

BENZEN VE KARBON TETRAKLORÜR'DE ÇÖZÜNEN
KORO BENZEN'İN DİPOL MOMENTİNİN
DENEYSEL OLARAK BULUNMASI

Zeki Kartal

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman:Yrd.Doç.Dr.Naci Ekem

Eylül-1987

Zeki Kartal'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "BENZEN VE KARBON TETRAKLOÜR'DE ÇÖZÜNEN KORO BENZEN'İN DİPOL MOMENTİNİN DENEYSEL OLARAK BULUNMASI" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.14/10/1987

Üye : Doç. Ertuğ ARAL

Üye : Doç. M. S. KILICKAYA

Üye : Y. Doç. Dr. Naci EKEM

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.10.1987..
gün ve ...159/2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Rüstem KAYA

ÖZET

Bu tezde özellikle polar olmayan benzen ve karbon tetraklorür gibi çözücülerde çözünebilen bazı organik moleküllerin, düşük konsantrasyonlarda dipol momentini tayin edilmiştir. Bu çalışmada organik molekül olarak kloro benzen molekülü alınmıştır.

Kloro benzenin dipol momentini tayin etmek için benzen ve karbon tetraklorürde hazırlanan düşük konsantrasyonlu, farklı çözeltilerde, değişik sıcaklıklarda dielektrik sabitleri ölçülmüştür. Dielektrik sabiti ölçümü için "Heterodyne metodu" kullanılmıştır. Deney sıcaklıklarında kloro benzen'in kırılma indisleri ve gerekli diğer büyüklükler literatürden alınarak dipol moment değerleri hesaplanmıştır.

SUMMARY

In this thesis, some organic molecules which are soluble in solvents like benzene and carbon tetrachloride are studied in order to determine their dipole moments in low concentrations. As an organic molecule, the chlorobenzene molecule is taken in this research work.

In order to determine the dipole moment of chlorobenzene, the sample which is prepared in benzene and carbon tetrachloride was low in concentration. The experiments are carried out in different solvents and at different temperatures and the dielectric constants are measured. The "heterodyne method" is used for dielectric constant measurements. The index of refractions of chlorobenzene at the experimental temperatures and other necessary quantities are taken from the literature and then the values of dipole moments are calculated.

T E Ő E K K Ü R

Tez alışmalarımın bütününde her türlü ilgi, destek ve teşviklerini fazlasıyla gösteren tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr.Naci EKEM'e, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr.Ercan GÜVEN'e, Fizik Kürsüsü Başkanı Sayın Doç.Ertunç ARAL'a, Doç.Selami KILIÇKAYA ve Yrd.Doç.Dr. Önder ORHON'a, deney çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen tüm Fizik ve Kimya Bölümü mensuplarına, maddi ve manevi katkıda bulunan değerli meslektaşlarım Bolvadin Meslek Yüksekokulu elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
2. ELEKTRİK ALAN ETKİSİNDEKİ YÜKLER, MAXWELL DENKLEM - LERİ	2
2.1. Bir Elektrik Alan Etkisinde Kalan Maddedeki Yüklerin Dizilişleri	2
2.2. Maxwell Denklemleri	3
2.2.1. I. Maxwell denklemi	3
2.2.2. II. Maxwell denklemi	7
2.2.3. III. Maxwell denklemi	9
2.2.4. IV. Maxwell denklemi	10
3. DİELEKTRİKLER	12
3.1. Dielektrik Sabiti	12
3.2. Dielektrik Sabiti ile Kırılma İndisi Arasında- ki İlişki	13
3.3. Elektrik Moment	16
3.4. Devamlı ve İndüklenmiş Dipol Momentler	19
3.5. Clausius-Mosotti Denklemi	26
3.6. Debye Denklemi	31
3.7. Debye Denklemine Kuantum Mekanikinde Doğrulanması	38
3.8. Debye Denklemiindeki Niceliklerin Şiddetleri ve Fiziksel Önemi	39
3.9. Debye Denklemine Deneysel Olarak Gerçeklenmesi	42
3.10. Polarizasyonun Ekstrapole Edilmiş Kırılma İndisi ile İlişkisi	45
4. MOLEKÜLLERİN ÖZELLİKLERİ ve MOLEKÜLER YAPI	54
4.1. Polar ve Polar Olmayan Moleküller	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Eriyiklerdeki Dipol Moment	58
4.3. Dielektrik Sabitleri ve Molekül Yapısı	64
4.4. Debye Denklemine Sınırlamaları	68
5. DİPOL MOMENT ÖLÇÜM METODLARI	71
5.1. I. Gas Metodu	71
5.2. II. Gas Metodu	72
5.3. I. Sol ve II. Sol Metodları	72
5.4. Heterodyne Metodu	73
6. SIVILARIN DIELEKTRİK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN DENEY SETİ	75
6.1. Rezonans Devresi	75
6.2. Numune Hücresi ve Faydalı Sıvası	77
6.3. Çözücü ve Çözünen Maddelerin Bazı Özelliklerinin Tayini	79
6.4. Çözeltinin Dielektrik Sabiti Ölçümü	79
6.5. Çözeltide Dipol Moment Ölçümü	80
7. DENEY SONUÇLARI	85
7.1. Benzen-Kloro benzen ($C_6H_6-C_6H_5Cl$) Çözeltisinin Dielektrik Sabiti ve Kloro benzenin Dipol Momenti	85
7.1.1. Benzen-Kloro benzen Çözeltisinin dielektrik sabiti	85
7.1.2. Benzende çözünen Kloro benzen molekülünün dipol momenti	87
7.2. Karbon tetraklorür-Kloro benzen ($CCl_4-C_6H_5Cl$) Çözeltisinin Dielektrik Sabiti ve Kloro ben- zenin Dipol Momenti	93
7.2.1. Karbon tetraklorür-Kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabiti	93
7.2.2. Karbon tetraklorürde çözünen Kloro ben- zen molekülünün dipol momenti	95
8. SONUÇ	101

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

KAYNAKLAR DİZİNİ 102

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polar ve polar olmayan maddelerdeki yüklerin... elektrik alan yokken ve elektrik alan etkisinin -deki dizilişleri	3
2.2. Bir V hacmi içindeki Q yükünün P(x,y,z)'deki elektrik alanı	4
2.3. $\vec{B}(\vec{r},t)$ magnetik alanının bir dA yüzeyinden geçirdiği magnetik akı	11
3.1. Plakları arasında dielektrik madde bulunan bir kondansatörün elektrik alanı	17
3.2. Bir elektrik alanda bulunan iki denge konumunda bir q yükünün elâstik olarak titreşmesi	21
3.3. Sabit bir dış elektrik alan içindeki dielektrik küre	26
3.4. $d\Omega$ katı açısının gösterimi	33
3.5. L(x) ile x arasındaki bağıntısının grafiği	35
3.6. Polarizasyonun frekansın logaritmasına göre grafiği	41
3.7. Bazı maddelerin $PT = f(T)$ grafikleri	44
3.8. Dielektrik sabitinin frekansla değişimi	53
4.1. İki atomun bir molekül oluşturmaları esnasında karşılıklı potansiyel enerjilerinin değişimi ..	55
4.2. CCl_4 molekülünün geometrik yapısı ve bağları ..	57
4.3. H_2O (su) molekülünün geometrik yapısı ve bağları ..	58
4.4. Karışımın polarizasyonunun çözünene göre değişim grafiği	62
4.5. Sabit yoğunlukta bazı maddelerde ξ 'un T ile değişimleri	65
4.6. Benzen ve türevlerinin geometrik yapıları	67
6.1. Seri RLC elektriksel rezonans devresinin şeması	75
6.2. Rezonans devresinin şematik olarak alet bağlantısı	76
7.1-a Benzen-Kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabitinin konsantrasyonla değişimi	89
7.1-b Benzen-Kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabitinin konsantrasyonla değişimi	90
7.2-a Benzen-Kloro benzen çözeltisinin yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.2-b Benzen-Kloro benzen çözeltilisinin yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi	92
7.3-a Karbon tetraklorür-kloro benzen çözeltilisinin dielektrik sabitinin konsantrasyonla değişimi .	97
7.3-b Karbon tetraklorür-kloro benzen çözeltilisinin dielektrik sabitinin konsantrasyonla değişimi .	98
7.4-a Karbon tetraklorür-kloro benzen çözeltilisinin yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi	99
7.4-b Karbon tetraklorür-kloro benzen çözeltilisinin yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi	100

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

Kimyasal bileşiklerin yapısının tayininde ve birçok yeni özelliklerinin anlaşılmasında dipol momentlerin oynadığı rol onların bilim açısından önemini artırmaktadır. Bu sebeple dipol momentlerle ilgili çalışmalar sürekli olarak geliştirilmektedir.

Bu çalışmada; sıvıların dipol momentlerinin ölçümü için geliştirilip, hazırlanan bir dipolmetre yardımıyla kloro benzenin dielektrik sabitinin gerçel kısmını ölçerek dipol momenti hesaplanmıştır.

2. ELEKTRİK ALAN ETKİSİNDEKİ YÜKLER, MAXWELL DENKLEMLERİ

2.1 Bir Elektrik Alan Etkisinde Kalan Maddedeki Yüklerin Dizilişleri

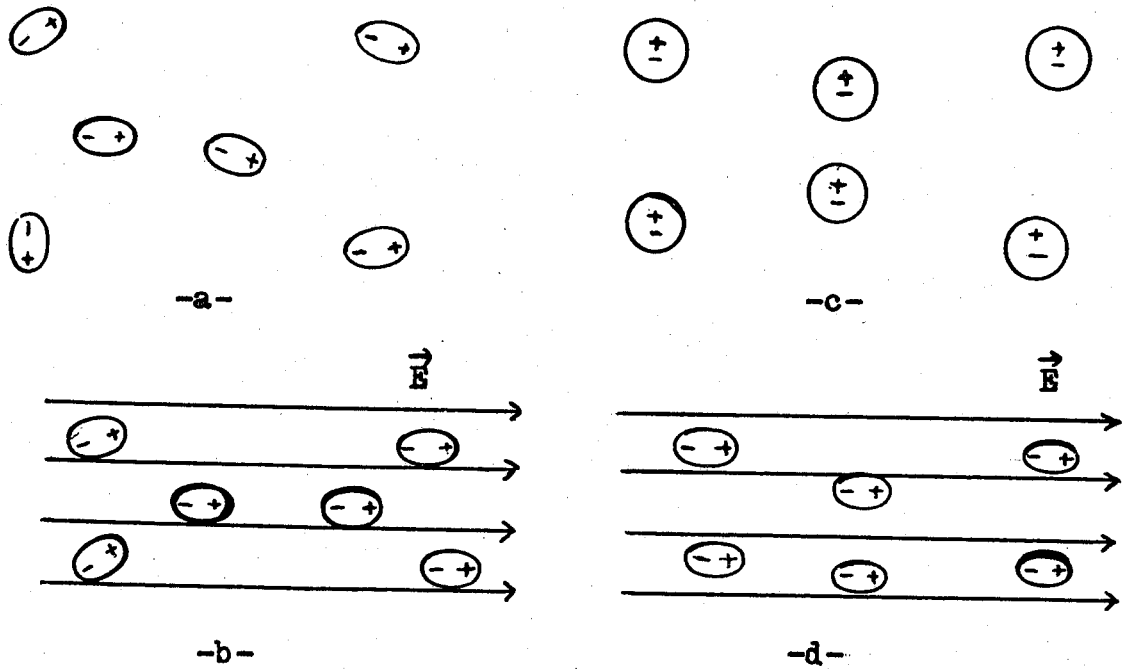
Bir maddeyi meydana getiren moleküller polar veya polar olmayan moleküller olabilir (Polarlık ve apolarlık için 4.1'e bakınız). Bir maddedeki moleküller ister polar olsun isterse polar olmasın, herhangi bir dış etkiye maruz kalmamışlarsa gelişi güzel bir diziliş gösterirler.

Polar bir molekül elektrik alan etkisinde kalırsa polarize olur. Yani molekülün eksenini elektrik alan doğrultusuna almaya çalışır. Neticede elektrik alan doğrultusu ile molekülün eksenini arasında belirli bir açı oluşur. Ancak bu açının değeri elektrik alanın şiddetine ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bir maddenin tümü göz önüne alındığında polar moleküllerin bir çoğu elektrik alan doğrultusunu alır (Şekil 2.1-a, b).

Polar olmayan moleküller bir elektrik alan içine konuldukları vakit molekülün yüklerinde bir kayma meydana gelir. Demek ki polar olmayan bir molekül elektrik alan etkisiyle polar hale gelmektedir. Yani polar olmayan molekül polarize olmaktadır. Polarize olan bu moleküller de çoğunlukla elektrik alan doğrultusuna yönelirler (Şekil 2.1-c,d).

O halde bir dielektrik madde ister polar moleküllerden isterse polar olmayan moleküllerden meydana gelmiş olsun bir dış elektrik alanın etkisinde polar hale gelmektedir. Moleküllerin polarizasyonu için moleküldeki pozitif ve negatif yüklerin birbirlerine göre yer değiştirmeleri gerekmektedir. Bu yer değiştirme maddenin cinsine göre 10^{-15} s ile 10^{-6} s arasında değişen bir sürede olmaktadır (Murphy and Morgan, 1937).

Bu durumda yer değiştiren yüklerin hızları ışık hızıyla mukayese edilebilecek derecede büyüktür. Yani yüklerin hızları relâtivistiktir. Bu durumda elektromagnetizmanın temel denklemleri olan "Maxwell Denklemleri"ni relâtivistik şekilde yazmak gerekir.



Şekil 2.1

Polar ve polar olmayan maddelerdeki yüklerin elektrik alan yokken ve elektrik alan etkisinde dizilişleri

2.2 Maxwell Denklemleri

2.2.1 I. Maxwell denklemi

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bir V hacmi içine düzgün olarak dağılmış Q yükünün meydana getirdiği yük yoğunluğu $\rho(\vec{r}')$ ise, bu yüklerin $P(x,y,z)$ noktasında meydana getireceği elektrik alanın ifadesi

$$\vec{E}(\vec{r}) = \int_V \frac{\rho(\vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' \quad (2.2.1.1)$$

şeklinde verilir (Schwartz, 1972).

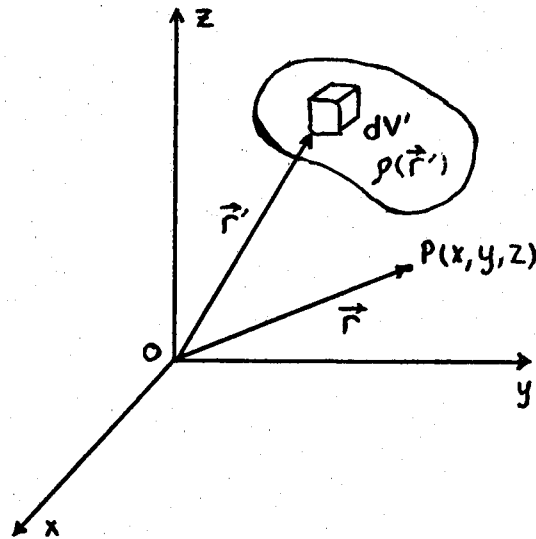
Eğer bir V hacmi içindeki net yük sıfır ise bu hacim -deki $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ dır. Bunu göstermek için Eş.(2.1)'deki $\vec{E}(\vec{r}')$ değerini kullanırsak

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \nabla \cdot \int_V \frac{\rho(\vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV'$$

olur. Buradaki ∇ operatörü türev operatörüdür. Bu yüzden \int operatörü ile ∇ operatörü yer değiştirebilir.

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \int_{\text{tüm uzay}} \frac{\nabla \cdot \rho(\vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' \quad (2.2.1,2)$$

∇ operatörü üssüz uzayda tanımlandığından,



Şekil 2.2

Bir V hacmi içindeki Q yükünün $P(x, y, z)$ 'deki elektrik alanı

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \int_{\text{tüm uzay}} \rho(\vec{r}') \vec{\nabla} \cdot \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' \quad (2.2.1.3)$$

olur. Bu eşitlikteki ikinci taraf için gerekli işlemler yapılırsa

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} = (\vec{r} - \vec{r}') \cdot \left[\vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right] + \frac{\vec{\nabla} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \right) \cdot [(x - x') \hat{i} + \\ &\quad (y - y') \hat{j} + (z - z') \hat{k}] \\ &= \frac{\partial (x - x')}{\partial x} + \frac{\partial (y - y')}{\partial y} + \frac{\partial (z - z')}{\partial z} \\ &= 1 + 1 + 1 = 3 \end{aligned}$$

olur.

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \right) \left[(x - x')^2 + \right. \\ &\quad \left. (y - y')^2 + (z - z')^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \\ &= - \frac{3(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \end{aligned}$$

olduğundan bu değerlerin yerlerine konulmasıyla

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} = -3 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} + \frac{3}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} = 0$$

sonucuna ulaşılır. Buna göre $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 0$ olur.

Şimdi de $\vec{r} = \vec{r}'$ alarak bir noktasal yükün kendi üzerin-
de meydana getirdiği etkiyi bulalım.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) &= \int_{\substack{r \text{ ye çok} \\ \text{yakın küre}}} \rho(\vec{r}') \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' \\ &= \rho(\vec{r}) \int_{\substack{r \text{ ye çok} \\ \text{yakın küre}}} \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV'\end{aligned}$$

olur. Bu ifadeye $\vec{\nabla}' = \left(\frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z'} \right)$ olmak üzere

$\vec{\nabla} \rightarrow -\vec{\nabla}'$ dönüşümünü uygularsak $x \rightarrow -x'$, $y \rightarrow -y'$ ve $z \rightarrow -z'$ olacağından bu ifade şu şekli alır:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) \int_{\substack{r \text{ ye çok} \\ \text{yakın küre}}} \vec{\nabla}' \cdot \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV'$$

Bu ifadenin sağ tarafına

$$\int_{\substack{A \text{ nın kapat-} \\ \text{tığı } V \text{ hacmi}}} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} dV = \int_{\substack{A \text{ yüzeyi}}} \vec{v} \cdot \hat{n} dA$$

şeklinde olan GAUSS TEOREMİNİ uygularsak

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) &= +\rho(\vec{r}) \int_{\substack{r \text{ ye çok} \\ \text{yakın küre yüzeyi}}} \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \cdot \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dA' \\ &= \rho(\vec{r}) \int_{\substack{r \text{ ye çok} \\ \text{yakın küre yüzeyi}}} \frac{dA'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2}\end{aligned}$$

r ye çok yakın kürenin yüzeyi olan dA' için

$$dA' = 4\pi (|\vec{r} - \vec{r}'|)^2$$

bağıntısı yazılabileceğinden buna göre ifadenin son şekli

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (2.2.1.4)$$

olur. Bu son denkleme I. Maxwell denklemi denir.

Buradaki $\rho(\vec{r})$ yük yoğunluğunun ρ_f gibi serbest yüklerin yük yoğunluğu ile ρ_p gibi polarizasyon yüklerinin meydana getirdiği yük yoğunluklarından meydana geldiğini düşünersek

$$\rho = (\rho_f + \rho_p)$$

olacağından

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 4\pi (\rho_f + \rho_p)$$

eşitliği yazılır. Bu eşitlikte $\rho_p = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$ yi kullanırsak

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi (\rho_f - \vec{\nabla} \cdot \vec{P}) = 4\pi \rho_f - 4\pi \vec{\nabla} \cdot \vec{P}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} + 4\pi \vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 4\pi \rho_f$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} + 4\pi \vec{P}) = 4\pi \rho_f$$

ρ_f serbest yükleri bir alan doğurmaktadır. Bu alana "deplasman alanı" denir. Deplasman alanı \vec{D} ile gösterilirse

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$$

den yararlanarak I. Maxwell denklemi

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi \rho_f \quad (2.2.1,5)$$

şeklinde yazılır.

2.2.2 II. Maxwell denklemi

Biot - Savart ile Amperé çok hassas deneylerle \vec{B} magnetik alan vektörünün, akım yoğunluğu vektörüne bağıllığı nın ifadesini bulmuşlardır (Özemre, 1983). Bu sonucu

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int \frac{\vec{J}(\vec{r}') \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' \quad (2.2.2.1)$$

şeklinde bir formülle göstermişlerdir. Bu bağıntıdan da görüldüğü gibi $\vec{B}(\vec{r})$ nin sıfırdan farklı oluşu yalnızca elektrik akımının varlığına bağlıdır. Bu sonuç magnetik alanın kaynağı olarak magnetik yüklerin mevcut olmadığını söylemektedir. Bunun gerçek olup olmadığını göstermek için

$$\vec{\nabla} \times (u\vec{A}) = (\vec{\nabla}u) \times \vec{A} + u(\vec{\nabla} \times \vec{A})$$

vektör özdeşliğini ve

$$u = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad \vec{A} = \vec{J}(\vec{r}')$$

dönüşümlerini kullanarak $\vec{B}(\vec{r})$ ifadesini düzenlersek

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \vec{J}(\vec{r}') \right] &= \left(\vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \times \vec{J}(\vec{r}') + \\ &\quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\vec{\nabla} \times \vec{J}(\vec{r}') \right] \\ \vec{\nabla} \times \left[\frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] &= - \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \times \vec{J}(\vec{r}') + \\ &\quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\vec{\nabla} \times \vec{J}(\vec{r}') \right] \end{aligned}$$

olur. Bu ifadedeki $\vec{\nabla} \times \vec{J}(\vec{r}')$ kısmını

$$\vec{J}(\vec{r}') = \sigma \vec{E}$$

bağıntısını göz önüne alarak

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}(\vec{r}') = (\vec{\nabla} \sigma) \times \vec{E} + \sigma (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = 0$$

olduğu gösterilebilir. Buna göre $\vec{B}(\vec{r})$ ifadesinin alacağı yeni şekil,

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \vec{\nabla} \times \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \quad (2.2.2.2)$$

olacaktır. Bu son ifadenin her iki tarafının diverjansını alırsak

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \frac{1}{c} \vec{\nabla} \times \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \right\} = 0$$

olur. Buradan II. Maxwell denklemi

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 0 \quad (2.2.2.3)$$

elde edilir.

Bu denklemin fiziksel yorumu: " Bir mıknatıs hiçbir zaman monopoll (tek kutuplu) olamayacağından çevresindeki magnetik alanın meydana getireceği magnetik akının cebirsel toplamı sıfırdır" şeklinde yapılır.

2.2.3 III. Maxwell denklemi

Eğer $\vec{J}(\vec{r})$ akım yoğunluğu vektörü zamanın bir fonksiyonu ise sonuç ne olacaktır. Bunun için

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.2.3.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}) \quad (2.2.3.2)$$

şeklinde verilen denklemleri birlikte göz önüne alalım.

Eş.(2.2.3.1) "Süreklilik Denklemi" olarak bilinir.

Eş.(2.2.3.2)'nin her iki tarafının diverjansını alalım

$$0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{c} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r})$$

olur. Bu sonuç Eş.(2.2.3.1) ile aykırılık göstermektedir.

Bu aykırılığı ortadan kaldırmak için Eş.(2.2.3.1) ile

Eş.(2.2.1.5)'den ρ yu eleyerek hareket etmek gerekir.

Eş.(2.2.1.5)'den ρ çekilirse

$$\rho = \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{D}}{4\pi}$$

olur. Bu değeri Eş.(2.2.3.1)'de yerine koyarak

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \left(\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{D}}{4\pi} \right)}{\partial t} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial (\vec{\nabla} \cdot \vec{D})}{\partial t} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{J} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.2.3.3)$$

formülü elde edilir. Eş.(2.2.3.2)'yi zamana bağlı olarak yazarken sağ taraftaki \vec{J} yerine

$$\vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2.3.4)$$

koyarak aykırılık ortadan kaldırılabilir. Buna göre

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{c} \left[\vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2.3.5)$$

şeklinde III. Maxwell denklemi elde edilir.

2.2.4 IV Maxwell denklemi

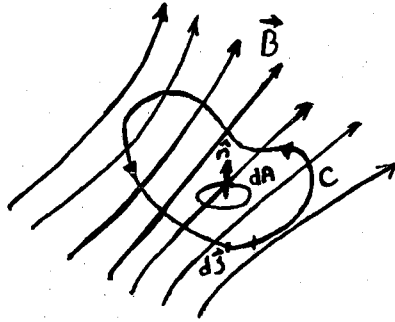
Faraday ve Henry tarafından, herhangi bir akım devre - sinde, magnetik alanın devrenin yüzeyinden geçen akısının zamana göre değişiminin devrede bir elektromotor kuvvet o - luşturduğu keşfedilmiştir. Bu duruma göre Gauss birimleri cinsinden

$$-\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \int_A \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \hat{n} \, dA = \oint_C \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} \quad (2.2.4.1)$$

olur. STOKES TEOREMİ yardımıyla sağ yandaki integrali bir yüzey integraline dönüştürerek ve integral altında türev alma kuralını uygulayarak

$$-\frac{1}{c} \int_A \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \cdot \hat{n} \, dA = \int_A [\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)] \cdot \hat{n} \, dA$$

eşitliği bulunur. Bu eşitlik A yüzeyi ne olursa olsun



Şekil 2.3

$\vec{B}(\vec{r}, t)$ magnetik alanının bir dA yüzeyinden geçirdiği magnetik akı

geçerli olacağından

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2.4.2)$$

şeklindeki IV. Maxwell denklemi elde edilir.

