T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİMETİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT KOMPLEKSİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya-2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİMETİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT KOMPLEKSİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya-2006

Bu tez, 22 / 06 / 2006 tarihinde ~~oybirliği~~ / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Ayhan ÖZMEN
Başkan

Yrd.Doç.Dr. Mehmet TAŞER
Üye

Yrd.Doç.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ
Üye

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİMETİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT KOMPLEKSİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal ZENGİN

Selçuk Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet TAŞER
2006, 31 sayfa

Jüri : Doç.Dr. Ayhan ÖZMEN
Yrd.Doç.Dr. Mehmet TAŞER
Yrd.Doç.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

Bu çalışmada, dimetilamonyum-montmorillonit kompleksinin dielektrik özelliklerini belirleyen kutuplanma mekanizmaları incelenmiştir. Kompleksin dielektrik ölçümleri, HP4192A LF Empedans Analizörü kullanılarak, 5 Hz-13 MHz frekans aralığında oda sıcaklığında yapılmıştır. Hesaplamalarda elektrik modülü formalizmi kullanılmıştır.

Değişken parametreli teorik elektrik modülü, lineer olmayan eğri uydurma yöntemiyle deneysel elektrik modülü verilerine uydurularak dielektrik parametreler belirlenmiştir.

Bulunan bu parametrelerden yararlanarak kutuplanma mekanizmaları belirlenmiştir. Kil-organik kompleksinin düşük frekanslar bölgesinde arayüzeysel kutuplanmanın, yüksek frekanslar bölgesinde ise yönelimli kutuplanmanın etkili olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: dimetilamonyum-montmorillonit, dielektrik ölçümler, kutuplanma mekanizmaları, lineer olmayan eğri uydurma, arayüzeysel kutuplanma, yönelimli kutuplanma.

ABSTRACT

M.S. Thesis

A STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF DIMETHYLAMMONIUM-MONTMORILLONITE COMPLEX

Hilal ZENGİN

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Mehmet TAŞER
2006, 31 pages

Jury: Assoc. Prof.Dr. Ayhan ÖZMEN
Assist. Prof.Dr. Mehmet TAŞER
Assist. Prof.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

In this study, polarization mechanisms determining dielectric properties of dimethylammonium-montmorillonite complex were examined. Dielectrical measurements were performed by use of HP4192A LF Empedance Analyser in frequency region of 5 Hz-13 MHz at room temperature. In calculations, electrical modulus formalism was used.

Theoretical electric modulus with variable parameters was fitted to experimental one by using nonlinear curve fitting method. A a result of this fitting, dielectric parameters were determined.

From these parameters, polarization mechanisms were found. For clay-organic complex, it was found that interfacial polarization was dominant in low-frequency regions and that orientational polarization was dominant in high ones.

Keywords: dimethylammonium-montmorillonite, dielectric measurements, polarization mechanisms, nonlinear curve fitting, interfacial polarization, orientational polarization.

ÖNSÖZ

Dimetilamonyum-montmorillonit türü kil numunesinin dielektrik verileri, 5Hz-13MHz frekans aralığına sahip HP4192A LF Empedans Analizörü ile oda sıcaklığında elde edilmiştir. Bu kil-organik kompleksinin dielektrik parametreleri, lineer olmayan eğri uydurma yöntemiyle deneysel verilerden elde edilmiş ve kutuplanma mekanizması belirlenmiştir.

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet Taşer yönetiminde tamamlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçimi ve tezin hazırlanması konusunda her zaman bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen Danışman Hocam, Yrd.Doç.Dr. Mehmet TAŞER'e; çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan deperli hocalarım Yrd. Doç.Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ ve Yrd.Doç.Dr. Haziret DURMUŞ'a ve Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nün tüm diğer elemanlarına teşekkür ederim.

Hilal ZENGİN

Konya-2006

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ..... 1
2. MATERYAL VE METOD..... 2
2.1. Kil Minerallerinin Yapısı ve Özellikleri..... 2
2.1.1. Genel Yapı ve Özellikler..... 2
2.1.2. Simektitler..... 3
2.2. Adsorplanan Organik Maddenin Yapısı ve Özellikleri..... 4
2.2.1. Genel Yapı ve Özellikler..... 4
2.2.2. Dimetilamonyum Klorür..... 5
2.3. Yapılan Analizler..... 5
2.3.1. X-Işınları Kırınım..... 5
2.3.2. Saflaştırılmış Kil ve Kil-Organik Kompleksinin XRD Desenleri... 5
2.4. Killerin Dielektrik Özellikleri..... 8
2.4.1. Dielektrik Maddeler..... 8
2.4.2. Dielektrik Maddelerde Kutuplanma Çeşitleri..... 10
2.5. Dielektrik Parametrelerin Belirlenmesi..... 20
2.5.1. Ki-Kare Testi..... 20
3. UYGULAMA SONUÇLARI..... 23
3.1. Deneysel Veriler..... 23
3.2. Dielektrik Parametrelerin Hesaplanması..... 25
3.3. Sonuçların Değerlendirilmesi..... 28
KAYNAKLAR..... 30

1. GİRİŞ

Toprağın çok önemli bir kısmını oluşturan kil mineralleri ince taneli (0,2 – 2 μm) katılar olup, gözenekli yapıları nedeniyle su ve suda çözünen bir takım tuzları bünyelerinde depolayarak bitkilerin beslenmesini sağlar.

Killer çok sayıda organik bileşikle etkileşerek fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı kompleksler oluştururlar. Örneğin bitki ve hayvan artıklarından ortaya çıkan topraktaki bazı organik bileşiklerin ayrışma ürünleri, kil mineralleri tarafından kuvvetlice adsorplanırlar. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan katmanlı kil minerallerinde adsorpsiyonunun etkisinin incelenmesinin, adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında büyük önemi vardır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması endüstriyel işlemleri kolaylaştıracak işlemlerin ekonomik ve sağlıklı yapılmasını sağlayacaktır. Kil organik komplekslerinin yapısı, 1930'lar dan bu yana araştırma konusu olmuştur. (Smith 1934). Kil–organik komplekslerinin incelenmesinde iki farklı yaklaşım yapılmaktadır. (Mortland 1970). Birinci yaklaşımda, organik madde ve bunun değişik türevleri killerle reaksiyona sokularak sonuçta oluşan kompleksin özellikleri incelenmektedir. İkinci yaklaşımda ise, bileşimi ve yapısı bilinen organik maddeler kullanılır ve bu bilinen özelliklerinden killerle etkileşimlerinin mekanizması ortaya çıkarılmaktadır

Bu çalışmada killerin organik maddeyle oluşturduğu kompleksin adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesinde kırınım yöntemleri kullanılmıştır. Kilin organik maddeyle adsorpsiyonu sonucunda elde edilen kompleksin x-ışını kırınım desenini yorumlayabilmek için öncelikle saf kilin yapısının bilinmesi gerekir.

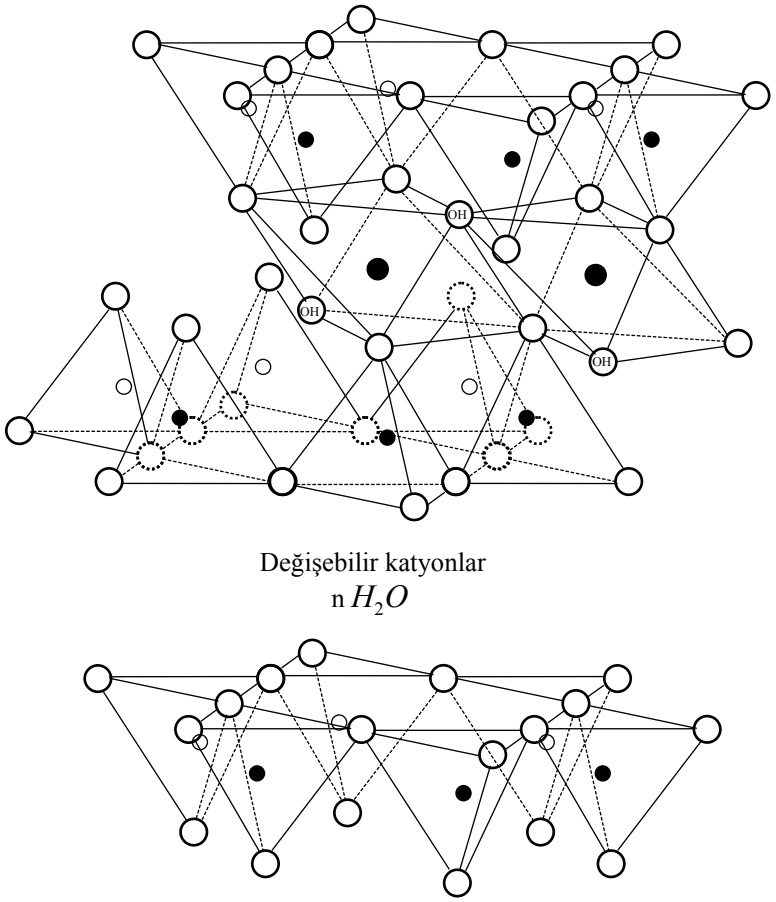
Saf kil örneği ve elde edilen kompleksin dielektrik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenerek, organik madde adsorpsiyonunun kilin dielektrik özelliklerini nasıl değiştirdiği de belirlenebilir. Saf kil ve dimetilamonyum montmorillonit kompleksinin dielektrik özellikleri, empedans spektrometresi kullanılarak, paralel plâkalı kondansatör yöntemiyle incelendi. Dielektrik özellikleri belirleyen kutuplanma mekanizmalarından yönelimli kutuplanma ve arayüzeysel kutuplanma bağıntıları, elektrik modülü formalizmi kullanılarak dielektrik parametreler belirlenir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kil Minerallerinin Yapısı Ve Özellikleri

2.1.1 Genel Yapı ve Özellikleri:

Tanım olarak killer, ince taneli katılar olup birçok özelliği bundan kaynaklanmaktadır. Kil mineralleri filo silikat ailesine ait olup T_2O_5 (T = Si, Al, Fe^{+3}…) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içerirler. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde oktahedral tabakalara ve katyonlara bağlıdırlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşan 2:1 katmanı (smektit).

