

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YUMUŞAK MADDELERDE ELEKTROSTATİK
KORELASYONLARIN İNCELENMESİ**

ERTUĞRUL KIRAÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HASAN TATLIPINAR**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YUMUŞAK MADDELERDE ELEKTROSTATİK KORELASYONLARIN
İNCELENMESİ

Ertuğrul KIRAÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 25.02.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. H. Kemal ULUTAŞ

İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince benden yardımlarını esirgemeyen, tez çalışmam sırasında bilimsel katkıları ile bana destek olan ve zamanını ayıran, danışmanım ve hocam Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Lisans eğitimimden beri üzerimde emeği olan, akademik hayatımda bana öncülük eden, her zaman maddi ve manevi desteğini hissettiğim, dostluğunu paylaştığım hocam Yrd. Doç. Dr. Gürçan YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Hayatımın her noktasında bana güvenen, attığım her adımda ve aldığım her kararda bana saygı duyan, bir an olsun beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi destekleri ile arkamda duran başta abim olmak üzere tüm ailem ve Esra AYDENİZ'e teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Şubat, 2014

Ertuğrul KIRAÇ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2.....	4
YUMUŞAK MADDE ÖRNEKLERİ	4
2.1 Yumuşak Madde: Viskoelastik Akışkan Maddde	4
2.2 Kayma Modülü ve Enerji Yoğunluğu	7
2.3 Kolloidler.....	8
2.4 Polimerler	10
BÖLÜM 3.....	11
YUMUŞAK MADDELERDE ELEKTROSTATİK KORALESYONLAR	11
3.1 Elektrostatik ve Elektrostatik Perdeleme	11

3.2	Debye-Hückel Teorisi.....	13
3.3	Bjerrum Birleřtirmesi (Association).....	18
3.4	Aşırı Yüklene veya Yükn İşaret Değiştirmesi.....	20
3.5	Elektrik Çift Tabaka.....	22
3.6	Kolloid Dağılımlarının (Dispersiyonlarının) Kararlılığı.....	25
3.7	Elektroforetik Mobilite Ölçümleri ve ζ (Zeta) Potansiyeli	28
3.8	Entropik Kuvvet.....	29
BÖLÜM 4.....		30
YUMUşAK MADDELERİN İNCELENMESİ		30
4.1	Deneyisel Yöntemler	30
4.1.1	Saçılma Teknikleri.....	30
4.1.1.1	Işık Saçılması	31
4.1.1.2	Küçük Açılı Nötron Saçılması	33
4.1.1.3	Küçük Açılı X-Işını Saçılması	34
4.1.2	Mikroskopi	34
4.1.3	Reoloji.....	35
4.2	Kuramsal Yöntemler	36
4.2.1	Monte Carlo Metodu.....	36
4.2.2	Moleküler Dinamik Metodu	37
4.2.3	Brownian Dinamiği Metodu	38
BÖLÜM 5.....		39
SONUÇ VE ÖNERİLER		39
5.1	Uyaranlara Duyarlı Malzemeler	39
5.2	İlaç Taşıyıcılar	40
5.3	Nanoteknolojide Yumuşak Madde Kullanımı	41
KAYNAKLAR.....		42
ÖZGEÇMİş.....		45

SİMGE LİSTESİ

γ	Kayma deformasyonu
$\dot{\gamma}$	Kayma oranı
σ	Kayma gerilimi
η	Sıvı vizkositesi
G	Kayma modülü
τ	Gevşeme zamanı
ϵ_0	Dielektrik sabiti
e	Elektron
k_B	Boltzman sabiti
$V(r)$	Coulomb potansiyeli
T	Sıcaklık
r	Uzaklık
l_B	Bjerrum uzunluğu
q	İyon yükü
ρ	Yük yoğunluğu
g	Yük korelasyon fonksiyonu
κ	Ters Debye uzunluğu
F^{el}	Elektrostatik serbest enerji
Λ	Termal de Broglie dalga boyu
ρ	Yük yoğunluğu
P	Elektrolit osmotik basıncı
μ	Kimyasal potansiyel
F^{ent}	Entropik serbest enerji
I_s	Işığın saçılma şiddeti
$s(\omega)$	Işığın saçılma spektrumu

KISALTMA LİSTESİ

LS	Light Scattering
SLS	Static Light Scattering
DLS	Dynamic Light Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SANS	Small Angle Neutron Scattering
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
oHp	outer Helmholtz plane
PB	Poisson-Boltzmann
DCLA	Diffusion Limited Colloidal Aggregation

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Bir sıvının basit kayma geometrisi	4
Şekil 2. 2 Viskoelastik bir sıvı için Maxwell modeli	6
Şekil 2. 3 Newton tipi olmayan davranışın bazı sınıfları	7
Şekil 2. 4 Kayma altındaki bir kristalin deformasyonu.....	8
Şekil 3. 1 Zıt yüklü iki iyon arasındaki yakın yaklaşım konfigürasyonu	14
Şekil 3. 2 İki,üç,dört ve beş elektronlu kolloidin taban durumu konfigürasyonları	21
Şekil 3. 3 Difüze çift tabaka ve Stern modeli	23
Şekil 3. 4 Elektrik çift tabaka.....	25
Şekil 3. 5 Elektrik çift tabaka potansiyelinin uzaklığa göre değişimi.....	27
Şekil 3. 6 Çözelti içerisine yerleştirilmiş negatif yüklü bir kolloid ve bu kolloid yüküne karşılık gelen potansiyel eğrisi	29
Şekil 4. 1 Aynı zaman ölçeğinde gözlenen büyük ve küçük parçacıkların saçılma şiddetindeki tipik dalgalanmaları ve ilişkili korelasyon fonksiyonları	33
Şekil 4. 2 Viskoelastik sıvı için Maxwell modeli	36
Şekil 4. 3 Bir bilgisayar simülasyonundaki periyodik sınır koşulları.....	37

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Kolloidal dispersiyon türleri ve örnekleri.....	10

YUMUŞAK MADDELERDE ELEKTROSTATİK KORELASYONLARIN İNCELENMESİ

Ertuğrul KIRAÇ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Doğada çok yaygın olarak bulunan yumuşak maddelerin fiziğin ilgi alanına girmesi yenidir. Günümüzde deneysel ölçüm tekniklerindeki gelişme ve bilgisayarlarda kapasite ve hesaplama hızındaki artış, polimerler, kolloidler, DNA, süngerimsi, peltemsi maddeler gibi çok geniş bir madde topluluğunun genel ismi olan yumuşak maddelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesine olanak sağlamıştır. Bu yeni araştırma alanı aynı zamanda fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerin ortak kullanıldığı bir alandır. Günümüzde boya endüstrisi, nanoteknoloji, ilaç sanayi, gıda sanayi gibi birçok alanda uygulamaları bulunan bu maddelerin fiziksel özelliklerinin çalışılması önemlidir. Bu tezde yumuşak maddelerin genel özellikleri tanımlanarak, bu maddelerin incelenmesi için deneysel ve kuramsal yöntemler hakkında bilgi verilecektir. Yumuşak maddelerin fiziksel özelliklerinin oluşmasında elektrostatik korelasyonlar büyük önem taşır bu nedenle bu maddelerde basit Coulomb etkileşimlerinin yanında, aşırı yüklenme, yükün işaret değiştirmesi gibi sıra dışı elektrostatik korelasyonlardan kaynaklanan etkilerde incelenecektir. Bu etkilerin detaylı incelenmesi yumuşak madde teknolojisinde yeni uygulamalara yardımcı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak madde, elektrostatik korelasyonlar, elektrik yükün işaret değiştirmesi

ABSTRACT

STUDY OF THE ELECTROSTATIC CORRELATIONS IN SOFT MATTER

Ertuğrul KIRAÇ

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Although soft matter is plenty in nature, the close interest of soft matter in physics is new. The development in experimental techniques and computer calculations technology, make possible to study physical properties of large class of matter such as polymers, colloids, jells, DNA, spongy substances act. which is called soft matter. This new research area is common for fundamental sciences like physics, chemistry and biology. Today in many field of industry such as paint industry, nanotechnonology, medicine production industry the physical properties of soft matters play important role during production processes. Most of physical properties come from Electrostatic correlations in soft matters. In this thesis general physical properties of soft matter are defined and theoretical and experimental techniques to study soft matter are revived. The simple electrostatic correlations via Coulombic interactions and some unusual electrostatic correlations such as overcharging or charge inversion are studied. Detailed study of these effects will help to new applications in soft materials technology.

Keywords: Soft matter, electrostatic correlations, charge inversion

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Maddelerin makroskopik özellikleri büyük ölçüde maddeyi oluşturan parçalar arasındaki moleküller arası etkileşimlerin gücüne ve uzunluğuna bağlıdır. Moleküller arasındaki çekim kuvveti termal hareket etkisini ortadan kaldırdığında gaz molekülleri sıvı içerisinde yoğunlaşır. Sıvı donma noktasının altında soğutulursa bir katı oluşturur, bu katı içinde her bir molekül belirli bir konumda sabitlenmiştir. Bir sıvı içindeki moleküllerin konumları sabit değildir, moleküller arası kuvvetler ile bir arada tutulur. Moleküller arası kuvvetlerin etkileşimi ve termal hareket, yoğunluk faz malzemelerinin mekanik özelliklerini büyük ölçüde değiştirir. Klasik tanımla, sıvılar bulundukları kabın şeklini alırken katılar süresiz olarak şeklini korur. Başka bir deyişle, doğada bulunan sıvılar ve katılar dış kayma (shear) kuvvetlerine maruz kaldığında sıvılar akar ve katılar elastiktir. Bu davranışlar sıvılar için kayma (shear) viskozitesi ve katılar için kayma modülü (shear modul) üzerinden belirlenebilir. Yoğun maddenin bir alt alanı olan yumuşak madde, dış kuvvetler tarafından deforme edilebilir malzemeler ile ilgilenmektedir. Yumuşak maddenin kayma modülünün büyüklüğü gerçek atom kristalleri için gözlenenden çok daha küçüktür. Ayrıca yumuşak maddenin mekanik davranışı sıvı ve katı arasındadır, bir anlamda bu malzemeler bir süre boyunca şeklini korur ancak sonunda akar. Yumuşak maddeler kısa bir süre boyunca elastik katılar gibi ve uzun bir süre boyunca viskoz sıvılar olarak görünür, dolayısıyla yumuşak maddeler viskoelastik malzemeler olarak da adlandırılır. Yumuşak maddeleri katıdan sıvıya dönüştürmek için gerekli olan karakteristik zaman, malzemeye bağlı olarak geniş bir zaman aralığı içinde değişmektedir.

Bizim günlük hayatta karşılaştığımız birçok malzeme bu sınıfa aittir. Örneğin mayonez, dondurma, çikolata, jöle ve ketçap gibi birçok gıda ürünü yumuşak maddedir. Mayonez; bitkisel yağ, su ve yumurta sarısı içeren bir emülsiyondur. Doğal yüzey aktif maddesi lesitin içeren yumurta sarısı emigülatör (emigülatör, yağın su fazından ayrılmasını engeller) olarak davranır. Benzer şekilde şampuanlar, diş macunu, losyon ve cilt kremleri gibi birçok kişisel bakım ürünlerinin mekanik özellikleri uygulanma şekillerine uyacak tarzda tasarlanmıştır. Şampuanın akış davranışı, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun dikkatli bir şekilde eklenmesiyle kontrol edilir. Diş macunu kolloidal parçaların kompleks bir karışımıdır, akışkanlığı için yüzey aktif maddeler ve polimerler gereklidir, yumuşaklığı içindeki malzemelerin uygun kombinasyonları ile elde edilmektedir. Örneğin ticari adıyla kabromerler (cabromers) olarak bilinen poliakrilik asit (polyacrylic, PAA) gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler, sulu formülasyonların akış davranışını (akışkanlığını) kontrol etmek için kullanılır. Kollajenden (collagen) türetilen biyopolimer jelatin, sulu ortamda su ile jel oluşturur, bu da yumuşak malzemelerin klasik bir örneğidir. Amfifilik (amphiphilic) moleküller ya da yüzey aktif maddeler, seçici çözücüler içinde kendiliğinden bir araya gelen miselleri, vezikülleri ve liyotropik sıvı kristaller gibi çeşitli yapıları oluşturabilir. Bu gibi kendiliğinden bir araya gelen yapılar, uygun koşullar altında yumuşak maddeyi oluşturan yapısal birimler olarak kabul edilebilir. Yukarıda sözü edilen bütün malzemelerin ortak bir özelliği vardır, bu malzemeler birimlerden ya da mezoskopik uzunluk ölçeğine sahip yapılardan oluşurlar [1], [2], [3].

1.2 Tezin Amacı

Yumuşak madde tanımı polimerler, kolloidler, killer, jeller vb. gibi çok geniş bir maddeler grubunu kapsar. Bu tür maddelerle ilgili çalışmalar çok eskiden beri yapılmaktadır fakat bu çalışmalar genellikle fizik, kimya, biyoloji gibi farklı bilim disiplinlerinin alt çalışma grupları tarafından yapılmaktaydı. Günümüzde bilimin ve teknolojinin geldiği düzey birçok bilim disiplininin ortak çalışmasını gerektirmektedir. Bu ortak çalışma alanlarından biriside yumuşak maddelerle ilgili çalışmalardır. Bu tezde yumuşak maddelerde elektrostatik korelasyonlar incelenecektir. Tez yumuşak madde

ile ilgili genel tanımları, inceleme yöntemlerini, uygulama alanları ile ilgili yapılmış çalışmaları derleyerek bu konuda bir kaynak oluşturmayı amaçlamaktadır.

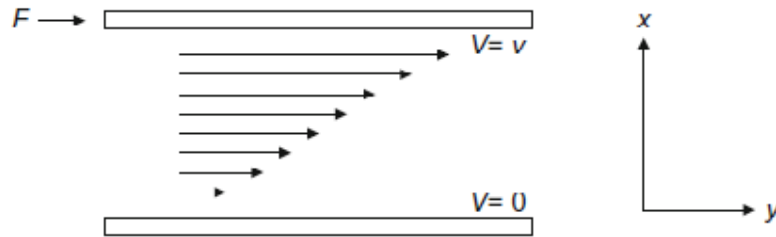
1.3 Hipotez

Yumuşak maddelerde elektrostatik korelasyonların incelenmesi, bu maddelerde aşırı elektrik yükü oluşumu veya elektrik yükünün işaret değiştirmesi gibi ilginç elektostatik özelliklerin anlaşılmasını sağlayacaktır. Bu gibi özellikler ise yumuşak madde teknolojisinde yeni uygulama alanlarının bulunmasına yardımcı olacaktır.

