

Dimetilamonyum-Montmorillonit Kompleksinin Dielektrik Parametrelerinin Belirlenmesi

Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ¹, Haziret DURMUŞ, Mehmet TAŞER

Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kampus, Konya

Özet: Bu çalışmada, Edirne-Enez bölgesinden alınan Ca-montmorillonit türü kil numunesine kısa zincirli amin grubundan dimetilamonyum hidroklorür adsorplanarak elde edilen kil-organik kompleksinin dielektrik parametreleri belirlenmiştir. Bu işlemde, numunenin 5Hz-13MHz aralığında ölçülen admitans değerlerinden hesaplanan kompleks geçirgenliğin reel ve sanal kısımları elektrik modülü formalizminde ifade edilmiştir. Bu parametrelerin belirlenmesinde, yukarıdaki frekans bölgesinde etkili olan yönelimli ve arayüzeysel kutuplanma mekanizmalarını en genel biçimde temsil eden teorik bağıntı (Havriliak-Negami ve güç yasalı iletkenlik bağıntılarının toplamı olan) deneysel verilere uydurulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Dimetilamonyum-montmorillonit, yönelimli kutuplanma, arayüzeysel kutuplanma, elektrik modülü formalizmi.

Determination of Dielectric Parameters of Dimethylammonium-Montmorillonite Complex

Abstract: In this study, we have determined the dielectric properties of the clay-organic complex obtained by adsorption of a short chained amine, namely dimethylammonium hydrochloride, on a Ca-montmorillonite type clay sample picked from Edirne-Enez area. Complex electrical permittivity of the sample are calculated from the admittance values measured in the 5Hz-13MHz range, and these permittivities are expressed using electric modulus formalism. The dielectrical parameters are determined by fitting a theoretical expression, containing the orientational (Havriliak-Negami) and interfacial (conductivity with power law) polarization mechanisms effective in the above frequency region, to the experimental data.

Keywords: Dimethylammonium-montmorillonite, orientational polarization, interfacial polarization, electric modulus formalism.

¹ E-mail: hayrettin@selcuk.edu.tr

Giriş

Killer çok sayıda organik bileşikle etkileşerek fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri farklı kompleksler oluştururlar. Bu çalışmada dielektrik özellikleri incelenen kil numunesi, katman yapılı kil minerallerinin 2:1 katmanlı smektit grubuna aittir. Smektitler, $O_{10}(OH)_2$ formül birimi başına 0,2 – 0,6 katman yüklü olup, yük dengesini sağlamak için katmanları arasına su bağlı katyonlar veya diğer maddeleri alarak şıbebilirler. Katmanlararası katyonlar, çözeltiler yardımıyla bu maddelerle kolayca yer değiştirebilirler [1].

İncelenen örneğe adsorplanan dimetilamonyum klorür $[(CH_3)_2NH.HCl]$; amonyağın iki hidrojeni yerine iki metil grubunun bağlanması ile oluşan dimetilamonyum $[(CH_3)_2NH]$ molekülündeki azot atomuna, hidroklorik asitin hidrojeninin bağlanmasıyla meydana gelen bir tuzdur. Kuvvetli bir baz olup katı haldedir. Erime noktası $167^\circ C$ olup kil numunesine, katmanlar arasındaki inorganik katyonlarla yer değiştirerek, katyonik formda $[(CH_3)_2NH.H^+]$ adsorplanır.

Kil mineralleri ve bu çalışmada incelenen montmorillonit türü killerin dielektrik özellikleri, çok sayıda araştırmamanın konusu olmuştur [2, 3, 4, 5, 6]. Dimetilamonyum-montmorillonit kompleksinin dielektrik özellikleri ise bugüne kadar incelenmemiştir.

Materyal ve Metod

Edirne-Enez bölgesinden temin edilen doğal haldeki kil numunesi, önce bilinen santrifüj ve sedimentasyon yöntemiyle kil tane boyutuna indirilmiştir. Daha sonra yapısındaki karbonat, organik maddeler ve amorf demir kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılarak saf kil numunesi haline getirilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarından ve XRD deseninden kilin Ca-montmorillonit türünde olduğu tespit edilmiştir [7]. Elde edilen bu saf kil örneğine çözelti formunda adsorblanarak kil-organik kompleksini oluşturan organik madde (dimetilamonyum klorür), %99,9 saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmamıştır.