Filo silikat yapıların temel özelliği, tetrohedronların taban oksijenlerinin hegzogonal bir örgü oluşturmasıdır. Tetrahedronun dördüncü köşesindeki tepe oksijeni, tetrahedral tabakaya dik doğrultuda yönelmiş olup, oktahedronların

kenarlarının paylaşılmasıyla oluşan Oktahedral tabakanın bir elemanını meydana getirir.

Tetrahedral ve Oktahedral tabakalar arasındaki ortak düzlem, tetrahedralların oktahedrallerle paylaşılan tepe oksijenleri ile altılı tetrahedrallar halkasının merkezine rast gelen (iz düşümde) paylaşılmayan OH gruplarından oluşur. Oktahedral tabakalarda Al, Mg, Fe^{+3}, Fe^{+2} katyonları genel olarak koordinasyona girmekle birlikte beraber Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn' da rastlanabilir.

2.1.2 Simektitler

Simektitler, $O_{10}(OH)_2$ formül birimi başına 0,2 – 0,6 katman yüklü 2:1 katmanlı yapıda olup, katmanlar arasına su veya diğer maddeleri alarak şişebilirler. Katmanlar arası katyonlar, çözeltiler yardımıyla bu maddelerle kolayca yer değiştirebilirler. (Şekil 2.1)

Katman yükleri, Tetrahedronlar ile oktahedronlardaki katyon değişimlerinden kaynaklanır. Dioktahedral ideal montmorillonitlerde yalnız Oktahedral, beidellite ve nantronitte ise yalnız tetrahedral katyon değişimi vardır. Birçok dioktahedral simektitte, hem Oktahedral hem de tetrahedral katyon değişimi birlikte vardır.

Simektitlerin çoğunda katman istiflenmesi rast gele olup, komşu katmanların ab düzlemindeki konumlarında ya çok az bir ilişki vardır ya da hiç ilişki yoktur. Bazı beidellitte, özellikle çok katman yüklü olanlarında uygun hidratasyon ve katmanlar arası katyonların bulunması durumunda katman istiflenmesinde bir ölçüde düzen görülür.

Simektitlerin suda şişmeleri, katmanlar arası katyon su bağlanmasından (hidratasyon) ileri gelir. Şişme miktarı esas olarak , bağıl nem ile katmanlar arası katyon türüne bağlı olur. Katmanlar arası katyon Na ise, bir, iki veya üç katmanlı su molekülleri ile su bağlanması oluşur ve bağıl nemin aşırı derecede artması halinde 2:1 katmanları birbirinden ayrılarak dağılır. Katmanlar arası katyon Ca ise, katmanlar arası uzaklığın 9Å olduğu üç – su katmanlıya kadar şişme sınırlı olmaktadır. İki su katmanlı hidratasyon oldukça geniş bağıl nem bölgesinde (0,3 - 0,98) kararlıdır. Tek-su katmanlı hidratasyona düşük bağıl nem bölgesinde rastlanır. Simektitlerde ideal olmayan durumlarda Oktahedral tabakadaki Al yerine birden fazla katyon (Mg, Fe,

Cu, vb.) geçebilir. Ayrıca katmanlar arasında birden fazla farklı katyon (Ca, Na, K, vb.) bulunabilir. (Bailey 1980b).

Çizelge 2.1. Bazı Simektit grubu Minerallerin İdeal Yapı Formülleri

Mineraller	**Katyonlar**			**Anyonlar**
	Katmanlar Arası	Oktahedral	Tetrahedral	
Dioktahedral altgrup				
Montmorillonit	$X^{+1}_{0,35}$	$Al_{1,65}Mg_{0,35}$	Si_4	$O_{10}(OH)_2$
Beidellit	$X^{+1}_{0,4}$	Al_2	$(Si_{3,6}Al_{0,4})$	$O_{10}(OH)_2$
Nontronit	$X^{+1}_{0,4}$	Fe^{+3}_2	$[Si_{3,6}(Al,Fe^{+3})_{0,4}]$	$O_{10}(OH)_2$

2.2 Adsorplanan Organik Maddelerin Yapısı Ve Özellikleri

2.2.1 Genel Yapı ve Özellikler

Bu çalışmada kullanılan organik maddeler alkilamin grubu bileşikler olup, doymuş hidrokarbonlar grubuna aittir. Doymuş hidrokarbonlarda her bir karbon atomu diğer atomlarla dört kovalent bağ oluşturur. Karbonlar birbirlerine tek bağlarla bağlanmış olup, moleküle yeni atom veya atom gruplarının bağlanması mümkün değildir. Bu nedenle kimyasal etkileşmelere ilgisizdirler (Karaca 1987). Çalışmada kullanılan alkilamin grubu, alifatik bileşikler sınıfına aittir. Alifatik bileşikler, dallı yada dalsız zincir bileşiklerdir.

Alkil grupları türediği alkan adının sonundaki –an eki kaldırılıp yerine –il eki getirilerek, metil (CH_3), etil (C_2H_5) biçiminde adlandırılır. Alkan grubu bileşikler doymuş hidrokarbonlar grubuna ait olup, genel formülleri C_nH_{2n+2} şeklindedir. Metan (CH_4), etan (C_2H_6) biçiminde isimlendirilir.

Alkanlardan bir H atomu çıkarıldığında geriye kalan kısma alkil kökü (alkil radikali) adı verilir ve R ile gösterilir. Genel formülleri C_nH_{2n+1} ile verilir. Alkilaminler organik azot bileşikleri olup amonyağın hidrojenleri yerine alkil

gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklerdir. Alkil grubunun sayısı ve adına amin sözcüğü eklenerek adlandırılır.

2.2.2 Dimetilamonyum Klorür

Dimetilamonyum klorür [$(CH_3)_2NH.HCI$]; amonyağın iki hidrojeni yerine iki metil grubunun bağlanması ile oluşan dimetilamonyum [$(CH_3)_2NH$] molekülündeki azot atomuna, hidroklorik asitin hidrojeninin bağlanmasıyla meydana gelen bir tuzdur.Kuvvetli bir baz olup katı haldedir. Erime noktası 167°C olup katyonik formda [$(CH_3)_2NH.H^+$] adsorplanır.

2.3 Yapılan Analizler

2.3.1 X – Işınları Kırınımı (XRD)

X ışınları kırınımında, üzerine belli bir θ açısında gönderilen X-ışınları demetinin örnekten yansıyan (veya geçen) şiddeti ölçülür. X-ışınları difroktogramları yansıyan (veya geçen) bu şiddetin 2θ ya karşı çizilen grafiğinden oluşur. Bazı durumlarda ise, şiddet d katman kalınlığına göre ifade edilir.

$$\frac{1}{d} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

Burada:

θ Bragg açısı, λ x- ışınlarının dalga boyu, d katman kalınlığıdır.

X – ışınları difraktogramlarından, örneğin hangi tür maddelerden oluştuğu belirlenir. Her kristalli maddenin kendine özgü pikleri vardır ve bu pikler belli konumlarda (2θ veya d değeri) bulunur. Bu konumlara göre örneğin hangi maddelerden oluştuğu bulunabilir.

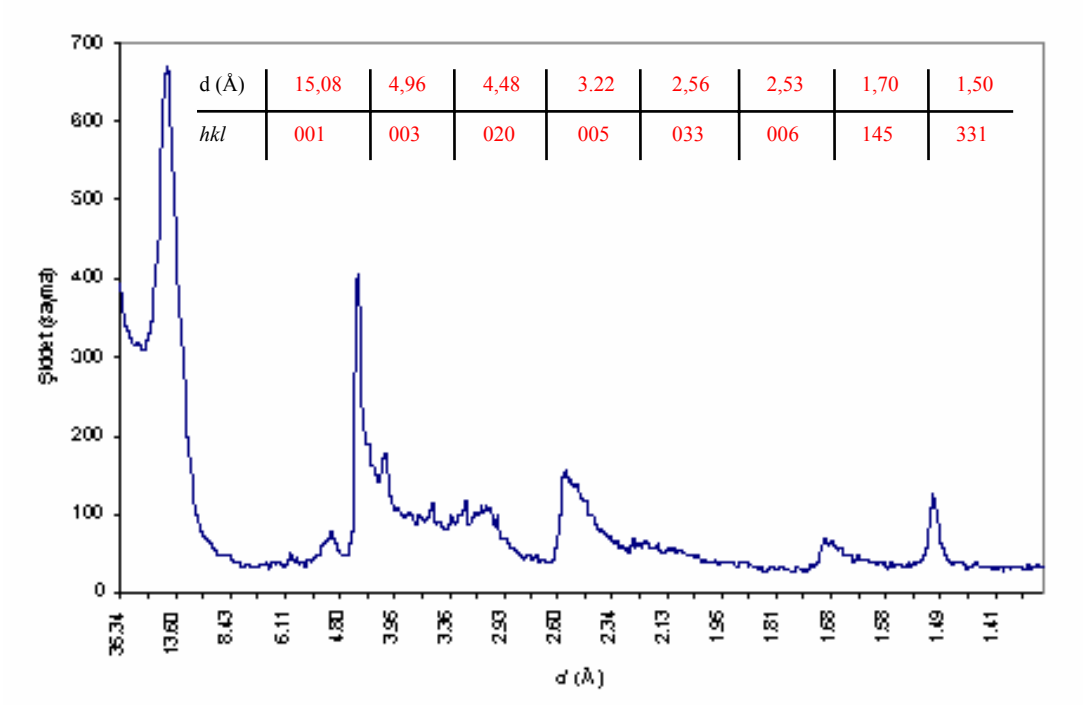
2.3.2 Saflaştırılmış Kil ve Kil-Organik Kompleksinin XRD Desenleri

Ca-montmorillonitin XRD desenindeki temel pikler azalan şiddet sırasına göre şunlardır (Jenkins 1988) :

d_{hkl}(A°)	15	4,5	5,01	3,02	1,493	2,58	2,5	1,7	3,3
hkl	001	020	003	005	331	033	006	145	121

Bu değerler Cu K_α (λ=1,5418A°) ışını kullanılarak elde edilmiştir. Örneklerimizin MTA-Ankara' da kaydedilen XRD desenlerinde de aynı x-ışını kullanılmıştır.