3. DIELEKTRİKLER

3.1 Dielektrik Sabiti

Homojen ve sınırsız bir dielektrik ortam içinde, aralarındaki uzaklık r olan q ve q' noktasal iki elektrik yükü arasındaki kuvvet

$$\vec{F} = \frac{qq'}{\xi r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (3.1:1)$$

ifadesiyle bilinir. Buradaki ξ iki yükün arasındaki ortamın karakteristik özelliğini belirleyen ve "Dielektrik sabiti" denilen bir büyüklüktür.

Bir maddenin dielektrik sabiti; o maddenin boşluktaki elektrik alan şiddetinin, yükün aynı dağılımı gösterdiği bir başka madde ortamındaki elektrik alan şiddetine oranıdır.

Boşluğun, M.K.S. birim sistemindeki dielektrik sabiti ξ_0 'ın değeri

$$\xi_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{farad}}{\text{m}}$$

dir.

q yüküne ve V potansiyeline sahip bir iletkenin kapasitesi $C = q/V$ bağıntısıyla bulunur. Herbirinin yüzeyi $S \text{ cm}^2$ ve aralarındaki uzaklık $d \text{ cm}$ olan iki paralel plaktan oluşan bir düzlem kondansatörün kapasitesi

$$C = \frac{\xi S}{4\pi d} \quad (\text{C.G.S.de}) \quad (3.1.2)$$

bağıntısıyla bilinir. Bu bağıntıyı M.K.S. birim sisteminde yazmak istersek $\xi = 4\pi \xi_0$ eşitliğini kullanarak

$$C = \frac{\xi_0 S}{d} \quad (3.1.3)$$

bağıntısı elde edilir. Herhangi bir ortamın dielektrik sabiti $\xi = \xi_r \xi_0$ bağıntısıyla verilir. Buradaki ξ_0 ; boşluğun dielektrik sabiti ve ξ_r de o ortamın bağıl (relâtif) dielektrik sabitidir. Bağıl dielektrik sabiti; burada plaklar arasındaki ortamın dielektrik sabitinin boşluğun dielektrik sabitine oranıdır. Genelde ξ_r dielektrik sabiti gibi kullanılmaktadır (Erdik, 1976).

Bir kondansatörün plakları arasında boşluk olduğu zaman kapasitesi C_0 ve plakları arasında bir yalıtkan madde olduğu zaman kapasitesi C ise

$$C = \xi C_0 \quad (3.1.4)$$

bağıntısı yazılır. Buradan dielektrik sabiti için

$$\xi = \frac{C}{C_0} \quad (3.1.5)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıdan da görüleceği gibi dielektrik sabiti birimsiz, boyutsuz bir büyüklüktür.

3.2 Dielektrik Sabiti ile Kırılma İndisi Arasındaki İlişki

$(n^2 = \xi \mu)$ Maxwell bağıntısını teorik olarak gösterebiliriz. Homojen ve sonsuz büyüklükteki bir ortamda monokromatik bir ışığın yol aldığını varsayalım. Bu durumda ortamın elektrik ve magnetik özelliklerini belirten ξ ve μ ; x, y, z 'ye bağlı değildir. Böylece

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \xi \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \vec{\nabla} \times \vec{H} \quad (3.2.2)$$

bağıntıları yazılabilir.

Elektrik ve magnetik kutupların ölçü büyüklüklerini $\epsilon^{-1/2}$ ve $\mu^{-1/2}$ ile orantılı olarak değiştirerek farklı özellikte yeni bir ortam elde edilmiş olur. Böylece

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}' &= \epsilon^{1/2} \vec{E} \quad , \quad \vec{H}' = \mu^{1/2} \vec{H} \\ \rho' &= \frac{\rho}{\epsilon^{1/2}} \quad , \quad \vec{I}' = \frac{\vec{I}}{\epsilon^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (3.2.3)$$

bağıntıları yazılabilir. Elektromagnetizmanın temel denklemleri olarak isimlendirilen "Maxwell denklemleri"nde Eş. (3.2.3)'deki değerleri koyarak ve gerekli düzenlemeleri yaparak, bu denklemlerin yeni elde edilen ortamdaki ifadeleri elde edilir. Bu durumda Maxwell denklemleri

$$\vec{\nabla}_x \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_x \epsilon^{-1/2} \vec{E}' &= - \frac{1}{c} \frac{\partial \mu \vec{H}}{\partial t} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mu \mu^{-1/2} \vec{H}'}{\partial t} \\ &= - \frac{\partial \mu^{1/2} \vec{H}'}{c \partial t} \end{aligned}$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{H} = \frac{1}{c} \left(4\pi \vec{I} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) = \frac{1}{c} \left(4\pi \vec{I} + \frac{\partial \epsilon \vec{E}}{\partial t} \right)$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_x \mu^{-1/2} \vec{H}' &= \frac{1}{c} \left(4\pi \epsilon^{1/2} \vec{I}' + \frac{\partial \epsilon \epsilon^{-1/2} \vec{E}'}{\partial t} \right) \\ &= \frac{1}{c} \left(4\pi \epsilon^{1/2} \vec{I}' + \frac{\partial \epsilon^{1/2} \vec{E}'}{\partial t} \right) \end{aligned}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon^{1/2} \vec{E}' = 4\pi \epsilon^{1/2} \rho'$$

$$\vec{\nabla} \cdot \mu^{1/2} \vec{H}' = 0$$

şekillerini alırlar. Bu denklemler aynı zamanda

$$\vec{\nabla}_x \vec{E}' = - \frac{(\mu \epsilon)^{1/2}}{c} \frac{\partial \vec{H}'}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{H}' = \frac{(\mu \epsilon)^{1/2}}{c} \left(4\pi \vec{i}' + \frac{\partial \vec{E}'}{\partial t} \right)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}' = 4\pi \rho'$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}' = 0$$

biçimlerinde de yazılırlar.

Eğer c' yeni elde ettiğimiz ortamdaki ışığın yayılma hızı olmak üzere

$$\frac{1}{c'} = \frac{(\mu \epsilon)^{1/2}}{c} \quad (3.2.4)$$

alınırsa buradan c' için

$$c' = \frac{c}{(\mu \epsilon)^{1/2}} \quad (3.2.5)$$

eşitliği yazılır. Buna göre yeni ortamdaki Maxwell denklemleri

$$\vec{\nabla}_x \vec{E}' = - \frac{1}{c'} \frac{\partial \vec{H}'}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{H}' = \frac{1}{c'} \left(4\pi \vec{i}' + \frac{\partial \vec{E}'}{\partial t} \right)$$

(3.2.6)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}' = 4\pi \rho'$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}' = 0$$

şekline girerler. Bu denklemler boşluktaki Maxwell denk -

lemleriyle aynı tiptedir.

Optikte kırılma indisinin tanımı: "Yayılmın (dalga hareketinin) boşluktaki hızının, madde ortamındaki hızına oranıdır" şeklinde verildiğinden yeni elde ettiğimiz ortamın kırılma indisi için

$$n = \frac{c}{c'} = \frac{c}{\frac{c}{(\mu \epsilon)^{1/2}}} = (\mu \epsilon)^{1/2}$$

$$n^2 = \mu \epsilon \quad (3.2.7)$$

eşitliği bulunur. Optik kırıcılığı çok yüksek olan gazlar çok az magnetik polarize olabilme özelliğine sahiptirler. Bu sebeple gazlar için $\mu = 1$ alınabilir. Bu durumda

$$n^2 = \epsilon \quad (3.2.8)$$

eşitliğine ulaşılır.

3.3 Elektrik Moment

Yüzeysel yük yoğunluğu σ olan ve yüzeylerinde $+S$ ile $-S$ yükü bulunan araları boş, aralarındaki uzaklık diğer boyutlarına göre çok küçük olan iki paralel plaktan oluşan bir kondansatörü göz önüne alalım. Bu kondansatörün iç yüzündeki elektrik alan plaklara dik ve şiddeti

$$E_0 = 4\pi \sigma \quad (3.3.1)$$

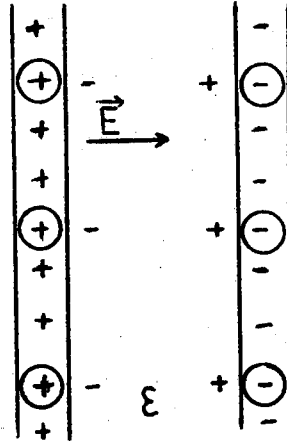
değerindedir.

Aralarındaki boşluk dielektrik sabiti ϵ olan homojen bir dielektrik madde ile doldurulmuş bir kondansatörün plaklarındaki yükler değişmediği halde, dielektrik maddedeki yüklerle etkileşme olduğundan elektrik alanın şiddeti azalır. Bu durum Şekil 3.1'de görülmektedir. Elektrik alanın

şiddeti için

$$E = \frac{4\pi\sigma}{\xi} \quad (3.3.2)$$

bağıntısı yazılır. Buna göre Eş.(3.3.1) ve Eş.(3.3.2)'den



Şekil 3.1

Plakları arasında dielektrik madde bulunan bir kondansatörün elektrik alanı

$$\xi = \frac{E_0}{E} \quad (3.3.3)$$

bağıntısı elde edilir. Bu durumda elektrik alan şiddetinin azalma

$$E_0 - E = 4\pi\sigma - \frac{4\pi\sigma}{\xi} = 4\pi\sigma \left(1 - \frac{1}{\xi}\right)$$

$$E_0 - E = 4\pi\sigma \left(\frac{\xi - 1}{\xi}\right) \quad (3.3.4)$$

bağıntısıyla bilinir. Bu azalma kondansatörün plaklarındaki yüklerin dielektrik maddenin yükleriyle etkileşmesi sonucu σ yüzeyce yük yoğunluğunda meydana gelen bir miktar azalmadan meydana gelmektedir. Eş.(3.3.4)'deki

$$P = \sigma \left(\frac{\xi - 1}{\xi} \right) \quad (3.3.5)$$

P büyüklüğüne "dielektriğin yüzeysel yük yoğunluğu" denir. P, dielektriği bir baştan bir başa geçen indüklenmiş yükler tarafından meydana getirilir. P ye "polarizasyon" da denilmektedir. Polarizasyon: Birim hacimdeki elektrik moment miktarıdır.

Elektrik deplasmanın büyüklüğü

$$D = 4\pi\sigma \quad (3.3.6)$$

şeklinde tanımlanır. Eş.(3.3.3) ve Eş.(3.3.6)'nın birlikte kullanılmasından D ile E arasında

$$\frac{E_0}{E} = \frac{4\pi\sigma}{E} = \frac{D}{E} = \xi$$

$$D = \xi E \quad (3.3.7)$$

bağıntısı olduğu görülür. Eş.(3.3.6)'de Eş.(3.3.5)'den σ çekilerek yerine konulursa

$$D = 4\pi\sigma = 4\pi \frac{P\xi}{\xi - 1} = 4\pi \frac{P(D/E)}{(D/E) - 1} = 4\pi \frac{P(D/E)}{\frac{D - E}{E}}$$

$$D = 4\pi \frac{PD}{D - E}$$

$$1 = 4\pi \frac{P}{D - E}$$

$$D - E = 4\pi P$$

$$D = E + 4\pi P \quad (3.3.8)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntıda D yerine ξE konulursa

$$\xi E = E + 4\pi P$$

$$(\xi - 1)E = 4\pi P$$

$$\xi - 1 = \frac{4\pi P}{E} \quad (3.3.9)$$

bağıntısı elde edilir. Dielektrikteki yüklerin indüklenerek yerdeğiştirmeleri sonucu, dielektrik maddenin bir yüzünde +PS, karşı yüzünde -PS şeklinde oluşan yükler d kalınlığındaki dilime PSd elektriksel momentini verir.

Sd = V dielektrik maddenin hacmi olduğundan "toplam elektriksel moment" PV dir. Buradan da görüldüğü gibi P dielektrik maddenin birim hacmine düşen elektriksel momenttir.

Polarize olmuş dilim, biri diğereine paralel elektrik dipollerin toplamı gibi davranır. Birbirine çok yakın, zıt işaretli, eşit büyüklükte iki elektrik yükünün oluşturduğu sisteme "dipol" denir.

Dipol momentin büyüklüğü; herbir yükün q değeri ile aralarındaki d uzaklığının çarpımıdır. Bu da

$$\mu = qd \quad (3.3.10)$$

bağıntısıyla gösterilir(Minkin, Asipov and Zahdanov, 1970).

3.4 Devamlı ve İndüklenmiş Dipol Momentler

Bütün maddeler atomlardan meydana gelmişlerdir. Bir atom ise pozitif yüklü bir çekirdek ile çekirdek etrafında belirli yörüngeler üzerinde dolanan negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadır.

Polarizasyonu oluşturacak olan yer değiştirmeyi yüklerin nasıl yaptığını araştıralım:

Bir q yükü denge konumu etrafında elâstik bir titreşim hareketi yaparsa, bu denge konumundan herhangi bir \vec{r} kadar yer değiştirme, geri çağırıcı $k\vec{r}$ kuvveti ile zıt yönlü olacaktır. Geri çağırıcı kuvvet $k\vec{r}$; BHH'ten bilindiği gibi \vec{r} ile orantılıdır.

Bir \vec{E} elektrik alanı içinde bir q yükü bulunursa bu yüke etki eden elektriksel kuvvet

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (3.4.1)$$

bağıntısıyla bilinir. Yük bu elektriksel kuvvetin değeri geri çağırıcı $k\vec{r}$ kuvvetine eşit oluncaya kadar elektrik alan doğrultusunda yer değiştirme yapar. Bu durumda

$$q\vec{E} = k\vec{r} \quad (3.4.2)$$

bağıntısı yazılır. Buradaki k bir orantı sabitidir. Yer değiştirme sonucu q yükünün oluşturduğu elektrik momentin değeri

$$\vec{m} = q\vec{r}$$

dir. Bu bağıntıdan \vec{r} 'yi çekip Eş.(3.4.2)'de yerine koyarsak

$$q\vec{E} = k \frac{\vec{m}}{q}$$

olur. Bu bağıntıdan elektrik momentin değeri

$$\vec{m} = \vec{E} \frac{q^2}{k} \quad (3.4.3)$$

olarak bulunur.

Özel bir hâl olarak, bir molekülün bütün yükünün, herbirinin yükü e olan elektronlardan meydana geldiğini göz

önüne alırsak, molekülde elektrik alan doğrultusunda oluşan "toplam indüklenmiş moment"

$$\sum \vec{m} = \vec{E} \sum \frac{e^2}{k} \quad (3.4.4)$$

olur. Eğer $E = 1 \text{ e.s.b} = 300 \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$ alınırsa

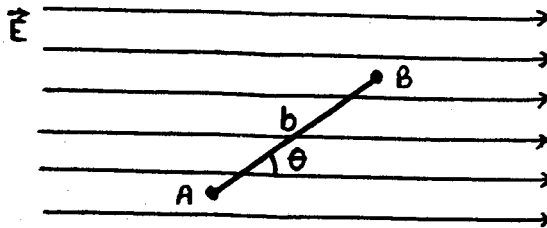
$$\alpha_0 = \sum \frac{e^2}{k} \quad (3.4.5)$$

olur. Birim elektrik alanda bulunan bir moleküldeki toplam indüklenmiş dipol moment Eş.(3.4.4)'deki manasıyla "moleküller polarizabilite" olarak tanımlanır. Buna göre Eş.(3.4.4) bağıntısı

$$\sum \vec{m} = \alpha_0 \vec{E} \quad (3.4.6)$$

şekline girer. Eş.(3.4.5)'deki k , elektronların moleküle bağlanmaları için gerekli bir kuvvet sabitidir.

Farklı bir durum olarak bir yükün, bir tek denge konumu etrafında elâstik olarak titreşmesi yerine, çeşitli denge konumları etrafında elâstik olarak titreşebildiğini kabul edelim. Bu hallerle ilgili ihtimâller dış elektrik alandan dolayı etki eden elektriksel kuvvete bağlıdır.



Şekil 3.2

Bir elektrik alanda bulunan iki denge konumunda bir q yükünün elâstik olarak titreşmesi

Yükü q olan bir taneciğin aralarındaki uzaklık b olan A ve B gibi iki tane denge konumuna sahip oldu -

ğunu varsayalım. Şayet yüklü tanecik bulunduğu ortam ile termik dengede ise kT mertebesinde bir enerjiyle A veya B denge konumları etrafında titreşecektir. Burada k , $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$ değerindeki molekül başına gaz sabiti olan "Boltzmann sabiti", T ise mutlak sıcaklıktır.

Titreşim sırasında yüklü tanecik arasına A ile B 'yi ayıran potansiyel engelini aşacak kadar enerjiyi kazanacaktır. Eğer A ile B noktalarının enerjileri eşit ise yüklü taneciğin A 'da veya B 'de bulunma ihtimali $1/2$ dir. Bir dış elektrik alan uygulandığında yüklü tanecik denge konumlarından küçük uzaklıklar kadar ayrılır. Bu ayrılma miktarını \vec{r} ile gösterirsek, \vec{r} her iki denge konumu için aynıdır. A ve B denge konumlarının \vec{E} dış elektrik alanla etkileşmeleri farklı olduğundan U_A ve U_B potansiyel enerjilere de birbirinden farklıdır. \overline{AB} doğrultusu ile \vec{E} 'nin kuvvet çizgileri arasındaki açının θ olduğunu göz önüne alarak U_A ve U_B arasındaki farkı hesaplırsak

$$U_A - U_B = W = \int \vec{F} \cdot d\vec{l} = q \int_0^b \vec{E} \cdot d\vec{l} = qE \cos\theta \int_0^b d\vec{l}$$

$$U_A - U_B = qbE \cos\theta \quad (3.4.7)$$

bağıntısını buluruz.

Klasik Boltzmann-Maxwell istatistiğine göre rastgele dağılım gösteren bir olayın grafiği

$$y = a e^{-b^2 x^2} \quad (3.4.8)$$

fonksiyonu ile belirtilir . Bu bağıntıdaki a , $x = 0$ iken rastgele dağılım eğrisinin tepe yüksekliği ve b de bir sabittir. Klasik Boltzmann-Maxwell istatistiğini enerjileri

U_A ve U_B olan denge noktalarında elâstik olarak titreşen yüklü bir taneciğe uygularsak, bu yüklü taneciğin A noktasında ve B noktasında bulunma ihtimalleri için

$$P_A = \frac{e^{-U_A/kT}}{e^{-U_A/kT} + e^{-U_B/kT}} \quad (3.4.9)$$

$$P_B = \frac{e^{-U_B/kT}}{e^{-U_A/kT} + e^{-U_B/kT}}$$

bağıntıları bulunur. Eş.(3.4.7)'den ve Eş.(3.4.9)'dan

$$P_B - P_A = \frac{e^{-\frac{U_B}{kT}} - e^{-\frac{U_A}{kT}}}{e^{-\frac{U_A}{kT}} + e^{-\frac{U_B}{kT}}}$$

$$P_B - P_A = \frac{e^{-\frac{U_A}{kT}} \left(\frac{e^{-\frac{U_B}{kT}}}{e^{-\frac{U_A}{kT}}} - 1 \right)}{e^{-\frac{U_A}{kT}} \left(\frac{e^{-U_B/kT}}{e^{-\frac{U_A}{kT}}} + 1 \right)}$$

$$P_B - P_A = \frac{e^{\frac{U_A - U_B}{kT}} - 1}{e^{\frac{U_A - U_B}{kT}} + 1}$$

$$P_B - P_A = \frac{e^{\frac{qbE}{kT} \cos\theta} - 1}{e^{\frac{qbE}{kT} \cos\theta} + 1} \quad (3.4.10)$$

bağıntısına ulaşılır.

Ortalama olarak elektrik alanın etkisi yüklü taneciğin yerini $(P_B - P_A)b/2$ kadar değiştirmektedir. Bu sebeple ortalama indüklenmiş moment

$$\frac{1}{2} qb(P_B - P_A) \quad (3.4.11)$$

formülüyle bilinir. \vec{E} elektrik alanı doğrultusundaki moment değeri ise

$$\frac{1}{2} qb \cos \theta (P_B - P_A) \quad (3.4.12)$$

dir. Bu ifadede $(P_B - P_A)$ yerine Eş.(3.4.10)'daki değeri konulursa elektrik alan doğrultusundaki moment

$$\frac{1}{2} qb \cos \theta \frac{e^{qbE \cos \theta / kT} - 1}{e^{qbE \cos \theta / kT} + 1} \quad (3.4.13)$$

olur. Normal olarak kT ile karşılaştırıldığında qbE çok küçüktür. Bu durumda

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

açılımına göre Eş.(3.4.13)'teki ilgili terimler qbE/kT ye göre seriye açılırsa elektrik alan doğrultusundaki moment için

$$\frac{1}{2} qb \cos \theta \frac{\left(1 + \frac{qbE}{kT} \cos \theta - 1 \right)}{\left(1 + \frac{qbE}{kT} \cos \theta + 1 \right)}$$

$$\frac{1}{2} qb \cos \theta \frac{qbE \cos \theta}{2kT - qbE \cos \theta}$$

paydadaki $2kT$ terimi yanında $qbE\cos\theta$ terimi çok küçük olduğundan ihmal edilirse

$$\frac{1}{2} qb\cos\theta \frac{(qbE\cos\theta)}{2kT}$$

$$\frac{\left(\frac{1}{2}qb\right)^2 E \cos^2\theta}{kT} \quad (3.4.14)$$

denkleme ulaşılır.

Yüklü taneciğin A ve B denge konumları etrafında r genliğle titreşmesi bir (qr) momentini oluşturursa elektrik alan doğrultusundaki toplam moment için

$$\frac{\left(\frac{1}{2}qb\right)^2 E \cos^2\theta}{kT} + qr \quad (3.4.15)$$

bağıntısı elde edilir.

Eğer $-q$ yüklü bir tanecik A ve B denge noktaları -nin arasındaki uzaklığın orta noktasında tutulursa, zıt işaretli iki eşit yükün dipol uzaklığı $b/2$ ve dipol momentin değeri

$$\mu = \frac{1}{2}qb \quad (3.4.16)$$

olur.

A noktasından B noktasına q yüklü taneciğinin yer değişimi, dipolün bir denge konumundan ötekine 180° lik bir açı kadar dönmesine eşdeğerdir. Böylece elektrik alan doğrultusundaki ortalama moment için Eş.(3.4.15)'in ilk terimi söz konusudur. Elektrik alan doğrultusundaki "toplam ortalama moment" ise

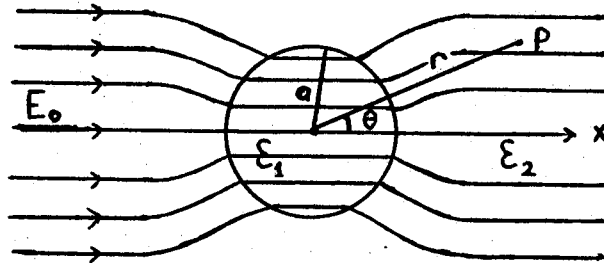
$$\bar{m} = \frac{\mu^2 \cos^2\theta}{kT} E + qr \quad (3.4.17)$$

bağıntısıyla belirtilir.

Eş.(3.4.17)'den de görüldüğü gibi; yüklü taneciğin elastik olarak yer değiştirmesiyle oluşan moment sıcaklığa bağlı değilken, polarizasyona sebep olan daimi dipol moment etkisi ve bundan dolayı dielektrik sabiti sıcaklığa bağlıdır.

3.5 Clausius-Mosotti Denklemi

Clausius-Mosotti denklemi moleküler teoriye dayanmaksızın makroskopik düşünceyle türetilebilir. Sabit bir \vec{E}_0 elektrik alanı sürekli izotropik bir dielektrik küreye uygulanınsın. Bu dielektrik kürenin iç tarafında oluşan elektrik alanı hesaplamak için Şekil 3.3'ü göz önüne alalım (Kip, 1962).



Şekil 3.3

Sabit bir dış elektrik alan içindeki dielektrik küre

Problem düzgün bir elektrik alan içine yerleştirilmiş küresel bir iletkenin durumuna benzemektedir. Ancak dielektrik kürenin yüzeyindeki sınır değer şartları iletken küreninkinden farklıdır. Ayrıca dielektrik kürenin içindeki elektrik alan iletken kürenin içindeki elektrik alan gibi sıfır değildir.

Kürenin dielektrik sabiti ϵ_1 ve kürenin dışındaki bölgenin dielektrik sabiti ϵ_2 olsun. Dielektrik kürenin içindeki ($r \leq a$) potansiyel fonksiyonu \vec{V}_1 ve dielektrik

kürenin dışındaki bölgenin potansiyel fonksiyonu \vec{V}_2 ise serbest yüklerin bulunmadığı hal için Laplace denklemine ($\nabla^2 \vec{V} = 0$) göre

$$\nabla^2 \vec{V}_1 = 0 \quad , \quad \nabla^2 \vec{V}_2 = 0 \quad (3.5.1)$$

olmalıdır. Bu ise potansiyel fonksiyonlarının harmonik fonksiyonlar olmasını gerektirir.

$\vec{V}_2 + \vec{E}_0 r \cos\theta$ sonsuzda sıfır olmalıdır. Gerçek düzgün elektrik alan, kürenin merkezinde sıfır olduğu kabul edilebilen $-\vec{E}_0 x$ veya $-\vec{E}_0 r \cos\theta$ gibi bir potansiyel fonksiyonunu verir. Bu sebeple \vec{V}_1 negatif terim ihtiva eder. \vec{V}_1 ; kürenin içinde sabit kalmalıdır. $r \leq a$ için bütün θ açılarında $V_1 = V_2$ dir. Eğer bu doğru değilse \vec{V} yüzeyde bir atlama fonksiyonu olacaktır. \vec{V} deki bu ani değişim \vec{V} nin oranının değişmesini gerektirecektir.