Kil-organik kompleksi, 15 atm basınç altında $4 \pm 0,01$ mm çaplı ve $0,75 \pm 0,01$ mm kalınlıklı disk haline getirilmiştir. Elektrot kutuplanmasının etkisini minimuma indirmek için, diskin her iki yüzeyi gümüş boya ile boyanarak uygun kontaklar elde edilmiştir. Kilin dielektrik ölçümü, HP 4192A LF Empedans analizörü ile 5Hz-13MHz frekans aralığında, paralel plakalı kapasitör yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında, 85 farklı frekans değerinde alınarak elde edilmiştir.

Reel $\varepsilon'(\omega)$ ve sanal $\varepsilon''(\omega)$ geçirgenlikleri, $Y^*(\omega)$ admitansından ölçülmüştür:

$$|Y^*(\omega)| = |G(\omega) + iB(\omega)| = |\omega\varepsilon''C_0 + i\omega\varepsilon'C_0|. \quad (1)$$

Burada $|Y^*(\omega)|$, kompleks admitansın mutlak değeri, $G(\omega)$ kondüktans, $B(\omega)$ suseptans ve

$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$, sistemin geometrik kapasitansıdır; ε_0 boş uzayın geçirgenliği, A ve d sırasıyla

diskin yüzey alanı ve kalınlığı, ω ise uygulanan alternatif elektrik alanının açısal frekansıdır.

Dielektrik tepki genellikle kompleks geçirgenlik ile tanımlanır:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (2)$$

Burada $\varepsilon'(\omega)$ ve $\varepsilon''(\omega)$ sırasıyla, uygulanan elektrik alanının her döngüsündeki enerji depolanmasını ve kaybını temsil eder.

DeneySEL verilerin değerlendirilmesinde, parametrelerin geometrik çizimlerle belirlenmesine olanak veren belli grafiksel gösterim yöntemleri kullanılır. Bu yöntemlerin ilk ve en çok kullanılanı, belli bir frekanstaki $\varepsilon''(\omega)$ değerinin, aynı frekanstaki $\varepsilon'(\omega)$ değerine karşı kartezyen koordinatlarda veya kompleks düzlemde çizilmesinden oluşur. Yarım daire şeklinde olan bu çizime Cole-Cole eğrisi adı verilir [8].

Mikrodalga ve radyofrekans bölgesinde dielektrik malzemelerde etkili olan iki kutuplanma mekanizması vardır. Dielektrik spektrum, bu iki kutuplanma sürecinin üst üste binmesinden oluşur [9]. Bu süreçlerden birincisi, düşük frekans bölgesinde etkili olan ve Maxwell-Wagner-Silars (MWS) etkisi adı verilen arayüzeySEL kutuplanma olup, bu sürecin etki bölgesi kHz mertebesindedir. Diğeri ise MHz mertebesinde etkili olan yönelimli (dipol dönmesi) kutuplanmadır.

Tek durulma zamanlı, homojen bir madde için kompleks geçirgenlik,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{dd} + \frac{\varepsilon_s^{dd} - \varepsilon_{\infty}^{dd}}{1 + i\omega\tau_{dd}} \quad (3)$$

Debye denklemi ile verilir [10]. Bu denklem yönelimli kutuplanmayı temsil eder. Burada τ_{dd} , dipol dönmesinin durulma zamanı ε_s^{dd} ve $\varepsilon_{\infty}^{dd}$ sırasıyla, yönelimli kutuplanma reel geçirgenliğinin $\omega \rightarrow 0$ ve $\omega \rightarrow \infty$ 'a giderken aldığı limit değerleridir.

