A^2 + 2A(M_\infty - M_s) M_s \text{Cos} \phi + (M_\infty - M_s)^2} \quad (2.20.c)$$

Buradaki A ve ϕ terimleri, denklem (2.13c) ve denklem (2.13d)'de tanımlanmıştır.

2.8.3. Cole-Davidson denklemi:

Yine yukarıdakilere benzer olarak, denklem (2.14)'in tersi alınarak, kompleks modül şu şekilde bulunur:

$$M^* = M_\infty M_s \frac{1 + (i\omega\tau)^\gamma}{(M_\infty - M_s) + M_s (1 + i\omega\tau)^\gamma} \quad (2.21.a)$$

$$M' = \frac{M_{\infty} M_s \left[M_s + (M_{\infty} - M_s) (\cos \phi)^{\gamma} (\cos(\gamma \phi)) \right]}{M_s^2 + (M_{\infty} - M_s) (\cos \phi)^{\gamma} \left[2M_s \cos(\gamma \phi) + (M_{\infty} - M_s) (\cos \phi)^{\gamma} \right]} \quad (2.21.b)$$

$$M'' = \frac{M_{\infty} M_s (M_{\infty} - M_s) (\cos \phi)^{\gamma} \sin(\gamma \phi)}{M_s^2 + (M_{\infty} - M_s) (\cos \phi)^{\gamma} \left[2M_s \cos(\gamma \phi) + (M_{\infty} - M_s) (\cos \phi)^{\gamma} \right]} \quad (2.21.c)$$

Yine buradaki A ve ϕ terimleri, denklem (2.13c) ve (2.13d)'de tanımlanmıştır.

2.8.4. Havriliak-Negami denklemi:

Denklem (2.15)'te tanımlanan ifadenin tersi alınarak, kompleks elektrik modülü şu şekilde gösterilebilir:

$$M^* = M_{\infty} M_s \frac{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^{\gamma}}{(M_{\infty} - M_s) + M_s \left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^{\gamma}} \quad (2.22.a)$$

$$M' = \frac{M_{\infty} M_s \left[M_s A^{\gamma} + (M_{\infty} - M_s) \cos(\phi\gamma) \right] A^{\gamma}}{M_s^2 A^{2\gamma} + 2A^{\gamma} (M_{\infty} - M_s) M_s \cos(\phi\gamma) + (M_{\infty} - M_s)^2} \quad (2.22.b)$$

$$M'' = \frac{M_{\infty} M_s \left[(M_{\infty} - M_s) \sin(\phi\gamma) \right] A^{\gamma}}{M_s^2 A^{2\gamma} + 2A^{\gamma} (M_{\infty} - M_s) M_s \cos(\phi\gamma) + (M_{\infty} - M_s)^2} \quad (2.22.c)$$

2.8.5. MWS eşitlikleri:

Geçirgenlik modunda tanımlanmış olan denklem (2.16)'in tersi alınarak, kompleks elektrik modülü ve onun reel ve sanal kısımları bulunabilir. Basitlik açısından burada bu ifadenin sadeleştirilmiş hali alınmıştır.

$$M^* = \frac{M_\infty M_s \left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\gamma \varepsilon_0 \omega}{M_s \left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\gamma \varepsilon_0 \omega + \varepsilon_0 M_\infty \omega - \varepsilon_0 M_s \omega + i\sigma (i\omega)^n M_s M_\infty \left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\gamma} \quad (2.23.a)$$

$$M^* = \frac{M_\infty M_s}{M_s + (M_\infty - M_s) \left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^{-\gamma} - \frac{\sigma}{\varepsilon_0} (i\omega)^{n-1} M_s M_\infty} \quad (2.23.b)$$

$$M' = M_s M_\infty \frac{(M_\infty - M_s) \cos(\gamma\phi) + M_s A^\gamma - M_s M_\infty \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right) A^\gamma \omega^{n-1} \cos\left(\frac{\pi}{2}(n-1)\right)}{\text{Payda}} \quad (2.23.c)$$

$$M'' = M_s M_\infty \frac{(M_\infty - M_s) \sin(\gamma\phi) + M_s M_\infty \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right) A^\gamma \omega^{n-1} \sin\left(\frac{\pi}{2}(n-1)\right)}{\text{Payda}} \quad (2.23.d)$$

$$\begin{aligned} \text{Payda} &= 2M_s (M_\infty - M_s) \cos(\gamma\phi) + (M_\infty - M_s)^2 A^{-\gamma} + M_s^2 A^\gamma \\ &+ M_s^2 M_\infty^2 \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right)^2 A^\gamma \omega^{2(n-1)} - 2M_s M_\infty (M_\infty - M_s) \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right) \omega^{n-1} \cos\left(\gamma\phi + \frac{\pi}{2}(n-1)\right) \\ &- 2M_s^2 M_\infty \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right) \omega^{n-1} A^\gamma \cos\left(\frac{\pi}{2}(n-1)\right) \end{aligned} \quad (2.23.e)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemlerde geçen A ve ϕ terimleri ise şu şekilde tanımlanmıştır (Tsangaris ve ark., 1998):

$$A = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23.f)$$

$$\phi = \arctan \left[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} / 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right] \quad (2.23.g)$$

Yaptığımız çalışmada geçirgenlik modunda elde ettiğimiz değerler, bu denklem kullanılarak fit edilmiştir. Tsangaris ve arkadaşları ise, kendi deneysel verilerine denklem (2.12)'daki Cole-Cole denkleminin elektrik modülü formalizmine yapılan dönüşümünü kullanmışlardır. Bir başka deyişle, ne simetrik ve asimetrik kayma durumlarını ne de iletkenliğin frekansla değiştiği gerçeğini göz önüne almamışlardır, (Tsangaris ve ark 1998).

Kil minerallerinin 100°C 'ye kadar ısıtılıp, katmanlar arasındaki bölgedeki su atılarak rijid katmanlara karşılık gelen iletkenlik ve geçirgenlik değerleri ölçülebilir. Fakat katmanlar arası bölge fazının tek başına bu değerleri ölçülemez. Bu yüzden killerin ölçülen iletkenlik ve geçirgenlik değerleri, rijid katmanların ve katmanlar arası bölgenin ortak iletkenlik ve geçirgenlik değerleridir. Yani, arayüzeysel kutuplanmayı tanımlayan denklemde, killeri tek bileşenli heterojen maddeler olarak ele alınmalıdır. Yüksek geçirgenlik kapasitesine bağlı olarak, heterojen sistemlerin (Örneğin: su) MWS kutuplanması, kHz mertebesinde heterojenliğin büyüklüğüne ve biçimine bağlıdır. Eğer toplam geçirgenlik azalır, MWS kutuplanma aralığı küçük frekanslara doğru değişir.

Heterojen sistemde Cole-Cole eğrisi, dipol yönelimi ve MWS kutuplanması birlikte bulunur. Hiçbir saf madde homojen değildir. Çok düşük frekanslarda dielektrik geçirgenlikleri bulunur ve böyle olması beklenir. Bu geçirgenlikler, orta ve yüksek frekanslarda ölçülen Cole-Cole şeklinin ekstrapolasyonundan elde edilen dipol geçirgenliklerinden daha yüksektir. Bir iletken elemanlı sistemlerde, düşük frekanslarda 10^5 kadar (örneğin: toprak) yüksek olabilen dielektrik geçirgenlik ve iletkenlik yüzünden arayüzeysel durulma görülmeyebilir. McCrum ve arkadaşları tarafından ortaya atılan “elektrik modülü” formalizmi ile bu zorluğun üstesinden gelinir (McCrum ve ark. 1967). Elektrik modülü formalizmi, iyonik iletkenler, polimerler gibi maddelerdeki iletim durulma davranışı incelenmesinde kullanılmıştır.

2.9. Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjisi kimyasal olarak, bir reaksiyonda, reaksiyona giren maddelerin aktif bir duruma gelmesi için bu maddelerin kazanması gereken enerji şeklinde tanımlanır. Bir başka deyişle E_A aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun hız süreci üzerinde sıcaklık etkisinin bir ölçüsü olmaktadır. Bir hız süreci üzerine sıcaklık etkisi genellikle Arrhenius sıcaklık fonksiyonu ile tanımlanabilir. Bu fonksiyon s reaksiyon hızının sıcaklıkla değişimini verir ve aktivasyon enerjisine;

$$s = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.24)$$

şeklinde bağlıdır. Burada k , Boltzman sabiti ve A yüksek sıcaklıktaki reaksiyon hızıdır.