$r = a$ ve bütün θ açılarında

$$\epsilon_1 \frac{\partial \vec{V}_1}{\partial r} = \epsilon_2 \frac{\partial \vec{V}_2}{\partial r} \quad (3.5.2)$$

dir. $\vec{D}_{n1} = \vec{D}_{n2}$ basit sınır değer şartıdır. Böylece

$$\epsilon_1 \vec{E}_{n1} = \epsilon_2 \vec{E}_{n2} \quad (3.5.3)$$

eşitliği yazılabilir.

Harmonik fonksiyonların Laplace denklemleri yardımıyla çözümlerine geçilirse

$$\left. \begin{aligned} \vec{V}_1 &= \vec{B} r \cos\theta \\ \vec{V}_2 &= -\vec{E}_0 r \cos\theta + \frac{\vec{A}}{r^2} \cos\theta \end{aligned} \right\} \quad (3.5.4)$$

çözüm takımları elde edilir. $r = a$ için $\vec{V}_1 = \vec{V}_2$ olacaktır.

Buna göre Eş.(3.5.4)'den

$$\vec{B}a \cos\theta = -\vec{E}_0 a \cos\theta + \frac{\vec{A}}{a^2} \cos\theta$$

$$\vec{B} = -\vec{E}_0 + \frac{\vec{A}}{a^3} \quad (3.5.5)$$

bağıntısı bulunur. Eş.(3.5.2)'ye göre

$$\epsilon_1 \vec{B} \cos\theta = \epsilon_2 (-\vec{E}_0 - \frac{2\vec{A}}{a^3}) \cos\theta$$

olur. Bu eşitlikte \vec{B} yerine Eş.(3.5.5)'deki değeri konularak gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$\epsilon_1 (-\vec{E}_0 + \frac{\vec{A}}{a^3}) = \epsilon_2 (-\vec{E}_0 - \frac{2\vec{A}}{a^3})$$

$$\vec{A} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \vec{E}_0 a^3 \quad (3.5.6)$$

bağıntısı bulunur. Bulduğumuz \vec{A} nın bu değerinden yararlanarak \vec{B} nin değeri hesaplanırsa

$$\vec{B} = \frac{-3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \vec{E}_0 \quad (3.5.7)$$

bağıntısı elde edilir. Boşluktaki bir dielektrik küre için $\epsilon_2 = 1$ ve $\epsilon_1 = \epsilon$ alınarak \vec{E}_0 dış elektrik alanının bu dielektrik küre içinde oluşturduğu elektrik alanının değeri

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{V}}{\partial r} = -\frac{\partial \vec{V}_1}{\partial r} = -\frac{\partial (\vec{B}r \cos\theta)}{\partial r} = -\frac{\partial (\vec{B}x)}{\partial x} = -\vec{B}$$

$$\vec{E} = -\vec{B} = -\left(\frac{-3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) \vec{E}_0$$

$$\vec{E} = \frac{3}{\epsilon + 2} \vec{E}_0 \quad (3.5.8)$$

bağıntısı elde edilir.

Bu dielektrik kürede oluşan elektrik moment

$$\vec{m}_k = \alpha_k \vec{E}_0 \quad (3.5.9)$$

olur. Buradaki α_k ; dielektrik kürenin polarizabilitesidir. Bu α_k değeri makroskopik bir büyüklüktür. Eş.(3.3.9) bağıntısına göre dielektriğin birim hacmine düşen elektrik moment

$$\vec{P} = \frac{(\epsilon - 1)\vec{E}}{4\pi} \quad (3.5.10)$$

olur. Bu kürenin hacmi

$$V = \frac{4}{3} \pi a_k^3 \quad (3.5.11)$$

dir. Söz konusu dielektrik küre için \vec{m}_k değeri

$$\vec{m}_k = \vec{P}V = \frac{(\epsilon - 1)\vec{E}}{4\pi} \frac{4\pi}{3} a_k^3$$

$$\vec{m}_k = \frac{(\epsilon - 1)}{3} a_k^3 \vec{E} = \alpha_k \vec{E}_0$$

olur. Bu bağıntıda Eş.(3.5.8) yerine konulursa

$$\frac{(\epsilon - 1)}{3} a_k^3 \frac{3}{(\epsilon + 2)} \vec{E}_0 = \alpha_k \vec{E}_0$$

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} = \frac{\alpha_k}{a_k^3} \quad (3.5.12)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı bir dielektrik küre için

tanımlanan ve doğrudan doğruya kullanılmayan "Makroskopik Clausius-Mosotti eşitliği"dir. İletken bir küre için ϵ sonsuz olur. Bu durumda α_k ; a_k^3 e eşittir. Bu eşitlik bazan yaklaşık olarak molekül yarıçapını ve molekülün küresel hacmini bulmakta kullanılır.

α_k ve a_k^3 'ün değerleri

$$\alpha_k = N_k \alpha_0 \quad (3.5.13)$$

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{V_k}{N_k} = \frac{4\pi a_k^3}{3N_k}$$

$$a_k^3 = N_k a^3 \quad (3.5.14)$$

olarak bulunur. Bu değerleri Eş.(3.5.12)'de yerlerine koyarak

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_k \alpha_0}{N_k a^3}$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\alpha_0}{a^3} \quad (3.5.15)$$

"Moleküler Clausius-Mosotti eşitliği" elde edilir. Bu eşitlikteki α_0 ; molekül başına polarizabilite, a ; yaklaşık olarak bir tek molekülün yarıçapı, N_k ise söz konusu küredekilerdeki molekül sayısıdır. Bir tek molekülün yarıçapı olan a için,

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{V_{\text{molar}}}{N} = \frac{M}{Nd}$$

$$a^3 = \frac{3M}{4\pi Nd} \quad (3.5.16)$$

değeri Eş.(3.5.15)'de yerine konular ve gerekli düzenleme - ler yapılırsa

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_0 \quad (3.5.17)$$

şeklinde daha kullanışlı "Moleküler Clausius-Mosotti eşit - liği" elde edilir. Buradaki M ; maddenin moleküler ağır - lığı, d ; maddenin yoğunluğu, N ; Avagadro sayısıdır. n söz konusu maddenin kırılma indisi olmak üzere Eş.(3.2.8)'i Eş.(3.5.17)'de yerine koyarsak

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_0 \quad (3.5.18)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı molar kırılma için "Lo - rentz-Lorenz ifadesi" dir.

3.6 Debye Denklemi

Yüklü rijit bir cisim gibi kabul edilen molekül E şiddetli bir elektrik alanında bulunursa molekülde elektrik moment meydana gelir. Molekülün elektrik alanda yönelmesi \vec{E} nin doğrultusundaki dipolün eksenini doğrultusunda olduğuna göre molekülün potansiyel enerjisi $U = -\mu E \cos\theta$ olacaktır. Fa - kat genellikle dipolün eksenine \vec{E} elektrik alanı doğrul - tusunda bir θ açısı bulunmaktadır. Bu sebeple molekülün potansiyel enerjisi

$$U = - \mu E \cos\theta \quad (3.6.1)$$

olur. Boltzmann kanununa göre $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/°K ye e - şit bir gaz sabiti, T ; mutlak sıcaklık, A ; göz önüne alı - nan moleküllerin sayısına bağlı bir sabitse eksenleri $d\Omega$ katı açısı içine doğru yönelmiş moleküllerin sayısı

$$A e^{-\frac{U}{kT}} d\Omega \quad (3.6.2)$$

ya bağılı olarak değişir. U 'nun Eş.(3.6.1)'deki değeri Eş. (3.6.2)'de yerine konulursa $d\Omega$ katı açısı içindeki moleküllerin sayısı için

$$A e^{-\frac{\mu E}{kT} \cos\theta} d\Omega \quad (3.6.3)$$

bağıntısı yazılır. Eş.(3.6.3)'ün mümkün bütün doğrultular üzerinden integrali alınır ise moleküllerin toplam sayısı bulunur.

$$\int A e^{-\frac{\mu E}{kT} \cos\theta} d\Omega \quad (3.6.4)$$

Bu moleküllerin \vec{E} elektrik alanı doğrultusunda oluşturdukları toplam moment ise

$$\int A e^{-\frac{\mu E}{kT} \cos\theta} \mu \cos\theta d\Omega \quad (3.6.5)$$

dir. E elektrik alanı doğrultusundaki bir tek moleküle düşen "ortalama moment" de

$$\bar{m} = \frac{\int A e^{-\frac{\mu E}{kT} \cos\theta} \mu \cos\theta d\Omega}{\int A e^{-\frac{\mu E}{kT} \cos\theta} d\Omega} \quad (3.6.6)$$

olarak bulunur. Bu integrallerde

$$x = \frac{\mu E}{kT} \quad \text{ve} \quad y = \cos\theta$$

değişken dönüşümlerini kullanıp,

$$\theta = 0^\circ \quad \text{için} \quad y = +1$$

$$\theta = 180^\circ \quad \text{için} \quad y = -1$$

olduğunu ve $d\Omega$ değeri için Şekil 3.4'e göre ve katı açının tanımından yararlanarak

$$d\Omega = dS/r^2$$

$$d\Omega = \frac{2\pi(r\sin\theta)(rd\theta)}{r^2}$$

$$d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta \quad (3.6.7)$$

olduğunu göz önüne alarak

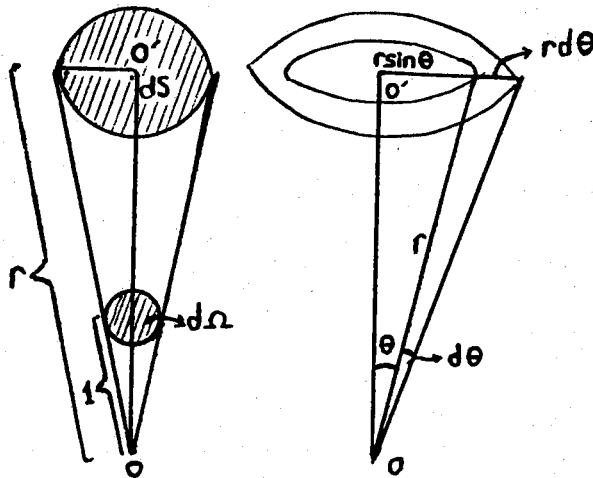
$$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy} \quad (3.6.8)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemdaki integralleri çözmek için

$$y = u \quad \longrightarrow \quad dy = du$$

$$e^{xy} dy = dv \quad \longrightarrow \quad v = \frac{e^{xy}}{x}$$

dönüşümlerini ve



Şekil 3.4

$d\Omega$ katı açısının gösterimi

$$\int e^{xy} y dy = uv - \int v du$$

integral formüllerini kullanarak

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\left| y \frac{1}{x} e^{xy} \right|_{-1}^{+1} - \int_{-1}^{+1} \frac{1}{x} e^{xy} dy}{\left| \frac{1}{x} e^{xy} \right|_{-1}^{+1}}$$

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\frac{1}{x} (e^x + e^{-x}) - \frac{1}{x^2} (e^x - e^{-x})}{\frac{1}{x} (e^x - e^{-x})}$$

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{(e^x + e^{-x}) - \frac{1}{x} (e^x - e^{-x})}{(e^x - e^{-x})}$$

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{(e^x + e^{-x})}{(e^x - e^{-x})} - \frac{1}{x}$$

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x) \quad (3.6.9)$$

bağıntısı elde edilir.

Sürekli magnetik momente sahip gaz moleküllerinin ortalama magnetik momentlerinin hesaplanmasında $L(x)$; P. LANGEVIN tarafından türetildiğinden "Langevin fonksiyonu" olarak isimlendirilir.

$L(x)$ 'in x 'e göre grafiği çizildiğinde elde edilen eğri Şekil 3.5'de görülmektedir. Eğer \bar{m}/μ 'nün $\mu E/kT$ 'ye göre grafiği çizilirse Şekil 3.5'dekine benzer bir eğri elde edilir. x 'in veya $\mu E/kT$ 'nin çok küçük değerleri için eğri doğrusaldır. x 'in büyük değerleri için \bar{m}/μ oranı,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (\bar{m}/\mu) = \lim_{x \rightarrow \infty} [L(x)]$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{e^{-x} (e^{2x} + 1)}{e^{-x} (e^{2x} - 1)} - \frac{1}{x} \right]$$

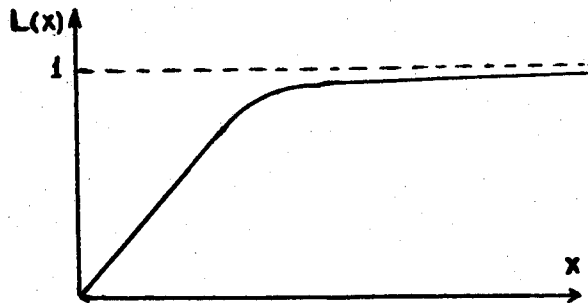
$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{e^{2x} (1 + 1/e^{2x})}{e^{2x} (1 - 1/e^{2x})} - \frac{1}{x} \right]$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{\bar{m}}{\mu} \right) = \frac{(1 + 1/e^{2\infty})}{(1 - 1/e^{2\infty})} - \frac{1}{\infty} = \frac{1 + 1/\infty}{1 - 1/\infty} - 0$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{\bar{m}}{\mu} \right) = 1$$

olur. Şekil 3.5'deki grafiğin fiziksel yorumu şudur: Büyük elektrik alan şiddetleri için doyma etkileri oluşurken, küçük elektrik alan şiddetleri için adi dielektrik sabiti ölçümlerinde bu değerler iyidir. Bu durumda elektrik alan doğrultusundaki ortalama moment elektrik alanla doğru orantılıdır.

Çok yüksek voltajlar için pratik olarak bütün moleküller elektrik alan doğrultusundaki dipol eksenleriyle aynı şekilde yöneleceklerdir. Böylece elektrik alan şiddetindeki çoğalma sürekli momentin ortalama etkisi üzerine küçük bir etki edecektir.



Şekil 3.5

$L(x)$ ile x arasındaki bağıntının grafiği

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

şeklindeki açılımdan yararlanarak x 'in küçük değerleri için $L(x)$ seriye açılırsa

$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}$$

$$L(x) = \frac{(1+x+\frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \frac{x^5}{120}) + (1-x+\frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24})}{(1+x+\frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \frac{x^5}{120}) - (1-x+\frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24})} - \frac{1}{x}$$

gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$L(x) = \frac{40x^3 + 4x^5}{120x^2 + 20x^4 + x^6}$$

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} \quad (3.6.10)$$

bağıntısına ulaşılır. Normal deney şartları altında x çok küçük olduğundan Eş.(3.6.10)'deki sadece birinci terim alınıp, ikinci terim ihmal edilirse

$$L(x) = \frac{x}{3} \quad (3.6.11)$$

olur. Bu durumda ortalama moment

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = L(x) = \frac{x}{3}$$

$$\bar{m} = \mu L(x) = \mu \frac{x}{3}$$

bu son bağıntıda x 'in değerinin yerine konulmasıyla

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 E}{3kT} \quad (3.6.12)$$

bağıntısıyla bellidir. Elektrik alandaki dipollerin yönelmesiyle açığa çıkan ortalama momentin etkisi indüklenen momentle toplanır. Böylece elektrik alan doğrultusundaki ortalama toplam moment

$$\bar{m} = \alpha_0 E + \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

$$\bar{m} = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E \quad (3.6.13)$$

bağıntısı ile verilir. Buradaki α_0 ; distorsiyondan kaynaklanan ileri gelen polarizabilite, $\mu^2/3kT$ ise yönelmeden ileri gelen polarizabilitedir. Bu durumda toplam polarizabilite için,

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3.6.14)$$

bağıntısı elde edilir.

Eş.(3.5.17)'de toplam polarizabilite olan α_0 yerine Eş.(3.6.14)'deki α değerini koyup bu denklemi yeniden düzenleyerek,

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.6.15)$$

denklemini elde ederiz. Böylece Debye denklemi biraz daha genel durumunu almış olur. Buradaki α_0 ; polarizasyon elipsoidi gibi incelenen molekülün üç eksen boyunca sahip olduğu üç polarizabilitesinin ortalamasıdır.

3.7 Debye Denklemine Kuantum Mekanikinde Doğrulanması

Bir elektrik alandaki ortalama moment teoremine kuantum teorisinin uygulanması neticesinde Eş.(3.6.15) denkleminin sağ yanının ikinci terimi için farklı katsayılar ortaya çıktı. Karışık yapıda olmayan çok atomlu moleküllere kuantum mekaniğinin uygulanması klasik Debye denklemiyle bulunabilen özdeş sonuçları veren denklemleri ortaya çıkarmıştır.

Gaz halindeki bütün molekül tipleri için doğrulanan bir denklem Van Vleck tarafından bulundu. Bu denklem

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_0 + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT} [1 - f(T)] \quad (3.7.1)$$

şeklindedir. Bu denklemdeki $f(T)$ 'nin değeri

$$f(T) = \frac{h^2}{48\pi^2 kT \mu^2} \left[\mu_x^2 \left(\frac{1}{B} + \frac{1}{C} \right) + \mu_y^2 \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{A} \right) + \mu_z^2 \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{B} \right) \right] \quad (3.7.2)$$

bağıntısıyla bellidir. Buradaki $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ erg.s değerindeki Planck sabiti, μ_x , μ_y , μ_z ; μ 'nin x,y,z eksenleri üzerindeki bileşenleri ve A, B, C ise söz konusu molekülün bu söz konusu üç eksene göre "eylemsizlik momentleri"ni göstermektedir. Eylemsizlik momentlerinin deneylerle ölçülemeyecek kadar küçük değerlere sahip olması $f(T)$ 'nin bütün moleküller için küçük değerler almasını gerektirir. Ancak bazı gazların dipol momentlerini hesaplariken $f(T)$ 'nin kullanılması gerekir.

Sıcaklığın azalması $f(T)$ 'nin büyüklüğünü artırır. Bu ise klasik ve kuantum mekaniğinin işlemlerinin sonuçları arasındaki farkı büyütür. Bir karşılaştırma yapmak üzere Hidrojen florit molekülünü göz önüne alırsak klasik teori dipol moment değerini $1,91 \cdot 10^{-18}$ olarak verirken kuantum

teorisi $1,94 \cdot 10^{-18}$ olarak vermiştir.

3.8 Debye Denklemindeki Niceliklerin Şiddetleri ve Fiziksel Önemi

Polarizasyonun bir parçasını (yani elektrik alandaki molekülün distorsiyonunun sebebi olan kısmını) "indüklenmiş polarizasyon", diğer parçasını da (elektrik alandaki moleküler dipolün yönelmesinin sebebi olan kısmını) "yöneltirilmiş polarizasyon" olarak isimlendirmek mümkündür.

Clausius-Mosotti ve Debye denklemlerindeki α_0 yüklerin yer değiştirme serbestliğinin bir ölçümü olarak kabul edilir. Bu α_0 değeri yükleri birbirine bağlayan kuvvetle ters orantılıdır.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_0 + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT}$$

şeklindeki Debye denkleminin ikinci tarafının ilk terimi "indüklenmiş polarizasyon"u gösterir. İndüklenmiş polarizasyon "molar kırılma"ya eşittir. Bir ortamın veya bir maddenin kırılma indisi görünür ışıkta ölçülür. Görünür ışıktaki kırılma önce elektronların yer değiştirmesiyle uygundur. Elektronların yer değiştirmesi ile meydana gelen indüklenmiş polarizasyonun bu kısmına P_E diyelim. Bir ortamın dielektrik sabiti alternatif elektrik alanda da ölçülebilir. Bu alternatif elektrik alanın frekansı, ışığın frekansı ile karşılaştırıldığında çok küçüktür. Bu yavaş alternatif elektrik alanda atomlar ve moleküldeki atom grupları bir miktar yer değiştirme yapabilirler. Bunun sonucu olarak meydana gelen indüklenmiş polarizasyonun bu kısmına P_A diyelim. Kırılmanın frekansla değişimi gibi P_E sonsuz dalgabıyü için ekstrapole edilebilir. Bu ϵ ölçümünde kullanılan frekansa pratikte eşdeğerdir. Basit dispersiyon (saçılma) formülünün kullanılmasıyla

$$P_E = \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (3.8.1)$$

bağıntısı bulunur. Buradaki n ; λ dalğaboylu ışık için kırılma indisidir. λ_0 ise karakteristik titreşim frekansına bağlı uygun dalğaboyudur. P_A çok küçük olduğundan dikkate alınmaz. Çünkü P_A doğrudan doğruya ölçülemez. İndüklenmiş polarizasyon P_E ve P_A nın toplamı gibi görünür.

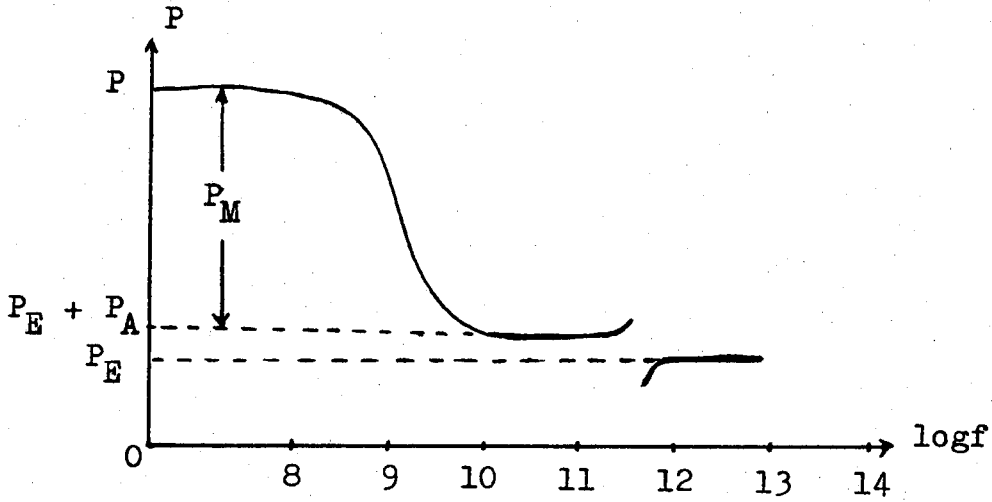
Debye denkleminin ikinci tarafının ikinci terimi "yönelme polarizasyonu" olarak alınır. Yönelme polarizasyonu P_M şeklinde gösterilir. Bütün moleküller dipollerin eksenleriyle \vec{E} elektrik alanının doğrultusunda yönelmişse daimi moment μ , indüklenmiş moment $\alpha_0 E$ ile toplamış olacaktır. Fakat moleküllerin yönelmesi tabii olarak moleküllerin sıcaklıkla değişen termik hareketlerinden etkilenmektedir. T 'nin çok büyük değerleri için moleküllerin elektrik alan doğrultusunda yönelmeleri imkansızdır. Bu sebeple P_M bu durumda sıfır değerine çok yakın olduğundan ihmal edilir. Bu halde polarizasyon sadece molekülün distorsiyonuna uygun şekilde oluşacaktır. Toplam polarizasyon

$$P = (P_A + P_E) + P_M \quad (3.8.2)$$

bağıntısıyla gösterilir. Toplam polarizasyonun frekansın logaritmasına göre grafiği çizilirse Şekil 3.6'daki eğri elde edilir. Klasik teori sıcaklığın artmasıyla termik çalkalanmanın elektrik alandaki moleküllerin elektrik alan doğrultusundaki yönelmelerini azalttığını, böylece polarizasyonun azaldığını gösterir. Debye'nin dalga mekaniğiyle ispatladığına göre yalnız rotasyonel (dönme) enerjisi sıfır olan moleküller P_M 'yi meydana getirir. Sıcaklığın artmasıyla bu moleküllerin sayısı, dolayısıyla polarizasyon azalır.

P_M 'nin klasik veya kuantum mekaniğinin herbirine dayalı

nan tanımının yapılmasında komşu moleküllerin herbirinin diğerinin hareketlerinden etkilenmediğini ve bu durumda dışarıdan uygulanan bir dış elektrik alanın yokluğunda yönelmeye sebep oldukları kabul edildi. Kuvvetli bir dış elektrik alan söz konusu ise ve elektrik alanın frekansı yeteri kadar yüksek ise dipol molekülleri elektrik alan içinde yöneltilmez yani $P_M = 0$ olur.



Şekil 3.6

Polarizasyonun frekansın logaritmasına göre grafiği

Eş.(3.5.18)'de verilen molar kırılma için Lorentz-Lorenz bağıntısında $n = 1,5$, $M = 100$, $d = 1$, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ değerlerini koyarak α_0 için yaklaşık olarak 10^{-23} değerini buluruz. Molekülün daimi dipol momenti için elektron yükünün $4,80 \cdot 10^{-10}$ e.s.y.b. ve yer değiştirme miktarı içinde molekül büyüklüğünde bir uzaklık olan $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ cm ile çarpımı olan $4,80 \cdot 10^{-18}$ değerine yakın bir sonuç beklenebilirdi.

Sürekli momentin deneysel olarak ölçülen değerleri genellikle 10^{-18} mertebesinde dir. Bu büyüklük dipol moment birimi olarak alınır ve "debye" olarak isimlendirilir.

$$1 \text{ debye} = 1 \text{ D} = 10^{-18}$$

Toplam ortalama momenti belirten Eş.(3.6.13)'de $E = 1$ alınmak suretiyle birim şiddetteki elektrik alan doğrultu -sunda her moleküle düşen toplam ortalama moment $\alpha_0 + \mu^2/3kT$ olarak bulunur. α_0 'ın 10^{-23} mertebesinde olduğunu hesapla bulmuştuk. μ 'nün 10^{-18} mertebesinde olduğunu da biliyo -ruz. $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ ve T oda sıcaklığında $300^\circ K$ oldu -ğuna göre

$$\frac{\mu^2}{3kT} = \frac{(10^{-18})^2}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 10^{-23}$$

mertebesi civarında olacaktır.