Birden fazla durulma zamanlarını içeren heterojen maddelerdeki yönelimli kutuplanma için, kompleks geçirgenliğin en genel ifadesi Havriliak-Negami tarafından verilmiştir [11]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{dd} + \frac{\varepsilon_s^{dd} - \varepsilon_{\infty}^{dd}}{[1 + (i\omega\tau_{dd})^{1-\alpha_{dd}}]^{\gamma_{dd}}} ; \quad \begin{matrix} 0 \leq \alpha_{dd} < 1 \\ 0 < \gamma_{dd} \leq 1 \end{matrix} \quad (4)$$

Burada α_{dd} , Cole-Cole parametresi olup, yarım dairenin biçimini bozmadan merkezini, $\varepsilon'(\omega)$ yatay ekseninin altına $\alpha_{dd}\pi/2$ kadar kaydırır [8]. Cole-Davidson parametresi adı verilen γ_{dd} ise yarım daireyi bozarak bükülmüş bir yay eğrisi oluşturur [12]. $\alpha_{dd} = 0$ ve $\gamma_{dd} = 1$ için (4) denklemi Debye denklemine [Denk.(3)] indirgenir.

Ara yüzeysel kutuplanma (MWS), iki veya daha fazla fazdan oluşan heterojen maddelerde ve düşük moleküler ağırlıklı maddeler (örneğin su) içeren sistemlerde (kil vb.) gözlenir [13]. Bu kutuplanma türünde, yapıyı oluşturan bileşenlerin iletkenlik ve geçirgenliklerindeki farkın sonucu olarak makroskobik ara yüzeylerde serbest yük oluşur ve bu durumda işin içine σ iletkenliği girer.

Geçirgenlikte olduğu gibi genellikle iletkenliğin de frekansa bağlı olduğu ve bu bağlılığın bir güç yasasına uyduğu kabul edilir [14];

$$\sigma = \sigma_0(i\omega)^n, \quad 0 \leq n < 1 \quad (5)$$

burada σ_0 bir sabittir.

Heterojen bir sistemde bu iki kutuplanma mekanizması birlikte bulunduğundan kompleks geçirgenlik

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{MWS})^{1-\alpha}]^{\gamma}} - \frac{\sigma_0(i\omega)^{n-1}}{\varepsilon_0} \quad (6)$$

haline gelir [13,14]. Burada, $\varepsilon_s, \varepsilon_{\infty}, \alpha, \gamma$ ve τ_{MWS} arayüzeysel kutuplanma ile ilgili parametrelerdir.

Heterojen sistemlerde hem elektrot kutuplanması hem de arayüzeysel kutuplanma nedeniyle düşük frekanslar bölgesinde iletkenlik ve geçirgenlik çok büyük değerlere ulaşabilir. Bu durum geçirgenlik modunda çizilen Cole-Cole eğrilerinde yarım dairenin elde edilememesine neden olur.

Elektrik modülü veya kompleks modül,

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} + i \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad (7)$$

ile tanımlanır [15]. Denk.(4) kompleks modül biçiminde yazılırsa:

$$M^*(\omega) = M_s^{dd} M_{\infty}^{dd} \frac{[1 + (i\omega\tau_{dd})^{1-\alpha_{dd}}]^{\gamma_{dd}}}{(M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd}) + M_s^{dd} [1 + (i\omega\tau_{dd})^{1-\alpha_{dd}}]^{\gamma_{dd}}} \quad (8)$$

$M^*(\omega)$ nın reel ve sanal kısımları:

$$M'(\omega) = \frac{M_s^{dd} M_{\infty}^{dd} [M_s^{dd} A^{\gamma_{dd}} + (M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd}) \cos(\phi\gamma_{dd})] A^{\gamma_{dd}}}{(M_s^{dd})^2 A^{2\gamma_{dd}} + 2A^{\gamma_{dd}} (M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd}) M_s^{dd} \cos(\phi\gamma_{dd}) + (M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd})^2} \quad (9)$$

$$M''(\omega) = \frac{M_s^{dd} M_{\infty}^{dd} [(M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd}) \sin(\phi\gamma_{dd})] A^{\gamma_{dd}}}{(M_s^{dd})^2 A^{2\gamma_{dd}} + 2A^{\gamma_{dd}} (M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd}) M_s^{dd} \cos(\phi\gamma_{dd}) + (M_{\infty}^{dd} - M_s^{dd})^2} \quad (10)$$