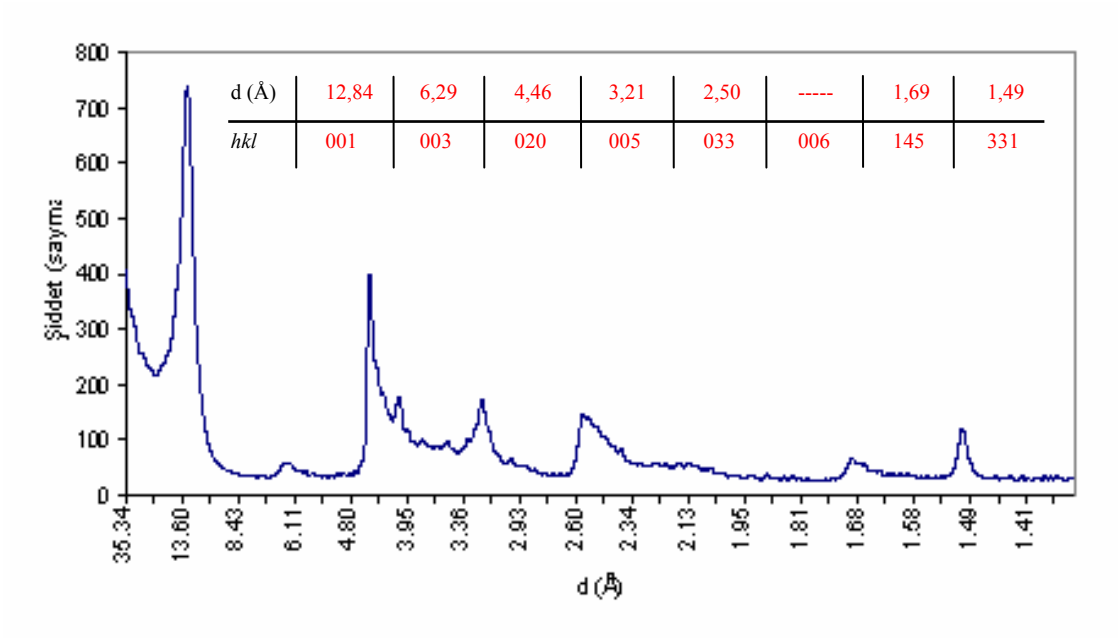
Saf kilin XRD deseni (Şekil 2.2) incelenirse, bu piklerin hepsinin bulunduğu ve d_{hkl} değerlerinin tablodaki değerlerle yaklaşık aynı olduğu görülür. Bu da kil örneğimizin simektit türünün bir çeşidi olan Ca-montmorillonit türünde olduğunu gösterir. d=5,01 A° daki pikin (örneğimizde 4,96A°) şiddeti oldukça zayıftır. Bunun nedeni örneğimizin kimyasal analizinde ortaya çıkan (K)' dan ileri geldiği sonuca varılabilir. Normal olarak montmorillonitin yapısında K bulunmaz. K_2CO_3 (potasyum karbonat)' ın 020 piki yaklaşık bu değer civarındadır. (Jenkins 1988). Dolayısıyla karbonatları saflaştırma işleminde tam başarılı olunmadığı düşünülmüştür. Bu yapı içerisinde K_2CO_3 şeklinde bulunduğu varsayılıp, birim hücre formülünün hesabında var olan K' nın katmanlar arasında bulunduğu sonucuna varılmıştır. d=5,01A°' daki pikle ilgili başka bir tahmin de, referansta (Jenkins 1988) verilen montmorillonit'in saflaştırılmadan XRD' si alınmış olabilir. (Bu konuda herhangi bir bilgi verilmemiş). Saflaştırma işlemini yapıldığında, bu pikin şiddetinin referansta verilen şiddete göre oldukça küçük olması da beklenen bir durumdur.



Şekil 2.2. Saflaştırılan kilin XRD deseni

Dimetilamonyum montmorillonit kompleksinin Şekil 2.3. deki kırınım deseni saf kilin kırınım deseni (Şekil 2.2) ile karşılaştırma yapılarak incelenirse;

1- Killerle olan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonun gerçekleştiğinin en önemli kanıtı bazal aralıkların (001 piklerinin) karşılaştırılmasından elde edilir. Saf kilin 001 piki d_{001} = 15,08 A^0 da iken adsorplu kilin piki d_{001} = 12,84 A^0 dadır. Bu değerler adsorpsiyonun oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.3. Dimetilamonyum montmorillonitin XRD deseni

2.4. Killerin Dielektrik Özellikleri

2.4.1. Dielektrik Maddeler

Bir madde dış bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik olarak sınıflandırılır. Dielektriklerin en önemli özelliği dış bir elektrik alanın etkisi altında kutuplanma yetenekleridir. Dielektriklerin kutuplanması fikri ilk olarak 1830' lu yıllar da Faraday tarafından ileri sürülmüştür. Bugünkü kavramlara göre kutuplanma olayı, bir dielektriğin elektriksel olarak yüklü parçacıklarının uzay içindeki düzenlemelerinin değişmesini özetler. Yani dielektrik bu özelliğiyle bir elektrik momenti kazanır. Her madde dielektrik özelliklerine bağlı olan eşsiz bir elektriksel karakteristikler takımına sahiptir. Bu özelliklerin doğru ölçümleri, malzemelerin daha sağlam tasarımları için uygun olan veya kalite kontrolünün geliştirilmesi amacıyla yaygın biçimde yapılmaktadır. Dielektrik malzemelerin ölçülmesi birçok elektronik uygulama içinde dc (doğru akım) 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 sabitine bağlıdır:

$$C = C_0 K\,,\ K = \frac{C}{C_O} \tag{2.4.1}$$

Burada; K : Maddenin dielektrik sabiti

C : Maddeli kapasitans

C_0 : Maddesiz (vakum) kapasitans

Bir maddenin geçirgenliği (ε) ile tanımlanır ve bu geçirgenlik bir elektrik alanı ile etkileşmesini tanımlar. Bağıl geçirgenlik ise $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_o$ şeklindedir.

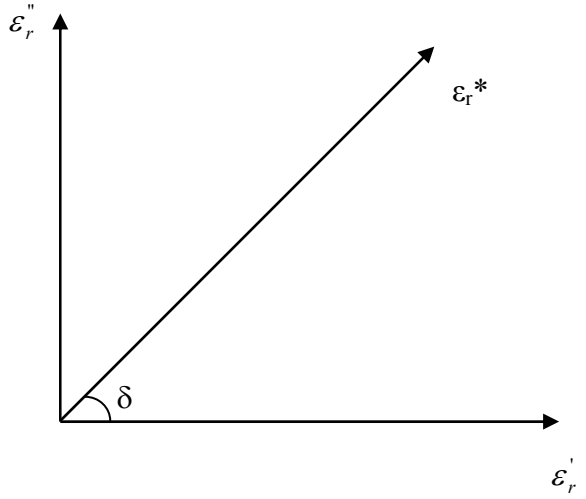
Kompleks geçirgenlik reel ve sanal kısımlardan oluşur:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r^{'} - j\varepsilon_r^{''} \tag{2.4.2}$$

Burada ε'_r kompleks geçirgenliğin reel kısmı olup bir malzeme içerisinde dış bir elektrik alanından ne kadar enerji depolandığının bir ölçüsü olup, bütün katı ve sıvılar için $\varepsilon_r^{'} > 1$' dir. $\varepsilon_r^{''}$ kompleks geçirgenliğin sanal kısmıdır ve kayıp faktörü adını alır. Bu nicelik malzemedeki enerji kayıplarını sembolize eder. $\varepsilon_r^{''}$ daima sıfırdan büyük ve $\varepsilon_r^{'}$ den çok daha küçüktür.

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

Bir malzemenin bağıl "kayıplılığı", kaybedilen enerjinin depolanan enerjiye oranıdır ve Şekil(2.4) gibi grafikleştirilebilir.



Şekil 2.4 Kayıp tanjant vektör diyagramı

Bu grafiğe kayıp tanjant vektör diyagramı denir. Kayıp tanjant ifadesi bu durumda;

$\tan\delta = \varepsilon^{''}/\varepsilon^{'}$ halinde ifade edilir.

Yapılan deneylerde, $\varepsilon^{'}$ reel ve $\varepsilon^{''}$ sanal geçirgenlikleri, çoğunlukla Y^{*} admitansından ölçülür :

$$\left|Y^{*}\right| = \left|\mathrm{G} + \mathrm{iB}\right| = \left|\omega\varepsilon^{''}C_0 + i\omega\varepsilon^{'}C_0\right| \qquad (2.4.3)$$

$$\varepsilon^{'} = \frac{B}{\omega C_O}\,;\quad \varepsilon^{''} = \frac{G}{\omega C_O}$$

Burada $\left|Y^{*}\right|$ admitansının mutlak değeri, G kondüktans ve B ise suseptanstır. Bu niceliklerin boyutu Siemens (S) olup, 1S =1 $(\mathrm{ohm})^{-1}$ = 1mho ile verilir. $C_0 = \varepsilon_o A/d$ sistemin geometrik kapasitansı olup, ε_o boşluğun geçirgenliği ve ω uygulanan elektrik alanın açısal frekansıdır. A diskin yüzey alanı, d ise kalınlığıdır.

2.4.2 Dielektrik Maddelerde Kutuplanma ve Çeşitleri

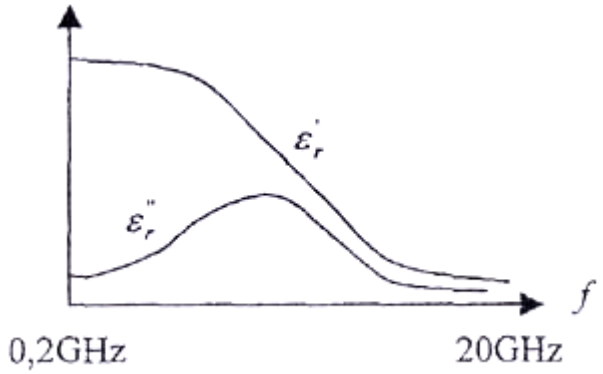
Bir malzeme toplam geçirgenliğe katkısı olan çeşitli dielektrik mekanizmalara veya kutuplanma olaylarına sahip olabilir. Bir dielektrik malzeme, bir elektrik alanı ile yer değiştirebilen bir elektrik yükü taşıyıcıları düzenine sahiptir. Uygulanan alanın etkisi altında pozitif ve negatif kutuplu hale gelir.