Dielektrik kutuplanma mekanizmaları için Arrhenius denklemi şu şekilde verilir:

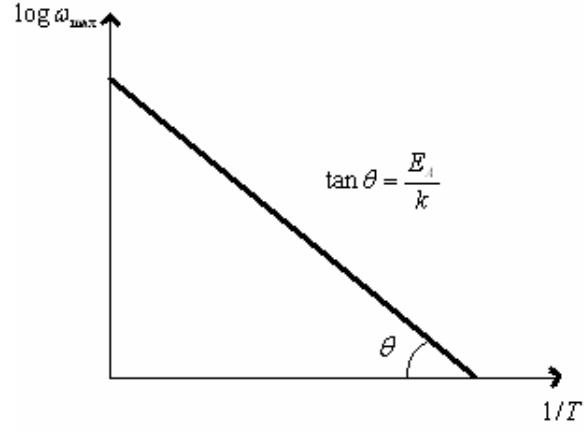
$$f_{\max} = \frac{1}{\tau} = V_{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.25)$$

Burada f_{\max} , maksimum kayba karşılık gelen frekans, τ durulma zamanı ve V_{∞} yüksek sıcaklıklardaki durulma hızıdır. Bu ifadeyi 2π ile çarpıp logaritmasını aldığımızda

$$\ln \omega_{\max} = \ln \frac{1}{\tau} = V_{\infty} - \frac{E_A}{kT} \quad (2.26)$$

elde edilir. Burada $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$ olup açısal frekanstır. (2.26) ifadesinden $\log \omega_{\max}$ 'ın $1/T$ 'ye göre grafiğini çizdiğimizde grafiğin eğimi $-E_A/k$ 'yi verir. Aynı

şekilde $\ln \tau$ 'nin $1/T$ 'ye göre grafiğini çizdiğimizde grafiğin eğimi yine E_A/k 'yi verecektir. Dolayısıyla her iki grafikten de E_A aktivasyon enerjisi bulunabilir.



Şekil 2.24. $\ln \omega_{\max} - 1/T$ bağılılığı

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Yaptığımız çalışmada kullandığımız metilamonyum montmorillonit kil numunesinin dielektrik ölçümleri, paralel plakalı düzgün kapasitör yöntemi kullanılarak alınmıştır. Numune düzgün ölçüm alınmak üzere disk haline getirilmiş ve iletkenliği maksimum ve hatasız seviyede tutabilmek için numunenin her iki tarafı gümüş boya ile boyandıktan sonra dielektrik ölçümleri yapılmıştır.

Metilamonyum montmorillonit kilinin dielektrik özelliklerinin ölçülmesi, 5Hz-13MHz frekans aralığına sahip HP4192A LF Empedans Analizörü kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca istenilen sıcaklığı ayarlamak üzere Elektro-magnetik sıcaklık kontrolcüsü kullanılmıştır. Numune 9 mm($\pm 0,01$ mm) çaplı ve 0,5mm($\pm 0,01$ mm) kalınlıklı bir disk biçiminde hazırlanmıştır.

ϵ' reel ve ϵ'' sanal geçirgenlikleri, denklem (1.3)'de tanımlanan Y^* admitansından ölçülmüştür:

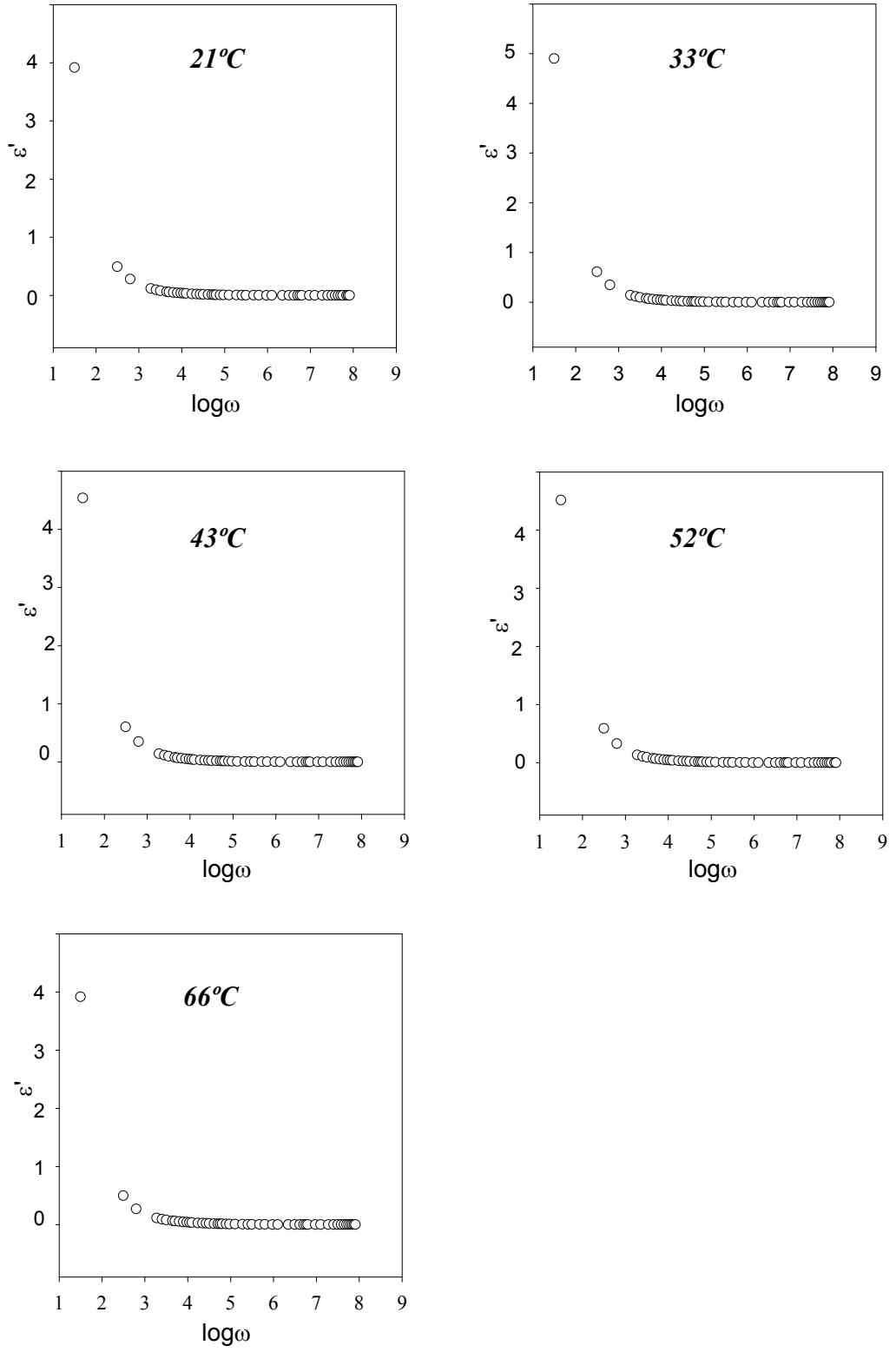
$$Y^* = G + iB = \omega\epsilon''C_0 + i\omega\epsilon'C_0$$