Burada A ve ϕ :

$$A = \sqrt{1 + 2(\omega\tau_{dd})^{1-\alpha_{dd}} \sin(\alpha_{dd}\pi/2) + (\omega\tau_{dd})^{2(1-\alpha_{dd})}}, \quad (11)$$

$$\phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau_{dd})^{1-\alpha_{dd}} \cos(\alpha_{dd}\pi/2)}{1 + (\omega\tau_{dd})^{1-\alpha_{dd}} \sin(\alpha_{dd}\pi/2)} \right]. \quad (12)$$

Denk.(6) kompleks modül biçiminde yazılarak,

$$M^*(\omega) = \frac{M_\infty M_s}{M_s + (M_\infty - M_s)[1 + (i\omega\tau_{MWS})^{1-\alpha}]^{-\gamma} - \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (i\omega)^{n-1} M_s M_\infty} \quad (13)$$

elde edilmiştir. $M^*(\omega)$ nın reel ve sanal kısımları,

$$M'(\omega) = M_s M_\infty \frac{(M_\infty - M_s) \cos(\gamma\phi) + M_s A^\gamma - M_s M_\infty (\sigma_0 / \varepsilon_0) A^\gamma \omega^{n-1} \cos[\pi(n-1)/2]}{\text{payda}} \quad (14)$$

$$M''(\omega) = M_s M_\infty \frac{(M_\infty - M_s) \sin(\gamma\phi) + M_s M_\infty (\sigma_0 / \varepsilon_0) A^\gamma \omega^{n-1} \sin[\pi(n-1)/2]}{\text{payda}} \quad (15)$$

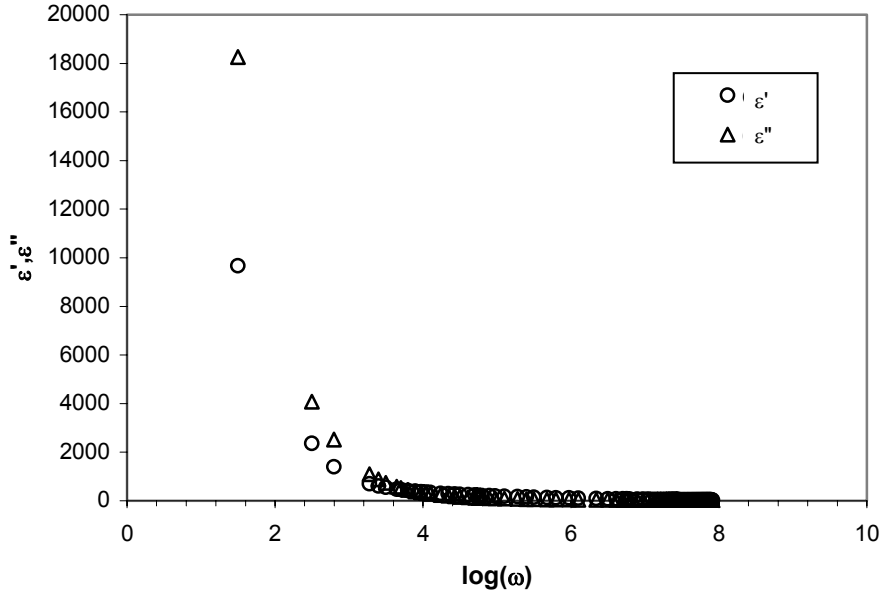
şeklinde bulunmuştur. Burada *payda* :

$$\begin{aligned} \text{payda} &= 2M_s (M_\infty - M_s) \cos(\gamma\phi) + (M_\infty - M_s)^2 A^{-\gamma} + M_s^2 A^\gamma + M_s^2 M_\infty^2 (\sigma_0 / \varepsilon_0)^2 A^\gamma \omega^{2(n-1)} \\ &\quad - 2M_s M_\infty (M_\infty - M_s) (\sigma_0 / \varepsilon_0) \omega^{n-1} \cos[\gamma\phi + \pi(n-1)/2] \\ &\quad - 2M_s^2 M_\infty (\sigma_0 / \varepsilon_0) \omega^{n-1} A^\gamma \cos[\pi(n-1)/2], \end{aligned} \quad (16)$$

Bu arada, (14), (15) ve (16) denklemlerindeki A ve ϕ ifadeleri, α_{dd} ve τ_{dd} parametreleri yerine, ara yüzeysel kutuplanmanın α ve τ_{MWS} niceliklerinin gelmesi dışında (11) ve (12) denklemleriyle aynıdır.