YUMUŞAK MADDE ÖRNEKLERİ

2.1 Yumuşak Madde: Viskoelastik Akışkan Maddde

Bir malzemenin 'katı' ya da 'yumuşak' madde olduğu, malzemenin temel niceliği olan kayma modülü (shear modulus) ile belirlenir. Kayma modülü hakkındaki bilgi ise reoloji alanında yapılan ölçümler ile elde edilir. Reoloji, dış kuvvetlere maruz kalan maddelerin deformasyonu ve akış tepkisiyle ilgilenen bütünüyle farklı bir bilim dalıdır. Reoloji konusuna yumuşak maddelerin incelenmesi bölümünde değineceğiz. Genel olarak, bir sıvının ve katının reolojik özellikleri iki sınırlayıcı olgu; akış ve esneklik üzerinden genelleştirilebilir. Akışkanlık bir sıvının değiştirilmez deformasyon özelliği iken esneklik bir katının tersinir deformasyon özelliğidir. Bu iki ideal olgu ve bu olguların davranışları Şekil 2.1'de gösterildiği gibi basit bir kayma (shear) deneyi ile örneklendirilmiştir.



Şekil 2. 1 Bir sıvının basit kayma geometrisi

Her birinin alanı A olan iki paralel plaka arasında yer alan basit bir malzeme düşünün (Şekil 2.1). Üst plakaya bir F kuvveti uygulanır ve üst plaka, alt plakaya göre v hızıyla hareket ederse, dx 'te bulunan bir elemanın yer değiştirmesi dy ise kayma deformasyonu γ ve kayma oranı $\dot{\gamma}$

$$\gamma = \frac{dy}{dx} \quad \text{ve} \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dx} \quad (2.1)$$

olarak tanımlanır.

Üsteki plakaya uygulanan F kuvveti bir kayma gerilimine (shear stress) neden olur, $\sigma = F / A$.

Bir sıvının deformasyon hızı veya kayma hızı (shear rate) $\dot{\gamma}$, Newton denklemi ile gösterildiği gibi kayma gerilmesi (shear stress) σ , ile orantılıdır.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Orantı sabiti η sıvının viskozitesi olarak adlandırılır. Yukarıdaki bağıntı (denklem 2.2) elastik bir katının ele alınması durumunda doğru değildir, bu durumda kayma gerilmesi (shear stress) σ , Hook yasası ile verildiği gibi deformasyon γ ile orantılıdır.

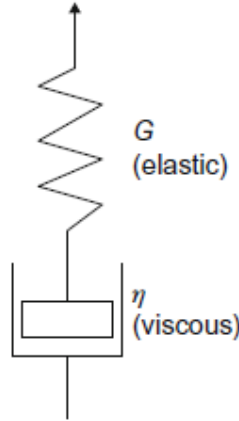
$$\sigma = G\gamma \quad (2.3)$$

Orantı sabiti G , katılık modülü veya kayma modülü (shear modulus) olarak adlandırılır. Uygulamada, Newton ve Hook yasaları kayma altındaki bir malzemenin iki sınırlayıcı olgularıdır. Birçok malzemenin, özellikle yumuşak maddenin davranışı Newton kanunu ya da Hook yasası ile tarif edilemez ancak bu malzeme hem viskoz hem elastik tepkiler gösterir. Bu tür malzemeler viskoelastik malzemeler olarak tanımlanır. 'Doğrusal viskoelastisite' terimine küçük deformasyonlar altındaki viskoelastik özelliklerin çalışmalarında değinilir, burada deformasyon (strain), gerilim (stress) ile doğrusal olarak değişir. Bu durum, gerilim (stress), deformasyon (strain) ve bunların zaman türevlerinin sabit katsayılı lineer (doğrusal) bir diferansiyel denklem ile ilişkili olduğu anlamına gelir. Genel bir viskoelastik sıvı için gerilme-deformasyon (stress-strain) bağıntısı lineer (doğrusal) bir diferansiyel denklem ile tanımlanabilir.

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots \right) \sigma = \left(\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots \right) \gamma \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'teki α_i ve β_i katsayıları malzeme parametreleridir. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta viskoelastik malzeme tepkisinin zamana bağlı olmasıdır. Viskoelastik bir malzeme için iç gerilim hem anlık deformasyon hem de

geçmiş deformasyonların bir fonksiyonudur. Viskoz, elastik ve viskoelastik malzemelerin mekaniksel davranışları arasındaki fark, zaman ve frekans bağımlı ölçümler ile anlaşılabilir. Yumuşak bir malzemeye gerilme uygulanırsa ve maddenin tepkisi yavaş bir zaman ölçeğinde gözlenirse, malzemenin viskoz bir sıvı gibi aktığı; hızlı bir zaman ölçeğinde gözlenirse malzemenin bir katı gibi davrandığı gözlenebilir. Her malzeme için malzemenin gevşeme süresi (relaxation time, t) olarak bilinen bir karakteristik zamanı vardır. Öyle ki t süresinden daha küçük olan gözlem sürelerinde malzeme bir sıvı gibi davranır. Karakteristik gevşeme süresinin gözlem süresine oranı Deborah sayısı (DE) olarak adlandırılır. $DE \gg 1$ olduğunda malzemenin davranışı katı gibidir; $DE \ll 1$ olduğunda ise malzeme bir sıvı gibi davranır. Viskoelastik malzeme için basit bir matematiksel model Maxwell akışkan modelidir, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi bu modelde bir yay (elastik) ve amortisör (sönümleyici) seri olarak bağlanmıştır.



Şekil 2.2 Viskoelastik bir sıvı için Maxwell modeli

Böyle bir Maxwell akışkanı için gerilme-deformasyon (stress-strain) bağıntısı

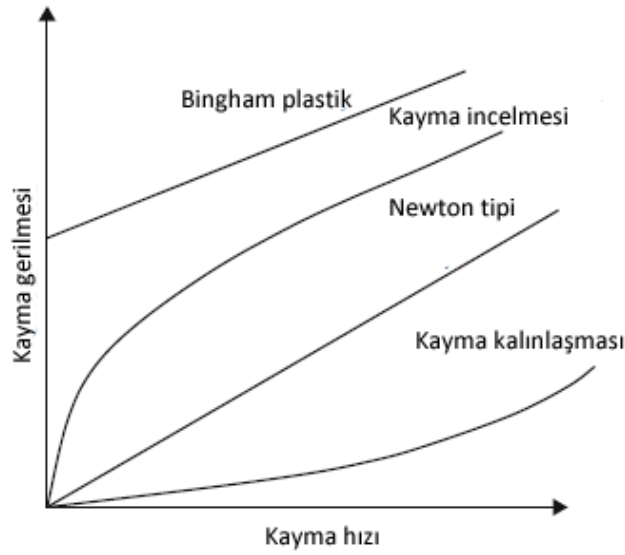
$$\gamma = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G} \quad (2.5)$$

olarak yazılabilir.

Yukarıdaki denklemi yeniden düzenlersek,

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

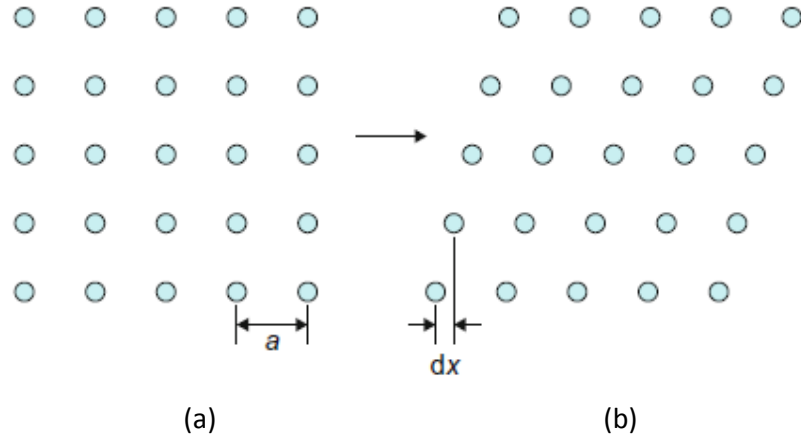
denklemini elde ederiz. Burada $\tau = \eta / G$ gevşeme zamanıdır. Bu durumda Maxwell akışkanı için karakteristik gevşeme süresi, viskozitenin kayma modülüne oranı olur. Bir sıvının, Newton davranışından sapması farklı yollarla gözlenebilir. Kayma gerilimine (shear stress) karşı kayma hızının (shear rate) değişimine bakılarak Newton tipi olmayan akışkanlar farklı sınıflara yerleştirilir. Yaygın olarak gözlenen bazı Newton tipi olmayan davranışlar; Bingham sıvısı (viscoplastic), kayma incelmesi (shear thinning, pseudoplastic) ve kayma kalınlaşması (shear thickening, dilatant). Yukarıda sözü edilen sınıflar (Newton tipi olmayan sıvılar) için kayma gerilmesine karşı (shear stress), görünür viskozitenin kayma hızının değişimi Şekil 2.3'te için gösterilmiştir [1].



Şekil 2.3 Newton tipi olmayan davranışın bazı sınıfları

2.2 Kayma Modülü ve Enerji Yoğunluğu

Katı içindeki moleküller arası etkileşimler göz önüne alınırsa ideal bir katının elastik özellikleri anlaşılabilir. Şekil 2.4a'da gösterildiği gibi örgü sabiti a olan mükemmel bir kübik kristal düşünelim. Bu kristal bir dış F kuvveti ile x -yönünde kaydırıldığında her örgü düzlemi kendisine paralel olarak dx miktarda yer değiştirmiş olur (Şekil 2.4b).



Şekil 2.4 Kayma altındaki bir kristalin deformasyonu

Atomlar arası etkileşimin yay sabiti k olan elastik yaylar ile ifade edilebildiği ve her atomun a^2 'lik bir alan meşgul ettiği varsayılırsa düzlemin birim alanına düşen kuvvet (kayma gerilimi) yaklaşık $(F/A) \propto (k \cdot dx / a^2)$ olarak hesaplanabilir ve kayma deformasyonu (shear strain) dx/a ile verilir.

Yukarıdaki kayma gerilimi (shear stress) ve kayma deformasyonu (shear strain) denklem (2.3)'te yerine konulursa, kristalin modülü $G \approx (k/a)$ olarak elde edilebilir. Etkileşim potansiyelinin detaylarına inmeden bağ enerjisinin ϵ olduğu ve bu enerjinin atomun a mesafesindeki hareketi sırasında harcadığı varsayılırsa yay sabiti k , yaklaşık ϵ/a^2 olarak elde edilebilir. Bu k değeri kayma modülünde (shear modulus) yerine konulursa $G \sim \epsilon/a^3$ elde edilir. Yukarıdaki hesaplama, bir katının kayma modülünün (shear modulus) komşu atomlar arasındaki bağ enerjisi ile ilgili olduğunu ve böyle bir bağ tarafından işgal edilen hacim ile ters orantılı olduğunu gösterir. Bu, numunenin birim hacmi başına düşen toplam bağ enerjisinden başka bir şey değildir. Bu nedenle modül, malzemenin bir enerji yoğunluğu olarak düşünülebilir. Kuvvetli bağların yüksek yoğunluklu malzemeleri 'sert' iken zayıf bağların düşük yoğunluklu malzemeleri 'yumuşaktır'.

2.3 Kolloidler

Çevremizdeki dünya gözenekli kayaçlar, kil, sis ve duman gibi kolloidler ile doludur. Kan ve iskeletten oluşan insan gibi birçok şey kolloidal madde içerir. Yine pek çok gıda maddesi kolloid içermektedir. Örneğin bebekler için tüm besinleri sağlayan süt şaşırtıcı

bir besin maddesidir ve kolloidal dispersiyonun iyi bir örneğidir. Endüstriyel çağın başlangıcından beri kolloid içeren sentetik boyalar, köpükler, macunlar gibi yeni malzemeler üretilmektedir. Böyle kolloidlerin hazırlanması ve işleme teknolojisi uzun döneminden beri endüstriyel açıdan önemli olmuştur.

Son 150 yıl içinde fizikokimyacılar ve fizikçiler kolloidal kararlılığın fiziksel, kimyasal temellerini sorgulamaya başladı. Parçacıklar arası etkileşimlerin doğasına ait sezgiler kolloidlerin davranışını derinden anlamaya yol açmıştır. Monodispers küresel parçacıkların dağılımı gibi model kolloidal sistemlerin çalışmaları çok yakın zamanlarda derlendi. Bu çalışmalar kolloidal bilimde yeni bir döneme yol açtı. Bu dönemle beraber parçacıklar arası etkileşimlerin anlaşılmasına dayalı özel uygulamalar için malzemeler dizayn edilebilir oldu. Kullanılan kolloid teriminin tüm örneklerini kapsayan geniş bir tanıma ulaşmak zordur. Ancak bizim için kolloid mikroskopik heterojen bir sistem olarak tanımlanabilir. Böyle bir kolloid, molekül ve kum tanesi gibi makroskopik tanecikler arası bir boyuta sahiptir ve genellikle 1nm ile 1 μ m arasında bir boyuttadır. Bu küçük boyutundan ötürü kolloidteki yüzey-hacim oranı büyüktür. Bu nedenle kolloid biliminde yüzey kimyası çok önemlidir. Örneğin bir sıvı içindeki katı kolloidal parçacıkların dispersiyonu (dağılımı), yüzey kimyasının değiştirilmesi ile stabilize edilebilir. Dispersiyonlardaki kolloid parçacıkları Brownian hareketine maruz kalır.

Kolloidal parçacıklar birbirleri ile karşılaştığında çekici ve itici güçler dengesi, dağılımın kararlı olup olmadığını kontrol eder. İtici kuvvetler (örneğin yük ve sterik etkiler) çekici van der Waals etkileşimlerini dengelemek için yeterliyse, kolloidal süspansiyonun kararlı olduğu söylenir. Öte yandan, itici ve çekici kuvvetler arasındaki dengeden dolayı etkileşimdeki kolloid parçacıkları arasında bir potansiyel bariyer yoksa birbirlerini çekebilirler ve birleşebilirler. Aşağıda kolloid çeşitleri ve örnekleri verilmiştir (Çizelge 2.1) [4].