Buna göre elektrik alan doğrultusundaki dielektriğin elektrik momentinin etki ettiği her moleküle toplam ortalama etkisi veya katkısı 10^{-23} şiddeti mertebesinde olacaktır. Daimi dipolün momenti birim elektrik alanda bulunan moleküldeki indüklenmiş momentin 10^5 katı olmasına rağmen maddenin polarizasyonuna molekülün katkısı (bir dipole sahipse) in -düklenmiş dipolün etkisiyle aynı şiddete sahiptir.

Gerçekten bir molekül daimi dipol momente sahipse bu -nun polarizasyona katkısı aynı mertebeden şiddete sahip olmalarına rağmen indüklenmiş momentinkinden genel olarak bü -yüktür.

3.9 Debye Denkleminin Deneysel Olarak Gerçeklenmesi

Bir molekülün indüklenmiş yük değişiminden çıkan dipol moment terimlerindeki polarizasyonu hesaplamaya yarayan Cla -usius-Mosotti denklemi bazı bileşiklerin davranışlarını a -çıklar fakat bazılarını açıklamakta yetersiz kalır. Bir moleküldeki daimi ve indüklenmiş dipol momentlerin her iki -sini hesaplamaya yarayan Debye denkleminin geçerliliğinin ölçüsü nedir? Bunu araştıralım.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_o + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT}$$

şeklindeki Debye denklemini

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = a + \frac{b}{T} \quad (3.9.1)$$

şeklinde yazarsak daha kullanışlı bir biçimini elde ederiz. Buradaki sabitler

$$a = \frac{4\pi N}{3} \alpha_o = P_E + P_A \quad (3.9.2)$$

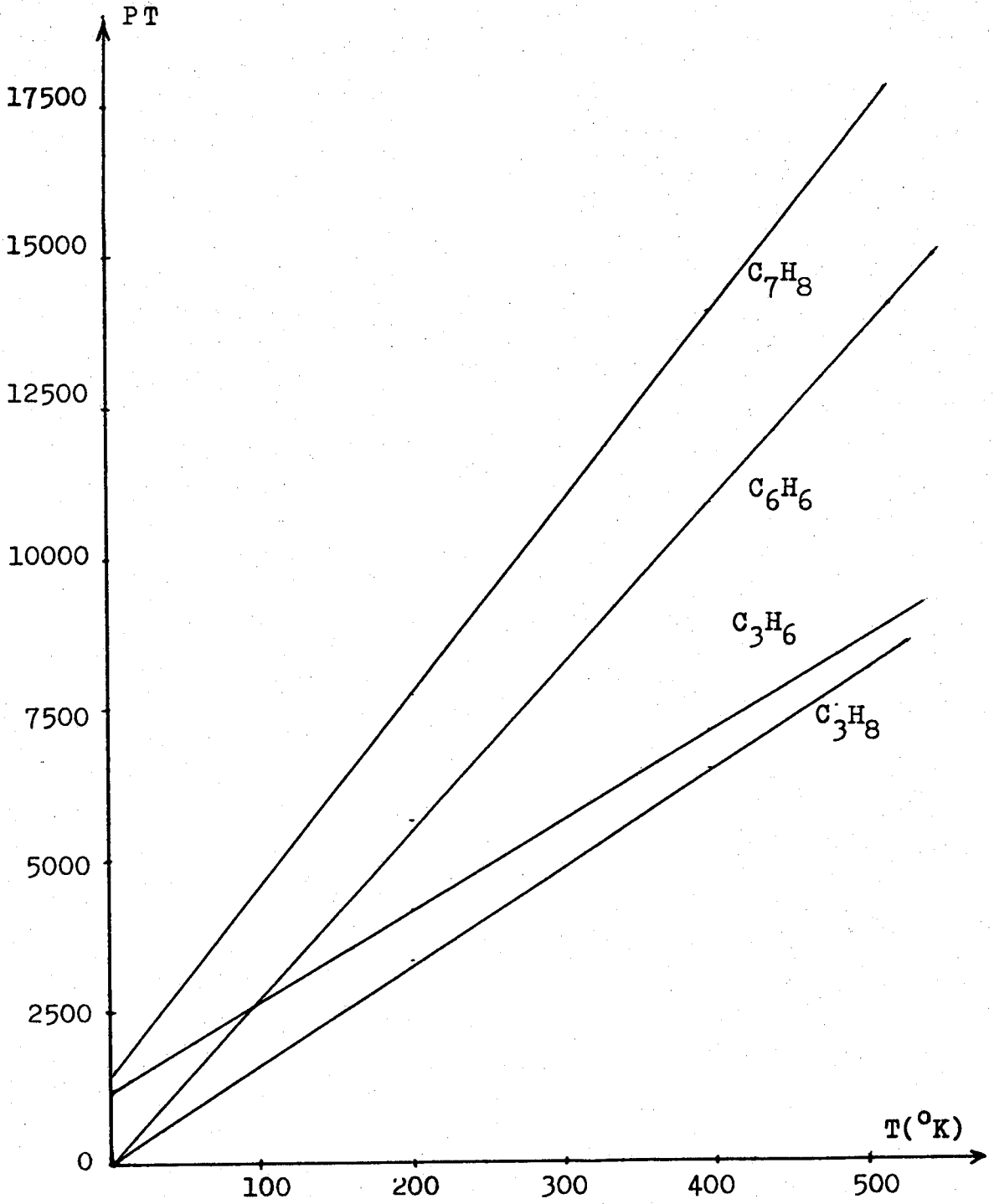
$$b = \frac{4\pi N \mu^2}{9k} = P_M T \quad (3.9.3)$$

olmaktadır. P polarizasyonunun, mutlak sıcaklığın tersine bağlı olarak grafiği çizildiğinde b eğimli doğru ve onu $\frac{1}{T} = 0$ da kesen a doğrusundan oluşur.

Eş.(3.9.1) bağıntısı

$$PT = aT + b \quad (3.9.4)$$

şeklinde de yazılabilir. Buradaki PT eğrisinin T ye bağlı olarak değişiminin grafiği çizilirse Şekil 3.7 'de görülen eğriler elde edilir. Bu grafikteki PT eğrisi (e-ğik doğrusu) indüklenmiş polarizasyonda, mutlak sıfır noktasında yapılan ekstrapolasyonla elde edilen kesişme b dir. Debye teorisiyle istenen doğrusallık Şekil 3.7'de görülmektedir. Benzen ve propan (C_6H_6 ve C_3H_8) için çizilen doğruların ekstrapolasyonları $T = 0$ orijininin geçerler. Demek ki bu iki maddenin de molekülleri daimi momente sahip değildir. Bu iki madde için Debye denklemi Clausius-Mosotti denklemine indirgenir. Aynı zamanda bu denklem benzenin sıvı ve gaz halleri içinde geçerlidir. Düzgün simetri-



Şekil 3.7

Bazı maddelerin $PT = f(T)$ grafikleri

si olmayan moleküllere sahip propilen ve tolüen (C_7H_8 ve C_3H_6) için ordinat eksenine yapılan kesimler göstermektedir ki verilen b değerleriyle hesaplanabilen küçük daimi dipol momentlere sahip molekülleri olan maddelerdir.

Gazlar için dielektrik sabiti $1'$ e yaklaşır. Bu durumda $\xi + 2$ yi çok iyi bir yaklaşımla 3 olarak alabiliriz. Bunu ve $M/d = V$ olduğunu göz önüne alırsak Debye denklemini

$$(\xi - 1) V = 4\pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.9.5)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu denklemin gazların ve buharların geniş bir kısmı için çok iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

3.10 Polarizasyonun Ekstrapole Edilmiş Kırılma İndisi ile İlişkisi

$\xi = n^2$ bağıntısına göre statik dielektrik sabiti, sonsuz dalgaboyu için ölçülen kırılma indisinin karesine eşittir. Kırılma indisinin frekansın ya da dalgaboyunun bir fonksiyonu olduğu Drude'un "Dağılıma teorisi" yardımıyla gösterilir.

Bir denge konumu etrafında izotropik olarak harmonik hareket yapan q_i yüklü ve m_i kütleli bir parçacık düşünelim. Eğer k_i ; q_i yükünü geri çağırıcı kuvvetle ilgili bir katsayı ve $\vec{r}_i - \vec{r}_0$; denge konumundan olan vektörel uzaklık ise bu parçacık frekansı f_0 olan bir elektromagnetik dalgaya tutulduğu zaman parçacığın hareket denklemi,

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} + k_i (\vec{r}_i - \vec{r}_0) = q_i \vec{E}_0 \cos 2\pi f_0 t \quad (3.10.1)$$

şeklinde yazılır. Burada \vec{E}_0 emd'nin elektrik alanının vektörel genliğidir. Eş.(3.10.1) zorlanmış harmonik osilasyonun hareket denklemidir (Bradbury, 1968). Bu parçacığın

tabii frekansı

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{m_i}} \quad (3.10.2)$$

olduğu için Eş.(3.10.1)'in çözümünü sadece x-bileşenini göz önüne alarak yapalım.

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 x}{dt^2} + k_i x &= q_i E_{ox} \cos 2\pi f_0 t \\ m_i \ddot{x} + k_i x &= q_i E_{ox} \cos 2\pi f_0 t \\ \ddot{x} + \frac{k_i}{m_i} x &= \frac{q_i E_{ox}}{m_i} \cos 2\pi f_0 t \end{aligned} \quad (3.10.3)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde

$$\frac{k_i}{m_i} = 4\pi^2 f_i^2 = a^2, \quad \frac{q_i E_{ox}}{m_i} = b, \quad 2\pi f_0 = \omega_0$$

kabullerini yaparak

$$\ddot{x} + a^2 x = b \cos \omega_0 t \quad (3.10.4)$$

diferansiyel denklemini elde ederiz. Eş.(3.10.4)'ün sağ tarafındaki t 'li terimin ihmal edilmesiyle elde edilen denkleme "tamamlayıcı denklem" denir. Bu denklemin çözümüne X_1 dersek

$$\ddot{X}_1 + a^2 X_1 = 0 \quad (3.10.5)$$

olur. Bu diferansiyel denklemin çözümü

$$X_1 = A_1 \cos \omega t + A_2 \sin \omega t \quad (3.10.6)$$

olur. Buradaki $\omega = a$ dır. X_2 özel çözümü ise şöyle bul-

nur. Bir sisteme periyodik bir kuvvet etki ederse, yeterli zaman aralığından sonra sistem etki eden kuvvetle aynı frekansta titreşmeye başlar. Böylece X_2 için çözüm denklemi

$$X_2 = C \cos(\omega_0 t - \phi) \quad (3.10.7)$$

dir. Buradaki C periyodik hareketin genliği ve ϕ etki eden kuvvetle yer değiştirmeler arasındaki faz farkıdır. X_2 'yi ve bunun ard arda iki defa zamana göre türevinin alınmasıyla

$$\frac{dX_2}{dt} = \dot{X}_2 = -C\omega_0 \sin(\omega_0 t - \phi) \quad (3.10.8)$$

$$\frac{d\dot{X}_2}{dt} = \ddot{X}_2 = -C\omega_0^2 \cos(\omega_0 t - \phi) \quad (3.10.9)$$

şeklinde elde edilen \ddot{X}_2 'yı orijinal diferansiyel denklemde yerine koyarsak

$$-\omega_0^2 C \cos(\omega_0 t - \phi) + a^2 C \cos(\omega_0 t - \phi) = b \cos \omega_0 t \quad (3.10.10)$$

olur. Burada trigonometrik bir özdeşlik olan

$$\cos(\omega_0 t - \phi) = \cos \omega_0 t \cos \phi + \sin \omega_0 t \sin \phi$$

bağıntısını kullanırsak

$$[-C(\omega_0^2 - a^2) \cos \phi - b] \cos \omega_0 t + [-C(\omega_0^2 - a^2) \sin \phi] \sin \omega_0 t = 0 \quad (3.10.11)$$

olur. Bu denklemin t 'nin bütün değerleri için geçerli olabilmesi için $\cos \omega_0 t$ ve $\sin \omega_0 t$ nin katsayılarının sıfır olması gerekir. Bu durumda

$$-C(\omega_0^2 - a^2) \cos \phi - b = 0$$

$$C = \frac{-b}{(\omega_0^2 - a^2) \cos \phi} \quad (3.10.12)$$

olur. Ayrıca

$$-C (\omega_0^2 - a^2) \sin \phi = 0$$

$$-C (\omega_0^2 - a^2) \cos \phi = b$$

denklemlerinin taraf tarafa oranlanmasından

$$\operatorname{tg} \phi = 0 \quad (3.10.13)$$

olur. Buradaki ϕ 'nin değerleri için

$$\phi = n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \text{ ve } \cos \phi = \pm 1$$

dir. Buna göre C sabitinin değeri

$$C = \frac{\mp b}{(a^2 - \omega_0^2)} \quad (3.10.14)$$

olarak bulunur. C 'nin bu değerinin X_2 de yerine konulmasıyla

$$X_2 = \frac{\mp b}{(a^2 - \omega_0^2)} \cos(\omega_0 t - n\pi)$$

$$X_2 = \frac{\mp b}{(a^2 - \omega_0^2)} (\cos \omega_0 t \cos n\pi + \sin \omega_0 t \underbrace{\sin n\pi}_0)$$

$$X_2 = \frac{-b}{(a^2 - \omega_0^2)} \cos \omega_0 t \quad (3.10.15)$$

olur. Buna göre genel çözüm ise

$$X = X_1 + X_2$$

$$X = A_1 \cos \omega t + A_2 \sin \omega t + \frac{b}{a^2 - \omega_0^2} \cos \omega_0 t \quad (3.10.16)$$

olur. Buradaki A_1 ve A_2 katsayılarını bulmak için $t=0$ anında $x = x_0$ ve $\dot{x} = v_0$ başlangıç şartlarını göz önüne alalım. $t = 0$ için Eş.(3.10.16)'dan

$$x_0 = A_1 + \frac{b}{a^2 - \omega_0^2}$$

$$A_1 = x_0 - \frac{b}{a^2 - \omega_0^2} \quad (3.10.17)$$

$$\frac{dX}{dt} = \dot{x} = -A_1 \omega \sin \omega t + A_2 \omega \cos \omega t - \frac{b}{a^2 - \omega_0^2} \sin \omega_0 t$$

Bu denklemde $t = 0$ için $\dot{x} = \dot{x}_0 = v_0$ olduğundan

$$\dot{x}_0 = v_0 = A_2 \omega$$

$$A_2 = \frac{v_0}{\omega} \quad (3.10.18)$$

olarak bulunur. Bulduğumuz A_1 ve A_2 katsayılarını Eş. (3.10.16)'da yerine koyarak

$$X = \left(x_0 - \frac{b}{a^2 - \omega_0^2} \right) \cos \omega t + \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t + \frac{b}{a^2 - \omega_0^2} \cos \omega_0 t \quad (3.10.19)$$

bağıntısı elde edilir. Eğer burada $x_0 = 0$ ve $v_0 = 0$ alınırsa

$$X = \frac{-b}{a^2 - \omega_0^2} \cos \omega t + \frac{b}{a^2 - \omega_0^2} \cos \omega_0 t \quad (3.10.20)$$

bağıntısına ulaşılır. Bu bağıntıda a , b ve ω_0 'ın

değerlerinin yerlerine konulmasıyla

$$X = - \frac{q_i E_{ox}}{m_i} \frac{\cos 2\pi f_i t}{4\pi^2 (f_i^2 - f_o^2)} + \frac{q_i E_{ox}}{m_i} \frac{\cos 2\pi f_o t}{4\pi^2 (f_i^2 - f_o^2)}$$

$$X = - \frac{q_i E_{ox} \cos 2\pi f_i t}{4\pi^2 m_i (f_i^2 - f_o^2)} + \frac{q_i E_{ox} \cos 2\pi f_o t}{4\pi^2 m_i (f_i^2 - f_o^2)} \quad (3.10.21)$$

bağıntısı elde edilir. Benzer işlemler y ve z bileşenleri için yapılarak düzenlenerek $\vec{r}_i - \vec{r}_o$ için

$$\vec{r}_i - \vec{r}_o = \frac{q_i \vec{E}_o \cos 2\pi f_o t}{4\pi^2 m_i (f_i^2 - f_o^2)} - \frac{q_i \vec{E}_o \cos 2\pi f_i t}{4\pi^2 m_i (f_i^2 - f_o^2)} \quad (3.10.22)$$

bağıntısı bulunur.

q_i yüklerinden meydana gelmiş bir molekülün toplam türetilmiş polarizasyonu

$$\vec{P} = \sum q_i (\vec{r}_i - \vec{r}_o) \quad (3.10.23)$$

olup, toplama işlemi bütün yükler üzerinden yapılır. Kırılma indisi için Eş.(3.3.9) bağıntısında $\xi = n^2$ olduğunu göz önüne alarak

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N \vec{P}}{\vec{E}} \quad (3.10.24)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda \vec{E} yerine ilgilendiğimiz $\vec{E}_o \cos 2\pi f_o t$ değerini koyarsak

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N \vec{P}}{\vec{E}_o \cos 2\pi f_o t}$$

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N}{\vec{E}_o \cos 2\pi f_o t} \sum q_i (\vec{r}_i - \vec{r}_o)$$

olur. Bu bağıntıda $(\vec{r}_i - \vec{r}_o)$ yerine Eş.(3.10.22)'deki

değerinin ikinci terimini ihmal ederek koyarsak

$$n^2 - 1 = 4\pi N \sum \frac{q_i^2}{4\pi^2 m_i (f_i^2 - f_0^2)} \quad (3.10.25)$$

olur. Bu denklem klasik teorinin karakteristiği olan Sellmeier'in dağılım eğrisini verir. f_i tabii frekanslarının, q_i yüklerinin ve m_i kütlelerinin iyi ayarlanmaları ile Eş.(3.10.25) bağıntısı kırılmanın frekans ile değişimini daha iyi gösterir hale getirilebilir.

Eş.(3.10.25) bağıntısı geri çağırıcı kuvvetlerin izotropik olmadığı farz edilerek genelleştirilebilir. Bu bağıntı sonsuz uzunluktaki dalga boylarının meydana getirdiği ortamdaki davranışlar için

$$v = \frac{\lambda}{T} \quad , \quad v = \lambda f \quad , \quad \lambda = \frac{v}{f} \quad , \quad \lambda_\infty = \frac{v}{0} = \infty$$

ve $f_0 = 0$ alınırsa

$$n_\infty^2 - 1 = 4\pi N \sum \frac{q_i^2}{4\pi^2 m_i f_i^2} \quad (3.10.26)$$

halini alır. Eş.(3.10.26) bağıntısı izotropik model için türetilen α ile karşılaştırılırsa

$$n_\infty^2 - 1 = 4\pi N \sum \frac{q_i^2}{4\pi^2 m_i \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_i}{m_i}}$$

$$n_\infty^2 - 1 = 4\pi N \sum \frac{q_i^2}{k_i} = 4\pi N \alpha$$

$$n_\infty^2 - 1 = 4\pi N \alpha \quad (3.10.27)$$

olduğu görülür. Burada $\alpha = \sum q_i^2/k_i$ dir. Eş.(3.10.27) bağıntısına göre sonsuz dalgaboylarından elde edilen ve sonradan meydana getirilen polarizasyonla ortaya çıkarılan

dielektrik sabiti,

$$\epsilon_{\infty} = n_{\infty}^2 = 1 + 4\pi N\alpha \quad (3.10.28)$$

olup dielektrik sabitini tam olarak veren

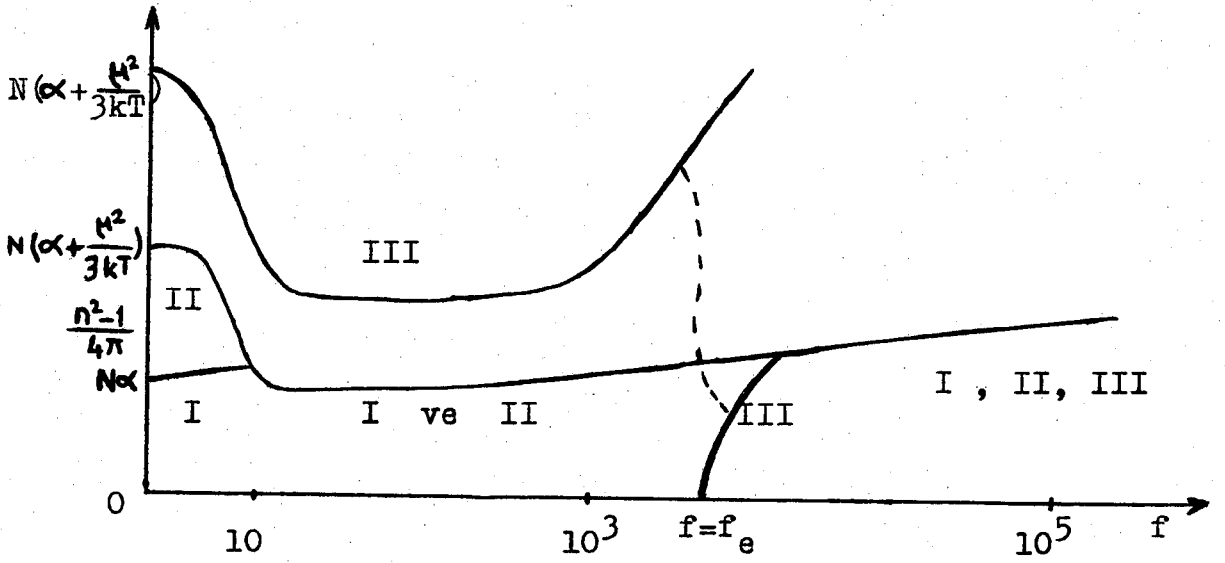
$$\epsilon = 1 + 4\pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.10.29)$$

denkleminin tam olarak eşit değildir. Bunun sebebi yönelme-
den ileri gelebilecek bütün polarizasyonları ihmal etmemiz-
dendir. Bunun için Eş.(3.10.25)'in sağına yönelme etkisini
ifade eden ve $f_0 = 0$ için $4\pi N \mu^2/3kT$ olan terimi ekle-
memiz gerekir. Ancak yönelme etkisini belirten terimin adı
(düşük) optik frekanslarda ihmal edilebileceği açıktır.

Çünkü gözle görünür ışığın meydana getirdiği elektromagnetik
kuvvetlerin işaretleri o kadar hızlı değişir ki herhangi bir
yönde, molekülleri bu yöne yönlendirmek için yeteri kadar
etkimezler. Yönelme terimi gazlarda, gelen ışığın frekansı
molekülün dönme frekansına yakın olduğu durumlarda önem ka-
zanır. Bu durum ise uzak infrared'de yani 10 - 100 mikron-
luk bir dalgaboyuna karşı gelir. Bundan dolayı optik fre-
kanslarda yapılan bir takım kırılma indisi ölçmelerinde
yönlendirme teriminin izine rastlanmayacaktır. Böylece bu
verinin sonsuz dalgaboyuna ekstrapolasyonu dielektrik sabi-
tinin yönlendirme etkisi bulunmayan kısmını verecektir. Bu
durum Şekil 3.8'de görülmektedir.

Grafiklerde I ve II eğrileri (n^2-1) 'in yönlendir-
me etkisi bulunmadığı ve bulunduğu anlardaki değerlerini
gösterebilir. Bu iki eğrinin sıfır frekans eksenini teorik
kesim noktaları $N\alpha$ ve $N(\alpha + \mu^2/3kT)$ 'dir. Eğer
molekül polarsa II eğrisi çok küçük frekanslarda I eğ-
risinin oldukça üzerinde bulunur. Çünkü yönelmenin oldukça
büyük bir katkısı vardır. Frekans arttırıldığı zaman bu
katkı hemen silinir. Öyle ki ışığın frekansı, molekülün ta-
bi dönme frekansını geçince bu iki eğri çakışır. Maddenin

gerçek dağılımı I eğrisinden ziyade II eğrisi ile belirtilir. Fakat optik frekanslarda I eğrisi takip edilir. I ve II eğrileri çizilirken moleküllerin tabii frekanslarının hepsinin morötesinde bulunduğ u kabul edilerek Eş.(3.10.25)'deki bazı terimlerin sıfır olacağı "rezonans felaketi"nin meydana getireceğ i kargaşalık önlenmiştir.



Şekil 3.8

Dielektrik sabitinin frekansla değişimi

4 MOLEKÜLLERİN ÖZELLİKLERİ ve MOLEKÜLER YAPI

4.1 Polar ve Polar Olmayan Moleküller

Moleküller çeşitli atomların birleşmelerinden meydana gelirler. Bir molekülü meydana getiren atomları bir arada tutan bağlara "kimyasal bağlar" denir. Genellikle kimyasal bağlar; iyonik, kovalent, koordine kovalent ve metalik bağlar olmak üzere dörde ayrılır. Konumuzla ilgili olması açısından sadece kovalent bağları inceleyeceğiz.