$$\epsilon' = \frac{B}{\omega C_0} ; \epsilon'' = \frac{G}{\omega C_0}$$

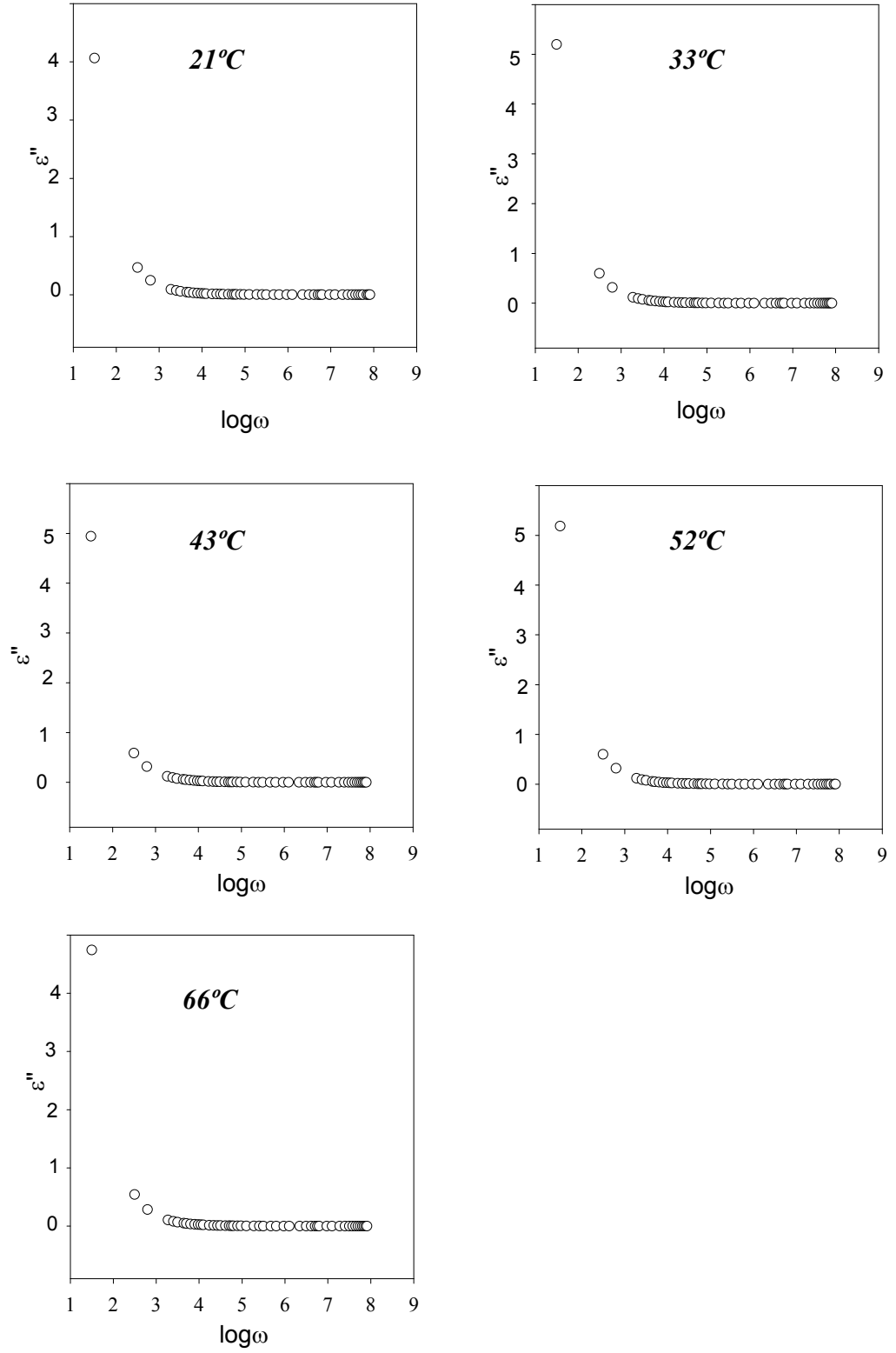
Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de ϵ' reel ve ϵ'' sanal geçirgenliklerinin 21°C, 33°C, 43°C, 52°C, 66°C açılal frekansa göre değişimleri görülmektedir. Şekil 3.3'te ise ϵ'' dielektrik kaybının, ϵ' reel geçirgenliğe göre değişimi gösterilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi herhangi bir durulma piki gözlenememektedir. Geçirgenlik modunda bu durulma pikinin gözlenememesinin nedeni arayüzeysel kutuplanmadan kaynaklanmaktadır. Bu kutuplanma türü, yapı içerisinde hareketli iyonların ve su gibi düşük atom ağırlıklı maddelerin bulunmasının bir sonucudur. Bu iyonların kilin ara yüzey bölgelerinde birikmesi nedeniyle, yapı içerisinde iletkenlik oluşur. Bu kutuplanma türüne bu yüzden arayüzeysel kutuplanma veya iletkenlik kutuplanması (durulması) adı da verilir. Arayüzeysel kutuplanmanın bir sonucu olarak durulma piklerinin görülmemesi nedeniyle McCrum ve arkadaşları tarafından elektrik modülü

formalizmi kullanılmıştır. Bu formalizmde geçirgenliğin tersi boyutunda olan M' ve M'' nicelikleri kullanılır.

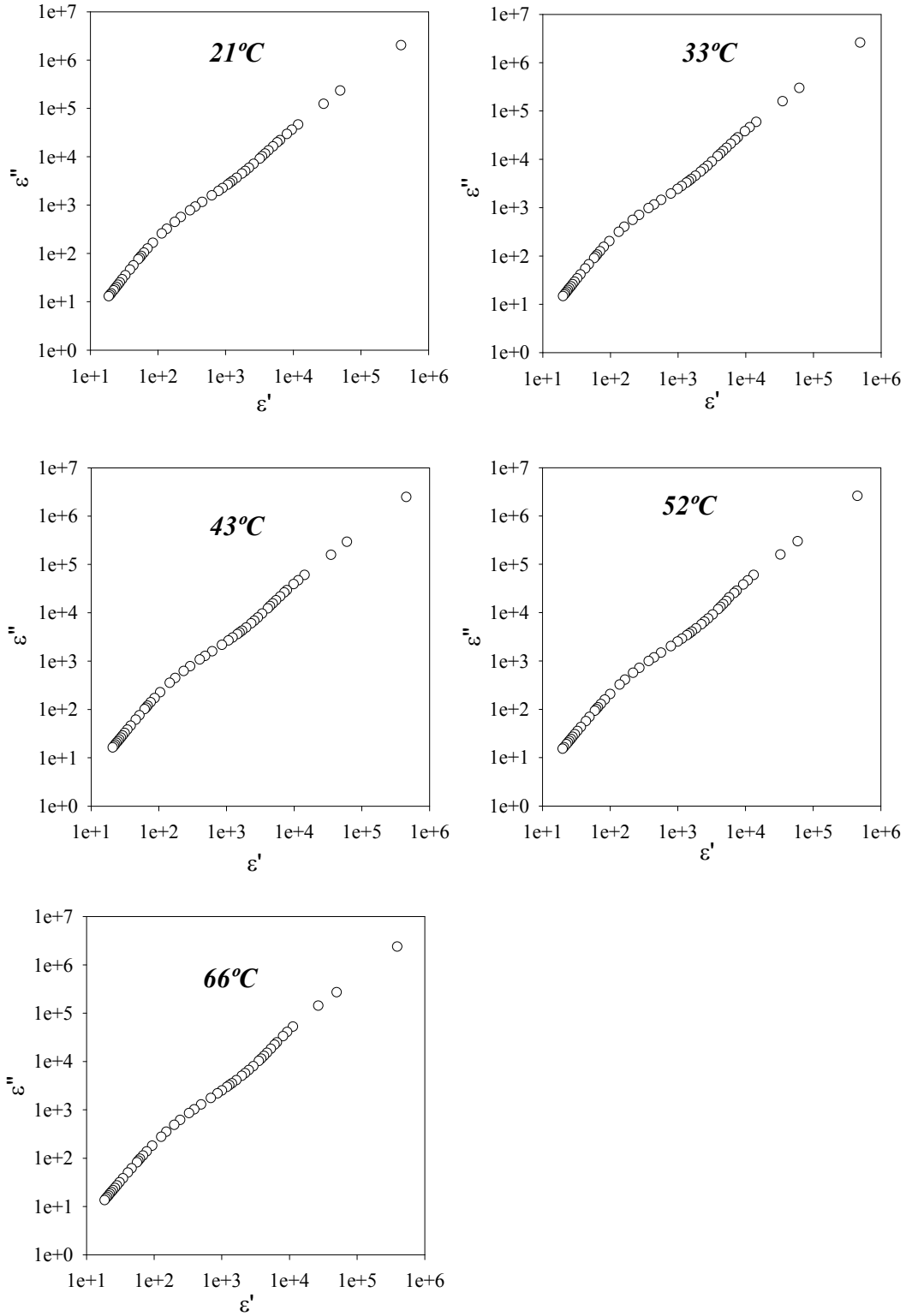
Şekil 3.4 ve Şekil 3.5' te ise dielektrik kayıp açısını açısal frekansa göre değişimleri görülmektedir. Dielektrik kayıp açısının, açısal frekansa göre çizilen grafiğinde bir pik şekli olduğu halde yapılan çalışma sonucunda pike uygun herhangi bir fit şekillenimi elde edilememiştir. Bu nedenle yapılan ölçümler elektrik modülü formalizmine göre grafikleştirilmiş ve fit sonuçları bu formalizme göre alınmıştır.