Çizelge 2.1 Kolloidal dispersiyon türleri ve örnekleri

Dağıtıcı Faz	Dağılma Ortamı	İsim	Örnekler
Sıvı	Gaz	Sıvı aerosol	Sis, sıvı spreyler
Katı	Gaz	Katı aerosol	Duman
Gaz	Sıvı	Köpükler	Köpükler
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Süt, mayonez
Katı	Sıvı	Süspansiyon	Boya, diş macunu
Gaz	Sıvı	Katı köpükler	Poliüreten, sünger
Sıvı	Katı	Katı emülsiyon	Dondurma, asfalt
Katı	Katı	Katı süspansiyon	İnci, pigmentli plastik

2.4 Polimerler

Polimerler, çok sayıdaki aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli-yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler, "Monomer" denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Polimerler, polimer çözeltileri ve polimer karışımları, yumuşak maddelerin büyük ve önemli bir sınıfıdır. Polimerler sentetik kökenli olabilir; çok sayıda yapıştırıcının, lifin ve reçinen bileşinleri olan polisitiren (polystyrene) ve polietilen (polyethylene), plastik polimerlerdir. Aynı zamanda biyolojik kökenli malzemelerin birçoğu polimerlerden oluşmaktadır. Örneğin, DNA gibi nükleik asitler, proteinler önemli biyolojik polimerlerdir. Polimerler, hem doğal hem sentetik çoğu kez kompleks kompozit malzemelerin önemli bileşenleridir [2].

YUMUŞAK MADDELERDE ELEKTROSTATİK KORALESYONLAR**3.1 Elektrostatik ve Elektrostatik Perdeleme**

Vakumlu bir ortam içinde bulunan iki küresel simetrik yük arasındaki indirgenmiş elektrostatik etkileşim enerjisi (burada tüm enerjiler $k_B T$ termal enerji birimi cinsinden verilecek),

$$U(r) = Q_1 Q_2 V(r) \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir. Burada,

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T r} \quad (3.2)$$

iki elemanter yük arasındaki Coulomb etkileşimidir. Q_1 ($q_1 = eQ_1$) ve Q_2 ($q_2 = eQ_2$), e elemanter yükün indirgenmiş yükleri ve ϵ_0 vakumun dielektrik sabitidir. Etkileşim sadece iki yük arasındaki r mesafesine bağlıdır. Elektrostatik etkileşimler katkılıdır, bu nedenle denklem (3.2)'ye göre verilen bir yük dağılımının toplam elektrostatik enerjisi tüm ikili etkileşimlerden meydana gelmektedir. Prensipite, yüklü parçacık topluluğunun (örneğin tuz çözeltisi) denge davranışı bölüşüm fonksiyonundan izlenir. Mesela tüm mikroskopik konfigürasyonların ağırlıklı toplamı, Boltzmann faktörü ile her bir konfigürasyonun elektrostatik enerjisine bağlıdır.

Ancak uygulamada bu yol çeşitli nedenlerden dolayı karmaşıktır:

(i) Denklem (3.1)'de Coulomb etkileşimi uzun menzillidir (özellikle düşük yoğunluklar için) öyle ki birçok parçacık eş zamanlı elektrostatik etkileşimlerden dolayı eşleşir.

Dolayısıyla elektrostatik problemler genellikle çok cisim problemleridir (many-body problems). İyi bilindiği gibi yerçekimi potansiyeli ile etkilşen üç cismin problemi bile analitik olarak tam çözülememektedir. Problemi daha basit hale getirmek için sadece yüklü iki parçacığı dikkate alsak bile aşağıdaki iki nedenden dolayı problem etkin biçimde ‘bir cisim problemi’ olur:

(ii) Hemen hemen tüm durumlarda yüklü nesneler su içinde çözdürülür. Tüm moleküller ve atomlar gibi su polarize olabilir. Bu nedenle polarizasyon yükleri, bir yükün varlığını verir. Buna ek olarak su molekülleri sürekli bir dipol moment taşır. Bu özelliklerinden ötürü su molekülleri kısmen yüklü nesnelerin çevresine yönelir. Bu durumda, iyi bir yaklaşımın elde edilebilmesi için çözücünün polarizasyon etkisi, kısmi bir dielektrik sabiti ϵ getirilerek dikkate alınmalıdır. Su için $\epsilon \approx 80$ ’dir, bundan dolayı su içindeki elektrostatik etkileşimler havaya (veya başka bir düşük dielektriğe sahip çözücüye) göre daha zayıftır. Bu durumda Coulomb potansiyeli,

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T r} = \frac{l_B}{r} \quad (3.3)$$

şeklinde yazılır, burada $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T)$ Bjerrum uzunluğu ve termal etkileşim gücü mesafesidir, $l_B \approx 0,7\text{nm}$ lik bir değere sahiptir.

(iii) Tüm biyolojik ve çoğu endüstriyel uygulamalarda, su mobil tuz iyonları içerir. Su içinde bulunan maddenin tuz iyonlarıyla zıt yüklü nesneler birbirlerini çekerler ve gevşek bağlı dengeliyici iyon (counterion) bulutlarını oluştururlar, bu nedenle yükleri azalır. Bu süreç perdeleme olarak adlandırılır. Yük perdeleme etkisi, polarize ortamda önemli ölçüde farklılık gösterir. 80 yıl önce Debye ve Hückel tarafından gösterildiği gibi perdeleme elektrostatik etkileşimi değiştirir, şöyle ki elektrostatik etkileşme mesafe ile eksponansiyel olarak azalır [5].

Konu biraz daha detaylı şu şekilde açıklanabilir:

Herhangi bir yüzey yükü için zıt yüklü dengeleyici iyonlar (counterions) su çözeltisi içinde salınım hareketi yaparlar. Yüzey yüklerine gevşek bağlı bu dengeleyici iyonlar (karşıt yüklü iyonlar), iyon bulutu oluşturur. Yüklü cisimler arasındaki etkileşimler ve onların elektrik özellikleri (örneğin elektrik alan içindeki elektrostatik elektroforetik

hareketliliği) ağırlıklı olarak bu dengeleyici iyonlar tarafından belirlenir ve yüklü cisimlerin özelliklerini anlayabilmek için önce bu dengeleyici iyon (counterion) bulutlarını anlamak gerekir. Zıt yüklü yüzeylerin veya sabit yüklü parçacıkların etkileşim enerjileri termal enerjiden çok güçlüdür. Genellikle, yüklü yumuşak maddeler (örneğin polimerler, sıvı zarlar) şekil değiştirebilir ve termal olarak uyarılmış şekil dalgalanmaları gösterebilirler. Elektrik alanlar, yüklü yumuşak maddeleri saflaştırmak ve analiz etmek için elektroforez deneylerinde kullanılır. Elektrik alan, yüklü iyonları ve hareketli parçacıkları düzenler ve bu sebeple enerji kaybına yol açar. Ayrıca elektrik alan, denge dağılım fonksiyonlarını değiştirir ve denge dışı faz geçişlerine yol açabilir. Zıt yüklü kimyasal gruplar çoğunlukla birbirleriyle yakın temas içindedir, örneğin böyle durumlarda zıt yüklü cisimler birbirlerine bağlanırlar. Yüklü yumuşak madde istatistiğinin ve dinamiğinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması için ilke olarak kuantum mekanik etkilerin göz önüne alınması gerekir.

3.2 Debye-Hückel Teorisi

V hacmi ile sınırlı basit bir elektrolit çözeltisi modelini ele alalım. N iyon, merkezinde $\pm q$ yük taşıyan a çaplı katı küreler olarak idealize olacaktır. Çözeltinin yük nötralizasyonundan $N_+ = N_- = N/2$ olması gerekir. Çözücü, dielektrik sabiti ϵ olan sürekli bir ortam olarak modelize olacaktır. Elektrolit içinde ortalama potansiyel sıfır olmasına rağmen zıt yüklü iyonlar arasında güçlü konumsal korelasyonlar vardır. Bu durum küresel koordinatlarda çalışmak için uygundur. Helmholtz serbest enerjisinin korelasyonel katkısını hesaplamak için bir +q iyon yükünü $r=0$ noktasında (origin) sabitleyelim, diğer iyonların onun etrafında nasıl dağılacığına bakalım (Şekil 3.1). $0 < r \leq a$ bölgesi içinde başlangıç noktasındaki yük dışında sabit yük yoktur ve elektrostatik potansiyel $\phi(r)$ Laplace denklemini sağlar,

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (3.4)$$

$r > a$ için elektrostatik potansiyel Poisson denklemini sağlar,

$$\nabla^2 \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_q(r) \quad (3.5)$$

burada ρ yük yoğunluğudur ve yük yoğunluğu korelasyon fonksiyonları cinsinden ifade edilebilir. $g_{ij}(r)$ korelasyon fonksiyonu veya çift dağılım fonksiyonu şöyle tanımlanır: Merkezde bir i iyonu alındığında bu iyondan r uzaklıkta $r+dr$ kabuğu içinde bulunan bir j iyonunun bulunma olasılığını veren bir fonksiyondur. Buna göre korelasyon fonksiyonları,

$$g_{++}(r) = g_{--}(r) \text{ ve } g_{+-}(r) = g_{-+}(r):$$

$$\rho_q(r) = q\rho_+ g_{++}(r) - q\rho_- g_{+-}(r) \quad (3.6)$$

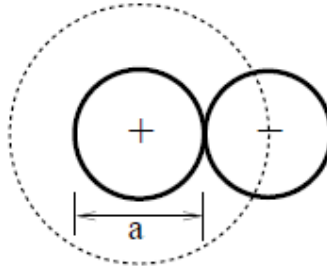
olarak yazılır. Pozitif ve negatif iyonların ortalama yoğunlukları,

$$\rho_+ = N_+ / V, \quad \rho_- = N_- / V;$$

$$\rho_+ = \rho_- = \rho / 2$$

şeklinde yazılır. Korelasyon fonksiyonları, etkin kuvvetten kaynaklanan potansiyel ω_{ij} cinsinden ifade edilebilir;

$$g_{ij}(r) = e^{-\beta\omega_{ij}(r)} \quad (3.7)$$



Şekil 3.1 Zıt yüklü iki iyon arasındaki yakın yaklaşım konfigürasyonu

burada $\beta = 1/k_B T$ 'dir. $\omega_{ij}(r)$, elektrolit çözeltisi içinde i ve j iyonlarını sonsuzdan r aralığına getirmek için gerekli olan iştir. Debye ve Hückel elektrostatik potansiyel ile etkin kuvvetten kaynaklanan potansiyelin olduğu örtük bir yaklaşım elde etti,

$$\omega_{ij}(r) = q_j \phi_i(r) \quad (3.8)$$

burada q_j , j. iyonun yükü ve $\phi_i(r)$, $r=0$ 'da (origin) sabitlenmiş i iyon yükünden r kadar uzaklıktaki elektrik potansiyelidir. Bu yaklaşım ile denklem (3.5) doğrusal (lineer) olmayan Poisson-Boltzmann (PB) denkleminde indirgenir,

$$\nabla^2 \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} [q\rho_+ e^{-\beta q\phi} - q\rho_- e^{+\beta q\phi}] = \frac{4\pi\rho q}{\epsilon} \sinh(\beta q\phi) \quad (3.9)$$

Debye ve Hückel bu denklemi doğrusallaştırmak için geliştirdi. Teknik olarak doğrusallaştırma sadece $\beta q\phi \leq 1$ olduğunda geçerlidir ancak Debye ve Hückel pratik düşünceyle bu denklemi önce doğrusallaştırdı ve sonrasında sonuçlarını inceledi. Doğrusallaştırılmış PB denklemi Helmholtz denkleminde uygulanırsa,

$$\nabla^2 \phi = \kappa^2 \phi \quad (3.10)$$

denklemi elde edilir. Burada ters Debye uzunluğu,

$$\xi_D^{-1} \equiv \kappa = \sqrt{\frac{4\pi q^2 \rho}{k_B T \epsilon}} \quad (3.11)$$

olarak yazılır. $r \leq a$ için Laplace denklemi (3.4) ve $r > a$ için Helmholtz denklemi (3.10) birleştirilmeli, $r=a$ sınır yüzeyi boyunca elektrik potansiyeli ve elektrik alan sürekliliği sınır koşuluna tabi tutulmalıdır. $r \leq a$ için elektrostatik potansiyel,

$$\phi_<(r) = \frac{q}{\epsilon r} - \frac{q\kappa}{\epsilon(1 + \kappa a)} \quad (3.12)$$

$r > a$ iken,

$$\phi_>(r) = \frac{q\theta(\kappa a)e^{-\kappa r}}{\epsilon r}, \quad \theta(x) = \frac{e^x}{1+x} \quad (3.13)$$

halini alır. Denklem (3.13), merkez yük tarafından üretilen elektrostatik potansiyelin, çevreleyen iyon bulutu tarafından eksponansiyel olarak perdelendiğini göstermektedir. Sıkı çekirdek itmesinden dolayı perdeleme sadece $r=a$ 'dan daha büyük mesafelerde görünür. Bu hesaplamalar denklem (3.13)'teki geometrik faktör $\theta(\kappa a)$ içindir. Elektrolit çözeltiler ve plazma yapısındaki sistemler içerisinde elektrostatik etkileşimlerin perdelemesi, uzun menzilli kuvvetlerle sistem içindeki termodinamik limitin varlığını oluşturur.

Denklem (3.12)'deki elektrostatik potansiyel $\phi(r)$ iki terimden oluşmaktadır: merkezi iyon tarafından üretilen potansiyel $q\epsilon/r$ ve çevreleyen iyon bulutu tarafından indüklenmiş elektrostatik potansiyel,

$$\psi = -\frac{q\kappa}{\epsilon(1 + \kappa a)} \quad (3.14)$$

olarak yazılır. Tüm iyonlar aynı anda sıfırdan tam dolu olarak yüklendiğinde Debye yükleme süreci kullanılarak elektrostatik serbest enerji elde edilebilir,

$$F^{el} = Nq \int_0^1 d\lambda \psi(\lambda q). \quad (3.15)$$

Bu hesaplama bir kapasitör içinde depolanmış elektrostatik enerjiyi elde etme durumuyla benzerdir. Yükleme gerçekleşirken $\kappa(\lambda q) = \lambda \kappa(q)$ olduğunu unutmamak gerekir.