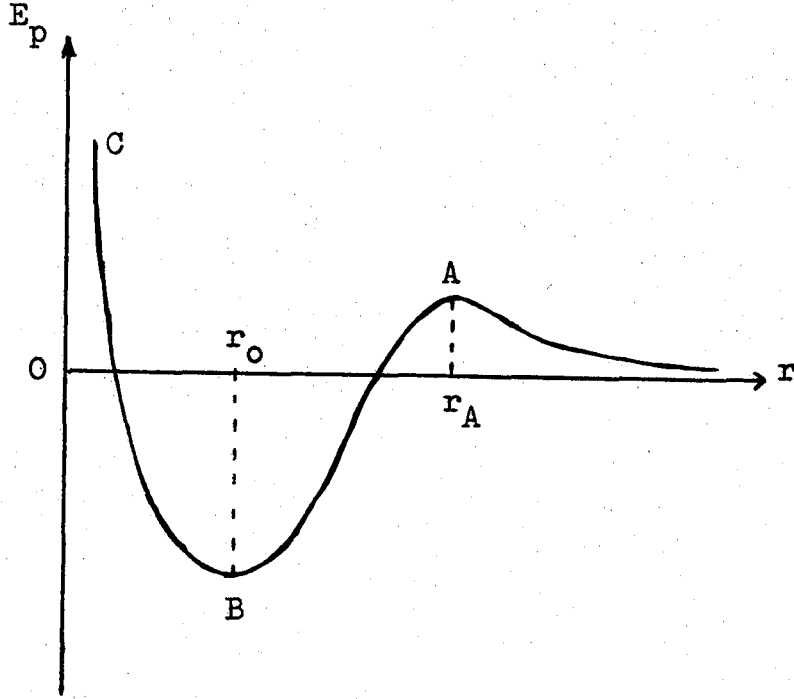
Kovalent bağlar(Eşit değerli bağlar): Elektronegativlikleri aynı veya birbirine çok yakın olan iki veya daha fazla atom birbirini etkilediklerinde elektronlar tamamen transfer olmaz, bu durumda atomlar elektronları paylaşarak soygaz yapısına dönerler. Aynı cins atomların meydana getirdiği molekülü oluşturan bağa "kovalent bağ" denir.

Aynı cins atomlardan meydana gelen bir molekülde, atomlar birbirine yaklaşırken belirli bir uzaklığa geldiklerinde, elektronlar her iki çekirdeğin çekim alanına girerler. Bu esnada her iki atomun elektronları da birbirini itmektedir. Belirli bir mesafeden sonra elektronların itme kuvvetleri yanında çekirdeklerin çekme kuvvetleri de etkili başlar(Akay, 1985).

Bir molekül oluşturmak üzere atomları birbirine yaklaştırıp, bağlamak için yapılması gereken işe "bağlanma enerjisi" denir. İki atomun bir molekülü oluşturmak üzere birbirine bağlanma bilmeleri için herşeyden önce karşılıklı potansiyel enerjilerinin bu bağlanma sonunda minimum olması gerekir. Aksi halde kararlı ve sağlam bir molekül sisteminin meydana gelmesi beklenemez.

Şekil 4.1'de birbirine yaklaşan iki atomun karşılıklı potansiyel enerjileri belirtilmiştir. Atomlardan biri eksenlerin kesişme noktasında bulunsun ve r iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığı göstere. Hareketli atom, atomik boyutlara göre sonsuzdan itibaren r_A mesafesine

yaklaşırken karşılıklı potansiyel enerjide artma olacağı için bir itme kuvveti doğar. Fakat yaklaşan bu atom A potansiyel tepesini aştıktan sonra potansiyel enerjisi hızla azalır. Bu esnada itme kuvveti çekme kuvvetine dönüşür.



Şekil 4.1

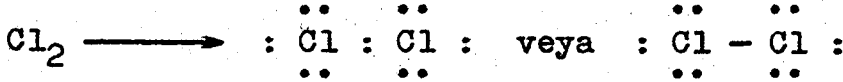
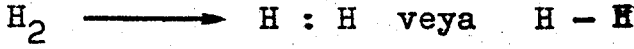
İki atomun bir molekül oluşturmaları esnasında karşılıklı potansiyel enerjilerinin değişimi

B noktasında potansiyel enerji minimum olacağı için sistem kararlı denge durumuna erişir. Bu sebeple r_0 bir molekülde atomlar arası uzaklığı belirtir. Molekülü meydana getiren atomlar B noktası etrafında titreşebilirler(Ertaş, 1974).

Bir hidrojen molekülünde (H_2) pozitif yüklerin ağırlık merkezi ile negatif yüklerin ağırlık merkezi çakışır. Yani H_2 molekülünde pozitif ve negatif yükler eşit olarak dağılmışlardır. Bu yükler molekülde denge halindedirler. Bir molekülde pozitif yüklerle negatif yüklerin ağırlık merkezleri birbiriyle çakışıkça bu tür moleküllere "apolar

moleküller" denir.

Apolar moleküller aşağıdaki şekillerde gösterilirler.



Apolar moleküllerin dipol momentleri yoktur.

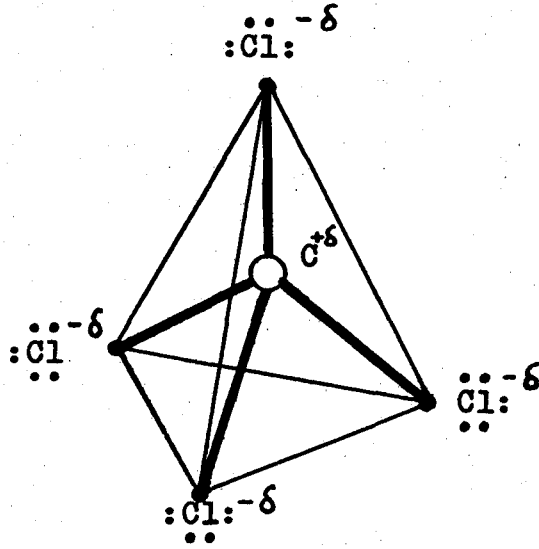
Elektronegatiflikleri farklı iki atom kovalent bir bağ meydana getirdiklerinde, elektronlar iki atom arasında eşit olarak paylaşılmaz. Elektronegatifliği fazla olan atom elektron çiftini kendisine doğru daha fazla çeker. Bu durumda "polar kovalent bağ" meydana gelir.

Periyodik cetvelde aynı periyotta soldan sağa gidildikçe elementlerin elektronegatiflikleri artarken, aynı grupta yukarıdan aşağıya inildikçe elektronegatiflikleri azalır. Elektronegatifliğin tanımı: Elementin kovalent bağdaki elektronları çekme yeteneğidir.

Bir misal olarak HCl bileşiğinin bağ yapısını incelediğimizde, daha elektronegatif olan Cl atomu elektronları kendisine doğru çeker. Bu durum H atomunun bir bakıma elektron eksikliği göstermesine sebep olur. H atomu kısmen pozitif yüklenir. Bu durumda HCl molekülünün kısmi pozitif ve negatif yük bulduran uçları oluşur. Eşit miktarda ve zıt işaretli iki yük arasında bir mesafe bulunduğu zaman meydana gelen sisteme "dipol" denilmektedir. Öyleyse HCl molekülünün bir dipol momentleri vardır.

Atomları arasında polar bağlar bulunan her molekül polar değildir. Bu durum tamamıyla molekülün geometrik yapısıyla ilgilidir. Bütün hetero moleküllerin, yani iki atomu da farklı olan moleküllerin mutlaka dipol momentleri vardır. Bu tür moleküller polardır. İki veya daha fazla atomlu moleküllerin (CCl_4 , CO_2 ,... gibi) polar bağlardan meydana gelmiş olmalarına rağmen dipol momentleri olmayabilir. Şekil 4.2'de geometrik yapısı görülen CCl_4 (karbon

tetra klorür) molekülünü inceleyelim. Cl atomunun elektro-
negatifliği C atomuna göre çok fazladır. Bu sebeple her-
bir C - Cl bağı polardır. C atomu pozitif olarak polari-
ze olmuştur. CCl_4 molekülünün geometrik yapısı düzgün bir
dörtüzlüye benzer. Bu düzgün dörtüzlünün merkezinde C



Şekil 4.2

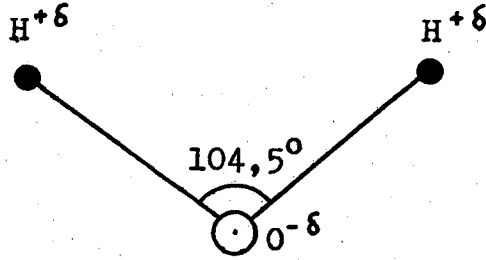
CCl_4 molekülünün geometrik yapısı ve bağları

atomu bulunmaktadır. Bu sebeple moleküldeki pozitif ve ne-
gatif yüklerin merkezleri çakışır, molekülün dipol momentini
sıfır olur.

CO_2 molekülündeki C ile O atomları arasındaki
bağlar polar bağlardır. Ancak C atomu ortada ve O atom-
ları iki tarafta olacak şekilde bir doğrunun üzerine dizilme
miş olduklarından pozitif yüklerle negatif yüklerin ağırlık
merkezleri ortak olur. Bu durumda CO_2 molekülü apolar
bir yapıda bulunur. Benzer durumdan H_2 , Cl_2 , CH_4 ve
 CH_3-CH_3 moleküllerinin dipol momentlerinin sıfır olduğu
görülür.

H_2O molekülünde merkezdeki atom O atomudur. Ancak
H atomları O atomuyla aynı doğrultu üzerinde değildir.

Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi H atomlarının O atomlarıyla yaptığı bağlar arasında $104,5^\circ$ lik bir açı vardır. Bu sebeple pozitif ve negatif yüklerin ağırlık merkezleri



Şekil 4.3

Su molekülünün geometrik yapısı ve bağları

çakışmaz. H atomunun bulunduğu kısım pozitif, O atomunun bulunduğu kısım ise negatif yüklüdür.

Ortaklanmamış elektron çiftleri de dipol moment oluşumu için oldukça önemlidir. H_2O ve NH_3 moleküllerinde O ve N üzerinde ortaklanmamış elektronlar vardır. Ortaklanmamış elektronların negatif yükünü nötrlemek için bu atomlara başka bir atom bağlanmamıştır. Sonuç olarak; bu ortaklanmamış elektron çiftlerinin merkezi atomdan (O 'den veya N 'dan) uzağa doğru bir dipol moment meydana getireceği düşünülür.

4.2 Eriyiklerdeki Dipol Moment

Sıvılardaki moleküller dâimi dipolleri arasındaki etkileşme kuvvetleriyle bir arada dururlar. Dipoller, polar olmayan moleküllerle bir diğerinden yeteri kadar ayrılmıştır. Gazlarda ise bu ayrılma miktarı daha fazla olacaktır.

İki tane farklı sıvı maddenin karışımını göz önüne alalım. Bu karışımı meydana getiren sıvılardan birisini 1 maddesi, diğerini de 2 maddesi olarak isimlendirelim. 1 ve 2 maddelerinin ikisinin meydana getirdiği karışımda polarizasyon için $P = 4\pi N\alpha/3$ bağıntısından yararlanarak Clausius-Mosotti denklemi

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} = \frac{4\pi}{3} n_1 \alpha_1 + \frac{4\pi}{3} n_2 \alpha_2 \quad (4.2.1)$$

şeklinde yazılır. Bu bağıntıdaki α_1 ; 1 bileşeninin bir tek molekülünün polarizabilitesi, α_2 ; ise 2. bileşenin bir tek molekülünün polarizabilitesidir. n_1 ve n_2 ise karışımı meydana getiren 1 ve 2 bileşenlerinin her cm^3 'ündeki molekül sayısıdır. Karışımdaki 1 ve 2 bileşenlerinin mol kesirleri

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{ve} \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (4.2.2)$$

dir. Molar polarizasyonlar ise

$$P_1 = \frac{4\pi N}{3} \alpha_1 \quad \text{ve} \quad P_2 = \frac{4\pi N}{3} \alpha_2 \quad (4.2.3)$$

olmaktadır. Karışımın yoğunluğu da; M_1 ve M_2 karışımı meydana getiren 1 ve 2 maddelerinin molar ağırlıkları olmak üzere

$$d = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{N} \quad (4.2.4)$$

şeklinde yazılır. Eş.(4.2.4)'den elde edilen

$$n_1 = c_1 (n_1 + n_2) \quad \text{ve} \quad n_2 = c_2 (n_1 + n_2)$$

değerlerini Eş.(4.2.1) ve Eş.(4.2.4)'de yerlerine koyarak

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} = \frac{4\pi}{3} c_1 (n_1 + n_2) \alpha_1 + \frac{4\pi}{3} c_2 (n_1 + n_2) \alpha_2 \quad (4.2.5)$$

$$d = \frac{c_1 (n_1 + n_2) M_1 + c_2 (n_1 + n_2) M_2}{N} \quad (4.2.6)$$

bağantıları elde edilir. Bu iki bağıntının taraf tarafa bölünüp, düzenlenmesiyle

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} \frac{(M_1 c_1 + M_2 c_2)}{d} = \frac{4\pi}{3} N c_1 \alpha_1 + \frac{4\pi}{3} N c_2 \alpha_2$$

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} \frac{(M_1 c_1 + M_2 c_2)}{d} = c_1 P_1 + c_2 P_2 = P_{1,2} \quad (4.2.7)$$

denklemini elde edilir. Karışımın mol kesirlerinin toplamı bire eşit olduğundan

$$c_1 + c_2 = 1$$

$$c_1 = 1 - c_2 \quad (4.2.8)$$

değerini Eş.(4.2.7)'de yerine koyarsak

$$P_{1,2} = (1 - c_2) P_1 + c_2 P_2$$

$$P_{1,2} = P_1 + (P_2 - P_1) c_2 \quad (4.2.9)$$

denklemini elde edilir. Buradaki $P_{1,2}$ karışımın polarizasyonudur.

Karışımın yoğunluğu ve dielektrik sabitinin deneysel olarak ölçülen değerlerinden $P_{1,2}$ doğrudan doğruya hesaplandığı gibi, P_1 veya P_2 'nin biri belliyse diğeri hesaplanabilir.

Eş.(4.2.3) bağıntısındaki P_1 ve P_2 'de Eş.(4.2.6) nın kullanılmasıyla

$$P_1 = \frac{4\pi}{3} \frac{(n_1 + n_2)}{d} (c_1 M_1 + c_2 M_2) \alpha_1$$

olur. Burada Eş.(4.2.8)'in kullanılmasıyla

$$P_1 = \frac{4\pi}{3} \frac{(n_1+n_2)}{d} [M_2 + (M_1 - M_2)c_1] \propto_1 \quad (4.2.10)$$

şeklını alır. Benzer işlemleri P_2 için de yaparsak

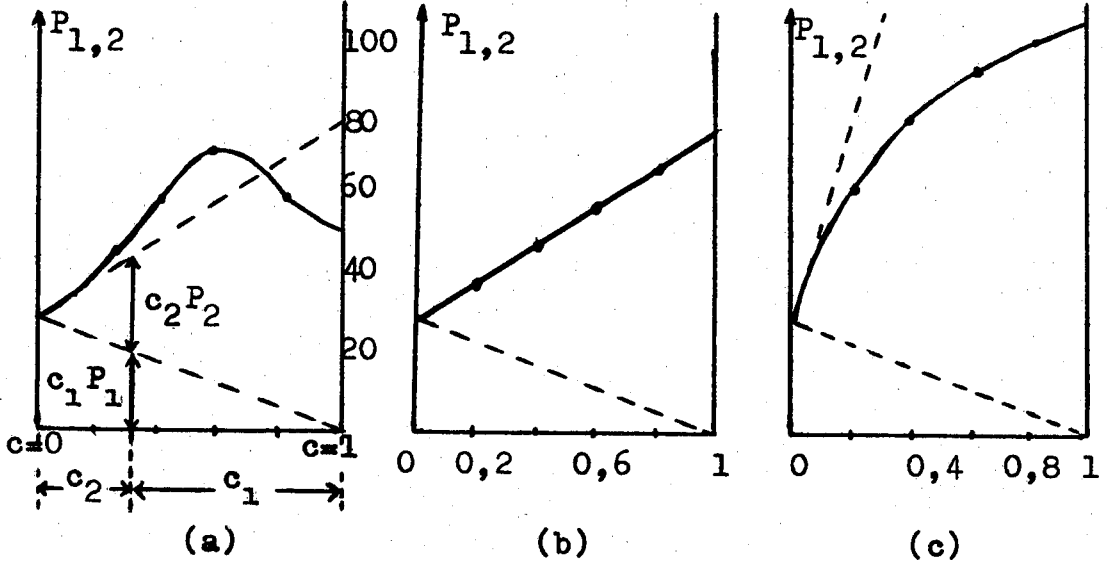
$$P_2 = \frac{4\pi}{3} \frac{(n_1+n_2)}{d} [M_1 - (M_1 - M_2)c_2] \propto_2 \quad (4.2.11)$$

bağıntıları elde edilir.

Karışımı meydana getiren 1 ve 2 maddelerinin her ikisi de polarsa birinin moleküllerinin diğerinin moleküllerinden etkileneceği beklenir. Böylece normal olarak moleküller bir diğerinin moleküllerinden ayrılmış olduğu zamanki polarizasyonla, birlikte oldukları zamanki polarizasyon aynı olmayacaktır. 1 maddesi polar değilse onun P_1 polarizasyonunun sabit ve konsantrasyondan bağımsız olduğu kabul edilecektir. Konsantrasyonda dipol - dipol etkileşimindeki değişmeden çıkan P_2 'deki değişmeye göre düzenlenmiş Eş.(4.2.9)'daki $P_{1,2}$ ile c_2 arasındaki lineer bağıntıdan sapma tanımlanmıştır. P_2 sadece 1 maddesi için P_1 değeri ile $P_{1,2}$ den hesaplanır. P_2 'nin c_2 'ye göre eğrisi çizilir ve bileşke eğri $c_2 = 0$ da sonsuz seyreltmeye ekstrapole edilir. Böylece bulunan P_{∞} 'a "sonsuz seyreltmedeki polarizasyon" denir.

Eş.(4.2.9)'da... $P_{1,2}$ nin c_2 ye (çözünene) lineer olarak bağlı olduğu görülmektedir. Ancak gerçekte durum tam böyle değildir. Şekil 4.4'de görülen her üç durumda polar olmayan çözücü olarak benzen kullanılmıştır. Bu üç durumdan sadece Şekil 4.4-b'deki grafik Eş.(4.2.9) bağıntısına uygun olarak doğrusaldır. Polar olmayan maddeler için molar polarizasyon $P = (\xi-1)M/(\xi+2)d$ sıvı ve buhar durumları için aynıdır. Fakat polar maddelerin polarizasyonu belki de sıvılardaki toplanmadan dolayı sıvı ve buhar durumlarında oldukça farklıdır. Polar olmayan O_2 ve N_2

gazları için Zahn molar polarizasyonu 3,869 ve 4,395 olarak bulmuştur. Öte yandan Werner ve Keesam bu maddelerin sıvıları için molar polarizasyonu 3,878 ve 4,396 olarak bulmuşlardır.



Benzende Etilalkol Benzende Etiler Benzende Nitro-
benzen
(Grafikler P.Debye'nin "Polar Molecules" kitabındandır.)

Şekil 4.4

Karışımın polarizasyonunun çözünene göre değişim grafiği

Eğer şekillerdeki doğrusallıktan sapma sadece polarlık etkilerinden meydana geliyorsa eğriler iki durumda doğrusal olur.

- a: İki polar olmayan maddenin karıştırılmış olmasından,
- b: Polar olan veya olmayan maddelerin statik dielektrik sabitleri yerine optik kırılma indisinin incelenmekte olmasındandır.

Krchma ve Williams (a) durumundaki doğrusallığı benzen ve karbon tetra klorür için deneylerle göstermişlerdir. (b) durumunda $P_{1,2}$ ifadesinin teorik ve deneysel neticeleri arasındaki fark binde bir mertebesinde farklılık göstermektedir.

Şekil 4.4-a 'da çok seyreltik durumlarda gaz şartına yaklaşım vardır. Bu durumda Eş.(4.2.9) formülü uygulanabilir. Sıfır konsantrasyona yaklaşırken Eş.(4.2.9)'a tam olarak uyulduğundan deneysel eğrinin sıfır noktasından bir teğet çizilir. Çizilen bu teğetin denklemi Eş.(4.2.9)'dur. Bu teğetin sağ taraftaki eksenini kestiği nokta $c_1 = 0$, $c_2 = 1$ ve P_2 değerini verir. Polar olmayan sıvının içine çok az polar madde atarak dielektrik sabitinin değişme hızı bulunabilir. Buradan da maddenin molar polarizasyonu bulunur.

Eş.(4.2.10) ve Eş.(4.2.11) bağıntılarında c_1 ve c_2 'nin sıfır alınmasıyla sonsuz seyreltmedeki polarizasyonlar için

$$P_1 = \frac{4\pi}{3} \frac{n_1 + n_2}{d} M_2 \alpha_1 (c_1 = 0 \text{ için}) \quad (4.2.12)$$

$$P_2 = \frac{4\pi}{3} \frac{n_1 + n_2}{d} M_1 \alpha_2 (c_2 = 0 \text{ için}) \quad (4.2.13)$$

bağıntıları bulunur.

Birkaç farklı çözücünden oluşan eriyikteki maddelerin sayısı ile ilgili ölçümler Müller tarafından yapıldı. Bunun neticesinde bir çok maddenin zahiri dipol moment değerleri, çözücünün dielektrik sabitindeki artışla azaldı. Hatta eriyikteki zahiri dipol moment olan μ_s 'nin, μ_0 gazın dipol momenti olmak üzere amprik olarak

$$\mu_s = \mu_0 \left[1 - C (\epsilon - 1)^2 \right] \quad (4.2.15)$$

bağıntısıyla gösterilir. Burada ϵ çözücünün dielektrik sabiti, C ise değeri Müller tarafından 0,038 olarak verilen bir amprik sabittir. Bu sabit bazı maddeler için yaklaşık olarak aynıdır.

4.3 Dielektrik Sabitleri ve Molekül Yapısı

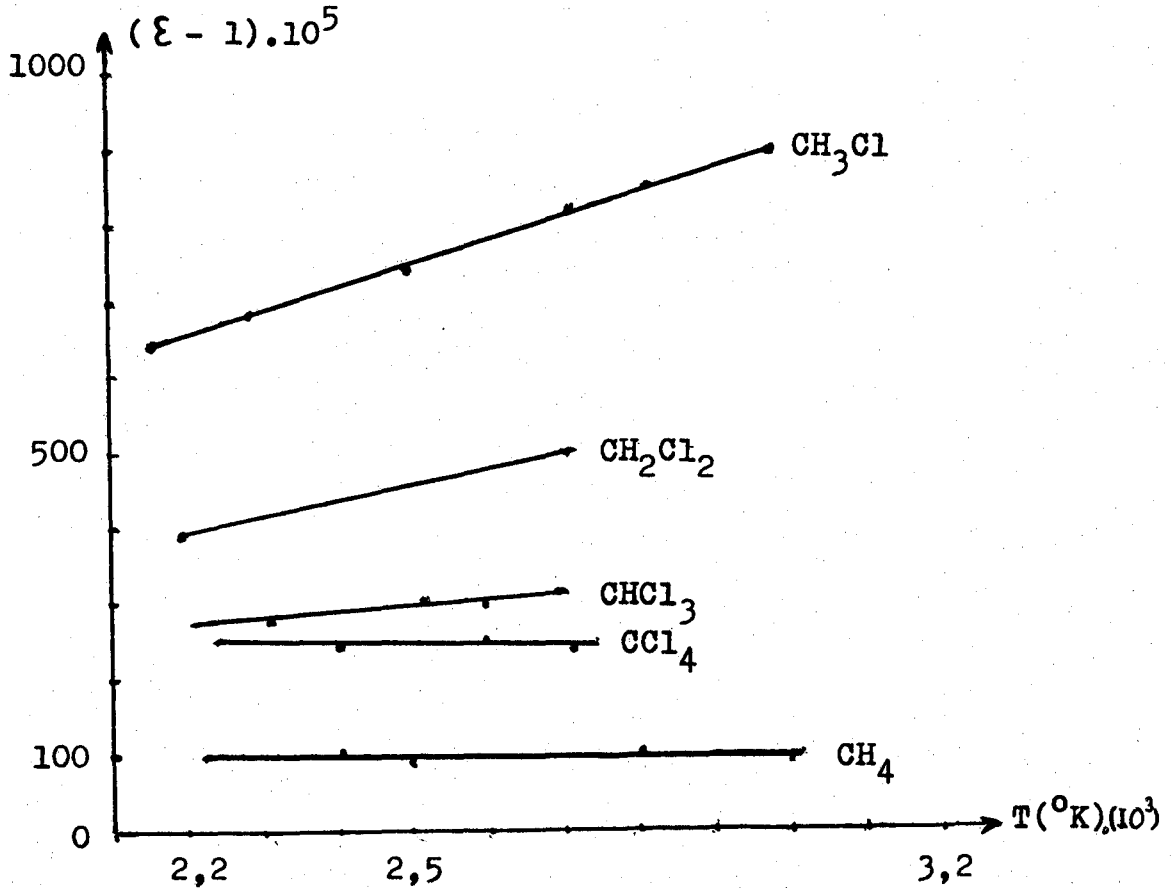
Moleküllerin dipol momentlerini bularak yani kimyasal bileşiklerin dielektrik sabitlerini ölçerek molekül halinde gruplanmış atomların dizilişlerini aydınlatmış oluruz. Tabii ki sadece dipol momentin değeri molekülün gerçek boyutunu ve geometrisini belirlemeye yetmez. Fakat moleküldeki atomların dizilişlerinin simetrik olup olmadığını gösterir. Bir bileşiğin veya molekülün dipol moment değeri - nin olmaması yüksek derecede simetrik bir yapının olduğunu gösterir. Bu durumun klasik misali CO_2 molekülüdür. CO_2 molekülünün ilk defa bir dipol momente sahip olması gerektiği ileri sürülmüşse de son zamanlarda yapılan deneyler ve dağılma formülünden yararlanılarak yapılan ölçümlerde CO_2 molekülünün dipol momentinin olmadığı görülmüştür. Demek ki CO_2 molekülü doğrusal bir yapıdadır. Bu molekülde C atomu ortada ve iki O atomundan eşit uzaklıktadır. CO_2 molekülü için ileri sürülen diğer yapılarda mutlaka dipol momentin olması gerekmektedir. CO_2 molekülünün doğrusal ve simetrik olmasını gerektiren diğer olaylar da şunlardır:

- 1) Katı haldeki CO_2 'in yapısının X-ışınları ile analizi,
- 2) CO_2 'in dönme özgül ısısının $3R/2$ değilde R olması söz konusu molekülün üç değilde iki tane eylemsizlik momentinin sıfırdan farklı olduğunu göstermesi,
- 3) Kırmızı ötesi spektrumunda üçüncü yoğun rezonans noktasının olmayışı CO_2 için temel modellerden birinin simetrik olmasını gerektirmesi

Kükürt ve oksijen periyodik cetvelde aynı gruptadır. CO_2 doğrusal ve simetrik olduğuna göre CS_2 de doğrusal ve simetrik olmalıdır. Aynı şekilde N_2O 'nunda doğrusal ve simetrik olduğu çeşitli deneylerle ispatlanmıştır.