Frekans artarken depolamaya katkısı olan (ε') görece yavaş mekanizmalar ortadan kalkarken daha hızlı mekanizmalar katkıya katılır. Rezonans etkisi genellikle elektronik veya atomik kutuplanma ile ilgiliyken durulma etkisi ise genellikle yönelimli kutuplanma ile ilgilidir.

Dielektrik malzemelerde bahsedilen bir özellik de durulma zamanıdır. Durulma zamanı τ sembolü ile gösterilir ve bu, bir madde içinde bulunan moleküllerin hareketliliğinin bir ölçümüdür. 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.

Çarpışmalar, molekülleri sabit τ durulma zamanlı yönelimli kutuplanmanın son durumuna yavaşça ve üstel olarak yaklaşırken iç sürtünmeye neden olur. Alan ortadan kalktığında, süreç ters döner ve aynı zaman sabitiyle rasgele dağılıma yeniden geri dönülür.

Durulma frekansı durulma zamanıyla ters orantılıdır; ($\omega_{dur} \alpha\ 1/\tau$). Durulmanın altındaki frekanslarda alternatif elektrik alanı, dipollerin alan değişimlerine adım uydurulmasını sağlayacak kadar yeterince yavaştır. Kutupların 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 oluştuğundan 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(Şekil2.5).

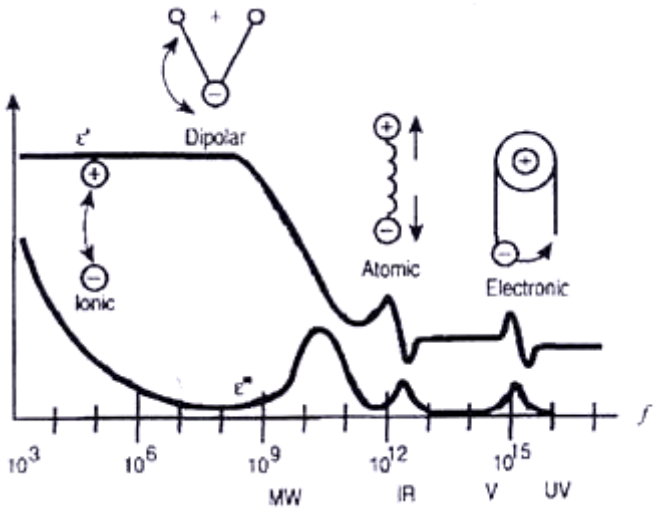


Şekil 2.5 Yönelimli kutuplanma gösteren izopropil alkolün ölçümü

Tek bir durulma zamanına sahip olan maddeler, geçirgenliğin frekansa karşı karakteristik tepkisinin Şekil(2.5) deki gibi oluştuğu, Debye bağıntısı ile modellenebilir. Durulma frekansının yakınlarından oluşan geçişe sahip durulmanın yukarısında ve altında ε_r' sabittir. ε_r'' ise durulmanın yukarısında ve altında küçük olup, geçiş bölgesinde (durulma frekansında) pik oluşturur.

Kutuplanma, dört farklı dielektrik mekanizmasından oluşur. Bunlar; elektronik, atomik, yönelimli veya dipolar ve iyonik kutuplanmadır (Şekil 2.6). Şimdi bu mekanizmaları kısaca açıklayalım.

Dielektrik Mekanizmalar



Şekil 2.6 Dilektrik mekanizmalarının frekans karşılıkları

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 değişir. Elektronik kutuplanma bir atom çekirdeğini çevreleyen elektron bulutlarının yer değiştirmesiyle meydana gelir. Böyle yer değiştirmeler mor ötesi ve görünür bölge frekansında oluşur.

Atomik Kutuplanma

Uygulanan bir elektrik alanın altında birbirine yakın olan pozitif ve negatif iyonların yayılması ile meydana gelir. Elektronik ve atomik kutuplanmanın her ikisi de atom veya moleküllerin kutuplanabilirliğine bağlı olarak momentler oluştururlar.

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.

İyonik Kutuplanma

Ara yüzeysel 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 ara yüzeylerinde yük taşıyıcıları engellendiğinde meydana gelir. Bu yüklerin artışının neden olduğu birikmeden dolayı elektrik alanın bozulması maddenin tüm sığasının artmasına neden olur.

Dielektrik durulma sonuç olarak 10^2 – 10^{10} Hz frekans aralığında değişen elektrik alandan kaynaklanan elektrik yüklerinin veya dipollerin bir hareketedir. Bu mekanizma 10^{12} Hz' den büyük frekanslara sahip moleküller 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_∞) gözlenir. Durulma zamanı bu iki uç arasında her hangi bir yerde meydana gelir. Enerji soğurma süreci için durulma zamanı

$$\tau = \left[2\pi f_{mox}\right]^{-1} \tag{2.4.4}$$

şeklinde verilir.

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 alanın etkisi altında yönelimli kutuplanma oluşmasına neden olan elektrik alanı doğrultusunda yönelecek biçimde dipoller döner. Dipol dönmesi hem $\varepsilon_r^{'}$ hem de $\varepsilon_r^{''}$ de genellikle mikrodalga bölgesinde oluşan durulma frekansında bir değişmeye neden olur.

Debye Denklemi

Tek durulma zamanlı bir dielektrik için kompleks geçirgenlik, Debye eşitliği ile;

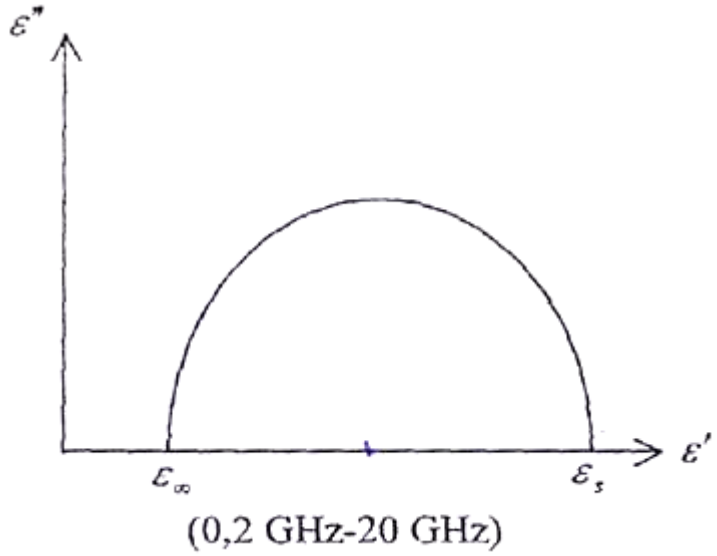
$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \tag{2.4.5}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\omega \to 0$ iken ε_s ve $\omega \to \infty$ iken ε_∞ değerleri reel geçirgenliğin limit değerleridir (Debye 1929).

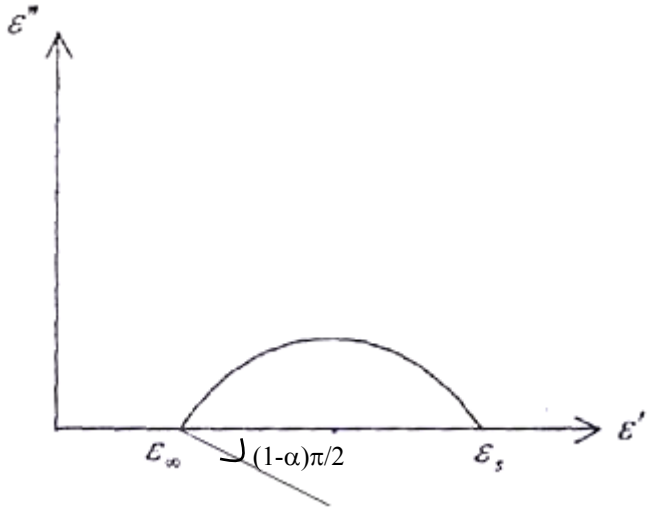
Cole – Cole Denklemi

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 $\varepsilon^{'} = 0$ ekseni

üzerinde olan ve kayıp faktörü pikinin ise 1/τ da oluştuğu bir yarım daire meydana getirir (Şekil 2.7). Kompleks geçirgenlik, ε'' sanal kısmının düşey eksende, ε' reel kısmının ise yatay eksende bağımsız parametre olarak frekansı göre çizildiği bir diyagram üzerinde gösterilebilir. Bu diyagrama Cole – Cole diyagrama adı verilir. Cole – Cole diyagramı, sistemin tek bir durulma zamanına sahip olup olmadığının anlaşılmasını sağlar. Bu şekil, dağılım fonksiyonunun farklı tiplerinin tanımlanması için de kullanışlıdır ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Çoklu durulma frekansına sahip bir malzeme içinse, merkezi ε' = 0 ekseninin altında kalan bir yarım daire (simetrik dağılım) veya bir yay oluşturur (Şekil 2.8).



Şekil 2.7 İsopropil alkolün ölçümünün Cole-Cole diyagramı



Şekil 2.8 Cole – Cole modelinin şematik çizimi

Tek durulma zamanlı bir dielektrik için bu şekillenim, ε' ekseni üzerinde $\varepsilon' = (\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) / 2$' de merkezi olan ve yarıçapı $\varepsilon' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ olan bir yarım daire şeklindedir. $\omega_{max}\tau = 1$ iken $\varepsilon'' = (\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)/2$ değerinde ε'' en yüksek değerini alır.