Serbest enerji yoğunluğu $f = F/V$ olarak tanımlanırsa, denklem (3.15) içindeki integral hesaplanabilir.

$$\beta f^{el} = \frac{\beta F^{el}}{V} = -\frac{1}{4\pi a^3} \left[\ln(\kappa a + 1) - \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \quad (3.16)$$

Büyük seyreltiler için denklem (3.16) ünlü Debye sınır yasası haline gelir.

$$\beta f^{el} \approx -\frac{\kappa^3}{12\pi} \sim -\left(\frac{\rho}{T}\right)^{3/2} \quad (3.17)$$

Serbest enerji verildiğinde, osmotik basınç ve aktivite için sınır koşulları rahatlıkla bulunabilir [6].

Serbest enerji $\rho=0$ 'da analitik değildir. $\rho=0$ 'da tekililik (singularity) uzun menzilli coulomb etkileşiminin sonucudur. Denklem (3.16)'daki elektrolitin toplam serbest enerjisi F , elektrostatik ve entropik katkıların toplamıdır. Serbest enerjinin entropik katkısı bölüşüm fonksiyonu içindeki momentum serbestlik derecesinin integrasyonundan kaynaklanmaktadır ve ideal bir gazın serbest enerjisine eşittir:

$$\beta F^{ent} = N_+ \ln[\rho_+ \Lambda^3] - N_+ + N_- \ln[\rho_- \Lambda^3] - N_- = N \ln \left[\frac{\rho \Lambda^3}{2} \right] - N \quad (3.18)$$

burada termal de Broglie dalga boyu,

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.19)$$

ve elektrolitin osmotik basıncı,

$$P = \left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right)_N \quad (3.20)$$

şeklinde yazılır. Ayrıca negatif serbest enerji yoğunluğu $-f[6]$ Legendre dönüşümü cinsinden ifade edilebilir:

$$P = -f + \mu\rho, \quad (3.21)$$

burada kimyasal potansiyel

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_V = \frac{\partial f}{\partial \rho} \quad (3.22)$$

denklemleri ile elde edilir. Kritik sıcaklık T_c altında toplam serbest enerjinin $F = F^{ent} + F^{el}$, elektrolit konsantrasyonunun bir dışbükey fonksiyonu için başarısız olduğu görülür. Bu bir faz geçişinin varlığı anlamına gelir. Alternatif olarak kritik sıcaklık T_c altında, faz ayrımı osmotik basınç denklemi (3.21) içindeki van der Waals döngüsünün görünümünden gözlemlenebilir. Faz geçişinin kritik parametreleri,

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = 0, \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} = 0 \quad (3.24)$$

koşullarından belirlenebilir. Ortak varolma (coexistence) eğrisi standart Maxwell yapılandırması kullanılarak elde edilebilir. İndirgenmiş sıcaklığın $T^* = k_B T a \epsilon / q^2$ ve indirgenmiş yoğunluğun $\rho^* = \rho a^3$ olarak tanımlanması uygun olur. DH teorisinde plazma için kritik noktalar,

$$T_c^* = \frac{1}{16} \quad (3.25)$$

ve

$$\rho_c^* = \frac{1}{64\pi} \quad (3.26)$$

şeklindedir [6], [7].

Bu kritiklikte $\kappa = 1/a$ olması dikkat çekicidir. Bunun anlamı, kritik noktadaki elektrolit konsantrasyonunun çok düşük olmasına karşın perdelemenin güçlü kalmasıdır.

DH teorisi içindeki kritik nokta çok düşük yoğunlukta ortaya çıktığından dolayı toplam enerji için hacim katkısını dahil etmemek doğru bir tutumdur. İki bileşenli bir plazmanın veya bir elektrolitin faz ayrımı, zıt yüklü iyonlar arasındaki güçlü konumsal bir elektrostatik kararsızlığın sonucudur. Bu durumda termodinamik kararsızlık, parçacıklar arası çekim kuvveti ile sıkı çekirdek itmesi arasındaki bir rekabetin sonucudur. İndirgenmiş sıcaklık $T^* = a/\lambda_B$ olarak yazılabilir, burada $\lambda_B = q^2/k_B T \epsilon$ Bjerrum uzunluğudur. Su için oda sıcaklığında Bjerrum uzunluğu $\lambda_B \approx 7 \text{Å}$ 'dir. Bu, iyon büyüklüğünün $0,4 \text{Å}$ 'dan küçük olması gerektiği anlamına gelir. Minimum sulu iyon büyüklüğü yaklaşık $2-4 \text{Å}$ olduğundan dolayı açıkçası bu imkansızdır. Bu nedenle faz ayrımını görmek için λ_B 'si 40Å mertebesinde veya daha fazla olan bir çözelti bulmak gereklidir. Su için λ_B 'nin bu tür büyük değerleri sıfır altında bir sıcaklığa denk gelmektedir. Başka bir alternatif ise, dielektrik sabitleri önemli ölçüde sudan daha düşük organik çözücüler ile çalışmaktır. Bu, Pitzer'in iyonik kritiklik çalışmalarında benimsediği bir stratejidir [8], [9], [10].

3.3 Bjerrum Birleştirimi (Association)

Bir önceki konuda anlatılan Debye-Hückel teorisi Poisson-Boltzmann denklemlerinin doğrusallaştırılmasına (lineerizasyon) dayanıyordu. Güçlü perdeleme ve merkezi iyondan uzakta, elektrostatik potansiyelin ani düşüşü göz önüne alındığında böyle bir doğrusallaştırma, orta ve uzun mesafeler için doğru olabilir. Ancak bu doğrusallaştırma zıt yüklü iki iyonun birbirine yakın olduğu durumlarda doğru sonuç vermez. Doğrusallaştırma, dipol-benzeri yapıların neden olduğu elektrostatik korelasyonların etki gücünü azaltır. Kritik noktanın düşük olduğu sıcaklıklarda bu konfigürasyonlar

oldukça önemlidir ve dikkate alınmalıdır. Bunu yapmanın bir yolu, teoremin doğrusallığını bozmadan, kütle hareket kanunuyla kontrol edilen konsantrasyon ile dipollerin varlığını kabul etmektir. Baskın düzen (Leading order) yaklaşımında dipoller ideal etkileşmeyen türler (species) olarak ele alınabilir [11], [12], [13].

Toplam parçacık sayısı $N = \rho V$, $N_1 = \rho_1 V$ monopoller ve $N_2 = \rho_2 V$ dipoller olarak ikiye bölünür. Parçacık korunumu için $N = N_1 + 2N_2$ olmalıdır. Karışımın serbest enerjisi $F = F_1^{\text{ent}} + F_2^{\text{ent}} + F^{\text{el}}$ 'dir, burada F^{el} ve F_1^{ent} monopollerin entropik ve elektrostatik serbest enerjileridir, denklem (3.16) ve denklem (3.18) ile verilmiştir fakat $N \rightarrow N_1$ ve $\rho \rightarrow \rho_1$ 'dir.

Dipollerin entropik serbest enerjisi ζ_2 cinsinden,

$$\beta F_2^{\text{ent}} = N_2 \ln[\rho_2 \Lambda^6 / \zeta_2] - N_2 \quad (3.27)$$

denklemi şeklindedir, burada bir dipolin iç bölüşüm fonksiyonu,

$$\zeta_2(R) = 4\pi \int_a^R r^2 dr \exp\left(\frac{\beta q^2}{\epsilon r}\right) \quad (3.28)$$

olarak yazılır. Düşük sıcaklıklarda iki iyonun birleşmiş olacağı kabul edilirse kesme (cut off) R 'nin kesin değeri çok önemli değildir. Bjerrum'un önerisinden sonra [11], $R_{\text{Bj}} = \lambda_B / 2$ değerini denklem (3.28)'deki integralin dönüm noktası olarak alabiliriz. Bu seçim denklem (3.28)'deki integralin minimumuna denk gelir, bu durum r kadar uzaklıktaki iki iyonun bulunma olasılığı olarak yorumlanabilir. Dipolar bölüşüm fonksiyonunun daha dikkatli analizi Falkenhagen ve Ebeling tarafından virial açılımına dayandırılarak gerçekleştirildi. Falkenhagen ve Ebeling, düşük sıcaklıklarda Bjerrum denge sabitinin, virial açılımının temeli üzerine kurgulanmış denge sabiti ile aynı olduğunu buldular. Kiritik noktanın bulunduğu düşük sıcaklık düzeninde, Bjerrum denge sabiti, $\zeta_2 \equiv \zeta_2(R_{\text{Bj}})$ olacaktır. Yaklaşımın bu düzeyinde elektrostatik serbest enerji F_1^{ent} 'nin sadece ilişkilendirilmiş serbest iyonların (ρ_1) yoğunluk fonksiyonu olduğu bilinmelidir, çünkü dipoller etkileşimsiz türler olarak ifade edilebilir. Dipollerin konsantrasyonu kütle hareket kanunundan elde edilir,

$$\mu_2 = \mu_+ + \mu_- , \quad (3.29)$$

burada bir türün (species) kimyasal potansiyeli

$$\mu_s = \left(\frac{\partial F}{\partial N_s} \right)_V \quad (3.30)$$

denklemleri ile ifade edilir. Kütle hareket yasası içinde toplam serbest enerjinin yerine bu ifade konulursa,

$$\rho_2 = \frac{1}{4} \rho_1^2 \zeta_2 e^{2\beta\mu^{\text{ex}}} \quad (3.31)$$

halini alır, burada aşırı kimyasal potansiyel (excess chemical potential) $\mu^{\text{ex}} = \partial f^{\text{el}} / \partial \rho_1$ 'dir.

Kritik nokta, ρ iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak toplam serbest enerjinin dışbükey çalışmasından tespit edilebilir. Bjerrum birleşiminde, dipollerin etkileşmeyen türler olduğunu görüyoruz. Bu, dipollerin herhangi bir şekilde monopoller ile etkileşimlerinin olmadığı anlamına gelir.

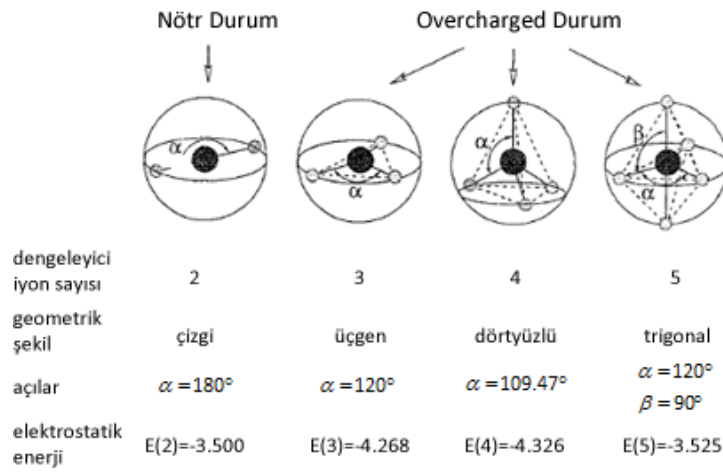
3.4 Aşırı Yüklenme veya Yükün İşaret Değiştirmesi

Aşırı yüklenme (overcharging) veya yükün işaret değiştirmesi (charge inversion), yüklü bir kolloidin (macroion) yüzey yakınında, yalın yükünü dengelemek için gerekli olandan daha fazla dengeleyici iyonları (karşıt yüklü iyonlar, counterions) biriktirmesi durumu olarak tanımlanır. Bu etki 80'lerin başında bilgisayar simülasyonları [14], [15] ve analitik çalışmalarla keşfedildi [16], [17].

Aşırı yüklenme (overcharging), sadece elektrostatik bir model kullanılarak yüklerin taban durumu enerjileri için incelenebilir. Merkezi yükü Z olan a yarıçaplı bir kolloid düşünelim. Taban durumunda bu kolloidin dengeleyici iyonları (karşıt yüklü iyonlar, counterions) yüzeyde yer alır çünkü bu iyonlar merkezi yüke en yakın olan iyonlardır. Aynı zamanda bu iyonlar, kendilerine benzer iyonlarla olan itmeleri en aza indirmek için böyle bir düzende olmak isterler. Merkezi yükün büyüklüğüne bakılmaksızın iki, üç ve dört dengeleyici iyonlar (counterions) için bu düzenler sırasıyla bir çizgi, eşkenar üçgen ve dörtyüzlüye karşılık gelir. Bir küre yüzeyi üzerine yerleşmiş elektronların en

düşük enerji düzeyi problemi Thomson'a dayanmaktadır [18] ve gerçekte büyük N değeri için çözülememiştir. Nedeni, minimal derecede enerji farklılığı olan yarı kararlı hallerin olması ve sayılarının N ile üstel olarak büyüme göstermesidir. Kimyagerler kovalent bileşiklerde moleküler geometriyi öngörmek için benzer argümanları kullanan Gillespe kuralı olarakta bilinen değerlik kabuğu elektron çifti (valance-shell electron-pair repulsion, VSEPR) teorsini geliştirdiler.

Elektrostatik enerji kullanılarak basit bir aşırı yüklenme örneği Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Ele alınan örnekte merkez yükü $+2e$ 'dir ve nötr sistemde değerliğinde iki dengeleyici iyon (counterion) vardır.



Şekil 3.2 İki, üç, dört ve beş elektronlu kolloidin taban durumu konfigürasyonları

Eğer aynı değerliğe başarılı bir şekilde daha fazla iyon eklersek ve onları yüzeye yerleştirirsek iyonların karşılıklı itmeleri en aza indirgenir, toplam elektrostatik enerji,

$$E(n) = k_B T (l_B / a) [-nZ_m + f(\theta_i)] \quad (3.32)$$

şeklinde yazılır. Burada $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T_0)$ Bjerrum uzunluğu, $k_B T$ iki birim yükün sahip olduğu etkileşim enerjisidir ve $f(\theta_i)$ itici enerji kısmı olup sadece taban durumu konfigürasyonunun bir fonksiyonudur.

Şaşırtıcı şekilde en düşük enerji, dört dengeleyici iyon (counterion) var iken elde edilir, böylece kolloid iki dengeleyici iyon ile aşırı yüklenmiş olur. Yani, fazla dengeleyici iyonlar (counterions), kolloid (macroion) etrafında enerji açısından müsait bir düzen

olduğunu varsayarak daha çok enerji kazanır. Bu aşırı yüklenmenin arkasındaki basit nedendir.