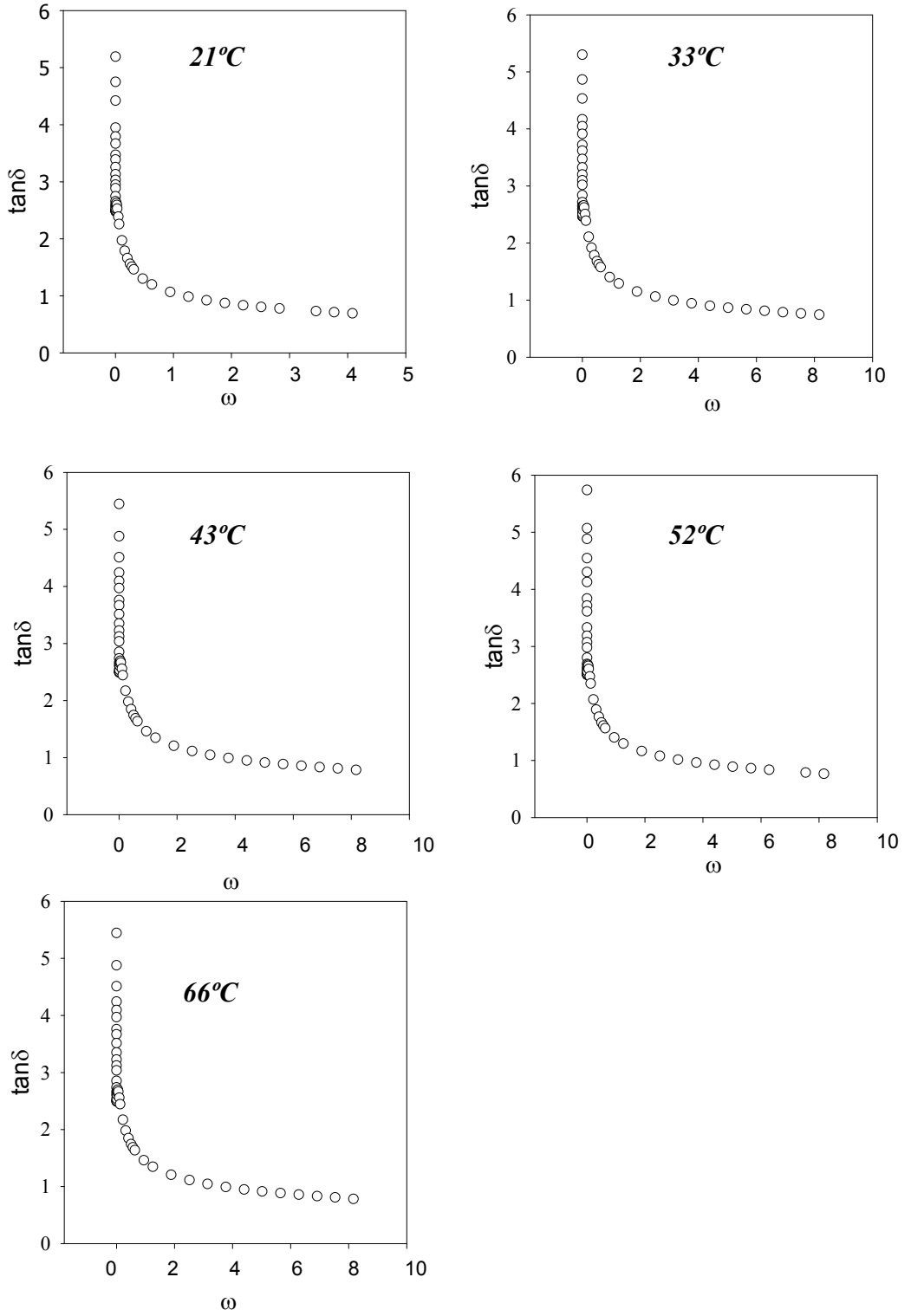
Şekil 3.1. 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C için (ϵ') reel geçirgenlik ölçümlerinin açısal frekansa göre değişimleri.



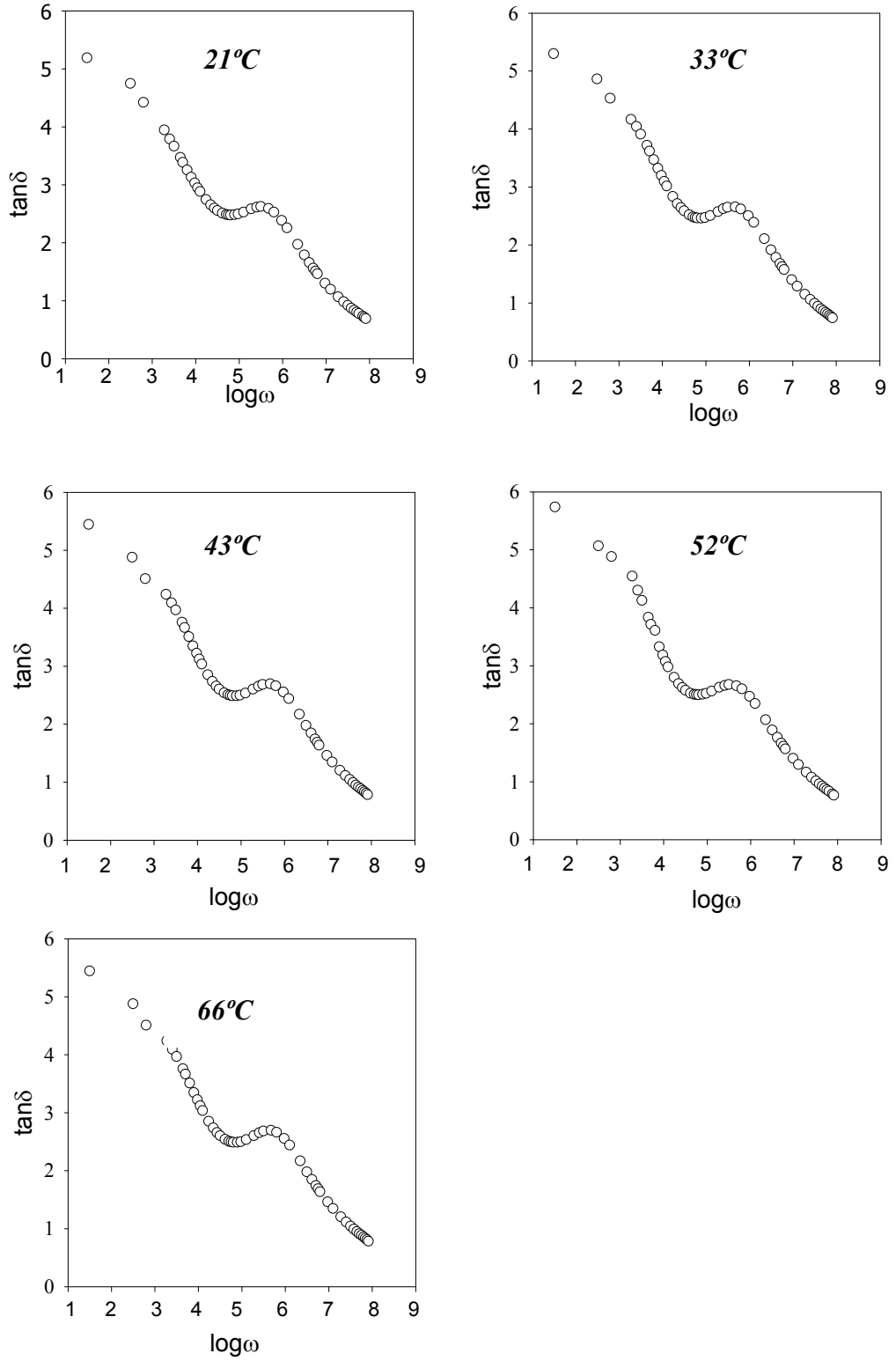
Şekil 3.2. 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C için (ϵ'') dielektrik kaybı ölçümlerinin açısal frekansa göre değişimleri.



Şekil 3.3. 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C için (ϵ'') dielektrik kaybının (ϵ') reel geçirgenliğe göre değişimi (Cole-Cole eğrisi).



Şekil 3.4. 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C için $\tan \delta$ kayıp açısının açısal frekans ω 'ya göre değişimi.