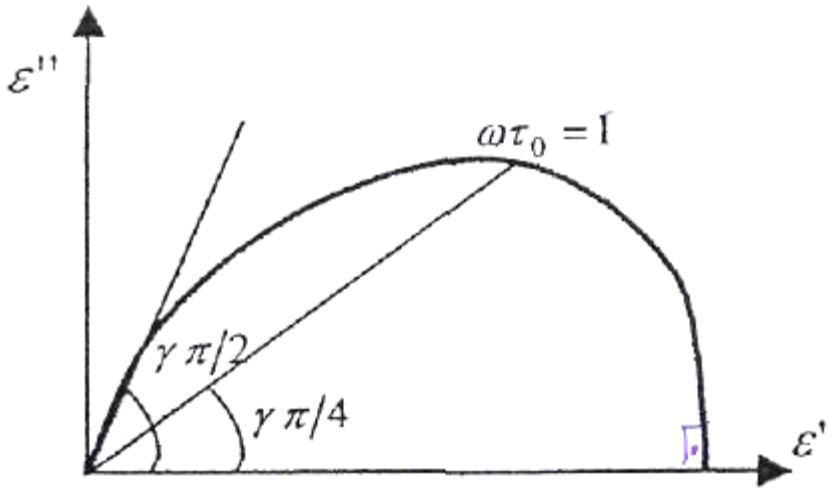
Cole – Cole kompleks düzlemde yay şekli ile Debye dielektrik ifadesini genelleştirmiş, hatta bunu durulma zamanı dağılımlarının belirli bir tipine uygulamıştır. Bu ifadedeki kompleks geçirgenlik,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 0 \le \alpha < 1 \tag{2.4.6}$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik durulma zamanı dağılım fonksiyonunun simetrik genişlemesini niteler (Cole and Cole 1941).

Cole – Davidson Denklemi

Bu eşitlik, durulma zamanlı dağılım fonksiyonunun asimetrik genişlemesini niteler. Yay, düşük frekanslarda daireseldir fakat yüksek frekanslarda teğete paralel olarak yatay eksene (ε') yaklaşır. Bu teğet ile ε' ekseni arasındaki açı $\gamma\pi/2$' dir (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9 Cole – Davidson modelinin şematik çizimi

Bu ifadedeki kompleks geçirgenlik ise;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau))^\gamma} \quad 0 < \gamma \le 1 \tag{2.4.7}$$

şeklinde verilir. Çarpık bir yay meydana getiren bu eşitlik, Cole – Davidson tarafından ortaya atılmıştır (Davidson and Cole 1950).

Havriliak – Negami Denklemi

Bu denklem, Cole–Cole ve Cole–Davidson eşitliklerinin bir kombinasyonunu ortaya koyar;

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1+(i\omega\tau)^{1-\alpha})^\gamma} \qquad (2.4.8)$$

Bu denklem, dielektrik durulma süreçlerinde Cole–Cole, Cole–Davidson ya da her ikisinin de birden etkili olup olmadığını belirler. Bir başka deyişle $\alpha \neq 0$, $\gamma = 1$ için Cole – Cole tipi süreci, $\alpha = 0$ $\gamma \neq 1$ Cole – Davidson tipi süreci, $\alpha \neq 0, \gamma \neq 1$ ise her iki tip sürecinde etkili olduğunu gösterir (Havriliak and Negami 1966).

Arayüzeysel Kutuplanma

Durulma süreçlerini belirleyen yukarıdaki denklemlerin (Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak Negami) hepsi, dipol yöniliminden kaynaklanan süreçleri tasvir etmekte olup, sistemin, σ iletkenliği sıfır kabul edilmektedir.Dielektrik materyallerde, özellikle de kil ve polimelerde, bir alternatif elektrik alana maruz kaldıkları zaman durulma olayları görülebilir. Elektronik ve atomik durulmalar zayıf dipollerin çok hızlı titreşimiyle ilgilidir ve sadece yüksek frekanslarda ($>10^{10}$Hz) ölçülebilirler. Heterojen sistemler için dielektrik materyalde ilave bir durulma mevcut olabilir. Bu durulma, belirli bir işleme tabi tutulan safhalarda var olan ve artık maddede hareketsiz olan serbest yüklerin bulunmasından kaynaklanır. Ortamın bir takım iletkenliğinin belirlenmesinde yeterince yüksek sıcaklıklar için bu yükler uygulanan elektrik alanda hareket edebilirler. Bu yükler farklı iletkenlik ve geçirgenlikli iki ortam arasındaki ara yüzeyde bloklanmıştır. Uygulanan dış gerilimin frekansına bağlı olarak bir ara yüzeysel ya da Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) durulması meydana gelebilir. Bu çok katmanlı sistemlerin sonucu olabilir. MWS durulmasının ortaya çıktığı frekans, kilin iletken ve yalıtkan kısımlarının iletkenliklerinin ve geçirgenliklerinin değerleriyle bağlantılıdır.

MWS etkisi adı verilen ara yüzeysel kutuplanma, iki veya daha çok fazdan oluşan heterojen sistemlerde gözlenir. Bileşenlerin iletkenlikleri ve geçirgenliklerindeki farkın bir sonucu olarak, makroskobik ara yüzeylerde uzay yükü birikmesi meydana gelir. Yüklerin birikmesi, bağıl yük taşıyıcılarının yer

değiştirmesi veya yönelim alması ile oluşan diğer kutuplanma türlerinin (atomik, elektronik, yönelimli) tersine elektrik alanını değiştirir.

Aşağıda belirtilen Bona ve arkadaşları tarafından ileri sürülen, Havriliak Negami denklemine, iletkenliği açısal frekansa bağlayan kuvvet yasası etkisi eklenerek elde edilen geçirgenlik ifadesi

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1+(i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\gamma} - \frac{\sigma(i\omega)^{n-1}}{\varepsilon_o} \qquad (2.4.9)$$

şeklindedir. Bu denklemde eşitliğin sağ tarafındaki ilk iki terim Havriliak –Negami denklemidir. Ancak son terim, iletkenliği frekansa bağlayan kuvvet yasasıdır. Denklemde kullanılan σ ifadesi sistemin iletkenlik değeridir (Bona ve arkadaşları 2001).

Kil minerallerinin rijit katmanları arasındaki bölgede su ve değişebilir katyonlar bulunur. Bu yüzden killer heterojen özellik gösterirler. 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. Killerin ölçülen iletkenlik ve geçirgenlik değerleri, rijit katmanların ve katmanlar arası bölgenin ortak iletkenlik ve geçirgenlik değerleridir. Yani ara yüzeysel kutuplanmayı tanımlayan denklemde, killer tek bileşenli heterojen maddeler olarak ele alınmalıdır.

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.

Elektrik Modülü Formalizmi

Kompleks geçirgenlik $\varepsilon^*(\omega)$, 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.

$\varepsilon''(\omega)$' nın σ (iletkenlik) ile orantılı olduğu basit dc-iletkenliğinin etkilerinin $M''(\omega)$' daki Debye tipi pike çevrildiği $M^* = 1/\varepsilon^*$ dielektrik modülünü türetmek pratik hale gelmektedir. $\varepsilon''(\omega)$' dan $M''(\omega)$ 'ya geçerken ortaya çıkan beklenmedik olası değişimler basitce $M^*\varepsilon^*=1$ 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 arayüzeysel kutuplanma daima vardır.Genel olarak iletken katkılı sistemlerde arayüzeysel kutuplanma, iletkenlikten dolayı belirsizleşir. Yüksek olabilen dielektrik geçirgenlik ve iletkenlik yüzünden ara yüzeysel durulma görülmeyebilir. McCrum ve arkadaşları tarafından ortaya atılan "elektrik modülü" formalizmi ile bu zorluğun üstesinden gelebilmektedir. Elektrik modülü kullanmanın diğer bir avantajı da düşük frekanslardaki iletkenlik ve geçirgenliği büyük değerlerindeki değişiklikleri en aza indirmesidir.

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

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - \mathrm{i}\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + \mathrm{i}\frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} = M' + \mathrm{i}M'' \quad (2.4.10)$$

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

$$M_s = \frac{1}{\varepsilon_s}, \quad M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \quad (2.4.11)$$

şeklinde yazabiliriz. Elektrik modülü formalizmine göre durulma süreçlerini (Debye, Cole–Cole, Cole–Davidson, Havriliak – Negami ve MWS (arayüzeysel) yazabiliriz (Mc Crum ve ark., 1967).

MWS Eşitlikleri

Geçirgenlik modunda tanımlanmış olan denk.(2.4.9) un tersi alınarak, kompleks elektrik modülü aşağıdaki şekilde bulunmuştur. Basitlik açısından burada bu ifadenin sadeleştirilmişi alınmıştır(Küçükçelebi ve ark., 2005).

$$M^* = \frac{M_\infty M_s}{M_s + (M_\infty - M_s)[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\gamma - \dfrac{\sigma(i\omega)^{n-1} M_s M_\infty}{\varepsilon_o}} \tag{2.4.12}$$

Bu kompleks ifade reel ve sanal kısımlarına ayrılırsa:

$$M^* = M_h^{'} + iM_h^{''}. \tag{2.4.13}$$

$$A = \sqrt{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$$

$$\phi = tg^{-1}\left(\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2)}\right)$$

$$payda = M_S M_\infty e_O \sigma\omega^{n+1}\left(M_S A^\gamma + (M_\infty - M_S)A^{\frac{\gamma}{2}}\cos(\gamma\phi)\right)\sin(\pi n/2)$$

$$- 2M_S M_\infty \sigma e_O \omega^{n+1}(M_\infty - M_S)\sin(\gamma\phi)\cos(\pi n/2) + M_S^2(\sigma^2\omega^{2n}M_\infty^2 + e_O^2\omega^2)A^\gamma$$

$$+ 2(M_\infty - M_S)e_O^2\omega^2\left(\frac{M_\infty - M_S}{2} + M_S A^{\frac{\gamma}{2}}\cos(\gamma\phi)\right)$$

olmak üzere,

$$M_h^{'} = \frac{M_S M_\infty e_O \omega\left[e_O\omega\left(M_S A^\gamma + (M_\infty - M_S) * A^{\frac{\gamma}{2}}\cos(\gamma\phi)\right) - M_S M_\infty \omega^n \sigma A^\gamma \sin(\gamma\phi)\right]}{payda} \tag{2.4.14}$$

$$M_h^{''} = \frac{M_S M_\infty e_O \omega\left[(M_\infty - M_S)e_O\omega A^{\frac{\gamma}{2}}\sin(\gamma\phi) - M_S M_\infty A^\gamma \sigma\omega^n \cos(\pi n/2)\right]}{payda}. \tag{2.4.15}$$

Bu çalışmada, bir kil-organik kompleksi olan dimetilamonyum-montmorillonitin, yukarıdaki denklemlerde tanımlanan dielektrik parametreleri

($M_\infty, M_s, \alpha, \gamma, n, \tau, \sigma$) belirlenecektir. Bu parametrelerin bulunması, bu kompleksin dielektrik yapısı hakkında bilgi verecektir.