Bu örnekte, minimum enerjiye dört dengeleyici iyon varken ulaşılır. Kolloid yarıçapı ve Bjerrum uzunluğu ön çarpan olarak girer ve sadece komşu durumlar (haller) arasındaki enerji farkını değiştirir. Aşırı yüklenme oluşumunun temel nedeni dengeleyici iyonların uzaysal korelasyonlarıdır. Aynı işlemleri uygular ve yarıçapı a olan kolloid yüzeyi üzerinde Z dengeleyici iyon yayarsak, elektrostatik enerji

$$E = l_B \left[\frac{1}{2} \frac{Z^2}{a} - \frac{Z_m Z}{a} \right] \quad (3.33)$$

olarak elde edilir.

Minimum enerjiye $Z = Z_m$ olduğunda ulaşılır, bundan dolayı aşırı yüklenme (overcharging) oluşmayabilir. Elektrostatik enerji açısından bakıldığında, sonuç olarak bir kolloid her zaman kesikli yüklerle aşırı yüklenme eğilimindedir. Sonsuz çubuklar ve sonsuz genişletilmiş plakalar gibi diğer önemli geometriler böyle basit bir biçimde ele alınmaz çünkü tüm yönleri sonlu değildir. Bu bakımdan sonsuz yöndeki etkileşimlerin alanını sınırlandırmak için ortamda yeteri kadar perdeleme yüklerinin olması gerekir, aşırı yüklenmenin oluşması için minimal miktarda $+$, $-$ iyon ihtiyacı vardır, kolloidler için böyle bir şart yoktur.

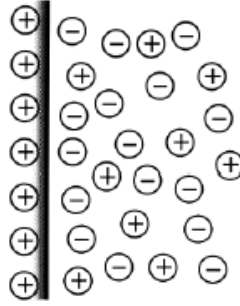
Açıkçası, çok sayıda dengeleyici iyon (counterion) için denklem (3.32)'in kullanımı ile elektrostatik enerjinin hesaplanması olanaksız olur. Bu nedenle büyük sayıdaki yüklü küreler için simülasyonlara başvurulur.

3.5 Elektrik Çift Tabaka

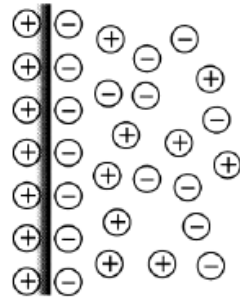
Çözelti içerisinde yer alan bir kolloid parçacığının etrafındaki elektriksel potansiyeli düşünelim. Kolloid yüzeyindeki yükler, çözelti içerisindeki karşıt yüklü iyonlarla (dengeleyici iyonlar, counterions) etkileşir, yani kolloid etrafında iyonik bir atmosfer oluşturur. Kolloid parçacığı içerisindeki bu yüzey yükleri, karşıt iyon tabakasına bitişik bir tabaka oluşturur, yani bu yüzey yükleri kendilerini kolloid içindeki diğer yüklerden ayırma eğilimi gösterirler. Bundan dolayı bir elektrik çift tabaka (electric double layer)

oluşur. Difüze elektrik çift tabaka modelinde, kolloid çevresindeki dengeleyici iyonların oluşturduğu iyonik atmosfer iki bölgeden oluşur. Kolloid parçacığına yakın olan bölgedeki (bundan sonra iç bölge olarak adlandırılacak) dengeleyici iyonlar (counterions), elektrostatik kuvvetlerden dolayı baskındır. Kolloid parçacığından uzakta bulunan iyonların (bundan sonra dış bölge olarak adlandırılacak), gerek elektriksel kuvvetler gerekse rastgele termal hareketler dengesine göre dağınık yayıldıkları varsayılır. Bu sebepten dolayı dıştaki difüze bölgede (Şekil 3.3a), zıt iyonların konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça git gide azalır. Stern modelinde iç bölge ile dıştaki difüze bölge arasındaki dengeleyici iyon (counterions) atmosferinin arayüzeyi keskin bir düzlem olarak görülür (Stern düzlemi). Dengeleyici iyonların tek tabakasından oluşan iç bölge Stern tabakası olarak adlandırılır (Şekil 3.3b). Difüze çift tabaka, Gouy-Chapman denklemi ile ifade edilebilir, bu denklem düzlemsel difüze çift tabaka için Poisson-Boltzmann denkleminin bir çözümüdür. Şekil 3.3a ve 3.3b’de Stern tabakası, Şekil 3.4’te Elektrik çift tabaka modeli şematik olarak gösterilmiştir [4].

(a)



(b)



Şekil 3.3 (a) Difüze çift tabaka modeli, (b) Stern modeli

Poisson-Boltzmann denklemi, yüklü türlerin (species) konsantrasyon ve dağılımı için elektriksel potansiyel ile ilgilenmektedir. Elektrolit çözeltisi içindeki yüklerin dağılımı Boltzmann dağılımları ile ifade edilmektedir. Elektriksel potansiyeli olan bir noktada pozitif ve negatif iyonların konsantrasyonları,

$$c_+ = c_0 \exp\left(\frac{-ze\Phi}{k_B T}\right) \quad (3.34)$$

ve

$$c_- = c_0 \exp\left(\frac{+ze\Phi}{k_B T}\right) \quad (3.35)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada c_0 her bir iyonik türün (speice) yoğunluk sayısı (molar konsantrasyon= c_0 / N_A) ve z değerliğidir. Aşırı yük yoğunluğu,

$$\rho = ze(c_+ - c_-) \quad (3.36)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Bu denklem, yüklü düzlemden x kadar uzaklıktaki bir potansiyelin, x 'in bir fonksiyonu olarak yazılabilmesi için Poisson denkleminin içine yerleştirilebilir. Böylelikle Poisson denklemi,

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (3.37)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ϵ çözücünün dielektrik sabitidir ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, burada ϵ_r bağlı dielektrik sabiti ve ϵ_0 vakum dielektrik sabitidir).

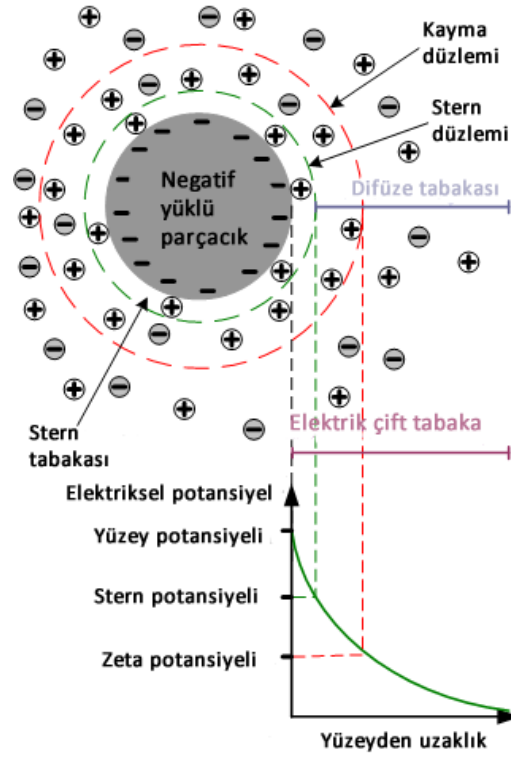
Bir sistemde $ze\Phi_0 / (k_B T) \ll 1$ olması durumunda, yani sistemin yüzey potansiyeli Φ_0 ($x=0$ 'da), $k_B T$ 'den çok küçükse ve/veya elektrolit zayıf yüklü bir elektrolit ise potansiyel,

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-\kappa x) \quad (3.38)$$

şeklinde basitçe yazılabilir. Bu durumda, yüzey potansiyeli mesafenin artmasıyla eksponansiyel olarak azalır. Burada

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (3.39)$$

şeklinde yazılır. $1/\kappa$ niceliği uzunluk boyutlarına sahip olup Debye perdeleme uzunluğu olarak adlandırılır [4].



Şekil 3.4 Elektrik Çift Tabaka

3.6 Kolloid Dağılımlarının (Dispersiyonlarının) Kararlılığı

DLVO¹ teorisine göre simetrik elektrolitler içeren bir çözelti içinde dağılmış, homojen yüklü küresel iki kolloid parçacığı arasındaki DLVO etkileşim potansiyeli,

$$V(h) = \frac{64\pi\kappa_B T R c_0^* \gamma^2}{\kappa^2} \exp[-\kappa h] - \frac{HR}{12h} \quad (3.40)$$

olarak yazılır.

¹ B. V. Derjaguin, L. D. Landau, E. J. W. Verwey ve J. Th. G. Overbeek (DLVO) , 1943 ve 1948 yıllarında, liyofobik kolloidlerin kararlılığını tanımlamak için kendi teorisini yayınladı.

Burada $\gamma = \tanh[z e \Psi_0 / 4 k_B T]$, R parçacık yarıçapı, c_0^* mutlak tuz konsantrasyonu, z iyonların değeri, Ψ_0 kolloid yüzeyindeki potansiyel, H Hamaker sabiti ve h iki kolloid yüzeyi arasındaki mesafedir. Dağınık parçacıkların kararlılığı öngörüsü, DLVO potansiyelini veren denklem (3.40) ile parçacığın hareket denklemi birleştirilerek elde edilebilir [19]. Çökme (koagülasyon) hızı sabiti k, $d[P]/dt = k[P]^2$ denklemine göre parçacık konsantrasyonun [P], zamana (t) bağlı azalması olarak tanımlanabilir [20]. Von Smoluchowski, Fick'in difüzyon kanununu temel alarak ve monodispers parçacıkların itici kuvvetlerin etkisi altında kalmadığını, bu parçacıkların sadece termal harekete maruz kaldıklarını varsayarak ikili parçacık çökmesinin hız sabitini teorik olarak elde etti [21], [22]. Smoluchowski'nin hız sabiti,

$$k_{11,sm} = \frac{4k_B T}{3\eta} \quad (3.41)$$

şeklinde yazılır. Denklem (3.41)'e göre parçacıkların çökmesi sadece difüzyon ile sınırlıdır ve ortamın viskozitesi η ile ifade edilmiştir. Parçacıklar arasındaki kararlılığa sebep olan itici kuvvetler birbirleriyle etkileştiğinde iki parçacık birbirine yaklaşır, bu da yeni bir agregat oluşumuna sebep olur. Bu nedenle, hız veya difüzyon ile sınırlı kolloidal agregasyon (diffusion limited colloidal aggregation, DLCA) sisteminin hız sabiti $k_{11,sm}$, faktör W ile indirgenir [19].

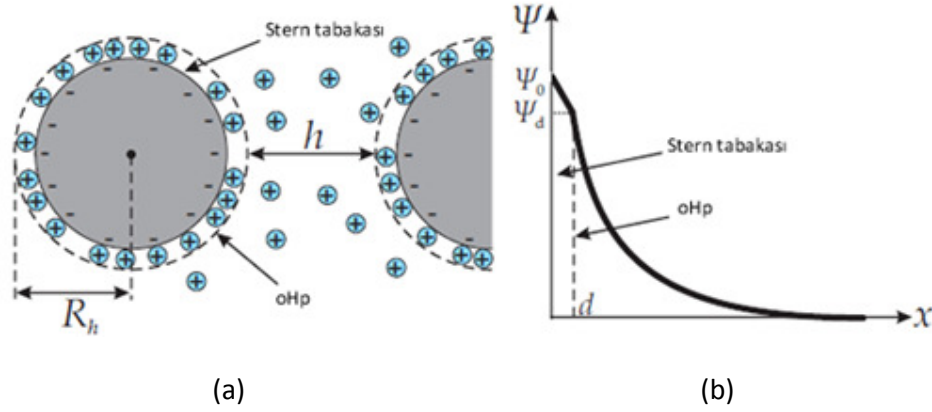
$$k_{11,slow} = \frac{k_{11,sm}}{W} \quad (3.42)$$

Burada $k_{11,slow}$, reaksiyon sınırlı kolloidal agregasyon (reaction limited colloidal aggregation) sistemi içindeki hız sabiti ve W kararlılık oranıdır. Agregat oluşumu için parçacıkların termal enerjisi, itici kuvvetlerin etkisinden büyük olmalıdır. Bu nedenle, agregasyon aktive edilmiş bir süreçtir ve W değeri,

$$W = 2R \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{V(h)}{k_B T} \right] (2R + h)^{-2} dh \quad (3.43)$$

denklemi ile belirlenebilir [23]. Denklem (3.40)'da belirtildiği gibi burada R parçacık yarıçapı ve V(h) simetrik elektrolitler içinde dağılmış olan yüklü parçacıkların DLVO etkileşim potansiyelidir. V(h) etkileşim potansiyeli, elektrik çift tabaka itmesi ile van der

Waals çekiminin süperpozisyonundan elde edilir. Dağınık parçacıkların kararlılığı, kararlılık oranı W ve DLVO etkileşim potansiyeli $V(h)$ nicelikleri ile belirlenir [24], [25]. Düşük elektrolit konsantrasyonları için $V(h)$ itici (repulsive) etkiye sahiptir ve bu durumda $W > 1$ olur, oysaki DLCA sisteminde bire eşittir. Bunun nedeni, sistem $V(h)$ 'ının van der Waals çekiminin etkisi altında olmasıdır. Şekil 3.5a ve 3.5b'de elektrik çift tabaka ile Stern tabakası ve bunlara karşılık gelen potansiyeller şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5 (a) Yüzeyden x kadar uzaklıkta bulunan bir elektrik çift tabaka ile Stern tabakası ve (b) bunlara karşılık gelen potansiyellerin Ψ (Stern, yüzey potansiyeli vs), x 'in bir fonksiyonu olarak gösterimi

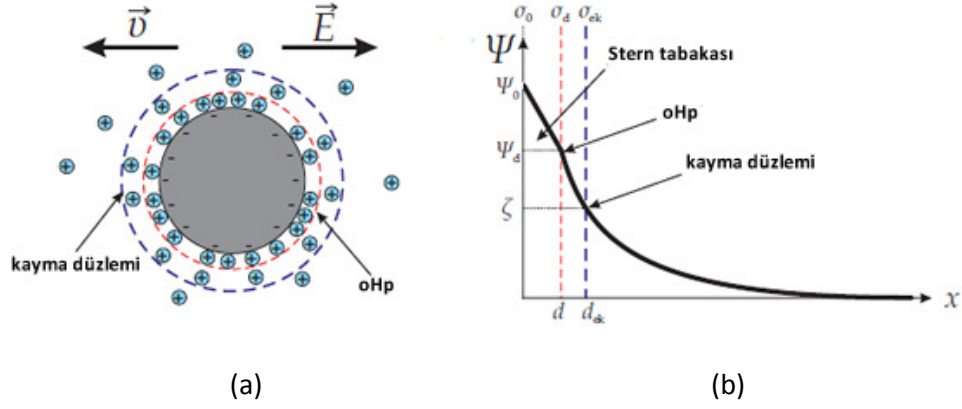
Şekil 3.5a'da gösterildiği gibi sistemdeki dengeleyici iyonların (karşıt yüklü iyonlar, counterions) çoğu kolloid yüzeyine tutunur, iyon dağılımı Poisson-Boltzmann teorisi ile açıklanamayan bu dengeleyici iyonlar, kolloid yüzeyinde kalınlığı d olan bir tabaka oluşturur. Bu tabakanın sınırı $x=d$ 'deki dış Helmholtz düzlemidir¹ (oHp). Poisson-Boltzmann teorisi ile açıklanabilen elektrik çift tabakanın difüze kısmı, $x > d$ olan bölgede yer almaktadır. Hidrodinamik yarıçap R_h ölçümü, Stern tabakasının kalınlığı d dahil olmak üzere parçacığın çapı ile elde edilir. Ayırma mesafesi h ise iki parçacığın oHp'leri arasındaki mesafedir. $x=0$ 'daki yüzey potansiyeli Ψ_0 olup, Stern tabakasına tutunan dengeleyici iyonlar tarafından perdelenir, bu da oHp ($x=d$)'deki difüze potansiyeli Ψ_d verir. Ψ_d , Stern modelindeki elektrik çift tabakanın özelliklerini belirler. Şekil 3.5b'de

¹ Stern tabakası ile elektrik çift tabakanın difüze kısmı arasındaki sınırboyu, dış Helmholtz düzlemidir.

görülen Ψ_0 (yüzey) ve Ψ_d (difüze) potansiyellerine karşılık gelen yük yoğunlukları sırasıyla σ_0 ve σ_d 'dir.