H_2O ve SO_2 'nin oldukça büyük dipol momentleri vardır. Sıvı haldeki suda birleşmelerin olması suyun polar olduğunu gösterir. Bu durum H_2O ve SO_2 'nin yapı modellerinin

üçgensel veya doğrusal olsa bile antisimetrik olmasını gerektirir. Antisimetrik doğrusal model bilhassa H_2O molekülü için birçok ciddi dinamik zorluklar meydana getirir. Bu sebeple H_2O ve SO_2 molekülleri için üçgen modeli benimsenmiştir. Bant spektrumu analizi NH_3 molekülünün tepede N ve taban köşelerinde H atomları olmak üzere pramit şeklinde olduğunu gösterir (Stinchcoms and Barken, 1929). Böyle bir model pramidin ekseni boyunca bir dipol momentini gerektirir. Dielektrik sabitleri üzerinde yapılan gözlemlerde bu durumun doğruluğu gözlenmiştir. CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 dizisi dielektrik sabitleriyle molekül yapısının şeklini gösteren standart bir misaldir. Şekil 4.5'de Sönger'in sabit yoğunlukta bulunan maddelerin



Şekil 4.5

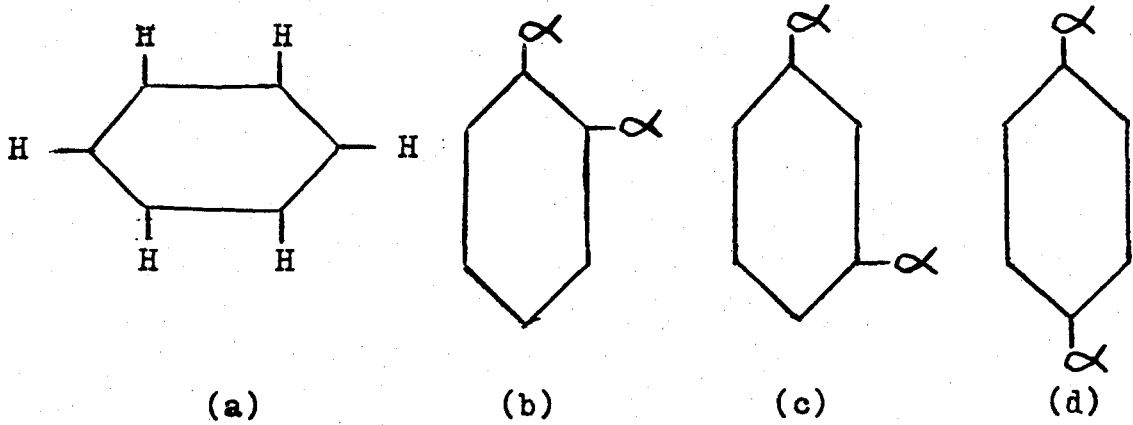
Sabit yoğunlukta bazı maddelerde ϵ 'un T ile değişimleri

dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişiminin gözlem neticeleri görülmektedir. CH_4 ve CCl_4 'ın yatay olan grafik çizgileri bu gazların polar olmadığını belirtir. Demek ki metan (CH_4) ve karbontetraklorür oldukça simetrik bir yapıya sahiptir. Bu simetrik durum ancak dört H atomu veya dört Cl atomunun bir düzgün dörtyüzlünün köşelerinde, C atomu ise bu düzgün dörtyüzlünün merkezinde olmasıyla mümkündür.

$\text{C}\alpha_4$ şeklinde gösterilen bir organik bileşikte α bir atom olduğu zaman bileşiğin apolar olmasına rağmen α 'nın karışık bir kök olduğu durumlarda bileşik polar olmaktadır. Mesela; $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCC}_3)_4$, $\text{C}(\text{COOCH}_3)_4$, $\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{C}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ molekülleri polardır. Diğer taraftan $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_4$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{I})_4$, $\text{C}(\text{N}_2\text{O})_4$ bileşiklerinin dipol momentleri sıfırdır. Demek ki $\text{C}\alpha_4$ formülündeki α bir atom olmadığı zamanda dipol moment sıfır olabiliyor. Bu durum bir çelişki gibi görünmektedir. Bu çelişkiyi ortadan kaldırmak için karışık köklerde valans eksenleriyle polar eksenlerinin çakışık olmadıkları kabul edildi (Hojendal, 1918 and Williams, 1928). Bu iki eksen arasındaki açının θ olduğunu kabul edelim ve valans eksenlerinin düzgün dörtyüzlünün eksenleriyle çakıştığını varsayalım. Bu durumda iki karşılıklı bağ arasında sadece θ değerinde bir sınırlama (zorlama) vardır. Yani dipol eksenini valans eksenini etrafında dönebilir. Bir başka ifadeyle kökün rahatça dönebildiği, delik şeklinde olan, eğrilebilen bir bağ kabul edelim. Dipol eksenleri bu sınırlamalarda en az enerji durumunu bulmaya çalışırlar ve dipollerin karşılıklılıklarından dolayı bazı durumlarda tam bir simetri sağlanamaz. Bu durumda net dipol moment sıfır olmaz. Dipol momenti olan bütün $\text{C}\alpha_4$ moleküllerinde oksijenin bulunması belki α 'nın valans ve dipol eksenlerinin çakışmasına oksijen atomunun sebep olmasındandır.

C_6H_6 (benzen) yapısına ilavelerle elde edilen molekül-

lerin geometrik yapısının dielektrik sabitlerine etkisinin araştırılması diğer moleküllere göre daha fazla yapılmıştır. Benzen molekülü düzlemsel altıgen halka şeklinde olduğundan polar değildir. Benzen molekülünün geometrik yapısı Şekil 4.6 -a 'da görülmektedir. Benzen molekülündeki bir H atomu yerine başka bir atom veya kök gelmesiyle elde edilen $C_6H_5\alpha$ şeklindeki bileşikler tahmin edildiği gibi polardır. Benzen halkasındaki iki H atomu başka atom veya köklerle yer değiştirmişse yani $C_6H_4\alpha_2$ durumunda bileşiğin yapısı orto ve meta durumlarında olduğu zamanlar molekül polardır. Şekil 4.6-b,c bu durumları göstermektedir. Bileşiğin yapısı Şekil 4.6-d'deki gibi para durumunda ise molekül polar değildir. $C_6H_4\alpha_2$ 'nin orto ve meta şeklindeki yapıları simetrik değildir. Bu sebeple bu tür ya-



Şekil 4.6

Benzen ve türevlerinin geometrik yapıları

pılarda dipol moment beklenir. Para durumu ise simetriktir ve polar olmaması gerekir. Diğer taraftan α çok karmaşık bir kök ise para durumunda da dipol moment olduğu görülmüştür. Bu çelişki $C\alpha_4$ durumunda olduğu gibi α köklerinin polar eksenlerinin valans eksenleriyle çakışmamasından ileri gelmektedir. Demek ki bazı para- $C_6H_4\alpha_2$ moleküllerinde α köklerinin dipol eksenleri benzen halkasının düzleminde değildir. Bu iki kök arasındaki açının 180° olması beklenirse de gözlemler bu açının 180° den farklı ol-

duğunu göstermektedir. Bu durumda α köklerinin statik olmayıp, devamlı presesyon veya salınım hareketi yaptığını gösterir. İki kökün dipolleri arasındaki açı zamanın bir fonksiyonudur.

Benzende iki kök değiştirmelerindeki dipol momentlerinin niceliksel vektör teorisini geliştirmek için oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Bir atomun veya bir kökün (α_i in) benzen halkasında bir H atomu ile yer değiştirmesi neticesinde meydana gelen μ_1 dipol momentinin yönünü, yer değiştiren H atomunun yerinden benzen halkasının merkezine doğru kabul edelim. α_2 atom veya kökünün dipol momenti μ_2 içinde aynı varsayımı yapalım. Böylece benzende ikili yer değiştirme yapılmış olur. Eğer bu iki kök birbirinin konumunu bozmazlarsa bileşiğin sonuç (toplam) dipol momenti vektör toplamından bulunur. Bu sonuç formül olarak

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\phi} \quad (4.3.1)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki ϕ iki dipol arasındaki açıdır. ϕ 'nin değerleri orto, meta ve para durumları için 60° , 120° ve 180° dir.

4.4 Debye Denkleminin Sınırlamaları

Debye denklemi polar veya polar olmayan gazlara, polar olmayan sıvı ve katı maddelere, polar olmayan çözücü içindeki polar maddelerin seyreltik çözeltilerine başarıyla uygulanabilir.

Eriyiklerin dielektrik sabitleri ile gazların dielektrik sabitlerinden hesaplanan dipol moment değerleri arasındaki seyreltilmiş eriyiklerde Debye denkleminin uygulanmasının her zaman iyi olmayan bir yaklaşım olduğunu gösterir. Ayrıca saf polar sıvılar için Debye denkleminin geçerli olmadığı açıktır. Önemli miktarlarda polaritesi olan sıvılar-

Debye denkleminin uygulanmasının imkansızlığı onu saf bir sıvının dielektrik sabitinden dipol momentini hesaplamak için yapılacak bir girişimde kullanmak isteyince açık olarak ortaya çıkmaktadır. Şayet suyun ölçülen dielektrik sabitini 80, yoğunluğunu 1 alır, indüklenmiş momentin küçük olan değerini ihmal edersek buhar halinde ölçülen $1,84 \cdot 10^{-18}$ C.G.S. değerine sahip molekül için Debye denklemi $0,95 \cdot 10^{-18}$ C.G.S. değerini verir. ϵ sonsuza yaklaşırken

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \frac{\epsilon (1 - 1/\epsilon)}{\epsilon (1 + 2/\epsilon)} = \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \frac{(1 - 1/\epsilon)}{(1 + 2/\epsilon)}$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) = \frac{1 - 1/\infty}{1 + 2/\infty} = \frac{1 - 0}{1 + 0} = 1 \quad (4.4.1)$$

e yaklaşır. Hesaplanan dipol moment yalnız $0,96 \cdot 10^{-18}$ de - ğeri için suyun dielektrik sabiti sonsuz değerini alacaktır.

Polar sıvılara Debye denkleminin uygulanmasındaki genel zorluğu ortadan kaldırmak ve basitleştirmek amacıyla indüklenmiş polarizasyon ihmal edilir. Bu durumda Debye denklemi

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi n \mu^2}{9kT} \quad (4.4.2)$$

şeklinde yazılır. Buradaki

$$\frac{4\pi n \mu^2}{9kT} = T_c \quad (4.4.3)$$

olarak alınırsa Debye denklemi

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{T_c}{T} \quad (4.4.4)$$

şeklini alır. Bu denkleme göre T , T_c 'den küçük veya eşit

olduğu zaman ϵ sonsuz büyük olacaktır. Yani T_c bir Curie noktası olmalıdır. Van Vleck bunun dielektrik sabiti - nin sınırsız olarak artması anlamına gelmediğini, bilakis Debye denkleminin türetilmesinde kabul edildiği gibi T_c ' nin altındaki sıcaklıklarda polarizasyonun elektrik alan şiddeti ile lineer olarak değişiminin kabul edilemeyeceğini çünkü ferromagnetizmanın elektriksel benzerini oluşturacak histerizis gibi doyma etkilerinin doğabileceğini belirtmiştir. Fakat hiç bir sıvıda böyle ferroelektrik davranış bulunmamış ve şimdiye kadar saf katı maddeler içinde sadece roşel tuzunda, bazı asit fosfat ve arsenatlarda yani sadece yüksek derecede anizotropik bir kaç kristal için böyle bir sonuç gözlenmiştir.

5. DİPOL MOMENT ÖLÇÜM METODLARI

Bir molekülün dipol momentinin sayısal değerinin belirlenmesi için I.gas, II.gas, I.sol ve II.sol metodları ile Heterodyne metodu olmak üzere birtakım önemli metodlar geliştirilmiştir.

5.1 I. Gas Metodu

Bu metotta bir gaz veya buharın dielektrik sabitinin belli bir sıcaklık aralığında ölçümü yapılmaktadır. Eğer çeşitli sıcaklıklardaki dielektrik sabiti ölçümleri standart bir yoğunlukta (76 cmHg, 273°K) olursa dielektrik sabitini

$$\epsilon - 1 = A + \frac{B}{T} \quad (5.1.1)$$

formülü ile göstermek mümkündür. Langevin-Debye denklemini göz önüne alarak

$$\epsilon - 1 = 4\pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = 4\pi N \alpha + \frac{4\pi N \mu^2}{3kT} = A + \frac{B}{T}$$

eşitlikleri yazılır. Bu eşitliklerden

$$B = \frac{4\pi N \mu^2}{3k}$$

$$4\pi N \mu^2 = 3kB$$

$$\mu^2 = \frac{3kB}{4\pi N}$$

$$\mu = \sqrt{\frac{3kB}{4\pi N}} \quad (5.1.2)$$

eşitliği bulunur. Bu eşitlikteki B değeri deneyle bulunacak bir büyüklüktür.

5.2 II. Gas Metodu

Bu metodda dielektrik sabiti sadece bir tek sıcaklıkta ölçülür. Dipol momentin hesaplanması için statik dielektrik sabiti ile sonsuz dalgaboyu için bulunan $\epsilon_{\infty} = n_{\infty}^2$ bağıntılarından yararlanarak ve $\epsilon + 2 \approx 3$ olduğunu hatırlayarak

$$(\epsilon - 1) V = 4\pi N \alpha + \frac{4\pi N \mu^2}{3kT} \quad (5.2.1)$$

$$(n_{\infty}^2 - 1) V = 4\pi N \alpha \quad (5.2.2)$$

denklemleri elde edilir. Bu iki denklemin taraf tarafa çıkarılmasıyla

$$(\epsilon - n_{\infty}^2) V = \frac{4\pi N \mu^2}{3kT} \quad (5.2.3)$$

bağıntısı elde edilir.

Eş.(5.2.3) yardımıyla dielektrik sabitinin ekstrapole edilmiş kırılma indisi ölçümleri ile karşılaştırılmak suretiyle hesaplanır. Bu metod ancak kırmızıötesi bandlarının sebep olduğu "atomik polarizasyon"un ihmal edilebildiği zamanlarda veya bu kırmızıötesi titreşim olayını içeren dispersiyon ölçümlerinin yapılabildiği nadir hallerde kullanılabilir.

5.3 I. Sol ve II. Sol Metodları

Bu metodlar da I. gas ve II. gas metodlarına benzer; yalnız ölçümler saf gaz veya buhar hallerinde değil, maddelerin polar olmayan çözücülerle yaptığı seyreltik çözeltilerde yapılır.

Bu metodlarda farklı çözücüler kullanıldığı zaman dipol momentlerin değeri kullanılan çözücüden bağımsızdır.

Bu da bize çözeltileri kullanmak suretiyle dipol moment hesaplamasının fiziksel önemini gösterir. Aynı maddenin dielektrik sabiti hem gaz halinde hem de çözelti halinde ölçüldüğünde elde edilen dipol momentler deneysel hata sınırları içinde aynıdır. Bu yüzden moleküllerin "etkin dipol momentleri" nin çözeltilerdeki değerlerinin, gaz halindeki değerlerinden farklı olduğu hususunda çok az delil vardır. Eğer bir etkin dipol momentten bahsetmek gerekirse değeri çözücünün cinsine bağlı olmalıdır. Fakat bir molekül için bulunan dipol momentler çözücülere bağlı değildir. Çözücünün cinsine bağlı olan dipol moment değerindeki değişmeler küçük olup, deneysel hata dahilindedirler.

Su molekülünün çözelti metodu ile dipol momentinin tayini özel bir önem ister. Suyun benzende hangi miktarda çözünüp, çözünmediğini bilmek zordur. Su molekülü için dipol moment değerini (Hill, 1923) $1,7 \cdot 10^{-18}$ C.G.S. olarak bulmuştur. Fakat daha yeni verileri kullanarak daha büyük değerde olan $(1,87 \pm 0,05) \cdot 10^{-18}$ C.G.S. değerini buldu. Bu değer Songer'in su buharı için ölçtüğü $1,84 \cdot 10^{-18}$ C.G.S. değeri ile uyusmaktadır.

5.4 Heterodyne Metodu

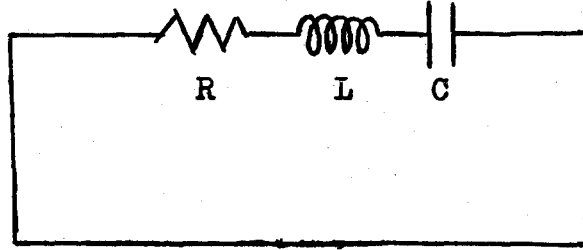
En son dielektrik sabiti ölçmelerinin hepsi "heterodyne" metodu ile yani salınan iki devrenin periyotlarını birbiriyle karşılaştırmak suretiyle yapılmaktadır. Bu ölçmede salınan iki devrenin periyotları o şekilde ayarlanmıştır ki ideal olarak birbirine eşittir. Devrelerden biri sadece bilinen dirençler, indüktanslar ve kondansatörler ihtiva eder. Diğer devredeki bir ünite ise dielektrik sabiti ölçülecek olan bir maddenin gazını veya çözeltilisini ihtiva eden bir kondansatördür. Her iki devrenin periyotları birbirine eşit olmaya başladıkları anda ortaya çıkan vuru (batman) olayı sayesinde söz konusu maddenin dielektrik sabitini belirlemek mümkündür. Birinci devrenin periyodu bilinen sabitleri cinsinden hesaplanır. Hesaplanan bu periyottan gi-

dilerek ikinci devredeki kondansatörün sığası, buradan da istenen dielektrik sabiti bulunabilir. Son zamanlarda geliştirilmiş olan vakum tüpleri heterodyne metodunun başarılı bir şekilde uygulanması için en önemli araçlardandır.

6. SIVILARIN DIELEKTRİK SABİTLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN DENEY SETİ

6.1 Rezonans Devresi

Bir maddenin dielektrik sabitini bulmak için; bir kondansatörün bu maddeyle dolu ve boşken sahip olduğu sığalarını karşılaştırmak gerekir. Bunu sağlamak için de elektriksel rezonans olayından yararlanılabilir. Şekil 6.1'deki elektrik devresi sığası C olan bir kondansatör, İndüktansı L olan bir akım makarası ve R direncinden meydana gelmiştir. Kondansatörü yükler ve ani olarak boşalmaya bı-



Şekil 6.1

Seri RLC elektriksel rezonans devresinin şeması

rakırsak devrede elektriksel salınım başlar. Bu durumda devre akımı

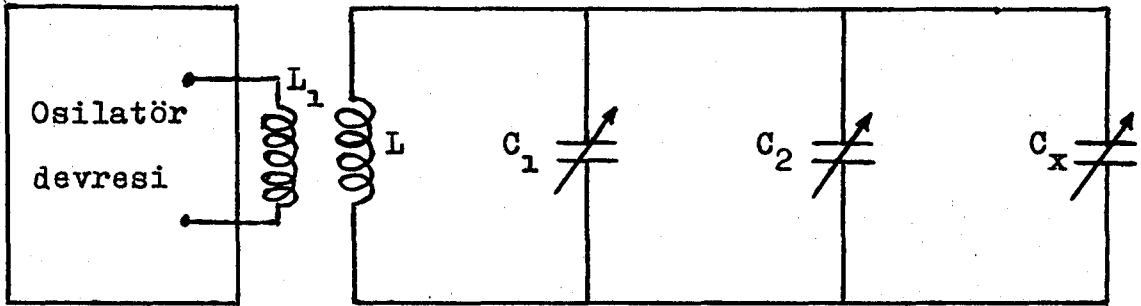
$$i_t = i_0 e^{-\frac{R}{2L}t} \sin \frac{t}{\sqrt{LC}} \quad (6.1.1)$$

bağıntısıyla verilir. Eğer devredeki direnci sıfır yaparsak üstel sönüm faktörü 1 olacağından elektriksel salınımlar sonsuz olur. Böyle bir elektriksel salınımın açısal hızı $1/\sqrt{LC}$ dir. Bu RLC devresine dışarıdan bir elektromagnetik titreşim uygulanırsa devrede türetilmiş salınımlar oluşur. Bu türetilmiş salınımların frekansı

$$f = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (6.1.2)$$

değerinde olursa salınımlar maksimum genlikte olurlar. Bu durumda elektrik devresi uygulanan elektromagnetik titreşim ile "rezonans" halindedir. Böyle bir rezonans devresinde birbirine paralel bağlı bir kaç kondansatör olması halinde kondansatörlerin birindeki kapasite artması veya azalması, diğer kondansatörlerde tersine olarak azalma veya çoğalma şeklinde görülecektir.

Rezonans devresi için standart alet bağlantısı şematik olarak Şekil 6.2'de görülmektedir. Bu devredeki C_1 ve C_2



Şekil 6.2

Rezonans devresinin şematik olarak alet bağlantısı

hassas olarak kalibre edilmiş ayar kondansatörleri, C_x ise dielektrik sabiti ölçülecek maddenin yerleştirileceği numune hücresi (selül) kondansatörünü gösterir. L ise sarım sayısı belli sabit bir bobindir. Bu devre f frekansında alternatif akım voltajı üreten bir osilatörün L_1 sarımına indüktif olarak bağlanır. Bu durumda L sarımı içinde indüksiyon ile meydana gelen bir e_s voltajı görülür. Bu e_s voltajı osilatörün frekansına ve osilatörden geçen akıma bağlıdır. Osilatör devresiyle ilgili büyüklükler sabit bırakılırsa e_s voltajı rezonans devresindeki kondansatör-

lerin ayarlanmasından etkilenmez.

Sistemimizde L sabit olduğundan C değiştirilmek suretiyle $L\omega = 1/C\omega$ rezonans şartı sağlandığında kapasitör üzerindeki voltaj bir maksimumdan geçer. Pek tabii olarak burada $R \ll L\omega$ olmalıdır. Bu devre için ϵ_s , ω , L sabit olduğuna göre rezonans hali

$$C = C_1 + C_2 + C_x = \text{sabit} \quad (6.1.3)$$

durumuna karşılık gelmektedir.

6.2 Numune Hücresi ve Faydalı Sığası

Rezonans devresindeki C_x sığasını veren bir silindirik kondansatördür. İçine dielektrik sabiti ölçülecek sıvılar (çözeltiler) konularak sığa değerleri alınmaktadır.

Numune hücresinin özellikleri:

a) Kullanılan kimyasal maddelerle herhangi bir reaksiyona girmemesi için özel maddelerden yapılmıştır. İç ve dış silindirlerin kimyasal madde ile temas eden kısımları altınla kaplanmıştır. İç ve dış silindirleri birbirine bağlayan uç noktalar teflon ve fiberden işlenmiştir. Böylece hem yalıtkanlık sağlanmış hem de kimyasal reaksiyonların önüne geçilmiştir.

b) İç ve dış silindirlerin eşeksenli olması için %1 ile %01 toleransla çalışılmıştır. Aynı zamanda parazit sığaların en az değerde olması sağlanmıştır.

c) Dielektrik sabiti ölçülecek sıvı maddelerin daima aynı miktarda olması için numune hücreesine bir taşma borusu konulmuştur.

Numune hücreesindeki sığa değeri, faydalı sığa ve parazit sığanın toplamı kadardır. Numune hücresinin parazit sığasından kurtulmak ve faydalı sığayı bulmak için şu işler yapılmıştır:

(i) C_1 ve C_2 kondansatörleri numune hücreğine bağlanmadan rezonans sağlandı ve bunun sığa değeri ($C_{\text{bağırsız}}$) alındı.

(ii) Numune hücreği içi boşken C_1 ve C_2 kondansatörlerine bağlandı. Bu durumda rezonans sağlanıp sığa değeri ($C_{\text{boş}}$) ölçüldü.

Bu iki sığa değeri arasındaki ($C_{\text{bağırsız}} - C_{\text{boş}}$) farkı boş numune hücreğinin sığasıdır. Bu sığa değeri C'_0 ile gösterelim. C_0^+ faydalı sığa ve C_p 'de parazit sığa olmak üzere

$$C'_0 = C_0^+ + C_p \quad (6.2.1)$$

olacaktır.

(iii) Numune hücreğine dielektrik sabiti bilinen bir sıvı konularak C_{dolu} sığa değeri kaydedildi.