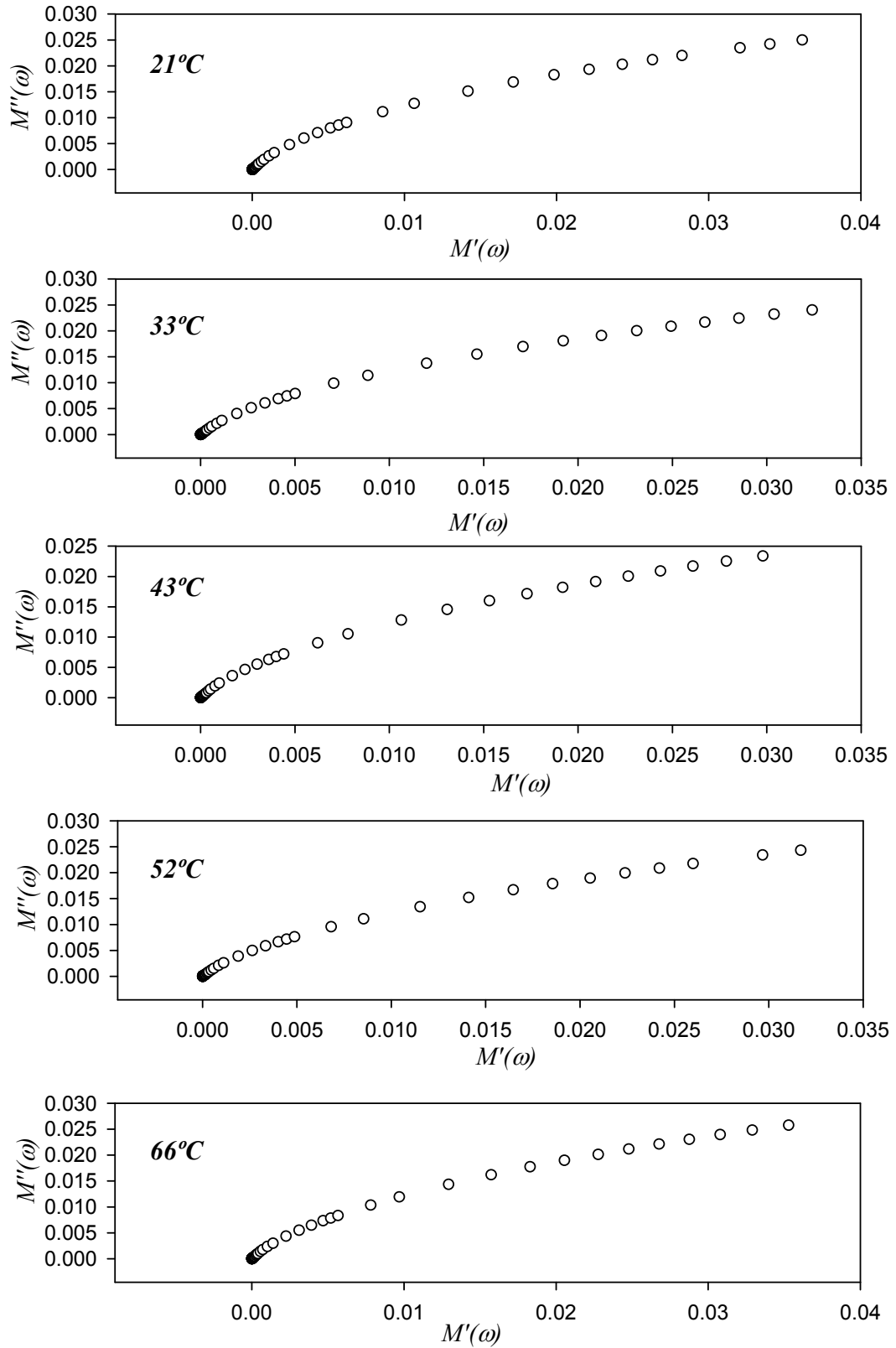
Şekil 3.5. 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C için $\tan \delta$ kayıp açısının logaritmik açısal frekansa ($\log \omega$) göre değişimi.

Şekil 3.6' da ve Şekil 3.7' de ise M' ve M'' 'nün $\log(\omega)$ 'ya göre çizilen grafikleri görülmektedir. Bu grafiklere göre çizilen fit grafikleri uyumludur. Bu nedenle elektrik modülü formalizmi kullanılarak elde edilen fit uyumları bizi daha doğru sonuçlara götürmektedir.

Yaptığımız çalışmada elde edilen M'' 'nün $\log(\omega)$ 'ya göre çizilen grafikleri ve M' 'nün M'' ' ye göre çizilen grafiklerinin fit uyumları birbiriyle tutarlı sonuçlar vermektedir. Her iki grafiğin fit sonuçlarına göre elde edilen durulma zamanı değerleri ve dolayısıyla aktivasyon enerjisi değerleri aynıdır.

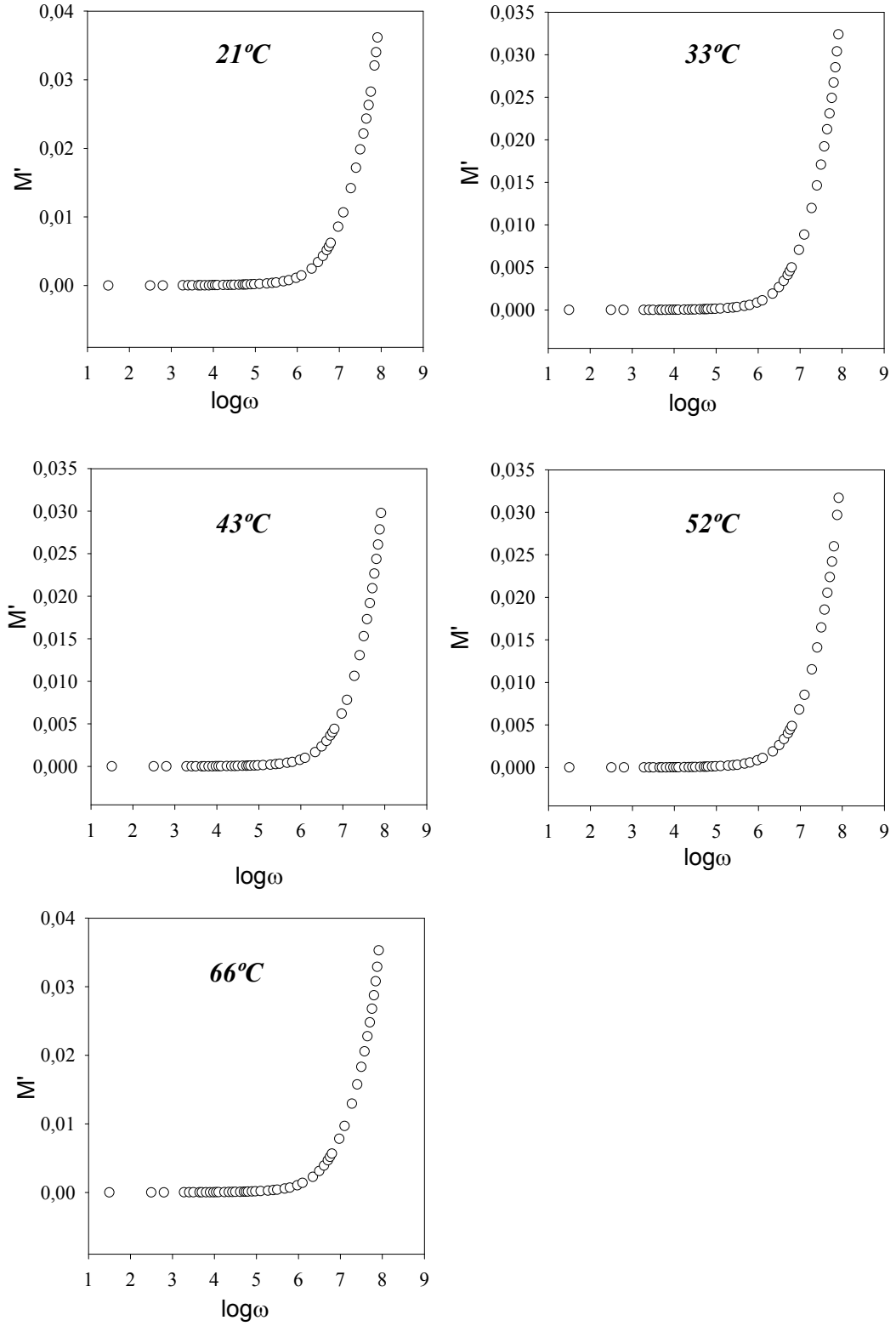
Çizelge 3.1'de gösterilen γ değerlerinin 1' den büyük çıkmaması, ayrıca elde edilen diğer parametrelerin uyumlu olması yapılan fit işleminin bizi doğru sonuçlara götürdüğünün göstergesi kabul edilebilir.

Yine çizelge 3.1' deki sonuçlara baktığımızda elde edilen durulma zamanı değerlerinin sıcaklıkla ters orantılı olarak değişim gösterdiği görülmektedir. Yani meydana gelen sıcaklık artışı τ durulma zamanın azalmasına neden olmuştur.