Sonuç ve Tartışma

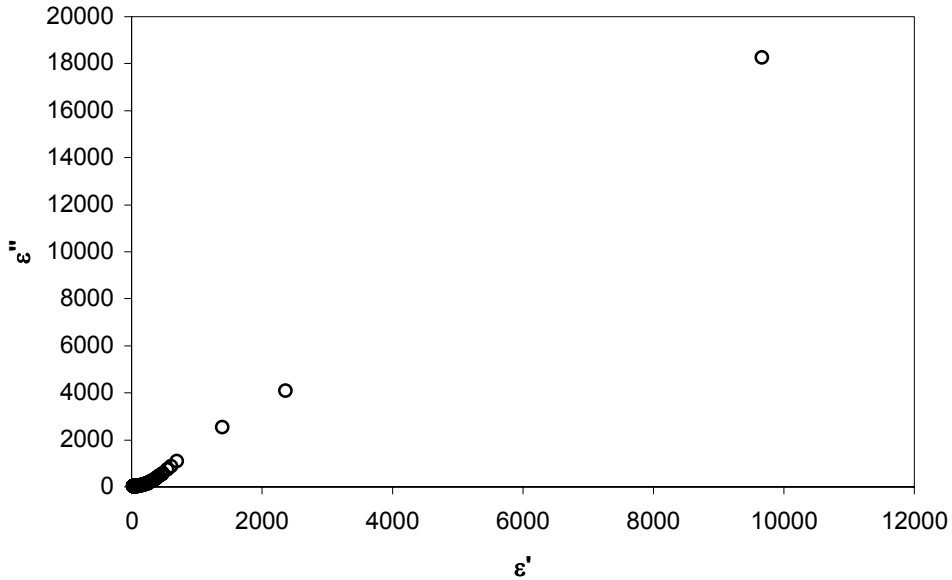
Dielektrik geçirgenliğin reel (ε') ve sanal (ε'') kısımlarının, $\log \omega$ 'ya göre değişimleri Şek. 1 'de verilmiştir. Hem reel hem de sanal kısım düşük frekanslara gidilirken çok büyük değerler almakta ($\varepsilon' \approx 10.000$; $\varepsilon'' \approx 18.000$), frekans artarken azalarak 1 değerine ulaşmaktadır. Özellikle toprak ve kil minerallerinde düşük frekanslarda bu kadar büyük geçirgenlik değerleri elde edilmiştir [16].



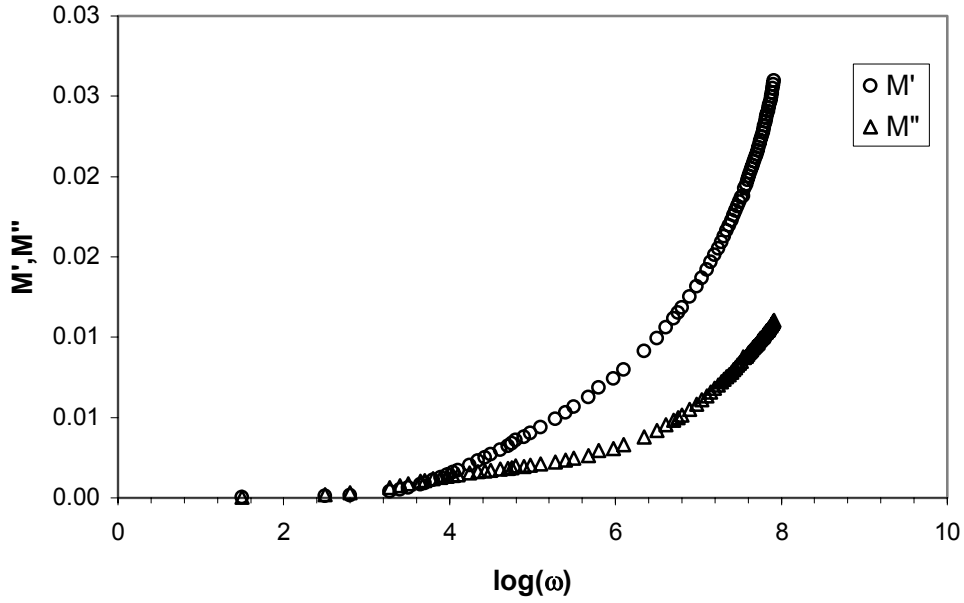
Şekil 1. Dielektrik geçirgenliğin reel ve sanal kısımlarının $\log(\omega)$ 'ya göre değişimi