($C_{\text{bağırsız}} - C_{\text{dolu}}$) farkı dolu numune hücreğinin sığasıdır. Bu sığa değeri C''_0 ile gösterelim. Σ , Numune hücreğine konulan sıvının dielektrik sabiti olmak üzere

$$C''_0 = \Sigma C_0^+ + C_p \quad (6.2.2)$$

olacaktır. $C''_0 - C'_0$ farkı alınır

$$C''_0 - C'_0 = C_0^+ (\Sigma - 1) \quad (6.2.3)$$

olur. Bu son denklemde C_0^+ ve C''_0 değerleri yerlerine konularak C_0^+ faydalı sığası için

$$C_0^+ = \frac{C_{\text{boş}} - C_{\text{dolu}}}{\Sigma - 1} \quad (6.2.4)$$

denklemini elde edilir.

6.3 Çözücü ve Çözünen Maddelerin Bazı Özelliklerinin Tayini

Çözücü ve çözünen maddelerin kırılma indisleri ve yoğunluklarının tayininde çeşitli literatürlere alınan değerler yardımıyla hesaplamalar yapıldı, ekstrapolasyon alındı.

6.4 Çözeltinin Dielektrik Sabiti Ölçümü

Dielektrik sabiti ölçülecek çözelti

m_1	:	Çözücünün miktarı
d_1	:	" yoğunluğu
M_1	:	" mol kütlesi
n_1	:	" mol sayısı
m_2	:	Çözünenin miktarı
d_2	:	" yoğunluğu
M_2	:	" mol kütlesi
n_2	:	" mol sayısı
c_2	:	" mol kesri

olmak üzere polar olmayan çözücünden m_1 gram, polar olan çözünenden m_2 gram alınıp saflaştırıldı. M_1 ve M_2 değerleri literatürden alındı. Çözünenin mol kesri Eş.(4.2.2) yardımıyla

$$c_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

formülünden hesaplandı. Çözelti seyreltik olmak üzere çeşitli konsantrasyonlarda hazırlandı. Çözeltinin yoğunluğu olan $d_{1,2}$ ise

$$d_{1,2} = \frac{m_{1,2}}{V_{1,2}} = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2}$$

$$d_{1,2} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2}} \quad (6.4.1)$$

formülünden bulundu.

Çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin seyreltik olmalarına dikkat edildi. Hazırlanan çözelti numune hücresine konuldu. Sabit sıcaklıkta, rezonans devresine paralel olarak bağlanan numune hücresi içindeki çözeltinin $\epsilon_{1,2}$ dielektrik sabitini tayin için Eş.(6.2.4)'den elde edilen

$$\epsilon_{1,2} = \frac{C_{\text{boş}} - C_{\text{dolu}}}{C_0^+} + 1 \quad (6.4.2)$$

formülü kullanıldı.

6.5 Çözeltide Dipol Moment Ölçümü

Dipollerin elektrik alanda yönelmeleri, polarizasyon ve eriyiklerdeki dipol moment konularında 3. ve 4. Bölüm - lerde gerekli bilgiler verilmiştir. Bu bilgilere göre bir çözeltinin dipol momentinin sabit sıcaklıkta, polar olmayan çözücü içindeki polar maddenin seyreltik çözeltideki dielektrik sabitini ve yoğunluğunu ölçerek bulmak mümkündür.

Çözücü saf iken gösterdiği özellikleri, çözelti seyrek ise de gösterir. 0 zaman

$$P_1 = P_1^0 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} \quad (6.5.1)$$

olur. Burada P_1^0 ; çözücünün molar polarizasyonudur.

Eş.(4.2.7)'den P_2 için elde edilen denklem

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - c_1 P_1}{c_2} \quad (6.5.2)$$

olur. P_2 'nin değeri değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerde yapılan ölçmelerden hesaplandığı zaman P_2 'nin konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğu görülür.

Seyreltik çözeltilerde moleküller arasında üç çeşit etkileşme görülür. Bu etkileşmeler; çözücünün kendi molekülleri arasındaki etkileşmeler, çözücü molekülleri ile çözünen molekülleri arasındaki etkileşmeler ve çözünenin kendi molekülleri arasındaki etkileşmelerdir.

Polar olmayan (benzen, karbon tetraklorür) moleküller için molar polarizasyon, söz konusu madde ister buhar, ister sıvıda yapılan ölçmelerden hesaplanmış olsun pek farklılık göstermez. Bu durumda çözücünün molekülleri arasındaki etkileşme önemsizdir.

Çözünenin polar molekülleri ile çözücünün polar olmayan molekülleri arasındaki etkileşme önemlidir. Ancak bunların etkisi bile çok hassas ölçmelerde görülebilir.

İki polar molekül birbirine yaklaştığında çok kuvvetli bir etkileşme meydana gelir ki bu da P_2 'nin konsantrasyona bağlılığının en önemli sebebidir.

Etkileşmenin boyutları dipoller arası uzaklığa bağlı olduğu için gözlenen P_2 değerinin sonsuz seyreltik duruma ekstrapole edilmesiyle molar polarizasyon için bu dipol-dipol etkileşmesinden arınmış bir P_2^0 değeri bulunabilir. Bu şekilde sonuca etki edebilecek tek etkileşme de ortadan kaldırılınca

$$P_2^0 = P_{2d}^0 + P_{2M}^0 = \frac{4\pi N \alpha_0}{3} + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3 kT} \quad (6.5.3)$$

denklemini elde edilir. Distorsiyon polarizasyonu olan P_{2d}^0

$$P_{2d}^0 = \frac{n_{2d}^2 - 1}{n_{2d}^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} = M_{2r} \quad (6.5.4)$$

bağıntısından bulunur. Bu bağıntıda n_{2d} , M_2 , d_2 sırasıyla

çözünenin kırılma indisi, mol kütlesi ve yoğunluğu, M_{2r} 'de çözünenin molar kırılma indisidir. n_{2d} değerleri literatürden alınarak P_{2d}^0 değeri hesaplanır.

Ölçülen ve literatürden alınan değerler ile sonsuz seyreltik çözünenin molar polarizasyonunu (P_2^0 'yi) tayin etmek için Eş.(4.2.7) ve Eş.(6.5.1)'i Eş.(6.5.2)'de yerine koyarak

$$P_2 = P_2^0 = \frac{1}{c_2} \left[\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d_{1,2}} - \frac{c_1 (\epsilon_1 - 1) M_1}{(\epsilon_1 + 2) d_1} \right] \quad (6.5.5)$$

denklemini elde edildi. Bu denklemin $c_2 \rightarrow 0$ için limiti alınır

$$P_2^0 = A(M_2 - Bb) + Ca \quad (6.5.6)$$

olarak bulunur. Bu denklemden

$$A = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{1}{d_1}$$

$$B = \frac{M_1}{d_1}$$

$$C = \frac{3M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 d_1}$$

şeklinde olan sabit kısımlar hesaplandı.

$$\epsilon_{1,2} = \epsilon_1 + ac_2 \quad (6.5.7)$$

şeklindeki seyreltik çözeltinin dielektrik sabitini çözücünün dielektrik sabitine ve c_2 konsantrasyonuna bağlayan denklemin grafiği çizildiğinde elde edilen eğrinin eğimi

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \epsilon_{1,2}}{\Delta c_2}$$

Eş.(6.5.6)'daki a sabitini verir. Benzer şekilde

$$d_{1,2} = d_1 + bc_2 \quad (6.5.8)$$

şeklindeki seyreltik çözeltinin yoğunluğunu çözücünün yoğunluğuna ve c_2 konsantrasyonuna bağlayan denklemin grafiği çizildiğinde elde edilen eğrinin eğimi

$$b = \operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta d_{1,2}}{\Delta c_2}$$

Eş.(6.5.6)'daki b sabitini verir. Hesaplanan ve elde edilen bu sabit değerlerin Eş.(6.5.6)'da yerine konulmasıyla P_2^0 değeri bulundu. Eş.(6.5.3)'den P_{2M}^0 için

$$P_{2M}^0 = P_2^0 - P_{2d}^0 \quad (6.5.9)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem ile P_{2M}^0 değeri hesaplanır. Böylece

$$P_{2M}^0 = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT}$$

denkleminde μ çekilerek

$$\mu_s = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k}{\pi N}} \sqrt{P_{2M}^0 T} \quad (6.5.10)$$

denkleminle seyreltik çözeltideki "zahiri (görünen) dipol moment" elde edildi.

Conner ve Smyth elipsoidal çözünen moleküller için μ_s ile gaz halindeki μ_0 arasında

$$\mu_0 = \frac{\mu_s}{1 + c(\epsilon - 1)} \quad (6.5.11)$$

bağıntısını bulmuşlardır. Bu bağıntıda $c = 0,038$ deney-

sel bir sabit, ϵ ise çözücünün dielektrik sabitidir.
Eş.(6.5.11) kullanılarak çözünenin gaz halindeki dipol mo-
menti olan μ_0 elde edilmiştir.

7 DENEY SONUÇLARI

7.1 Benzen-Kloro benzen ($C_6H_6 - C_6H_5Cl$) Çözeltisinin Dielektrik Sabiti ve Kloro benzenin Dipol Momenti

7.1.1 Benzen-Kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabiti

Ard arda yapılan adi destilasyonlar ile Merck firmasının "Benzolreinst" benzeni ve "Kloro benzen" inin suyu alınıp, saflaştırıldı.

Çözücü olarak polar olmayan saflaştırılmış benzen, çözünen olarak da saflaştırılmış Kloro benzen alınıp, seyreltik olarak dört tane farklı konsantrasyonlu çözelti hazırlandı. Sonuçların elde edilmesinde kesim (6.4)'de belirtilen metodlar kullanıldı. Çözücü ve çözünen maddeler için literatürden,

$$M_1 = 78,12 \text{ gr/mol}$$

$$M_2 = 112,56 \text{ gr/mol}$$

değerleri alındı.

d_1 ve d_2 yoğunlukları;

	<u>$t = 12^\circ C$</u>	<u>$t = 24^\circ C$</u>	
d_1 :	0,886	0,874	(gr/cm ³)
d_2 :	1,158	1,106	(gr/cm ³)

olarak bulundu. Her konsantrasyon için alınan ölçüm ve neticeler aşağıda liste halinde verilmiştir. Bütün sığa değerlerinin birimi pikofarad olarak alınmıştır.

I. Konsantrasyon

$$m_1 = 22,5352 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,1045 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,00321$$

	<u>t = 12°C</u>	<u>t = 24°C</u>
d _{1,2} :	0,88696	0,87485
C _{dolu} :	171,23	172,51
ξ _{1,2} :	2,5403	2,5070

II. Konsantrasyon

$$m_1 = 20,0693 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,1742 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,00599$$

	<u>t = 12°C</u>	<u>t = 24°C</u>
d _{1,2} :	0,88765	0,87558
C _{dolu} :	170,76	172,16
ξ _{1,2} :	2,5525	2,5161

III. Konsantrasyon

$$m_1 = 22,7299 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,2107 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,00639$$

	<u>t = 12°C</u>	<u>t = 24°C</u>
$d_{1,2}$: 0,88791	0,87569
C_{dolu}	: 170,70	172,03
$\xi_{1,2}$: 2,5541	2,5195

IV. Konsantrasyon

$$m_1 = 21,8407 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,3442 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,01081$$

	<u>t = 12°C</u>	<u>t = 24°C</u>
$d_{1,2}$: 0,88924	0,87685
C_{dolu}	: 170,13	171,45
$\xi_{1,2}$: 2,5689	2,5346

7.1.2 Benzende çözünen Kloro benzen molekülünün dipol momentini

Kesim (7.1.1)'deki ölçüm değerlerini kesim (6.5)'de belirtilen metodda kullanarak sonuçlar elde edildi.

Benzenin dielektrik sabiti için literatürden

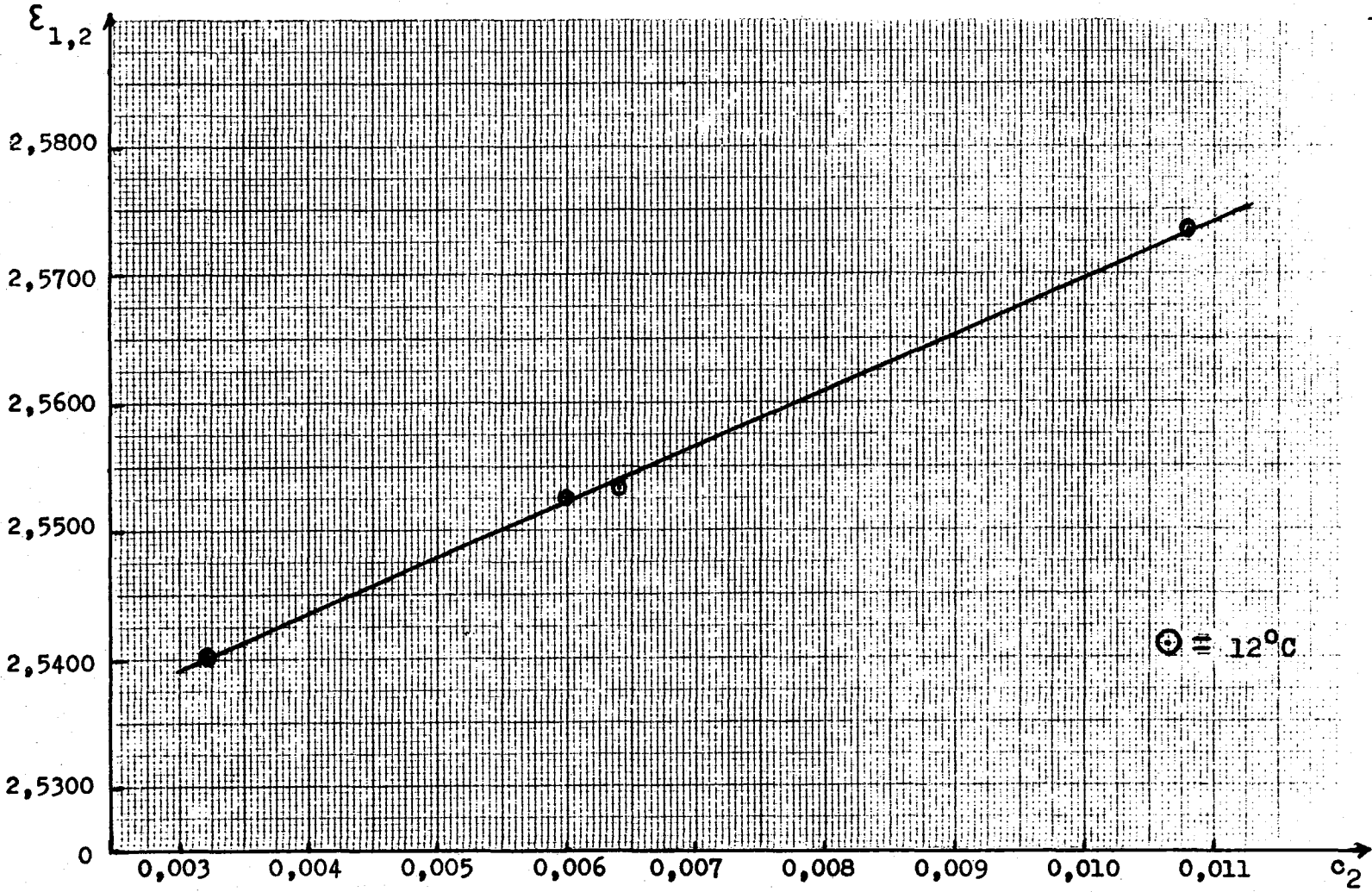
	<u>t = 12°C</u>	<u>t = 24°C</u>
ξ_1	: 2.3014	2,2761

değerleri alındı. Grafik (7.1.a - b) ve grafik (7.2.a - b) den a ve b eğimleri hesaplandı. Literatürden n_{2d} kırılma indisleri alındı. Hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Dipol moment D(debye)

birimi cinsinden hesaplanmıştır.

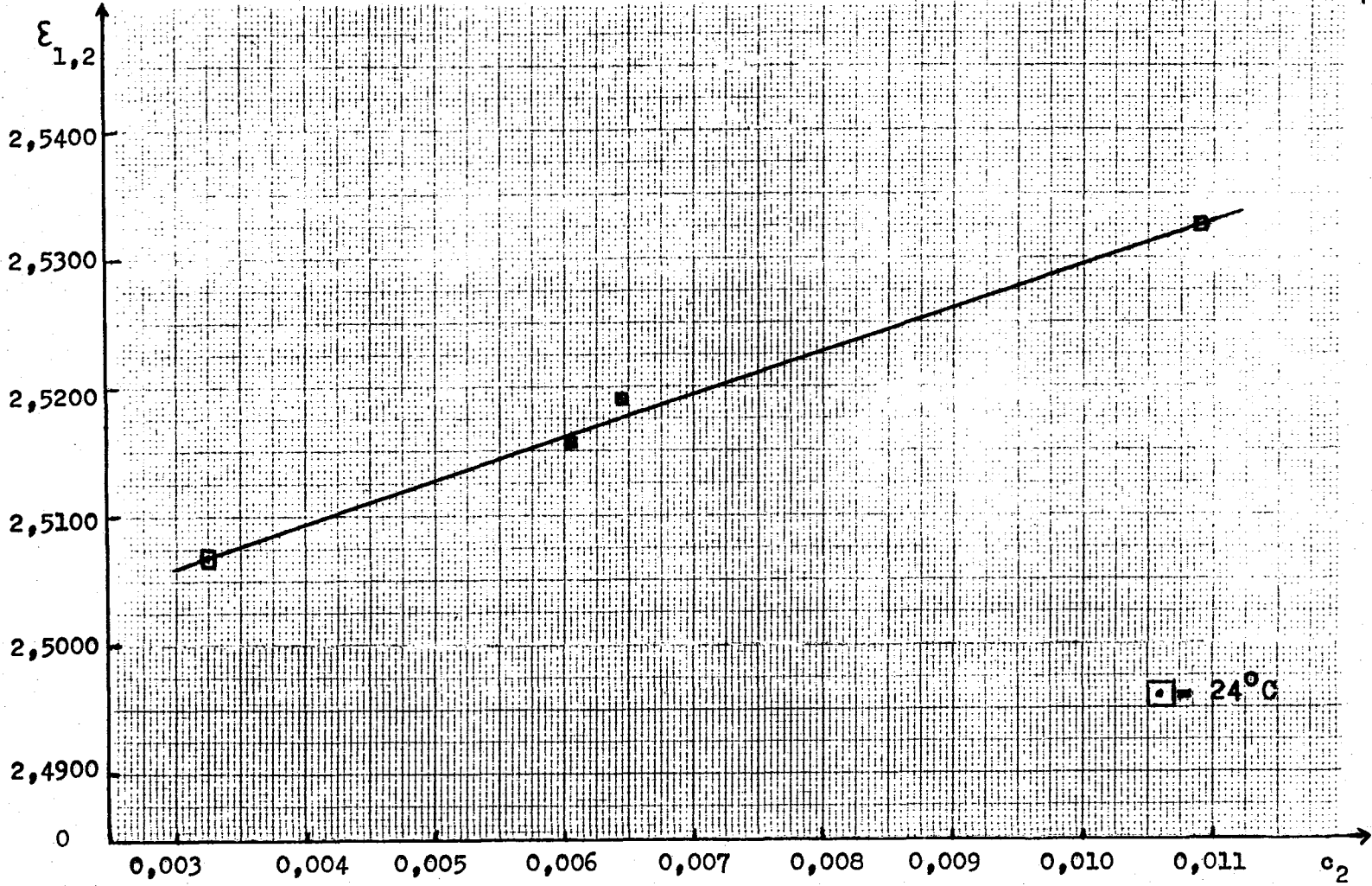
	<u>t = 12°C</u>	<u>t = 24°C</u>
a	: 3,76	3,42
b	: 0,3	0,263
A	: 0,341	0,341
B	: 88,17	89,38
C	: 14,30	14,66
P_2^0	: 83,13	80,51
n_{2d}	: 1,5290	1,5225
P_{2d}^0	: 29,98	31,06
P_{2M}^0	: 53,15	49,45
M_s	: 1,58	1,55
M_o	: 1,51	1,48

Benzen-Kloro benzen çözeltilisinin dielektrik sabitinin konsan -
trasyonla değişimi



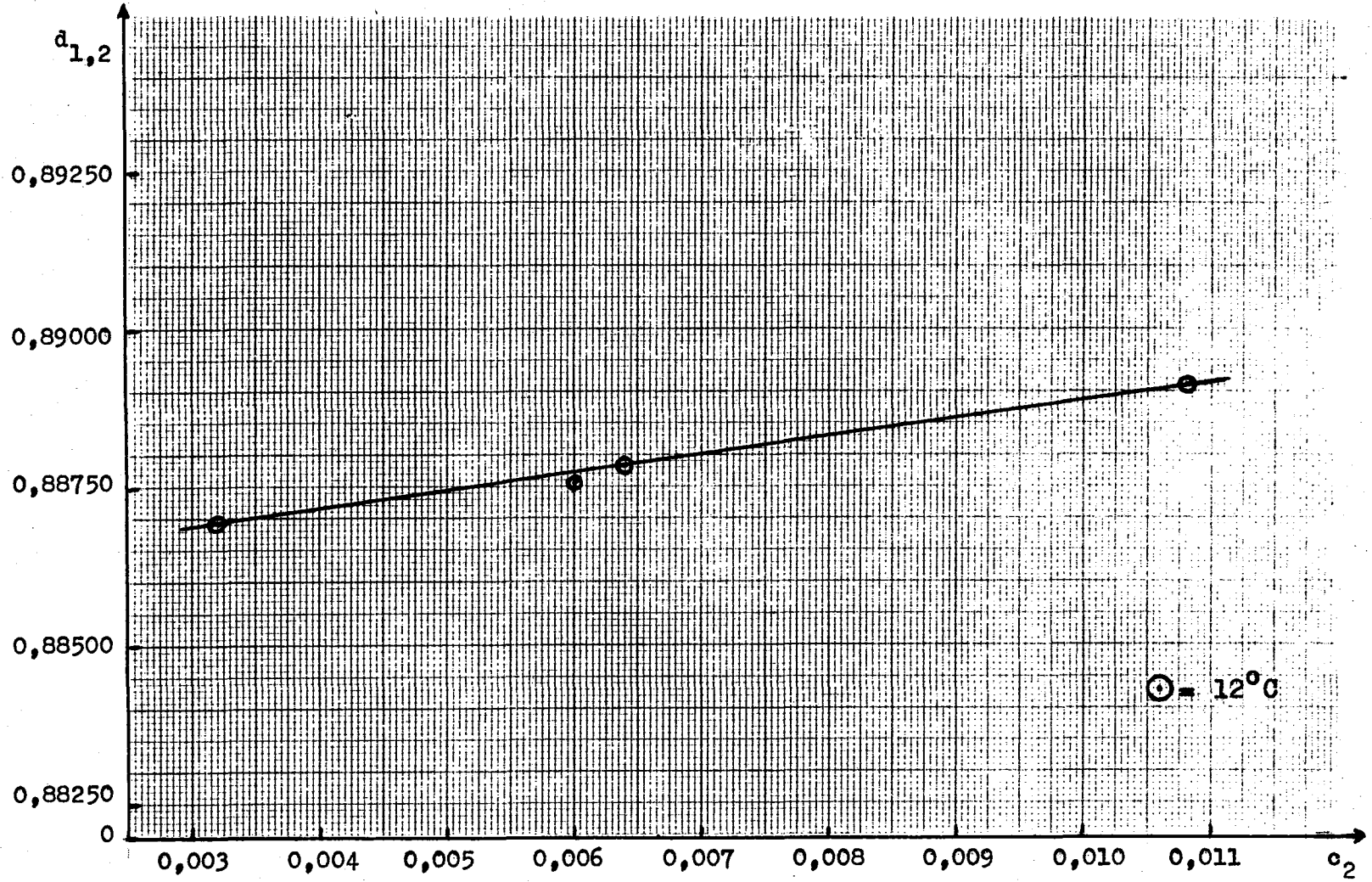
Grafik 7.1-a

Benzen-Kloro benzen gzeltisinin dielektrik sabitinin konsan -
trasyonla değisiimi

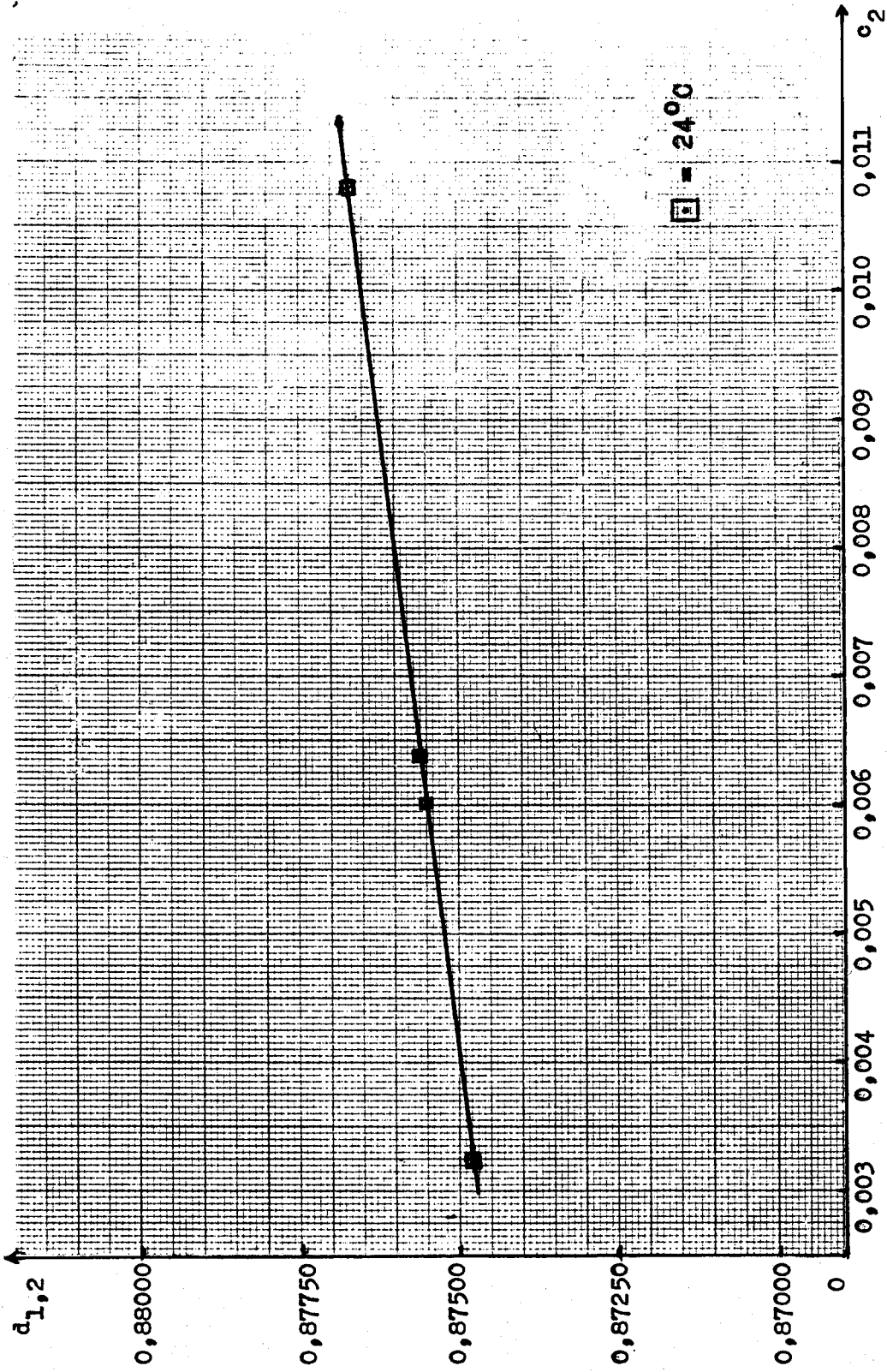


Grafik 7.1-b

Benzen-Klore benzen çözeltilisinin yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi



Grafik 7.2 - a



Grafik 7.2 - b

Benzen-Kloro benzen çözeltisinin yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi

7.2 Karbon tetraklorür-Kloro benzen ($\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) Çözeltisinin Dielektrik Sabiti ve Kloro benzenin Dipol Momenti

7.2.1 Karbon tetraklorür-Kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabiti

Karbon tetraklorür sürekli destilasyon sağlayan bir düzenekle fosfor pentaoksit üzerinden geçirilerek saflaştırıldı.