3.7 Elektroforetik Mobilite Ölçümleri ve ζ (Zeta) Potansiyeli

Elektrokinetik olayı, bir sıvının yüklü bir yüzeye teğet veya yakın hareket etmesiyle ortaya çıkmaktadır [23]. Elektrik çift tabaka yapısından dolayı dengeleyici iyonlar (counterions) yüzeyden kısmen kopar ve yüzey makroskopik olarak yüklenir [26]. Kayma düzlemi üzerindeki yük, elektrokinetik yük σ_{ek} olarak adlandırılır ve bu yüklere karşılık gelen potansiyel, ζ (Zeta) potansiyelidir (Şekil 3.6b) [26]. ζ ve σ_{ek} kararlı halde ve izotermal koşullarda yüklü arayüzlerin elektriksel özellikleridir. Bu nedenle ζ ve σ_{ek} niceliklerinin ölçümleri, kolloid biliminin klasik deneylerindendir. Çünkü ζ ve σ_{ek} nicelikleri, elektrik çift tabaka ve elektrostatik yüzey kuvvetleriyle ilgili bağıntılarla ile yakından ilişkilidir [23]. Örneğin, oHp'deki (oHp, outer Helmholtz plane) difüze potansiyel Ψ_d , birçok durumda $\zeta \approx \Psi_d$ şeklinde zeta potansiyel olarak yazılabilir [27], [28], [29]. Bu nedenle kayma düzlemi, oHp yakınında bulunur. Dispers kolloidlerin ζ (zeta) potansiyelini belirlemek için kullanılan yaygın metot elektroforez metotudur [23]. Bir elektroforez deneyi sırasında uygulanan elektrik alan, yüklü dispers parçacıkların ve bunların dengeleyici iyonlarının (counterions) hareket etmesine yol açar [30]. Bu esnada ölçülecek nicelik elektroforetik hareketlilik μ_e 'dir. Elektroforetik hareketlilik, uygulanan dış elektrik alanının büyüklüğü ile bölünen hareketli parçacıkların hızı olarak tanımlanır (Şekil 3.6a). Uygulanan elektrik alanın büyüklüğü bilindiğinden, parçacıkların hareket hızı ve yönü belirlenebilir. Her iki parametre de eksiksiz olarak lazer Doppler hızölçer ile ölçülebilir [31].



Şekil 3.6 (a) Dengeleyici iyonların bulunduğu bir çözelti içine yerleştirilmiş negatif yüklü bir kolloid ve (b) kolloid yüklerine karşılık gelen potansiyel eğrisinin şematik olarak gösterimi

Şekil 3.6a'da gösterildiği gibi uygulanan elektrik alan $\vec{E}$, yüzey potansiyeli ψ_0 olan yüklü kolloidin $\vec{v}$ hız vektörü boyunca hareket etmesine neden olur. Bu nedenle, bu dengeleyici iyonlar kolloidin elektrik çift tabakasından kopar, kayma düzleminde bir potansiyel üretir. Bu potansiyel, elektrokinetik veya ζ (zeta) potansiyeli olarak adlandırılır (Şekil 3.6b).

Kayma düzlemi, kolloidten uzaktadır ancak $x=d$ 'deki dış Helmholtz düzlemi (oHp) kolloide yakındır ve Stern tabakasının arkası ile elektrik çift tabakanın difüze kısmının başlangıcı arasındadır. Bu nedenle ζ potansiyeli, difüze potansiyel ψ_d 'den küçüktür.

3.8 Entropik Kuvvet

Fizik yasalarına göre her termodinamik sistem, entropisini maksimum duruma getirme eğilimindedir. Bu eğilim, entropik kuvvetin kaynağıdır. Entropik kuvvet temel bilimlerde kullanılmakta olan yeni bir kavram olup başlı başına bir kuvvet değildir. Entropik kuvvet kavramı, polimerler ve kolloidal süspansiyonlarla ilgili çalışmalarda karşımıza çıkmaktadır. Örneğin bir polimeri göz önüne alalım. Vakum ortamında izole edilmiş bir polimer üzerinde entropik kuvvet görülmez. Ancak polimer molekülleri, su veya hava moleküllerinin bulunduğu bir ortamda yer alırsa çevresindeki yüklerin termal ve kinetik dalgalanmalarına maruz kalır. Bu küçük dalgalanmalar, sistemi maksimum entropi durumuna geçmesi için zorlar ve moleküllere bir kuvvet gibi etki eder [32].

YUMUŞAK MADDELERİN İNCELENMESİ

Yumuşak maddelerin yapısal çalışmaları için fizik biliminde birçok uygun teknik kullanılmaktadır. Özellikle saçılma teknikleri, makroskopi ve reoloji yumuşak malzemeleri karakterize etmek için çok sık kullanılır. Aşağıdaki bölümlerde yumuşak madde karakterizasyonu için kullanılan bu tekniklerden bahsedeceğiz.

4.1 Deneysel Yöntemler

4.1.1 Saçılma Teknikleri

‘Saçılma teknikleri’, ışık saçılması (Statik ışık saçılması-Static Light Scattering-SLS, Dinamik ışık saçılması-Dynamic Light Scattering-DLS), küçük açı X-ışını saçılması (Small Angle X-ray Scattering-SAXS) ve küçük açılı nötron saçılması (Small Angle Neutron Scattering-SANS) tekniklerine verilen toplu addır.

Bu tekniklerin her birinde radyasyon numune tarafından saçılır ve saçılma desenlerinin analiz edilmesi numunenin büyüklüğü, şekli ve numunenin bazı bileşenlerinin yönelimleri hakkında bilgi verir. Belirli bir numune için teknik seçimi çeşitli faktörlere bağlıdır. Örneğin numune çevresi, muhtemel uzunluk ölçüleri ve toplanacak bilgiler gibi. Tüm bu tekniklerin hem avantajları hem de dezavantajları vardır. SANS nötron saçılma kesitine duyarlı iken SAXS şiddeti elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu nedenle, bu teknikler büyük ölçüde birbirini tamamlayıcı niteliktedir. Boyut, şekil ve molekül ağırlığı gibi yumuşak madde özelliklerinin araştırılması için saçılma tekniklerinin uygulanması yumuşak madde kimyasında oldukça önemlidir. Bu bölümde, bu tekniklerin kısa özetlerini vereceğiz.

4.1.1.1 Işık Saçılması

Işık saçılması (Light Scattering-LS) teknikleri, yumuşak maddelerin yapısal çalışmalarına en uygun olan ve sık kullanılan tekniklerdir. Kolloidal bir çözeltiden saçılan ışık şiddetinin açısal dağılımı çeşitli faktörlere bağlıdır. Örneğin kolloidal parçacığın büyüklüğüne ve şekline, saçıcının kutuplaşabilirliğine, kırılma indisine ve gelen ışığın dalga boyu gibi faktörlere bağlıdır. Temel bir LS deneyinde ortalama saçılma şiddeti I_s (kesitin birim alanına düşen enerji akışının ortalama alanı) veya şiddetin enerji spektrumu $s(\omega)$ ölçülür. Hem I_s hem de $s(\omega)$ açıya bağlıdır ve bu nedenle çeşitli açılarla ölçülmelidir. I_s saçıcının statik özellikleri hakkında bilgi taşırken $s(\omega)$ saçıcının dinamik özelliklerini yansıtır. LS deneyleri iki geniş kategori altında sınıflandırılabilir: SLS (Static Light Scattering), farklı açılarda ortalama saçılma şiddetini hesaplar ve DLS (Dynamic Light Scattering), şiddetin enerji spektrumunu hesaplar.

Statik Işık Saçılması (Static Light Scattering)

Kolloidal sistemleri araştırmak için kullanılan LS teknikleri Lord Rayleigh'in öncü çalışmalarına uzanmaktadır. Işığın elektromanyetik teorisi açısından ışık demeti, yayılma yönüne dik, karşılıklı dik yönde ilerleyen elektrik ve manyetik vektör salınımı tarafından karakterize edilen bir elektromanyetik alanı temsil eder.

Bir ışık dalgasının elektrik alanı zaman (t) ve mesafe (y)'nin kosinüs veya sinüs fonksiyonu ile temsil edilebilir.

$$E = E_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (y - ct) \quad (4.1)$$

burada λ dalga boyu, c ışık hızı ve E_0 ışık dalgasının maksimum genliğidir. Bu dalga bir molekül üzerinden geçerse molekül içinde bir dipol momente neden olur. Eğer α molekülün kutuplanabilirliği ise molekül içinde indüklenen dipol moment p , $p = \alpha E$ olarak yazılabilir. Böylece,

$$p = \alpha E_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (y - ct) \quad (4.2)$$

denklemini halini alır. Klasik elektromanyetik teoriye göre salınan herhangi bir çift kutup küresel dalgacıklar şeklinde enerji yayar ve salınım yapar. Çift kutuptan r kadar bir uzaklıkta, dalgaların elektrik alan gücü

$$E' = \frac{1}{c^2 r} \frac{\partial^2 [p]}{\partial t^2} \sin \psi \quad (4.3)$$

olarak elde edilir. Burada ψ saçılan dalganın yayılma yönü ile gelen dalganın polarizasyon yönü arasındaki açıdır. Herhangi bir yönde saçılma şiddeti I' ,

$$I' = \frac{16\pi^4 \alpha^2 I_0}{r^2 \lambda^4} \sin^2 \psi \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır, burada I_0 gelen ışığın şiddetidir. İncelenen malzemenin statik bilgileri bu saçılma şiddetiyle elde edilir.

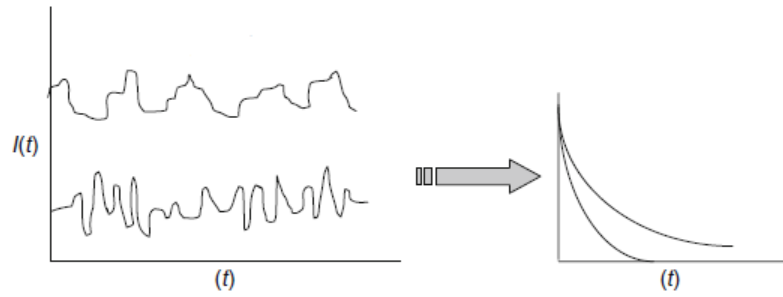
Dinamik Işık Saçılması (Dynamic Light Scattering)

SLS deneyinde parçacıkların uzayda sabit konumlara sahip oldukları varsayılır ama gerçekte asılı parçacıklar durağan değildir aksine hareketli ya da Brownian hareketi olarak bilinen rastgele dolaşma modundadır. Bunun bir sonucu olarak dedektöre ulaşan her saçılmış dalganın fazı, ışığı dağıtan parçacıkların göreceli konumlarındaki rastgele dalgalanmalardan dolayı zaman içinde dalgalanır. Dedektör tarafından ölçülen net şiddet, saçılma hacminden saçılan tüm dalgaların üst üste binmesinin bir sonucudur. Net saçılma şiddeti içindeki bu zaman bağımlılığı veya dalgalanmalar DLS deneyinin temelini oluşturur [33]. Temel bir DLS deneyinin altında yatan anahtar kavram difüzyon eden parçacıkların boyuna bağlı olan bu dalgalanmaların zaman ölçeğidir. Büyük parçacıkların aksine küçük parçacıklar çözelti içinde nispeten daha hızlı yayılırlar. Şekil 4.1'de küçük ve büyük boyutlu parçacıkların aynı zaman ölçeklerinde gözlemlenen temsili şiddet-zaman kesitlerini her iki parçacık (büyük ve küçük boyutlu) için göstermektedir. Burada net saçılma şiddetindeki dalgalanmaların, saçılma hacmindeki parçacık sayısının artmasından veya azalmasından kaynaklanmadığı, bu dalgalanmaların sabit sayıdaki parçacıkların konumundaki çeşitliliğin sonucundan kaynaklandığı bilinmelidir. Şimdi asıl soru saçılma şiddetindeki bu tür dalgalanmalardan sayısal bilgilerin nasıl elde edildiğidir ve bu en iyi otokorelasyon olarak bilinen matematiksel bir prosedür ile elde edilmiştir. Bu nedenle, bu teknik aynı zamanda

foton korelasyon spektroskopisi olarak da bilinir. $C(\tau)$ ile gösterilen otokorelasyon fonksiyonu, verilen bir t zamanı ile sonraki $(t+\tau)$ zamanı arasında saçılan şiddetin değerleri arasındaki korelasyonu ve karşılaştırmayı temsil eder. İyi bir istatistiksel ortalamanın elde edilebilmesi için bu karşılaştırma farklı t değerlerinde yapılır. Keyfi bir zamanda şiddet $I(0)$ ve sonraki bir τ zamanda $I(\tau)$ olarak temsil edilir, otokorelasyon fonksiyonu,

$$C(T) = \langle I(0).I(\tau) \rangle \quad (4.5)$$

olarak yazılabilir.