Geçirgenlik modunda çizilen Cole-Cole eğrisi Şek.2 de gösterilmiştir. Bu şekilden yarım dairenin elde edilemediği görülmektedir. Bunun nedeni düşük frekanslar bölgesindeki elektrot kutuplanması ve ara yüzeysel kutuplanmanın etkisiyle ϵ' ve ϵ'' nün çok büyük değerler almasıdır. Bu güçlüğü aşmak amacıyla elektrik modülü formalizmi kullanılmıştır. Bu modül, çok büyük sayıların tersi çok küçük olacağından, düşük frekanslar bölgesindeki etkiyi en aza indirmektedir. Ayrıca yapılan ölçümlerde, iletkenliğin dc bileşeni de bulunmaktadır. Bu modül bu bileşeni elimine ederek, gerçek dielektrik durulma sürecini temsil eder [17].

Dielektrik geçirgenliğin, modül gösterimindeki reel ve sanal kısımlarının $\log \omega$ 'ya göre değişimleri Şek. 3 de verilmiştir. Bu gösterimdeki çizimde, reel ve sanal kısımların yer değiştirdiği görülebilir.

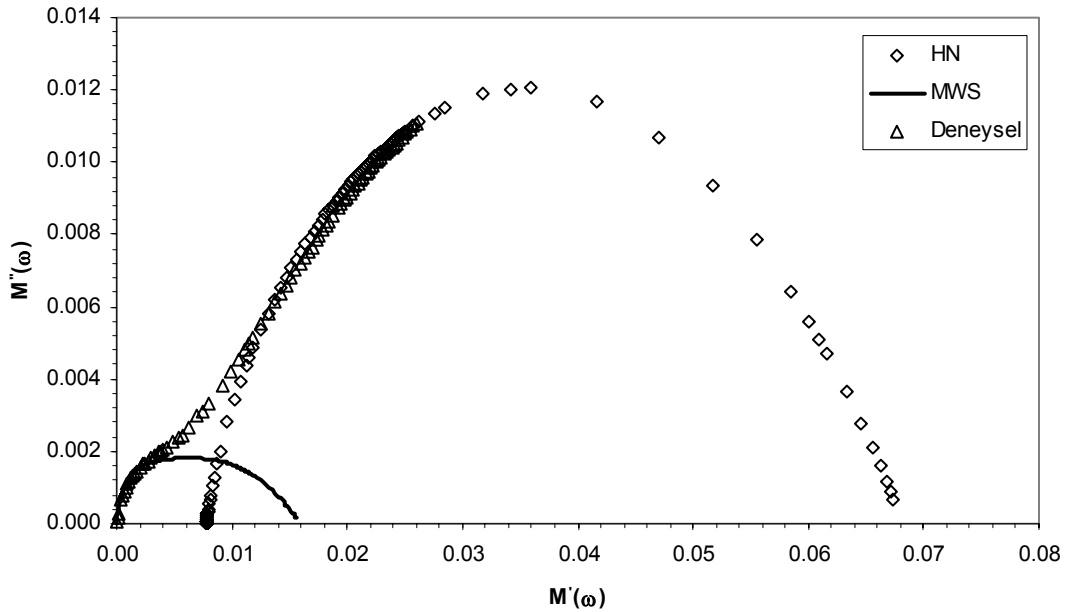


Şekil 2. Geçirgenlik modunda çizilen Cole-Cole eğrisi.