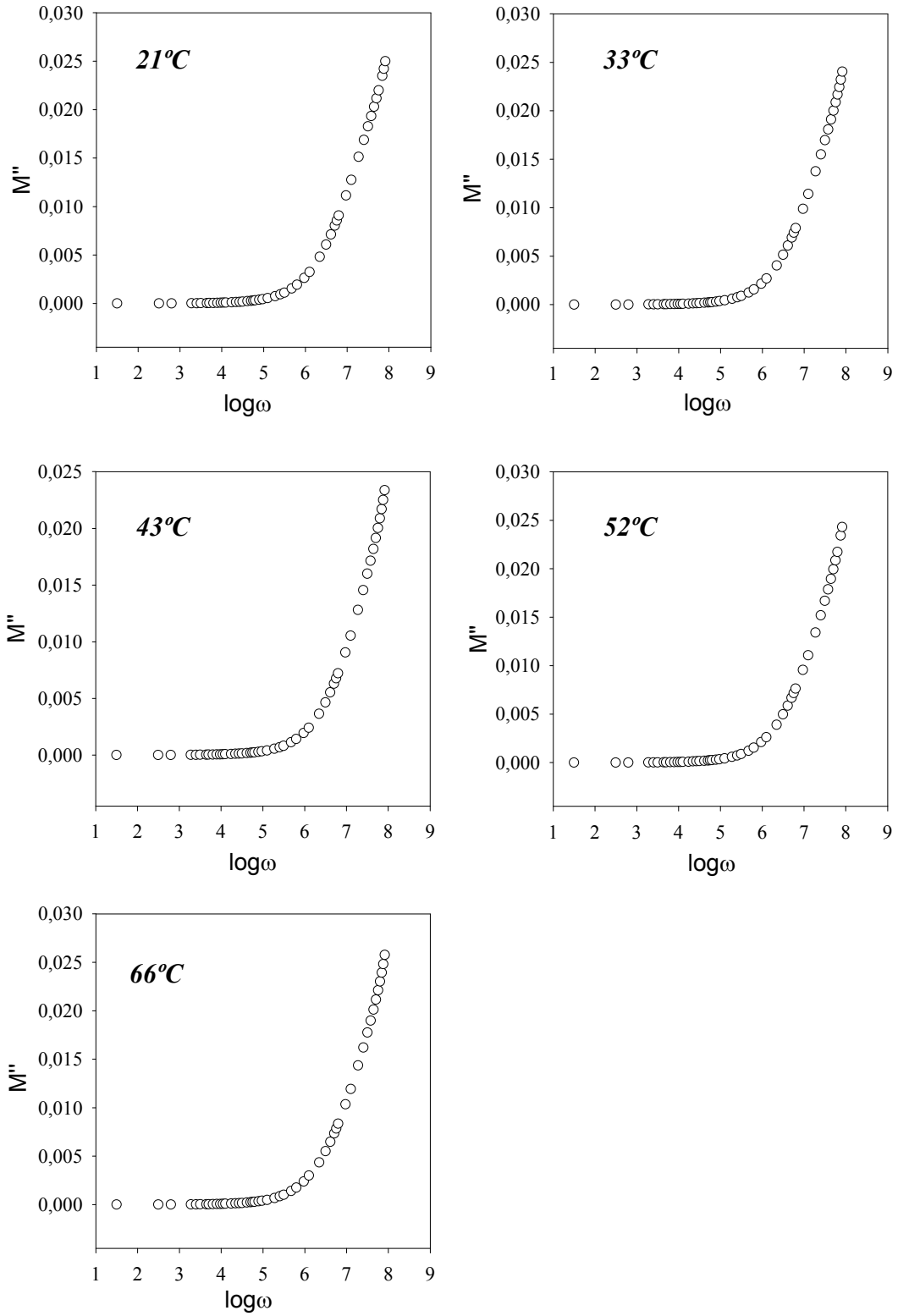


Şekil 3.6. Montmorillonitin 21°C, 33°C, 43°C, 52°C ve 66°C' deki sanal elektrik modülünün reel elektrik modülüne göre değişimi (Cole-Cole)

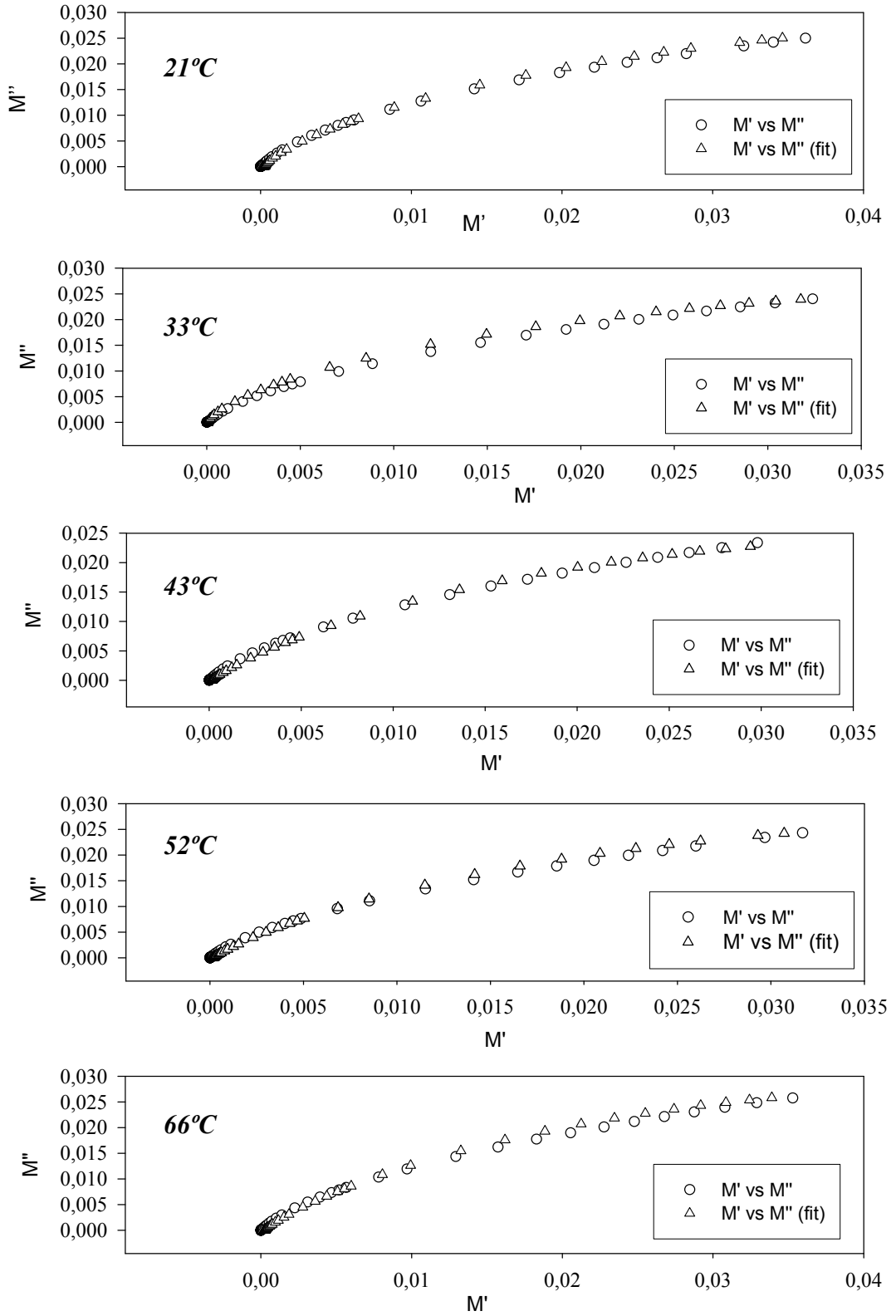
grafigi)



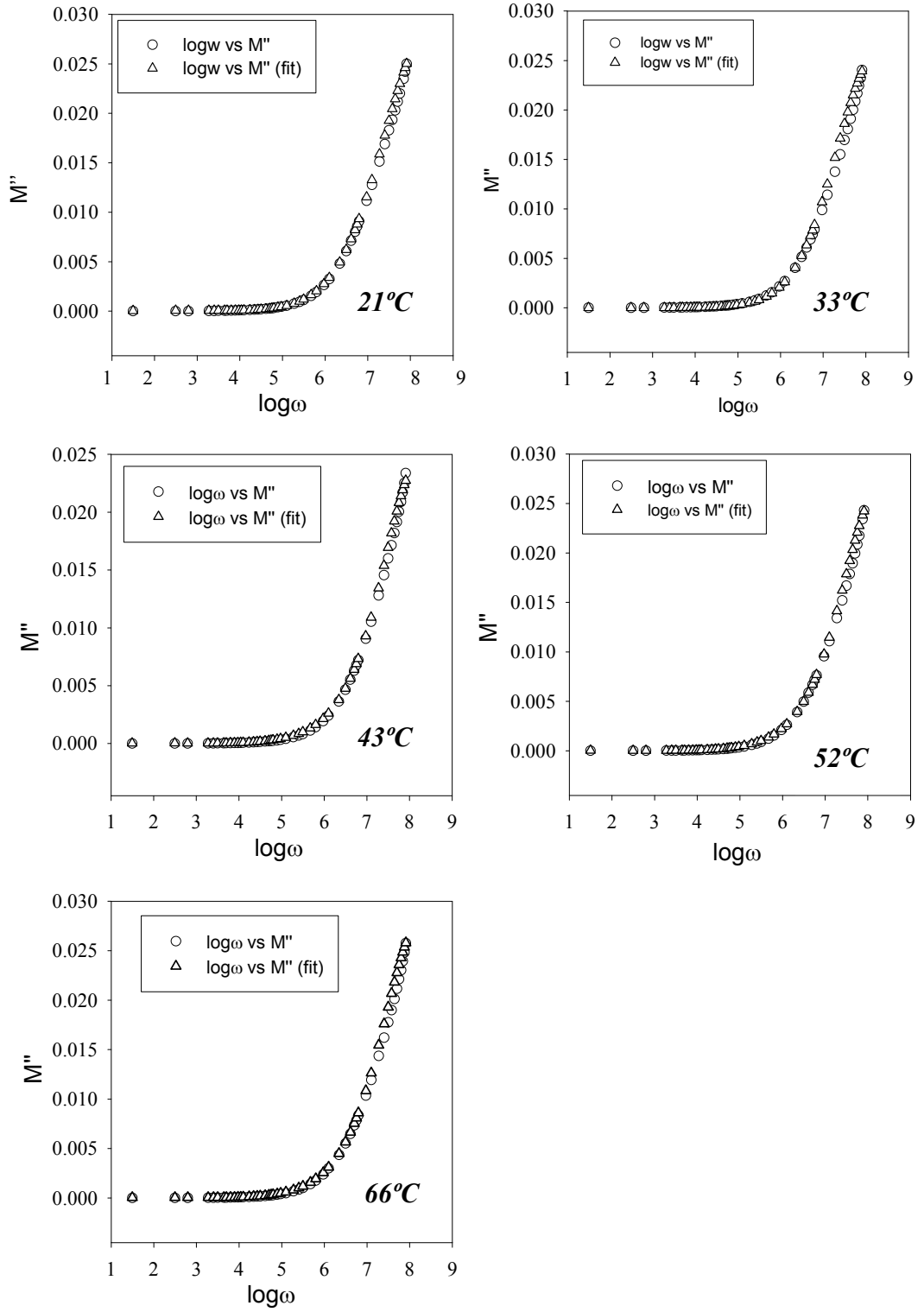
Şekil 3.7. Düşey ekseninde reel elektrik modülünün yatay eksenindeki açısal frekansın logaritmasına göre çizimi.