Çözücü olarak polar olmayan saflaştırılmış karbon tetraklorür, çözünen olarak da saflaştırılmış kloro benzen alınıp, seyreltik olarak dört tane farklı konsantrasyonlu çözelti hazırlandı. Sonuçların elde edilmesinde kesim (6.4)'de belirtilen metodlar kullanıldı. Çözücü ve çözünen maddeler için literatürden,

$$M_1 = 153,82 \text{ gr/mol}$$

$$M_2 = 112,56 \text{ gr/mol}$$

değerleri alındı.

d_1 ve d_2 yoğunlukları

	<u>$t = 10^\circ\text{C}$</u>	<u>$t = 24^\circ\text{C}$</u>
d_1 :	1,611	1,586
d_2 :	1,167	1,106

olarak bulundu. Her konsantrasyon için alınan ölçüm ve neticeler aşağıda liste halinde verilmiştir. Bütün sıgı değerlerinin birimi pikofarad olarak alınmıştır. Yoğunlukların birimi gr/cm^3 dür.

I. Konsantrasyon

$$m_1 = 40,3239 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,1037 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,003502$$

	<u>t = 10°C</u>	<u>t = 24°C</u>
d _{1,2} :	1,60944	1,58423
C _{dolu} :	174,40	177,22
ξ _{1,2} :	2,4579	2,3846

II. Konsantrasyon

$$m_1 = 37,9306 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,1051 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,003766$$

	<u>t = 10°C</u>	<u>t = 24°C</u>
d _{1,2} :	1,60930	1,58410
C _{dolu} :	174,34	177,19
ξ _{1,2} :	2,4595	2,3854

III. Konsantrasyon

$$m_1 = 39,0053 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,1607 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,005591$$

	<u>t = 10°C</u>	<u>t = 24°C</u>
d _{1,2} :	1,60849	1,58318
C _{dolu} :	174,28	177,07
ε _{1,2} :	2,4610	2,3885

IV. Konsantrasyon

$$m_1 \equiv 37,0840 \text{ gr}$$

$$m_2 = 0,1657 \text{ gr}$$

$$c_2 = 0,006071$$

	<u>t = 10°C</u>	<u>t = 24°C</u>
d _{1,2} :	1,60828	1,58294
C _{dolu} :	174,03	176,91
ε _{1,2} :	2,4675	2,3927

7.2.2 Karbon tetraklorürde çözünen kloro benzen molekülünün dipol momentini

Kesim (7.2.1)'deki ölçüm değerlerini kesim(6.5)'de belirtilen metodda kullanarak sonuçlar elde edildi.

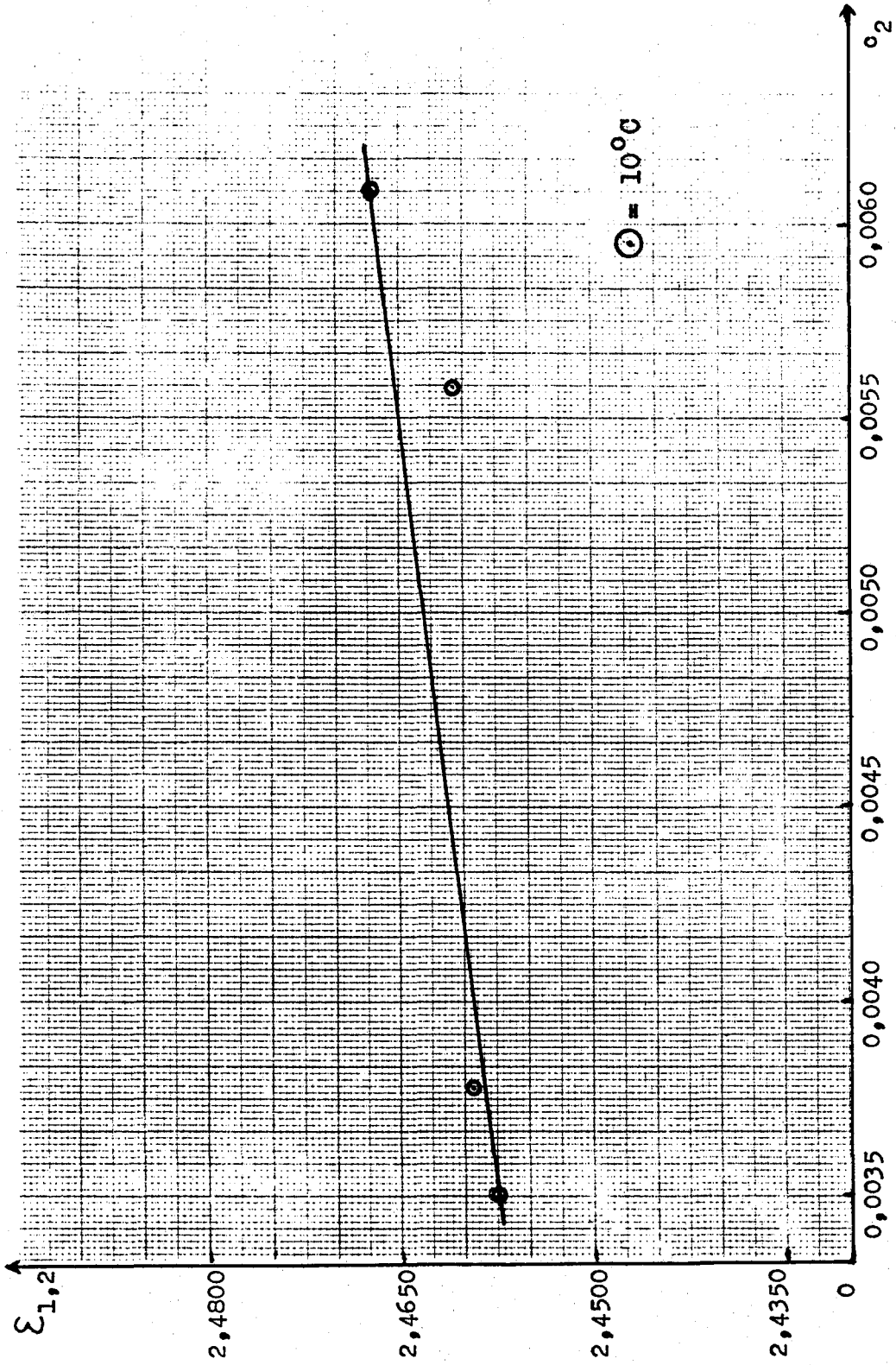
Karbon tetraklorürün dielektrik sabiti için literatürden

	<u>t = 10°C</u>	<u>t = 24°C</u>
ε ₁ :	2.2587	2,2298

değerleri alındı. Grafik(7.3.a - b) ve grafik (7.4.a - b)'den a ve b eğimleri hesaplandı. Literatürden n_{2d}

kırılma indisleri alındı. Hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Dipol moment birimi D (debye) cinsindedir.

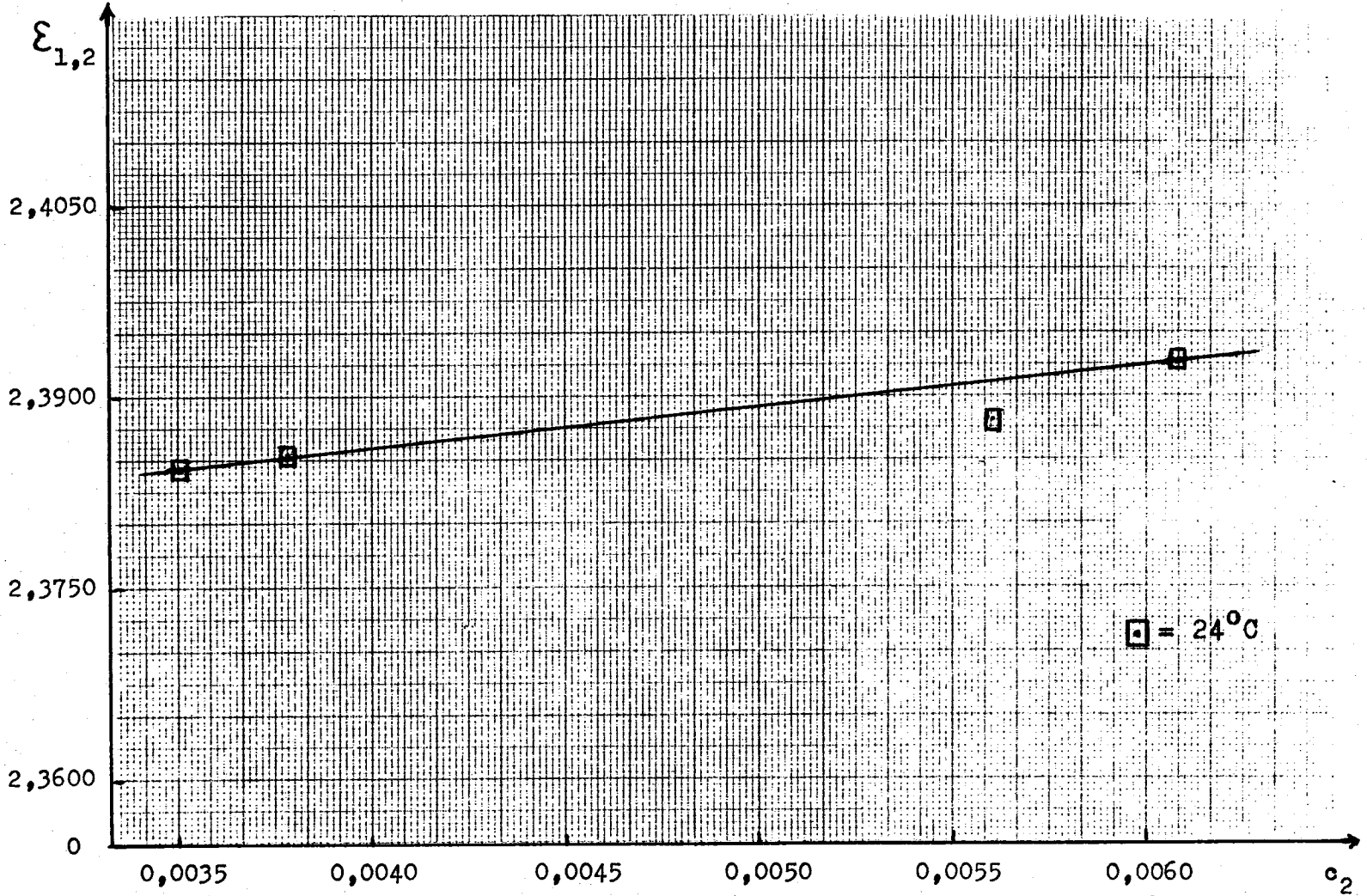
	<u>t = 10°C</u>	<u>t = 24°C</u>
a :	3,74	3,15
b :	-0,450	-0,502
A :	0,183	0,183
B :	95,48	96,99
C :	15,79	16,26
P_2^0 :	87,36	80,73
n_{2d} :	1,5301	1,5225
P_{2d}^0 :	29,80	31,12
P_{2M}^0 :	57,56	49,61
μ_s :	1,63	1,56
μ_o :	1,56	1,49



Grafik 7,3 - a

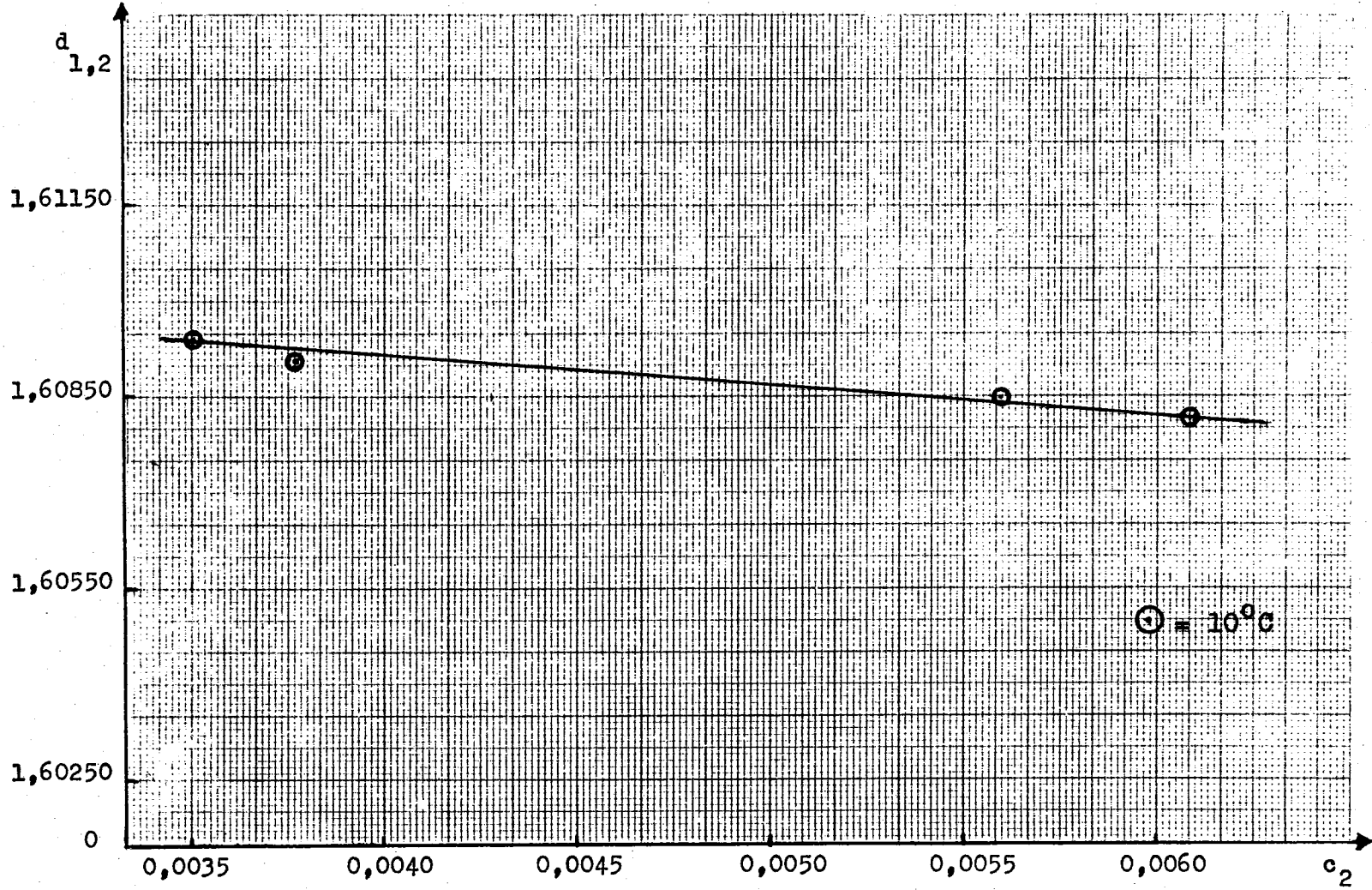
Karbon tetraklorür-kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabitinin konsantrasyonla değişimi

Karbon tetraklorür-Kloro benzen çözeltisinin dielektrik sabiti-
nin konsantrasyonla değişimi



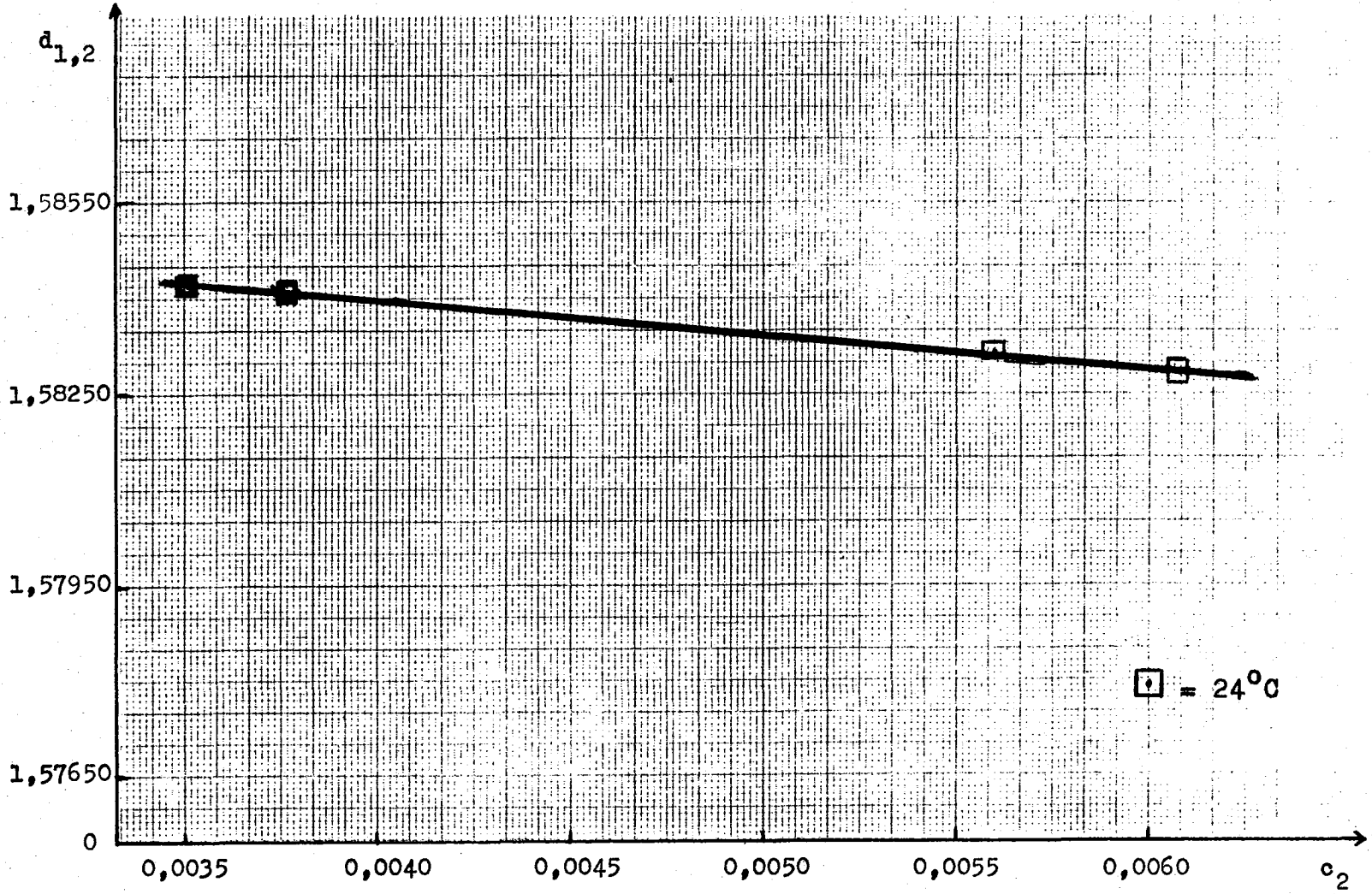
Grafik 7.3 - b

Karbon tetraklorür-kloro benzen gözeltisinin yoğunluğunun kon-
santasyonu ile değişimi



Grafik 7.4 - a

Karbon tetraklorür-kloro benzen çözeltisinin yoğunluğunun kon-
sentrasyonla değişimi



Grafik 7.4 - b

8. SONUÇ

Bu çalışmanın amacı; oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında sıcaklıklar sabit tutulmak suretiyle benzen ve karbon tetraklorürü çözücü olarak kullanıp, kloro benzenin dipol-dipol etkileşmesini ihmal edecek kadar küçük molar konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinden $\epsilon_{1,2}$ statik dielektrik sabitini ve çözünenin n_{2d} kırılma indisinden yararlanarak dipol momentini bulmaktır.

Söz konusu sabit sıcaklıklarda n_{2d} kırılma indisinin literatürden alınmasından, $\epsilon_{1,2}$ nin de hassasiyetle deney yoluyla ölçülebilmesinden dipol momentin bulunmasında $\epsilon_{1,2}$ kullanılmıştır. Dipol momentin tayininde kullanılan benzen ve kloro benzen birkaç kere adi destilasyondan geçirilerek ve çözücü olarak kullanılan karbon tetraklorür özel olarak hazırlanmış destilasyon cihazı ile devamlı destile edilerek organik asitler ve sudan mümkün olduğu kadar arındırılmıştır.

Çözeltilerin %03 ile %1,1 arasında değişen molar konsantrasyonlarda hazırlanmasıyla dielektrik sabitleri ve dolayısıyla dipol momentleri üzerindeki çözücü etkisinin hata sınırları içinde sayılabilecek kadar küçük olmasına çalışılmıştır. Yüksek molar konsantrasyonlu çözeltilerde çözücünün dipol moment üzerine etkisi daha fazla kendini gösterecektir.

Kloro benzenin dipol moment değerini tayin etmek için polar olmayan benzen ve karbon tetraklorür gibi iki ayrı çözücünün kullanılmasıyla elde edilen sonuçların bilhassa oda sıcaklığı olan 24°C de birbirine çok yakın olması kullanılan deney sisteminin ideale yakınlığı ve seçilen metodun doğruluğu hakkında oldukça iyi bir fikir vermektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akay, G., 1985, Organik kimya I, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Ankara
- Debye, P., 1929, Polar molecules, The Chemical Catalog Co, New York
- Ekem, N., 1980, Yeni bir dipolmetre yapımı ve bazı benzen türevlerinin dipol momentlerinin ölçülmesi, Doktora tezi, E.D.M.M.A., Eskişehir
- Erdik, E., 1976, Mekanik ve maddenin özellikleri, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları UM.103-Fiz.32, Ankara, 539 s.
- Ertaş, İ., 1974, Modern fiziğe giriş ders notları, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Teksir Yayınları No.8, Bornova İzmir, 336 s.
- Fröhlich, H., 1949, The theory of dielectrics, Clarendon Press, Oxford
- Hojendal, K., 1918, Dissertation, Copenhagen
- Kip, A.F., 1962, Fundamentals of electricity and magnetism, Mc Graw-Hill Book Company Inc., Tokyo
- Langevin, P., 1905, J. Phys.
- Minkin, V.I., Asipov, O.A. and Zahdanov, Y.A., 1970, Dipol moment in organic chemistry, Plenum Press, New York
- Murphy, E.I. and Morgan, S.O., 1973, Bell system technique
- Özemre, A.Y., 1983, Klasik elektrodinamiğe giriş, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Matbaası, İstanbul
- Schwartz, M., 1972, Principles of electrodynamics, Mc Graw-Hill Book Company, New York
- Smyth, C.P., 1955, Dielectric behavior and structure, Mc Graw-Hill Book Company, New York
- Stinchcoms, G.A. and Barken, E.F., 1929, Phy. Review

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Stuart, H.A., 1928, Zeits f. physik

Van Vleck, J.H., The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, Oxford

Williams, J.W., 1928, Phys. Zeits