Şekil 4.1 Aynı zaman ölçeğinde gözlenen büyük ve küçük parçacıkların saçılma şiddetindeki tipik dalgalanmaları ve ilişkili korelasyon fonksiyonları

4.1.1.2 Küçük Açılı Nötron Saçılması

SANS (Small-Angle Neutron Scattering) deneylerinde paralel bir ışın demeti kullanılır ve örnek üzerine ışınım gönderilir. Gelen ışınımın bazıları numune tarafından geçirilir, bazıları emilir ve bazıları saçılır. Belirli bir mesafede ve belirli bir q saçılma açısıyla konumlandırılmış bir dedektör, numuneden saçılan ışınım akısını kaydeder. Nötron saçılımının birçok tekniği vardır ve SANS bu tekniklerden biridir. Farklı nötron saçılımı teknikleri herhangi bir madde hakkında tamamlayıcı bilgi vermektedir. Örneğin nötronların eşevreli (coherent) elastik saçılımı malzemenin kristalografik ya da manyetik yapısı hakkında bilgi verirken eşevreli inelastik saçılma deneyleri fonon dispersiyon eğrilerini belirlemek için kullanılır. SANS, 10^{-10} - 10^0 Å uzunluk ölçeğindeki bir malzemenin yapısını incelemek için kullanılmaktadır. SANS, numuneden saçılan nötron demetini içeren ve saçılmış nötron yoğunluğunu saçılma açısının bir fonksiyonu olarak

ölçen bir kırınım tekniğidir. Bu deneylerdeki q dalga vektörü küçük değerlere sahip olduğundan dolayı SANS olarak bilinmektedir, genel olarak 0.001-1.0 Å⁻¹ aralığındadır. Bu deneyler için kullanılan nötron dalga boyu genellikle 4-10 Å'dir.

4.1.1.3 Küçük Açılı X-Işını Saçılması

SAXS (Small-Angle X-Ray Scattering) nanometer aralığındaki katı ve sıvı malzemelerin yapısal karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. SANS ile benzer bir prensiple çalışır. İncelenen parçacıkların yapısal bilgileri, küçük saçılma açılarında, parçacık tarafından saçılan ışının şiddet dağılımından elde edilir. SAXS'da açı aralığı genellikle 0,1-10 Å⁻¹ aralığındadır. SAXS ile monodispers ve polidispers sistemleri çalışmak mümkündür. Bu açısal aralık, moleküllerin şekli ve boyutu, kısmen sıralı maddelerin karakteristik mesafeleri, gözenek boyutları ve diğer veriler hakkında bilgi içerir. SAXS ile monodispers sistemlerde parçacığın boyutu, şekli ve yapısı belirlenebilir. Polidispers sistemler için dağılım tüm parçacıkların aynı şekle sahip olduğu varsayılarak hesaplanabilir [1].

4.1.2 Mikroskopi

Mikroskopide, nesneler mikroskoplar ile doğrudan görüntülenir. Kullanılan mikroskop çeşitlerine göre mikroskopi teknikleri vardır: Optik, elektron ve taramalı probe mikroskopi. Son yıllarda kriyojenik numune hazırlama sistemlerinin gelişimiyle birlikte mikroskopik teknikler, yumuşak maddenin karakterize edilmesi için önemli bir araç olarak ortaya çıkmıştır. Mikroskopik teknikler, örneklerin kendi doğal ortamında gözlenmesine imkan verdiğinden büyük önem taşımaktadır.

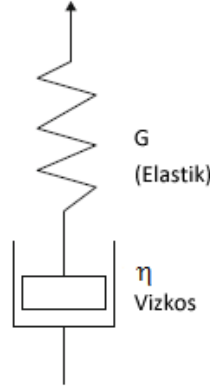
Cryo-Geçirimli Elektron Mikroskobu

Kriyojenik geçirimli elektron mikroskobu (Cryo-TEM) numunenin kriyojenik sıcaklıklarda (genellikle sıvı-azot sıcaklıkları) çalışıldığı bir elektron mikroskobu şeklindedir. Cryo-TEM yumuşak madde çalışmalarında SAXS, SANS, LS ve reolojik ölçümler için güçlü tamamlayıcı bir güç haline gelmiştir. Cryo TEM'de numune dondurulur, dondurulmuş numune daha sonra elektron mikroskobunda sıvı-azot sıcaklığında tutulur ve dijital mikrografiler bir kamera ile toplanır.

Cryo-TEM yumuşak madde bilimi için büyük önem taşımaktadır çünkü moleküler difüzyon ve buhar basıncından dolayı yüksek vakumlu bir oda içinde sıvıların doğrudan görüntülenmesi mümkün değildir. Cryo-TEM, sıvı içeren sistemler olmak üzere yumuşak maddelerin hassas yapılarını doğal durumunda görüntülenmesini sağlar. Birkaç nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişen geniş bir uzunluk ölçeğinde doğrudan görüntü alınabilir. Diğer taraftan çözelti içinde farklı biçimde farklı agregat şekilleri varsa saçılma spektrumlarının analizi zordur, bu analiz Cryo-TEM ile daha kolay olur. Öte yandan Cryo-TEM, saçılma teknikleri ile analiz yapılması zor olan topojiler arasındaki ayrımı kolayca yapar.

4.1.3 Reoloji

Reoloji, maddelerin gerilme altında zamana bağlı şekil değişimini (deformasyon) inceleyen bir bilim dalıdır. Genel olarak katıların deformasyon ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. İster katı ister sıvı olsun her malzeme gerilme altında bir miktar şekil değiştirir. Şekil değişim miktarı (deformasyon); malzemenin maruz kaldığı gerilmenin şiddetine, uygulamanın hız ve doğrultusuna, malzemenin yapıldığı maddenin vizkositesine göre değişir. Vizkosite, malzemenin akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Malzemeye uygulanan dış kuvvet kaldırıldığı zaman malzeme ilk konumuna dönüyorsa, bu davranış elastik bir davranıştır. Vizkos davranış ise malzemeye dış kuvvet uygulanınca malzemenin gösterdiği gecikmeli şekil değiştirme davranışdır. Viskoelastisite ise malzemelerin ortak elastik ve vizkos davranışdır. Reoloji’de düzenli akış ölçümlerine ek olarak dinamik reolojik çalışmalarda yapılmaktadır. Dinamik çalışmalar özellikle akışkanın viskoelastik gevşeme süresini hakkında bilgi sağlamak için kullanılır. Viskoelastik malzemelerin davranışlarını incelemek için çeşitli mekanik modeller ileri sürülmüştür [34], [35]. Böyle basit bir model bir yay ile amortisörün (daspot) seri olarak bağlanmış olduğu Maxwell modelidir ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Dinamik ölçüm yöntemleri, malzemelerin periyodik gerilim ve deformasyon tepkilerini inceler.



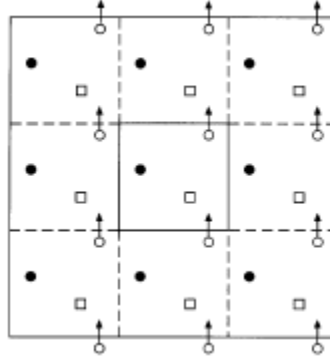
Şekil 4.2 Viskoelastik sıvı için Maxwell Modeli

4.2 Kuramsal Yöntemler

4.2.1 Monte Carlo Metodu

Monte Carlo metodunda, programcı tarafından belirlenen potansiyel etkileşim altındaki parçacıklar kutusunun termodinamik özellikleri simüle edilir. Bilgisayarlar daha güçlü hale geldikçe bir Monte Carlo kutusu içinde simüle edilebilen parçacıkların sayısı artacaktır. Günümüzde Monte Carlo kutusu içinde milyonlarca tek parçacığı simüle etmek mümkündür. Kutu içerisinde yer alan söz konusu parçacıklar, her adımda küçük rastgele mesafeler boyunca taşınır ve sistemin toplam potansiyel enerji değişimi V hesaplanır. Yeni konfigürasyonun kabul edilip edilmeyeceği tekrarlanan her adımdaki V değerinin öncekinden büyük veya küçük olmasına göre karar verilir. Bu metod Metropolis metodu olarak adlandırılır ve Monte Carlo simülasyonunun en basit türüdür. Eğer $\Delta V < 0$ ise yeni konfigürasyon kabul edilir. Şayet $\Delta V > 0$ ise yeni konfigürasyon kabul edilebilir veya reddedilebilir. Kabul edilme olasılığı Boltzman faktörü $\exp(-\Delta V / k_B T)$ ile orantılıdır. Bu, söz konusu parçacıkların denge durumunda Boltzmann dağılımına göre potansiyel enerji düzeyleri arasında bölünmelerini sağlar. Sistemin potansiyel enerjisi tekrarlanan sonraki adımlarda sabit kalırsa sistemin dengeye ulaşmış olduğu kabul edilir. Genellikle, sistemin dengeye ulaşabilmesi için binlerce veya milyonlarca döngü gerekebilir. Dengeye ulaşıldığında çift dağılım fonksiyonu gibi istatistiksel termodinamik nicelikler ortalama bir döngü dizisi üzerinden hesaplanabilir. Monte Carlo metotlarında moleküllerin konfigürasyonları simüle

edildiğinden dolayı denge termodinamiği ve yapısal özellikler hesaplanabilir. Simülasyon kutusu içindeki parçacıkların sayısını korumak ve sistemin özellikleri üzerinde etkiye sahip olan kutu sınırlarının etkisini önlemek için periyodik sınır koşulları uygulanır. Buna göre bir parçacık belirli bir mesafe hareket ederek kutunun bir yüzeyinden ayrılırsa özdeş bir parçacık aynı mesafede kutunun periyodik görüntüsüne taşınır (Şekil 4.3). Bir kutu içerisinde hareket eden parçacıkların olduğu tüm simülasyon metodlarında; moleküler dinamik, Brownian dinamiği ve Monte Carlo simülasyonlarında periyodik sınır koşulları uygulanır [20].



Şekil 4.3 Bir bilgisayar simülasyonundaki periyodik sınır koşulları

4.2.2 Moleküler Dinamik Metodu

Bu yöntemde moleküllerin hareketleri, Newton hareket kanunlarına uydukları varsayılarak simüle edilir. Bir başlangıç konumundan başlayarak belirlenmiş moleküller arası potansiyellerin etkisi altında etkileşen tüm parçacıkların yörüngeleri izlenir. Gerçek moleküler hareketlerin zaman ölçeğiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 10-15 saniyeye karşılık gelen bir zaman adımından sonra Newton hareket kanunları, her bir parçacığın konumunu hesaplamak için kullanılır. Sistem dengeye ulaştığında toplam potansiyel enerji sonraki her tekrar için sabittir. Daha sonra, tüm parçacıkların konumları bilindiğinden dolayı çift dağılım fonksiyonları gibi denge nicelikleri hesaplanabilir. Güvenilir değerler genellikle birden fazla döngü üzerinden alınacak bir ortalama elde edilir. İç enerji gibi termodinamik nicelikler, belirlenen çift dağılım fonksiyonundan hesaplanabilir. Moleküler dinamik denklemlerinde karşılaşılan en önemli sorun, denklemlerin sayısal integrasyonudur ve bu durum küçük sayısal

hatalara neden olabilir. Bu hatalar her bir zaman adımı üzerinden artarak büyüyebilir, kinetik enerjide ve dolayısıyla sistemin ortalama sıcaklığında değişikliklere yol açabilir. Bu sıcaklık sapmaları (yukarı veya aşağı doğru olabilir) nadiren de olsa parçacık hızlarının yeniden ölçeklendirilmesiyle düzeltilir. Monte Carlo simülasyonlarının aksine moleküler dinamik metodu moleküllerin hareketlerini simüle eder.

4.2.3 Brownian Dinamiği Metodu

Adından da anlaşılacağı gibi bu metot, çevresindeki moleküllerle rastgele çarpışmalar yapan makro-moleküler ya da kolloidal parçacıkların Brownian hareketini simüle eder. Çarpışmalar rastgele bir stokastik kuvvet ile simüle edilir, yani parçacıkların hareket ettiği ortam viskoz bir süreklilik olarak kabul edilir. Süreklilik, çarpışmalarından dolayı parçacıkların kazandıkları kinetik enerjiyi dağıtır. Sonuç, ortalama kare kuvvet (mean square force) ile kontrol edilen sıcaklık değerinden sapmaz. Brownian dinamiği metodu, moleküler dinamik metotlarının uygun olmadığı durumlarda kullanılır [20].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yumuşak malzemeler teknolojik uygulamaların geniş bir aralığı için önemlidir. Yumuşak maddenin bazı günlük örnekleri şunlardır; deterjanlar, kozmetik ürünler, boyalar, gıda katkı maddeleri, jeller, yağlar ve benzerleridir. Geleneksel bu uygulamalar dışında yumuşak malzemeler, maddenin temel fizik ve kimyası için heyecan verici yeni kapılar açmaktadır. Örneğin sıvı kristal ekranlar, biyomedikal malzemeler, ilaç taşıyıcı sistemler, zarlar, gözenekli malzemeler ve fotonik kristaller için yumuşak maddeler kullanılmaktadır. Son yıllarda yumuşak malzemelerin biyolojik uygulamalarına büyük bir ilgi duyulmaktadır. Örneğin ilaç taşıma sistemlerinde, tanısal taşıyıcılarda, kemik boşluğu dolgusunda, eklemlerin değişiminde yumuşak maddeler kullanılmaktadır. Bu bölümde yumuşak malzemelerin farklı kategorileri altındaki biyoteknolojik uygulamalarına değineceğiz.