Şekil 3.8. Düşey ekseninde sanal elektrik modülünün yatay eksenindeki açısal frekansın logaritmasına göre çizimi.



Şekil 3.9. Deneysel veriler kullanılarak çizilen M'' - M' fiti sonucu elde edilen desenler.



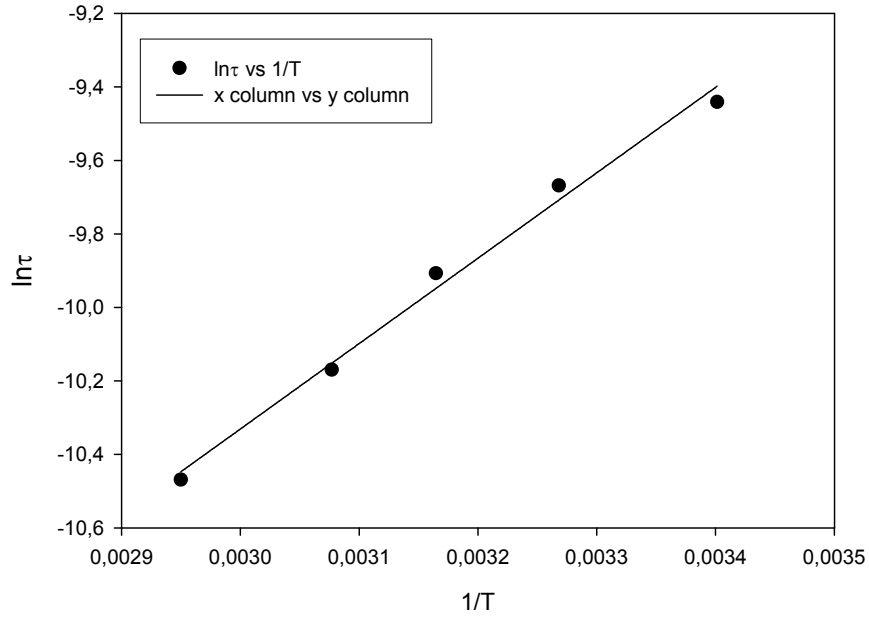
Şekil 3.10. Deneysel olarak elde edilen M'' – $\log \omega$ eğrisi ile fit işlemi sonucunda elde edilen eğrinin uyumu.

Yaptığımız çalışmada $M''-M'$ ve $M''-\log \omega$ eğrileri üzerinde yapılan fit işlemleri sonucunda elde edilen değerler aşağıdaki çizelgede toplanmıştır. Bu değerlerin her iki fit işlemiyle de uyum gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 3.1. $M''-M'$ ve $M''-\log \omega$ eğrileri üzerinde yapılan fit işlemleri sonucunda elde edilen değerler

	21°C	33°C	43°C	52°C	66°C
M_∞	0,1245	0,1201	0,08665	0,09871	0,1104
M_s	$1,0382 \cdot 10^{-4}$	$0,5421 \cdot 10^{-4}$	$2,7474 \cdot 10^{-4}$	$2,0421 \cdot 10^{-4}$	$3,1071 \cdot 10^{-4}$
γ	0,8944	0,9840	0,7540	0,7874	0,7872
α	0,0225	0,0330	0,0345	0,0649	0,0649
σ [(S/m).s ⁿ]	$4,8142 \cdot 10^{-7}$	$4,950 \cdot 10^{-7}$	$4,9562 \cdot 10^{-7}$	$1,7078 \cdot 10^{-7}$	$1,9578 \cdot 10^{-7}$
n	0,5450	0,5484	0,4974	0,5575	0,5570
τ	$7,942 \cdot 10^{-5}$	$6,3241 \cdot 10^{-5}$	$4,9814 \cdot 10^{-5}$	$3,8315 \cdot 10^{-5}$	$2,8420 \cdot 10^{-5}$

Şekil 3.11' de $\ln \tau$ durulma zamanının doğal logaritmasının sıcaklığın tersine olan bağılılığı görülmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere durulma zamanı sıcaklıkla ters orantılı bir değişim göstermektedir. Eğrinin düşey eksenini kestiği nokta ise bize V_∞ yüksek sıcaklıklardaki durulma hızını verir.



Şekil 3.11. Durulma zamanının sıcaklığa göre değişimi

Denklem 2.26' da tanımlanan denklem

$$\ln \omega_{\max} = \ln \frac{1}{\tau} = V_{\infty} - \frac{E_A}{kT} \text{ şeklindeydi ve buradan da,}$$

$$\ln \tau = -V_{\infty} + \frac{E_A}{kT}$$

eşitliğini yazabiliriz. Bu eşitlik $y = a + bx$ şeklinde bir doğru denklemi gibi düşünülebilir. Dolayısıyla $\ln \tau$ 'nin $\frac{1}{T}$ sıcaklığına göre çizilen grafiğinin eğimi,

$$b = \frac{E_A}{k} \text{ şeklinde düşündüğümüzde bize } \frac{E_A}{k} \text{ 'yı verecektir.}$$

Durulma zamanının sıcaklığın tersine olan bağılılığının gösterildiği Şekil 3.11' deki beş noktadan geçen en uygun doğru Sigma Plot grafik programı kullanılarak bulunmuştur. Bu doğrunun eğimi 2324,3522 şeklindedir. Bu eğim bize $\frac{E_A}{k}$ verir. Burada k Boltzman sabitini yerine koyduğumuzda aktivasyon enerjisi için:

$$E_A = 2324,3522 \times 1,38.10^{-23} J = 3207,606.10^{-23} J$$

$$E_A = 3207,606.10^{-23} J.6,02.10^{23} 1/mol = 19,316 kJ/mol$$

elde edilir. $1eV = 1,6.10^{-19} J$ olduğundan aktivasyon enerjisinin eV cinsinden değeri:

$$E_A = \frac{3207,606.10^{-23}}{1,6.10^{-19}} = 0,20047eV$$

şeklinde elde edilir. Yaptığımız çalışmada kullandığımız montmorillonit kilinin aktivasyon enerjisi $E_A = 0,20047eV$ bulunmuştur.

Ayrıca elde edilen grafiğin düşey eksenini kestiği noktadaki değeri yüksek sıcaklıklardaki durulma hızını tanımlayan V_∞ değerinin logaritmasını vermektedir. Bu değer ise $\ln V_\infty = 17,3041 s^{-1}$ şeklinde elde edilmiştir. Buradan $V_\infty = 32,739733.10^6 s^{-1}$ şeklinde elde edilir.

Metilamonyum-montmorillonit kompleksinin dielektrik özellikleriyle ilgili herhangi bir çalışma literatürde bulunmadığından, elde edilen sonuçlar montmorillonit kili ile ilgili çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılacaktır. Bu çalışmada yedi parametrelili MWS sürecini temsil eden teorik bağıntı deneysel desene fit edilmesine rağmen elde edilen τ değeri, daha yüksek (MHz mertebesinde) frekanslarda etkili olan yönelimli kutuplanmanın τ değerine karşılık gelmektedir.

Calvet (1975), kalorimetre kullanarak Ca-montmorillonit türü kilde artan nem miktarına göre, sıcaklığın fonksiyonu olarak, yalnızca ε'' değerlerini ölçmüş ve sonuçta $\tau = 5,5.10^{-5} s$ 'lik bir τ değeri ile aktivasyon enerjilerini 80-100 kJ/mol arasında bulmuştur. Bu τ değeri bu çalışmada elde edilen τ değeriyle aynı mertebededir. Aktivasyon enerjileri ise bu çalışmada bulduğumuz değer yaklaşık 4 katıdır. Bunun nedeni Calvet'in ölçümlerini indirekt bir yöntem olan kalorimetre ile yapması ve dielektrik geçirgenliğin reel kısmını dikkate almamasından olabilir.