2.5 Dielektrik Parametrelerin Belirlenmesi

İncelenen örneğin dielektrik parametrelerinin ($M_\infty, M_s, \alpha, \gamma, n, \tau, \sigma$) belirlenmesi amacıyla, lineer olmayan Ki-kare testi uygulanmıştır. Bu yöntemde, deneysel olarak elde edilen ($\omega_i, M_i^{'}$) ve ($\omega_i, M_i^{''}$) veri çiftlerine sırasıyla (2.4.14) ve (2.4.15) deki denklemlerin uydurularak en iyi uyumu sağlayan parametreler belirlenir.

2.5.1. Ki-kare Testi

Deneysel olarak elde edilen ($\omega_i, M_i^{'}$) ve ($\omega_i, M_i^{''}$) (i=1,.., M) M adet veri çifti için, sırasıyla $M_h^{'}(\omega_i, a_k)$ ve $M_h^{''}(\omega_i, a_k)$ (k=1,…,N) değişken a_k parametreli teorik bağıntılar tanımlanır. Bu çalışmada, bilinmeyen parametre sayısı N=7 dir. Bu parametrelerin alabilecekleri alt ve üst sınırları da dikkate alınarak, beklenen değerlerine uygun (mümkünse en yakın) başlangıç değerleri verilir. Bu değerler için teorik $M_h^{'}(\omega_i, a_k)$ (2.4.14) ve $M_h^{''}(\omega_i, a_k)$ (2.4.15) bağıntıları ve deneysel ($\omega_i, M_i^{'}$) ve ($\omega_i, M_i^{''}$) verileri kullanılarak,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{M} \left\{ [M_i^{'} - M_h^{'}(\omega_i, a_k)]^2 + [M_i^{''} - M_h^{''}(\omega_i, a_k)]^2 \right\} \quad (k=1,\ldots,N) \qquad (2.5.1)$$

hesaplanır.

Her *i.* nokta için hesaplanan (teorik) ve deneysel değerler arasındaki farkların karelerinin bütün veri çiftleri için (i=1,..,M) toplamı χ^2 minumum olduğunda en iyi uyum elde edilmiş olur. Bu koşulu sağlayan a_k parametreleri de gerçek yapının belirtgenleri olurlar. χ^2 'nin minumum olması için, χ^2 nin a_k lara göre kısmi türevi alınır

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^{M} \left\{ \left[[M_i^{'} - M_h^{'}(\omega_i, a_k)] \right] \frac{\partial M_h^{'}(\omega_i, a_k)}{\partial a_k} + [M_i^{''} - M_h^{''}(\omega_i, a_k)] \frac{\partial M_h^{''}(\omega_i, a_k)}{\partial a_k} \right\} \quad (2.5.2)$$

Bu ifade de, her *i*. nokta için deneysel ve teorik bağıntı arasındaki farkları (residual) sırasıyla reel ve sanal kısımlar için,

$$\chi_1^i = [M_i^{'} - M_h^{'}(\omega_i, a_k)], \quad \chi_2^i = [M_i^{''} - M_h^{''}(\omega_i, a_k)] \ \ (i=1,\ldots M)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Burada, χ_1^i ve χ_2^i birer M boyutlu vektördür.

Benzer şekilde, her iki kısım için Jacobien matrisleri de,

$$A_1^{i,k} = \frac{\partial M_h^{'}(\omega_i, a_k)}{\partial a_k}, \quad A_2^{i,k} = \frac{\partial M_h^{''}(\omega_i, a_k)}{\partial a_k} \qquad (i=1,..,\mathrm{M}\ ;\ k=1,\ldots,N)$$

şeklinde tanımlarsak, Jacobien matrislerin transpozlarını alarak,

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2\sum_{i=1}^{M}\left\{A_1^{k,i}\chi_1^i + A_2^{k,i}\chi_2^i\right\} \qquad (k=1,..,N) \qquad (2.5.3)$$

ifadesi daha da basitleştirilmiş olur. Bu bağıntı da, N boyutlu bir vektördür.

Denk.(2.5.2) nin parametrelere göre bir kez daha kısmi türevi alınırsa,

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_l \partial a_k} \cong 2\sum_{i=1}^{M}\left\{\frac{\partial M_h^{'}(\omega_i, a_l)}{\partial a_l}\frac{\partial M_h^{'}(\omega_i, a_k)}{\partial a_k} + \frac{\partial M_h^{''}(\omega_i, a_l)}{\partial a_l}\frac{\partial M_h^{''}(\omega_i, a_k)}{\partial a_k} + O^2\right\} \quad (2.5.4)$$

elde edilir. Burada , O^2 ikinci mertebe kısmi türevleri içermekte olup, çoğunlukla ihmal edilirler. Bu bağıntıyı, yukarıda tanımlanan Jacobien matrisler ve transpozları cinsinden daha da kısaltarak,

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_l \partial a_k} \cong 2\sum_{i=1}^{M}\left[A_1^{k,i}A_1^{i,l} + A_2^{k,i}A_2^{i,l}\right] \qquad (l=1,..,\mathrm{N};\ k=1,\ldots,N) \qquad (2.5.5)$$

şeklinde yeniden düzenleyebiliriz. Elde edilen, simetrik ve pozitif tanımlı bu matrise, Hessian matris adı verilir. (2.5.3) ve (2.5.5) bağıntılarından yararlanarak,

$$H_{l,k} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_l \partial a_k} = \sum_{i=1}^{M}\left[A_1^{k,i}A_1^{i,l} + A_2^{k,i}A_2^{i,l}\right] \ (l=1,..,\mathrm{N};\ k=1,\ldots,N) \qquad (2.5.6)$$

$$b_l = -\frac{1}{2}\frac{\partial \chi^2}{\partial al} = \sum_{i=1}^{M}\left\{A_1^{l,i}\chi_1^i + A_2^{l,i}\chi_2^i\right\} \quad (l=1,\ldots,N) \qquad (2.5.7)$$

yazılabilir. Böylece *N* bilinmeyenli, lineer bağımsız *N* tane denklem sistemi,

$$\sum_{k=1}^{N} H_{l,k}\delta a_k = b_l \quad (l = 1,\ldots,N) \qquad (2.5.8)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklem sistemi çözülerek, başlangıç değeri verilen a_k parametrelerindeki değişme miktarları $\delta a_k = a_k^{yeni} - a_k^{eski}$ bulunur. Böylece birinci

adımda yeni parametreler $a_k^{yeni} = a_k^{eski} + \delta a_k$ şeklinde olacaktır. Tekrarlı (iteratif) olan bu çözüm sisteminde, elde edilen yeni parametreler, Denk.(2.5.1) de tanımlanan $\chi^2 \leq \varepsilon ps$ oluncaya kadar, şimdiye kadar tanımladığımız bütün bağıntılarda yerine konur. Burada εps, bizim belirleyeceğimiz çok küçük bir sayı olup, uyum ölçütü olarak tanımlanır. Bu ölçüt sağlandığında, belirlenen parametreler, gerçek yapının belirtgenleri olurlar.

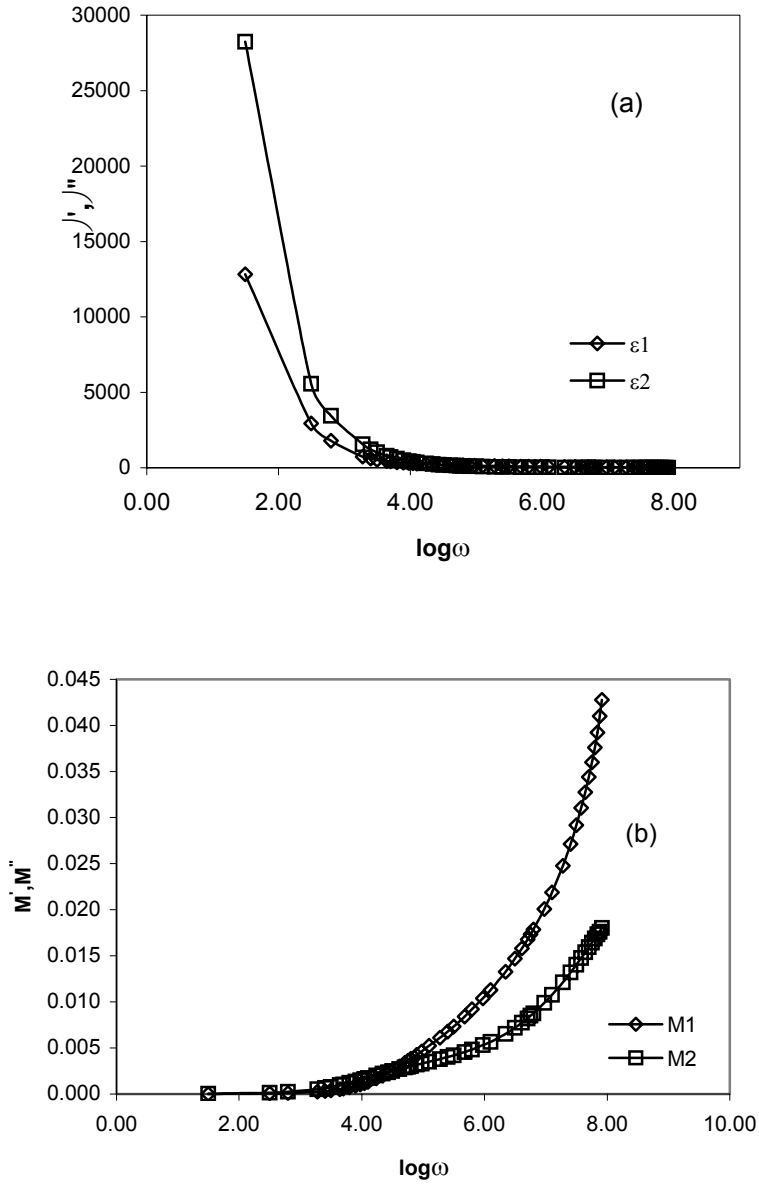
Bu çalışmada, enküçük kareler yöntemi olarak ta bilinen ve teorisi yukarıda kısaca açıklanan χ^2 testi ile parametrelerimizi belirlemek amacıyla, Fortran dilinde programlar yazılmıştır. Bu programlarda, ayrıntıları burada verilmeyecek olan Levenberg-Marquardt yakınsama algoritması kullanılmıştır. Bu algoritma ile yazılan program sonuçları bir sonraki bölümde verilmektedir.