5.1 Uyarılara Duyarlı Malzemeler

Uyarılara duyarlı malzemeler dış ortamdaki etkilere göre, örneğin pH ve sıcaklığa göre yapılarını değiştirebilir. Bu çok yönlü uygulamalarından dolayı farmasötik, biyomedikal ve diğer ilgili alanların dikkatini çekmektedir [36]. Bunlar arasında hidrojeller, yumuşak madde sistemlerinin klasik örnekleridir ve dolayısıyla köpükler, yüzey aktif maddeler, sıvı kristaller, polimerler, kolloidler gibi diğer yumuşak malzemelerle benzer davranışı gösterirler. Bu malzemeler, dış çevrede meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik şiddet, elektrik ve manyetik alan değişimlerine karşı şişme davranışlarında köklü değişiklikler gösterirler. pH'a duyarlı malzemelerin içindeki kompleksleştirici ajanlar, temel asidik ve bazik fonksiyonel gruplar taşır. Fonksiyonel

grubun iyonizasyonu, ortamdaki iyon kuvvetinin ve pH'ın bir fonksiyonudur. Örneğin karboksilik gruplardan oluşan hidrojeller pH değişimine bağlı olarak şişme davranışlarında kesikli değişiklikler gösterir. pH'taki bu değişikliklerden ötürü hidrojin yük yoğunluk değişiklikleri, su miktarının değişmesine neden olur. Bunun sonucu olarak hidrojellerde şişme meydana gelir. Hidrojeller, zayıf moleküller arası etkileşimlerden oluştuğundan dış uyaranlara karşı verdikleri tepkiler çok güçlüdür. Farklı uygulamalarda pH değişikliklerini hissedebilmek için sıcaklık ve iyonik konsantrasyondan faydalanılabilir. pH'a karşı duyarlı hidrojeller özel kimyasal tetkiklere karşılık verebilmesi için tasarlanabilir.

5.2 İlaç Taşıyıcılar

İlaçların hasta vücudunda verimli ve etkin şekilde taşınmasını sağlayan malzemelerin tasarımı, sentezi ve uygulanması malzeme ve ilaç bilimleri için önemli bir sorundur. Tedavi edici bir ajanın ilgili hedefe yönlendirilmesi için çeşitli yollar vardır. Birçok ilacın tedavi edici etkisi ve etki gücü vücut içinde istenen hedefe ulaşırken oluşan kısmi bozulmadan dolayı azalır. Ayrıca, sağlıklı dokularda ilaç birikimi istenmeyen toksik etkilere neden olabilir. Özellikle kronik tedavilerde ilaç taşımanın en kolay ve en yaygın yolu oral uygulamalardır. Ancak gastrointestinal sistemin; mukus tabakası, geniş pH aralığı, enzim aktivitesi gibi morfolojik etkileri ve belirli taşıma mekanizmaları ilaçların bağırsak emilimini azaltır. Örneğin peptid, protein, antikor, aşı ve gen-bazlı ilaçlar gibi birçok tedavi edici ilaç hasta vücudunda kolaylıkla taşınmayabilir çünkü bu tür ilaçlar moleküler büyüklüklerinden ve yük sorunlarından ötürü enzimatik bozunmaya elverişli olabilir ya da dolaşım sistemi tarafından verimli şekilde emilemez. Bu gibi durumlarda ilaç taşıyıcı sistemler önemli bir rol oynamaktadır. Misel çözeltiler, vezikül ve sıvı kristal dağılımlar, lipozomlar gibi çeşitli kolloidal ilaç taşıyıcı sistemler; ilaçların hasta vücudunda taşınması için umut verici adaylardır.

Polimerik mikrokürelerin, polimer misellerin ve hidrojel tipi malzemelerin; ilaç toksitesini düşürmede, emilimin iyileştirilmesinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Miseller, farmakolojik nitelikleri ve kolay kontrol edilebilme özelliklerinden dolayı ilaç taşıma alanında birçok çalışmanın konusu olmuştur [37], [38]. Miseller, su içine yerleştirilen yüzey aktif maddelerin kendiliğinden bir araya gelmesiyle oluşan

yapılardır. Bu yüzey aktif maddelerin kendiliğinden bir araya gelmesi sürecindeki temel kontrol edici kuvvet, hidrofilik ve lipofilik dengelerdir. Yüzey aktif maddelere ek olarak kopolimerler de kendiliğinden bir araya gelerek polimerik miseller oluşturabilir. Miseller genellikle çekirdek-kabuk denilen bir yapıya sahiptir. Misellerin hidrofobik kısmı olan çekirdek, terapötik ilaçlar gibi küçük moleküller içerebilirken; kabuk, çözücü ile etkileşimi sağlar ve böylece nanoparçacıkları sıvıda kararlı hale getirir. Miseller ya da nanoparçacıklar oluşturma kabiliyetine sahip olan sentetik polimerlerde ilaç taşıma için ideal araçlardır çünkü bileşim ve mimari açıdan son derece kullanışlıdır. İlaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan polimerler biyouyumlu olmalıdır. Başka bir deyişle non-toksik, non-immünojenik olmalıdır ve vücut tarafından bozulabilen ve/veya vücut tarafından dışarı atılabilir polimerler olmalıdır.

Polimerik malzemelerin diğer bir sınıfı olan dendrimerler ilaç taşıyıcı özelliklerinden dolayı araştırılmaktadır. Dendrimerler dallanmış, monodispers moleküllerdir. Bir dendrimer, merkezi bir çekirdek etrafında ağaç benzeri bir yapıya göre bağlanmış monomerlerden oluşan bir moleküldür. Bu maddeler, kendine özgü yapılarından (küresel şekil ve iç boşluk) dolayı biyomedikal ve endüstriyel uygulamaların geniş bir aralığı için uygundur. Dendrimerlerin küresel yapısı ve yüzey fonksiyonlarının çok sayıda olması onları hidrofilik ve hidrofobik ilaçların taşınması için umut verici bir aday yapar [39]. İlaç molekülleri, dendrimerlerin hem içine hem de yüzey gruplarına bağlanarak taşınabilir.

5.3 Nanoteknolojide Yumuşak Madde Kullanımı

Nanoteknoloji, uzunluk ölçüleri 100nm'den küçük olan en az bir boyutlu malzemeler ile ilgilenmektedir. Farklı alanlarda olağanüstü uygulamalar gösteren polimerik nanoparçacıklar, lipozomlar, miseller, dendrimerler gibi birçok yumuşak malzeme nanoteknoloji için uygundur. Bazı yumuşak maddelerin kendiliğinden bir araya gelme davranışı nanomalzemelerin geliştirilmesi için kullanılabilir. Bilim adamları, yüzyıllardır yumuşak maddelerle çalışmakta ve çalışmalar halen devam etmektedir. Bunun birlikte son yıllarda bu malzemelerin özelliklerini belirleme yeteğine sahip gelişmiş deneysel tekniklerin geliştirilmesi, çalışmaların etkinliğini arttırmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Hassan, P.A, Verma, G. ve Ganguly, R., (2012). Functional Materials, First Edition, Elsevier, Kharagpur.
- [2] Jones, R.A.L., (2002). Soft Condensed Matter, First Edition, Oxford University Press, New York.
- [3] Likos, C.N., (2000). Effective Interactions in Soft Condensed Matter Physics, Physics Reports, Elsevier, Dusseldorf.
- [4] Hamley, W.I., (2007). Introduction to Soft Matter, Revised Edition, Willey, Chichester.
- [5] Debye, P.W. ve Hückel, E., (1923). Phys. Z., 24: 185.
- [6] Levin, Y. ve Fisher, M. E., (1993). "Criticality in Ionic Fluids: Debye-Huckel, Bjerrum and Beyond", Phys. Rev. Lett., 71: 3826.
- [7] Fisher, M. E. ve Levin, Y., (1996). "Criticality in the Hard Sphere Ionic Fluid", Physica A, 225: 164.
- [8] Pitzer, K. S., (1995). "Ionic Fluids: Near-Critical and Related Properties", J. Phys. Chem., 99: 13070–13077.
- [9] Narayanan, T. ve Pitzer, K. S., (1995). "Critical phenomena in ionic fluids: A systematic investigation of the crossover behavior", J. Chem. Phys., 102: 8118.
- [10] Narayanan, T. ve Pitzer, K. S., (1994). "Mean-Field to Ising Crossover in Ionic Fluids" Phys. Rev. Lett., 73: 3002.
- [11] Bjerrum N., (1926). Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Medd., 7:1.
- [12] W. Ebeling, (1968)., Z. Phys. Chem., 238, 400.
- [13] Falkenhagen, H. ve Ebeling, W., (1971). Ionic Interactions, First Edition, Academic, New York.
- [14] Megen, W.V. ve Sook, I., (1980). "The grand canonical ensemble Monte Carlo method applied to the electrical double layer", J.Chem. Phys., 73: 4656.
- [15] Torrie, G.M. ve Valleau, J.P., (1980). "Electrical double layers. I. Monte Carlo study of a uniformly charged surface", J.Chem. Phys., 73: 5807.

- [16] Lozada, M., Saavedra, R. ve Henderson, D., (1982). "The application of the hypernetted chain approximation to the electrical double layer: Comparison with Monte Carlo results for symmetric salts", J. Chem. Phys., 77: 5150.
- [17] Gonzales, E., Lozada, M. ve Henderson, D., (1985). "Hypernetted chain approximation for the distribution of ions around a cylindrical electrode. II. Numerical solution for a model cylindrical polyelectrolyte", J. Chem. Phys., 83: 361.
- [18] Thomson, J.J., (1904). "XXIV. On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure", Philosophical Magazine Series 6, 39: 237-265.
- [19] Evans, D. F. ve Wennerström, H., (1999). The Colloidal Domain, Second Edition, Wiley-VCH, New York.
- [20] Elimelech, M. ve van Zanten, J. H., (1992). "Determination of absolute coagulation rate constants by multi angle light scatterin", Colloid Interface Sci., 154: 17.
- [21] von Smoluchowski, M., (1916). Phys. Z., 17, 557.
- [22] von Smoluchowski, M. Z., (1917). Phys. Chem., 92, 129.
- [23] Lyklema, J., (2005). Fundamentals of Interface and Colloid Science, First Edition, Elsevier, Amsterdam.
- [24] Derjaguin, B. V. ve Landau, L. D., (1941). Acta Physicochim. USSR, 14, 633.
- [25] Verwey, E. J. W. ve Overbeek, J. Th. G., (1948). Theory of the stability of lyophobic colloids, First Edition, Elsevier, Amsterdam.
- [26] Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K. ve Lyklema, J. J., (2007). Colloid Interface Sci., 309, 194.
- [27] Lyklema, J., (2006). Colloids Surf. A, 291, 3.
- [28] Lyklema, J., (2010). Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 15, 125.
- [29] Smith, A. I. J., (1976). Colloid Interface Sci., 55, 525.
- [30] O'Brien, R. W. ve White, L. R. J., (1978). Chem. Soc. Faraday Trans II, 2, 1607.
- [31] Kobayashi, M., (2008). Colloid Polym. Sci., 286, 935.
- [32] Kowitz, C., (2008). The Entropic Force, [http://web.pdx.edu/~larosaa/RESEARCH_GROUP_Current_assignment/The Entropic Force By Christoph Kowitz.pdf](http://web.pdx.edu/~larosaa/RESEARCH_GROUP_Current_assignment/The_Entropic_Force_By_Christoph_Kowitz.pdf), 3 Şubat 2014.
- [33] Pecora, R., (1985). Dynamic Light Scattering: Application of Photon Correlation Spectroscopy, Plenum Press, R. Edition, New York.
- [34] Barnes, H.A., Hutton, J.F. ve Walters, K., (1989). An Intorduction to Reology, First Edition, Elsevier, Amsterdam.

- [35] Ferry, J.D., (1980). *Viscoelastic Property of Polymer* , Third Edition, John Wiley and Sons, New York.
- [36] Peppas, N.A, Hiltz, J.Z., Khademhosseini, A. ve Langer, R., (2006). Hydrogels in biology and Medicine:from molecular principles to nanobiotechnology, *Advanced Materials*, 18: 1345-1360.
- [37] Yokoyama, M., Kwon, G.S., Okano, T., Sakurai, Y., Seto, T. ve Kataoka, K., (1992). "Preparation of micelle-forming polymer-drug conjugates", *Bioconjugate Chem.*, 3: 295-302.
- [38] Wiedmann, T.S. ve Kamel, L., (2002). "Examination of the solubilization of drugs by bile salt micelles", *J. Pharm. Sci.*, 91: 1743-1764.
- [39] Radowski, M.R., Shukla A., Berlepsch, H., Bottcher, C., Pickaert, G. ve Rehage, H., (2007). "Supramolecular aggregates of dendritic multishell Matter architectures as universal nanocarriers", *Angew. Chem. Int. Ed.*,46.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ertuğrul Kırac
Doğum Tarihi ve Yeri : 1986/İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ertugrulkirac@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Fizik	Abant İzzet Baysal Üniveritesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Ataköy Cumhuriyet Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	Mobilera Bilişim ve İletişim A.Ş	Yazılım Geliştirme Uzmanı
2012	Spintek İletişim Ltd.Şti.	Yazılım Geliştirme Uzmanı

YAYINLARI

Bildiri

1. Kır  , E., Karaboğa, F., Koca, M., Ertürk, A.S. ve Yıldırım, G., (2010). "1,3-Dibenzoylimidazolidine-2-thione Molekülüne Teorik Bir Bakış", 1.Ulusal Kimya    renci Kongresi, 7-10 Nisan 2010, Uludağ Üniversitesi, Bursa-Türkiye
2. Kır  , E., Karaboğa, F., Koca, M., Ertürk, A.S., Yıldırım, G ve Büyükuslu, H., (2010). "Ab initio Hartree–Fock ve yoğunluk fonksiyon metodları ile 1,3-Dibenzoylimidazolidine-2-thione Molekülü'n  n Karakteristik   zelliklerinin İncelenmesi", 24.Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak-Türkiye
3. Kır  , E., Karaboğa, F., Selamlar, B., Boyraz, B., Zalao  lu, Y.,   z, M., Ulgene, A. Ve Yıldırım, G., (2011). "Methyl 2-oxocyclopentanecarboxylate Molekülüne Teorik Bir Bakış", 25.Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-2 Temmuz 2011, Atatürk Üniversitesi, Erzurum-Türkiye
4. Kır  , E., Karaboğa, F., Yıldırım, G., Zalao  lu, Y., Güner, B. ve Doğruer, M., (2011). "Investigation of some Chemical and Physical properties of 1-methyl-3-(thiazol-2-ylidiazenyl)-2-phenyl-1H-indole via Computational Methods", T  rk Fizik Derne  i 28.Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eyl  l 2011, Bodrum-Türkiye