Şekil 3. Dielektrik geçirgenliğin elektrik modülü formundaki reel ve sanal kısımlarının $\log(\omega)$ 'ya göre değişimi.

Modül gösterimindeki Cole-Cole eğrileri Şek. 4 de gösterilmiştir. Bu şekilde Δ ile gösterilen deneysel eğride çeyrek daire elde edilmiştir. Bu çeyrek dairenin düşük frekanslar kısmında eğrinin değiştiği bir bölge bulunmaktadır. Bu durum iki farklı kutuplanma mekanizmasının varlığını gösterir. Düşük frekanslar bölgesindeki ilk 16 noktanın eğimi dairesel değişirken, 17. noktadan sonra bu dairesel değişim bozulmaktadır. Bu yüzden ilk 16 noktadan geçen eğri, MWS süreciyle ilgili olup, bu eğri (14) ve (15) denklemlerine uydurularak bu süreçle ilgili 7 parametre belirlenmiştir. Geriye kalan 69 nokta ise yönelimli kutuplanma süreciyle ilgilidir. Bu 69 noktadan geçen eğri (9) ve (10) denklemlerine uydurularak bu süreçle ilgili 5 parametre belirlenmiştir (Çizelge 1).



Şekil 4. Elektrik modülü formunda çizilen Cole-Cole eğrileri.

Deneysel eğride çeyrek dairelerin yarım daireye tamamlanamamasının nedeni, yönelimli kutuplanmanın bizim kullandığımız empedans analizörünün en yüksek frekans değeri olan 13MHz 'in daha üzerindeki frekanslarda da etkili olduğunu göstermektedir. Bu sürecin hangi

frekans değerinde tamamlandığını görmek amacıyla, uyumdan elde edilen dielektrik parametreler (9) ve (10) denklemlerinde yerine konulup bu denklemler daha yüksek frekans değerlerine kadar hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan, sürecin yaklaşık 10^{11} Hz civarına kadar uzandığı tespit edilmiştir. Aynı yöntemle, MWS sürecini temsil eden küçük çeyrek dairenin ise 100 KHz de tamamlandığı saptanmıştır.

Çizelge 1. Dimetilamonyum-Montmorillonit kompleksinin, yönelimli (HN) ve arayüzeysel (MWS) kutuplanma için elde edilen dielektrik parametreleri.

	M_s	M_∞	α	γ	n	$\sigma_0 [(S/m) \times s^n]$	$\tau (s)$
MWS	0,0015	0,0160	0,0744	0,2893	0,1022	$7,87 \times 10^{-6}$	$1,76 \times 10^{-3}$
HN	0,0077	0,0682	0,2658	0,6037	----	----	$4,037 \times 10^{-7}$

İki kutuplanma süreci ile ilgili parametreler Çizelge 1 de verilmiştir. MWS sürecinde, $\alpha = 0,0744$ ve $\gamma = 0,2893$ bulunması, bu sürecin Cole-Davidson tipi yaklaşıma uyduğunu göstermektedir. Bu sürecin durulma zamanı ise 10^{-3} s mertebesindedir. Bu sonuç, ω_{\max} 'ın yaklaşık 10^3 Hz yani, bu sürecin kHz 'ler mertebesinde etkili olduğunu gösterir. Bulduğumuz $n = 0,1022$ değeri ise, Bona ve arkadaşlarının doğal kayalar için buldukları 0,0539 ve 0,0088 değerlerinden yaklaşık 10 kat daha büyüktür [14]. $\sigma_0 = 7,87 \times 10^{-6} [(S/m) \times s^n]$ değeri ise, aynı araştırmacıların buldukları $3,48 \times 10^{-5}$ değerine yakındır. Literatürde bizim numunemizle ilgili bir çalışma olmadığı için, numunemizle ilgili bir karşılaştırma yapılamamıştır.