3. UYGULAMA SONUÇLARI

3.1. Deneysel Veriler

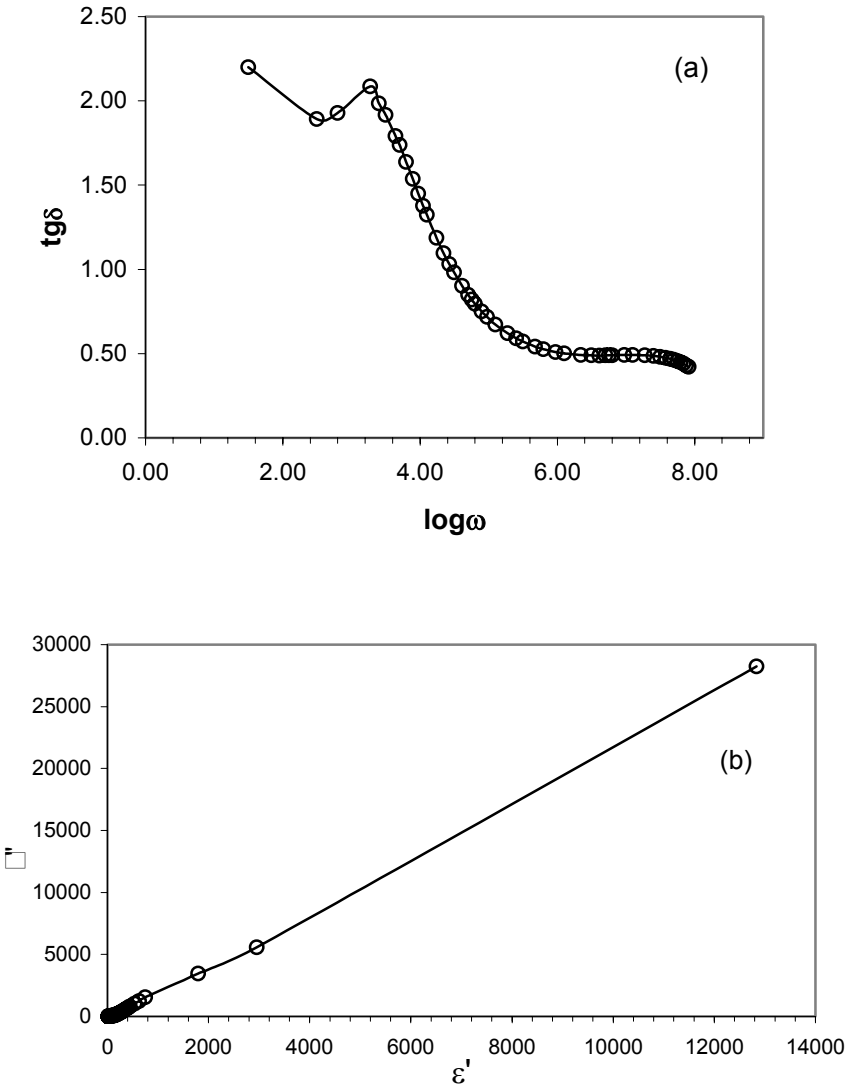
Dimetilamonyum montmorillonit kompleksinin kompleks geçirgenlik (ε^*) ve kompleks elektrik modülünün (M^*) reel ve sanal kısımları, deneysel olarak 5 Hz-13 MHz frekans aralığında aynı frekans değerlerinde olmak üzere 50 farklı frekansta ölçülerek kaydedilmiştir.

Bu verilerin frekansa göre davranışlarını görmek amacıyla , $\omega = 2\pi f$ olmak üzere, $\log \omega$ ya göre grafikleri Şekil 3.1 (a) ve (b) de verilmiştir.



Şekil 3.1. (a) Deneysel geçirgenlik, (b) Deneysel elektrik modüllerinin logaritmik frekansla değişimi.

Dielektrik geçirgenliğin reel ve sanal kısımlarının $\log\omega$ ya göre değişimleri incelendiğinde (Şek. 3.1a), hem ε' hem de ε''nin düşük frekanslarda çok büyük değerlere ulaştığı ($\varepsilon'' \cong 28000$ ve $\varepsilon' \cong 12500$) görülmektedir. Bu durum düşük frekanslar bölgesinde arayüzeysel kutuplanmanın etkisinin çok büyük olduğunu göstermektedir. Yüksek frekanslar bölgesinde ise, hem ε' hem de ε'' azalarak 1 değerine yaklaşmaktadır. Bu sonuçlar, başka araştırmacıların yaptığı incelemelerle uyum içindedir (Kaya ve ark., 1997).



Şekil 3.2. (a) kayıp tanjantın logaritmik frekansla,
(b) ε'' nin ε' ile değişimi.

Geçirgenlik modunda çizilen Cole-Cole eğrisinde (Şek.3.2.b) yarım daire elde edilememiştir. Bu yüzden yapıda etkili olan kutuplanma mekanizmaları, bu modda görülememektedir. Bu nedenle elektrik modülü formalizminin kullanılması uygun görülmüştür. Bu modda çizilen Cole-Cole eğrisi, Şek.3.4. de verilmiştir. Bu şekilden, düşük frekanslar bölgesinde etkili olan arayüzeysel kutuplanma (MWS) ile yüksek frekanslar bölgesinde etkili olan yönelimli kutuplanma (dipolar) mekanizmaları açıkça görülmektedir.

Dielektrik geçirgenliğin sanal kısmının reel kısmına oranı, kayıp tanjant olarak bilinir ve $\tan\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = M'' / M'$ ile gösterilir. Kayıp tanjantın $\log\omega$ ya göre grafiği Şek.3.2.a da verilmiştir. Bu grafikten yukarıda bahsedilen iki kutuplanma mekanizması belirgin bir şekilde görülmektedir.

3.2. Dielektrik Parametrelerin Hesaplanması

Önceki bölümde tanımlanan elektrik modülünün reel kısmı $M' = M'_h(\omega, a_k)$ ve sanal kısmının $M'' = M''_h(\omega, a_k)$ her ikisinde de bilinmeyen a_k parametreleri ortak olup; $a_1 = M_s$, $a_2 = M_\infty$, $a_3 = \gamma$, $a_4 = n$, $a_5 = \sigma$, $a_6 = \alpha$ ve $a_7 = \tau$ şeklinde eşleştirilmiştir. Bu parametreler tekrarlı (iteratif) yöntemle belirleneceğinden, bunlara anlamlı başlangıç değerleri verilmelidir. Aksi halde, Denk.(2.5.8) in sağ tarafındaki *b* değerleri sıfıra yaklaşmak yerine aşırı büyüyeceğinden δa değerleri de çok büyük olur ve yakınsama olmaz. Bu başlangıç değerlerinden $0 \le a_1, a_2, a_3, a_4, a_6, a_7 \le 1$ aralığında seçilirken sadece $-1 < a_5 < 0$ seçilmelidir.

Parametreleri belirlemek amacıyla yazdığımız Fortran programında, başlangıç değerleri için yukarıda belirlenen aralıkta değerler girildiğinde uyum ölçütü olarak en küçük $\chi^2 = 9{,}92.10^{-5}$ değeri elde edilmiştir. Böylece, Denk.(2.4.14) ve (2.4.15) de verilen değişken parametreli elektrik modülünün reel ve sanal kısımlarının deneysel verilere yeterince uyum sağladığı kabul edilmiştir. Bu uyum sonucunda elde edilen dielektrik parametreler Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Bu çizelgede verilen parametreler Denk.(2.4.14) ve (2.4.15) de yerine konularak elektrik modülünün reel ve sanal kısımları ω ya göre hesaplatılıp çizdiri-

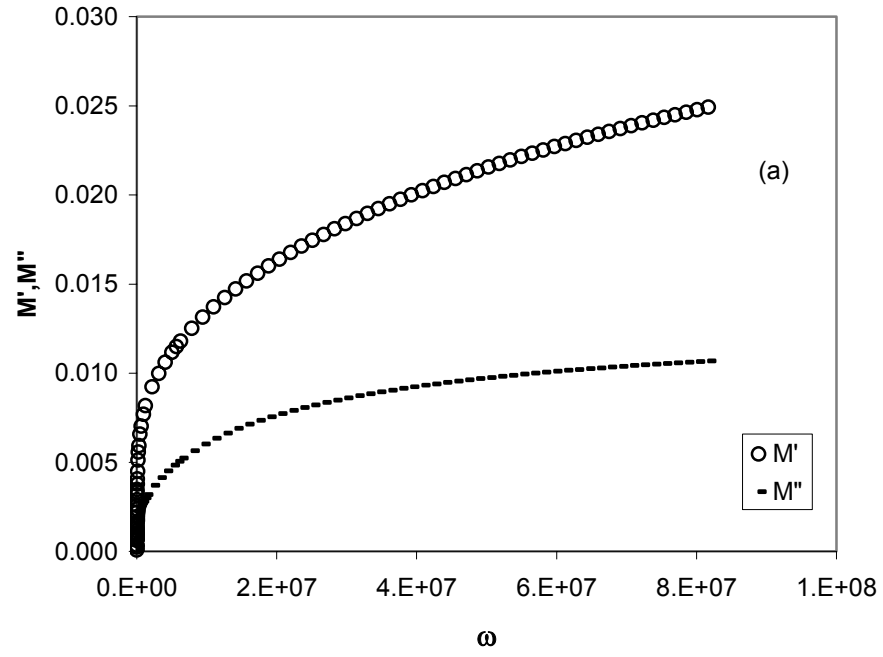
Çizelge 3.1. Uyum sonucunda bulunan dielektrik parametreler