Yugin Fan ve Haoqing Wu (1997) %17 su içeren Ca-montmorillonit için, $0,17 \text{ eV}$ luk bir aktivasyon enerjisi ile $1,27 \cdot 10^{-1} \text{ S/m}$ lik bir ac iletkenlik değerlerini bulmuştur. Aktivasyon enerjisi değeri bulduğumuz değere çok yakındır. σ_{ac} değeri ise bizim bulduğumuz değerden çok daha büyüktür. Bunun nedeni kullandıkları numunenin %17 nem içermesi nedeniyle geçirgenliğinin büyük oranda artmış olmasıdır.

Ishida ve ark. (2000), montmorillonit kili için yalnızca yönelimli kutuplanmayı göz önüne alarak, bu kutuplanmayı ifade eden teorik bağıntıları (Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson...) toplam şeklinde ele almış ve τ değerlerini; 10^{-7} , 10^{-9} ve 10^{-12} s mertebelerinde bulmuştur. CD+CC+CC şeklinde ele aldığı durum için γ değerini 0,73 olarak bulmuştur. Bu değer çalışmamızdaki değere yakındır.

Lynn M. Dudley ve ark. (2003), montmorillonit süspansiyonlarının düşük frekans empedans davranışlarını inceleyerek, 10^{-9} s mertebesinde durulma zamanı değerleri ile $18,3 - 28,1 \text{ kJ/mol}$ arasında aktivasyon enerjilerini bulmuştur. Sally D. Longston ve ark. (2004 a), içinde Ca' unda bulunduğu farklı katyonlarla doyurulmuş smektitler için $14 - 27,9 \text{ kJ/mol}$ arasında aktivasyon enerjisi değerlerini bulmuştur. Aynı araştırmacılar (2004 b), yine aynı numuneler için $3,71 - 17,7 \text{ MHz}$ arasında eğim değişimi frekanslarını elde etmişlerdir. Bu değerlerin tersi, yaklaşık olarak durulma zamanına karşılık geldiğinden, bu değerler çalışmamızda elde ettiğimiz τ değerlerine yakındır. T.Cajkovski ve ark. (2005), 12-tungstophosphoric acid katkılı montmorillonit için $0,27 \text{ eV}$ luk bir aktivasyon enerjisi değeri bulmuşlardır. Bu değer çalışmamızda bulduğumuz yaklaşık $0,20 \text{ eV}$ değerine yakın kabul edilebilir.

4. TARTIŞMA

Yaptığımız çalışmada kullanılan geçirgenlik modu formalizmiyle elde edilen grafiklerin fit işlemleri uyum göstermediği ve durulma süreçlerinin incelenmesinde yetersiz kalması nedeniyle, fit işlemleri ve doğru sonuçlara ulaşmak için elektrik modülü formalizminin kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Yönelimli kutuplanma sürecinde, kutuplanma türünün Havriliak-Negami türüne uyduğu söylenebilir. Ancak değişen sıcaklık ve frekanslarda elde edilen değerler, kullanılan ölçüm araçlarının (kablo vb. gibi) neden olduğu sapmalar gösterebilir. Buna rağmen elde edilen sonuçlar kabul edilebilir düzeydedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kullandığımız numunenin bütün kutuplanma türlerinin saptanabilmesi için daha yüksek frekanslarda da ölçümler alınması gerekmektedir. Yaptığımız çalışmada kullandığımız empedans analizörünün frekans ölçüm aralığı 5Hz - 13MHz mertebesindedir. Bu nedenle daha yüksek frekanslarda ölçüm alınması mümkün olmamıştır. Daha yüksek frekanslarda ölçüm alabilmek için Network analizörü kullanmak mümkündür. Bu sayede GHz mertebesinde ölçümler alınarak elektronik ve atomik kutuplanma süreçlerini de incelemek mümkün olacaktır.

Çalışmanın daha tam olması için, 5 parametrelilik Havriliak-Negami ve 7 parametrelilik MWS süreçlerinin birlikte ele alındığı ve sonuçta toplam 12 parametrelilik tek bir teorik bağıntının deneysel değerlere fit edilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bu fit ile her iki kutuplanma mekanizmasını veren, toplam 12 parametre elde edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Blum, G., Maier, H., Sauer, F. and Schwan, H. P., 1995. Dielectric Relaxation of Colloidal Particle Suspensions at Radio Frequencies Caused by Surface Conductance. *Journal of Chemical Physics.*, 99,780-789.
2. Bona, N., Ortenzi, A. and Capaccioli, S., 2001, Advances in Understanding The Relationship Between Rock Wettability And High-Frequency Dielectric Response, *Journal of Petroleum Science And Engineering*, Vol:960.
3. Cajkovski, T., Davidovic, M., Pissis, P., Polizos, G., Cajkovski, D., Likar-Smiljanic, V., Sredic, S. and Mioc, U.B. 2005. Dielectric Relaxation Spectroscopy of Montmorillonite Doped with 12-Tungstophosphoric Acid. *Journal of Non-Crystalline Solids.*,351,3842-3848.
4. Calvet, R., 1975 Dielectric Properties of Montmorillonites Staruted by Bivalent Cations. *Clays and Clay Minerals.*, 23,257-265.
5. Cole, K.S. and Cole, R.H., 1941, *Journal of Chemical Physics*, 9, p.341.
6. Davidson, D.W. and Cole, R.H., 1950, *Journal of Chemical Physics*,18, p.1417.
7. Debye, P., 1929, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc., Reinhold Publishing Corporation, Germany.
8. Dudley, L.M., Bialkovski, S., Or, D. and Junkermeier, C., 2003. Low Frequency Impedance Behavior of Montmorillonite Suspensions: Polarization Mechanisms in the Low Frequency Domain. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67,518-526.
9. Fan, Y. and Wu, H., 1997. A New Family of Fast Ion Conductor-Montmorillonites. *Solid State Ionics* 93,347-354.
10. Havriliak, S. and Negami, S., 1966, *Journal of Polymer Science*, C 14, p.99.
11. Haouzi, A., Kharroubi, M., Belarbi, H., Devautour-Vinot, S., Henn, F. and Giuntini, J.C. 2004. Activation Energy for Dc Conductivity in Dehydrated Alkali

Metal-Exchanged Montmorillonites: Experimental Results and Model. *Applied Clay Science* 27,67-74.

12. Hedvig, P., 1977, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, John Wiley&Sons Ltd., New York, p.282-287.

13. Howell, B. F. Jr. and Licastro, P. H., 1961, Dielectric Behavior Of Rocks And Minerals, *The American Mineralogist*, Vol:46, sy:269-287.

14. Iben, I.E.T., Edelstein, W. A. And Roemer, P. B., 1966, Dielectric Properties of Soil: Application to Radio Frequency Ground Heating, *Electronic System Laboratory*.

15. Ishida, T., Makino, T. and Wang, C., 2000. Dielectric Relaxation Spectroscopy of Kaolinite, Montmorillonite, Allophane and İmogolite under Moist Conditions. *Clays and Clay Minerals.*, 48,1,75-84.

16. Kaya, A., Fang, H.Y., 1997, Identification of Contaminated Soils by Dielectric Constant and Electrical Conductivity, *Journal of Environmental Engineering*, p.169-17.

17. Keymeulen, J.V. and Dekeyser, W, 1957, Dielectric Loss Of and Defects in Clay Minerals, *Journal of Chemical Physics*, Vol:77, No:1,172-175.

18. Küçükçelebi, H., 1988, *Kil Mineralleri ve İlgili Filosilikatların Kristal Yapıları*, Yüksek Lisans Semineri, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

19. Küçükçelebi, H., 1997, *Katman Yapılı Kil Minerallerinde Sorpsiyonun Yapıdaki Etkisinin Kimyasal ve Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

20. Logsdon, S. and Laird, D. 2004. Cation and Water Content Effects on Dipole Rotation Activation Energy of Smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68,5,1586-1591.

21. McCrum, N.G., Read, B.E. and Williams, G., 1967, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley, London, p.102-121.

22. Ranko, R. And Hermann, W, 1998, *The Dielectric Modulus: Relaxation Versus Retardation*, *Solid States Ionics*, Vol:105, 167-173.

23. Roy, G., Pelletier, M., Thomas, F., Despas, C. and Bessiere, J. 2000. Aggregation in Na-, K-, and Ca-Montmorillonite Dispersions, Characterized by Impedance Spectroscopy. *Clay Minerals*,35,335-343.

24. Tsangaris, G. M., Psarras, G. C. and Kouloumbi, N. 1998, Electric Modulus and Interfacial Polarization in Composite Polymeric Systems, *Journal of Materials Science*, vol.33, p.2027-2037.