Dipol yönelimi sürecinde, $\alpha = 0,2658$ ve $\gamma = 0,6037$ değerlerinin bulunması bu sürecin Havriliak-Negami tipi yaklaşıma uyduğunu gösterir. Bu değerler saf montmorillonit için Ishida ve arkadaşlarının buldukları 0,19 ve 0,73 değerlerine oldukça yakındır [4]. Bu sürecin durulma zamanı $\tau = 4,037 \times 10^{-7}$ s değeri, Ishida ve arkadaşlarının $2,6 \times 10^{-7}$ s değerine oldukça yakındır. Dudley ve arkadaşları, montmorillonit süspansiyonu için, $7,5 \times 10^{-9}$ s değerini [5], R. Calvet [2] ise Ca-Montmorillonit için $5,5 \times 10^{-5}$ s değerini bulmuştur.

Kaynaklar

1. Bailey, S.W., 1980b. **Structures of Layer Silicates. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification.** Brindley, G. W., Brown; G. (Eds.), ch.1, London, Mineralogical Society.
2. Calvet, R., 1975. **Dielectric Properties of Montmorillonites Saturated by Bivalent Cations.** Clays and Clay Miner., 23, 257-265.
3. Blum, G., Maier, H., Sauer, F. and Schwan, H. P., 1995. **Dielectric Relaxation of Colloidal Particle Suspensions at Radio Frequencies Caused by Surface Conductance.** J. Phys. Chem., 99, 780-789.
4. Ishida, T., Makino, T. and Wang, C., 2000. **Dielectric Relaxation Spectroscopy of Kaolinite, Montmorillonite, Allophane and Imogolite under Moist Conditions.** Clays and Clay Miner., 48, 1, 75-84.
5. Dudley, L.M., Bialkowski, S., Or, D. and Junkermeier, C., 2003. **Low Frequency Impedance Behavior of Montmorillonite Suspensions: Polarization Mechanisms in the Low Frequency Domain.** Soil Sci. Soc. Am. J., 67, 518-526.
6. Logsdon, S. and Laird, D. 2004. **Cation and Water Content Effects on Dipole Rotation Activation Energy of Smectites.** Soil Sci. Soc. Am. J., 68, 5, 1586-1591.
7. Taşer, M., 1998. **Kil Minerallerinde Adsorpsiyonun Etkisinin Kırım Yöntemleriyle İncelenmesi,** Doktora Tezi, Selçuk Üniv, Fen Bil. Enst., Konya.
8. Cole, K.S. and Cole, R.H., 1941, J.of Chem. Phys., p.341.

9. Hedvig, P., 1977. **Dielectric Spectroscopy of Polimers**. John Wiley & Sons Ltd., New York, 282-287.
10. Debye, P., 1929, **Polar Molecules**. Dover Publications, Inc., Reinhold Publishing Corporation, Germany.
11. Havriliak, S. and Negami, S., 1966, Journal of Polymer Science, C14, p.99.
12. Davidson, D.W. and Cole, R.H., 1950, Journal of Chemical Physics, 18, p.1417.
13. Tsangaris G.M., Psarras, G.C. and Kouloumbi, C., 1998, **Electric Modulus and Interfacial Polarization in Composite Polymeric Systems**. Journal of Materials Science, 33, 2027-2037.
14. Bona, N., Ortenzi, A. And Capaccioli, S., 2002. **Advances in Understanding The Relationship Between Rock Wettability And High-Frequency Dielectric Response**. Journal of Petroleum Science And Engineering 33, 1-3, 87-99.
15. McCrum, N.G., Read, B.E. and Williams, G., 1967. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**, John Wiley, London, p.102-121.
16. Kaya, A., Fang, H.Y. 1997. **Identification of Contaminated Soils by Dielectric Constant and Electrical Conductivity**. Journal of Environmental Engineering, P.169-177.
17. Molak, A., Paluch, M., Pawlus, S., Klimontko, J., Ujma, Z. And Gruszka, I. 2005. **Electric Modulus Approach to the Analysis of Electric Relaxation in Highly Conducting $(\text{Na}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})(\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ Ceramics**. J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 1450-1460.