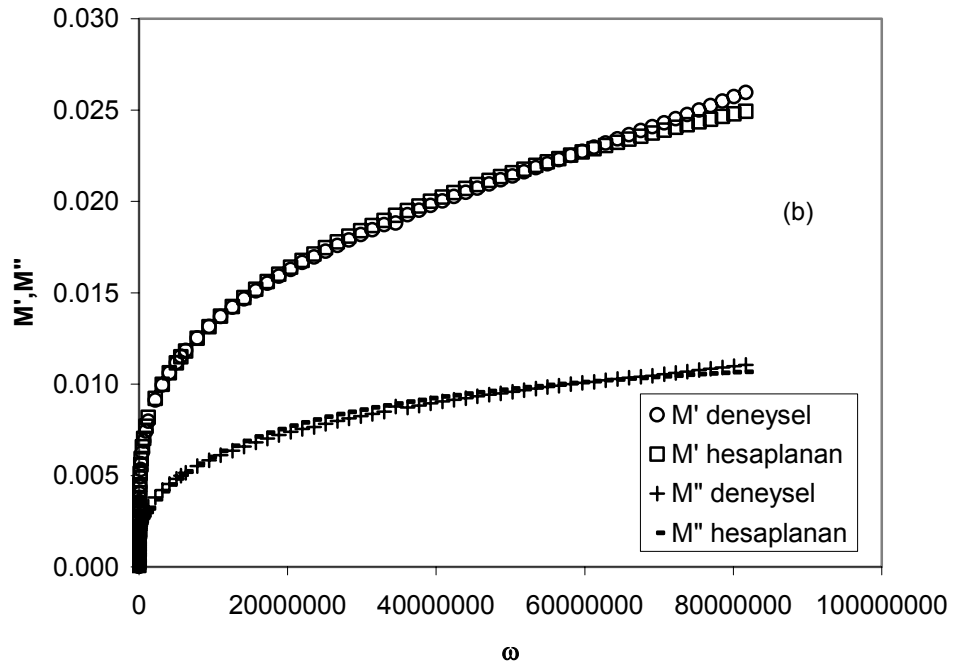
Dielektrik parametreler		Bulunan değerler
Vektörel	Sembolik	
a_1	M_s	0,009563
a_2	M_∞	0,064656
a_3	γ	0,732650
a_4	n	0,460701
a_5	σ	$5{,}6734.10^{-7}$ [(S/m)s^n]
a_6	α	0,378122
a_7	τ	$2{,}8264.10^{-7}$ [s]

lirse Şekil 3.3 (a) daki eğriler elde edilir. Deneysel ve hesaplanan elektrik modülü bağıntılarının uyumunu göstermesi bakımından, hem deneysel hem de hesaplanan eğriler aynı eksende ω ya göre Şekil 3.3 (b) de verilmiştir.

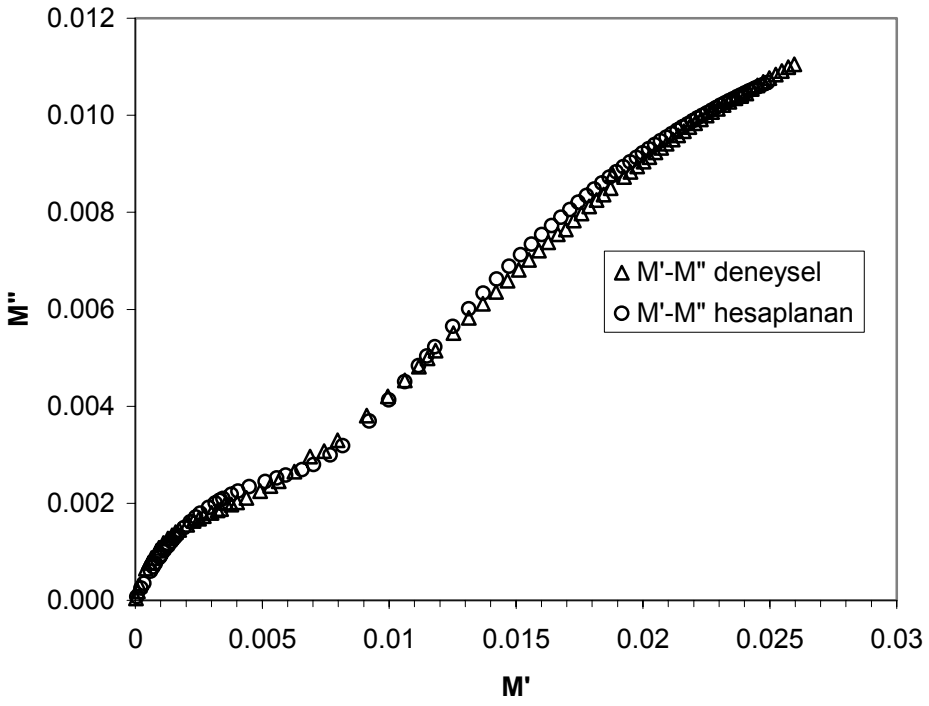
Şekil 3.3 (b), aynı zamanda deneysel ve hesaplanan elektrik modüllerinin uyumunun grafik olarak bir göstergesidir. Bu grafikten de görüldüğü gibi, hesaplanan M' modülü düşük frekanslarda deneysel modüle daha iyi uyum sağlarken, yüksek frekanslarda sapmalar göstermektedir. Öte yandan hesaplanan M'' modülünün, bütün frekans bölgelerinde deneysel modüle oldukça iyi bir uyum sağladığı görülmektedir.

Hesaplanan ve deneysel elektrik modüllerinin sanal kısımlarının (M'') reel kısımları (M') ile değişimi (Cole-Cole çizimi), aynı eksende çizilerek de aralarındaki uyum grafiksel olarak gösterilebilir (Şekil 3.4).





Şekil. 3.3. (a) Hesaplanan elektrik modülleri
(b) Hesaplanan ve deneysel elektrik modülleri



Şekil 3.4. Deneysel ve hesaplanan elektrik modüllerinin Sanal kısımlarının reel kısımları ile değişimi

3.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

Şekil 3.3.b de olduğu gibi, burada da yüksek frekans bölgelerinde uyumdan sapmalar görülmektedir. Bunu nedeni, yüksek frekans bölgelerinde daha az deneysel verinin kaydedilmiş olması olabilir. Çünkü uyuma zorlayıcı başlıca etken deneysel veri sayısıdır. Deneysel veri sayısı ne kadar fazla ise, teorik bağıntı deneysele uymaya o ölçüde zorlanacaktır.

Şekil 3.4 incelendiğinde, elde edilen tek bir Cole-Cole yarım dairesini temsil etmekten çok, iki farklı çapı ($M_\infty - M_s$) ve iki farklı durulma zamanı (τ) olan (biri diğerinden daha büyük çapa ve daha küçük durulma zamanına sahip) iki Cole-Cole yarım dairesinin toplamı olduğu izlenimini vermektedir. Bu varsayım doğru olsa bile, deneysel ve teorik elektrik modüllerinin uyumundan elde edilen parametreler büyük yarım dairenin parametreleridirler. Bir başka deyişle, elde edilen bu yedi parametre, yüksek frekanslar bölgesinde etkili olan yönelimli kutuplanmanın parametreleri olmaktadır. α parametresinin sıfıra yakın (0,37) ve γ parametresinin

1 ‘e yakın (0,73) olması, bu numunedeki MWS sürecinin Cole-Cole tipi sürece uyduğunu göstermektedir. n=0,46 değeri ise, σ iletkenliğinin uygulanan alanın frekansına bir miktar bağlı olduğunu göstermektedir.

Teorik elektrik modüllerinin deneysel elektrik modüllerine uyumundan elde edilen ve Çizelge 3.1 de verilen bu uyum parametreleri, kil-organik kompleksleri için ilk kez elde edildiğinden literatür karşılaştırması yapılamamıştır. Bu nedenle özgün bir Yüksek Lisans çalışması olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Anderson J.C., 1964, Dielektricks, Spottiswoode, Ballantyne & Co.Ltd., Londra.

2. Bailey, S.W. 1980b. Structures of layer silicates.Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification.Brindley, G. W., Brown; G. (Eds.), ch.1, London, Mineralogical Society.

3. Bona, N., Ortenzi, A. And Capaccioli, S., 2001, Advances in Understanding The Relationship Betwen Rock Wettability And High –Frequency Dielectric Response, Journal of Petroleum Science And Engineering, vol:960.

4. Carrıer M., Soga K., 1999, Afour Terminal Measurement System For Measuring the Dielectric Properties of Clay at low Frequencies, Journal of Engineering Geology 53,115-123

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. **Havriliak, S. and Negami, S., 1966**, Journal of Polymer Science, C14, p.99

9. **Hewlet Packard**, Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials, Application Note 1271-1.

10. **Jenkins, R. 1988**. Selected Powder Diffraction Data for Education and Training. JCPDS.

11. **Karaca, F.1987**. Modüler Organik Kimya, Abo Matbaacılık Sanayi ve Tic. Ltd. Şti. Ankara.

12. **Kaya, A., Fang, H.Y. 1997**, Identification of Contamined Soils by Dielectric Constant and Electrical Conductivity, Journal of Environmental Engineering, P.169-177.

13. Kuşak F., 2002, Dielektrik Malzemeler ve Kutuplanma Mekanizmaları,Yüksek Lisans Semineri, Konya.

14. Küçükçelebi H.,1988, Kil Mineralleri ve İlgili Filosilikatların Kristal Yapıları, Yüksek Lisans Semineri, Konya

15. Küçükçelebi, H., Durmuş, H., Deryal, A.,Taşer, M., Karakaya, M.Ç., 2005, Montmorillonitin Radyofrekans ve Mikrodalga Bölgesindeki Dielektrik Özellikleri ve Aktivasyon Enerjisi, 12. Ulusal Kil Sempozyumu, Van, p.204-212.

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

17. Mortland,M.M. 1970. Clay-Organic Complexes and interactions.Advan.Agnon. 22:75-117

18. Purcel E.M.., 1994, Berkeley Fizik I (Elekrik ve Manyetizma), (Çev. Prof. Dr. Tahsin Durlu, Prof.Dr. Yalçın Elerman), Bilim Yayınları, Ankara.

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

20. Smith, C.R. 1934. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases J.Am.Chem.Soc. 56:1561-1563.

21. Tareev B., 1975, Physics of Dielectric Materials, Mir Publishers, Moscow.

22. Taşer M.,1998, Kil Minerallerinde Adsorpsiyonun Etkisinin Kırınım Yöntemleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Konya

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