

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIŞKANLARDA KISA-ERİMLİ ÇÖZÜCÜ
KUVVETLERİN HESAPLANMASI

Şahin UYAYER

F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr.İdris GÜMÜŞ

İSTANBUL, 1996

57566

F.B.E. FİZİK ANABİLİM DALI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İçindekiler

1 GİRİŞ	1
1.1 AKIŞKANLARDA ÇÖZÜCÜ KUVVETLERE GENEL BAKIŞ . . .	1
1.1.1 DLVO TEORİSİ	7
1.1.2 KRİTİK PIHTILAŞMA KONSANTRASYONU VE SCHULZE- HARDY KURALI	10
1.2 ELEKTRİKSEL ÇİFTLİ TABAKA	11
1.2.1 GİRİŞ	11
1.2.2 ELEKTRİKSEL ÇİFTLİ TABAKA	11
1.2.3 DİFÜZE(YAYILMIŞ) ÇİFTLİ TABAKA: DEBYE-HÜCKEL YAKLAŞIMI	11
1.2.4 GOUY-CHAPMAN TEORİSİ	13
1.2.5 DÜZELTMELER: STERN TEORİSİ	16
1.3 PARÇACIKLAR ARASI İTME	17
2 NÖTRAL AKIŞKANLARA YOĞUNLUK FONKSİYONEL YAK- LAŞIM	21
2.1 GİRİŞ: YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ	21
2.2 ÇÖZÜCÜ KUVVETLER	25
2.3 LİNEER TEORİ: DIŞ POTANSİYEL YOK	28
2.4 İKİ DUVAR ARASINDAKİ ÇÖZÜCÜ KUVVETLER	29
3 MODEL SİSTEM, SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32

Şekiller Listesi

1.1	(a): Bir malzeme bloğu ile bir molekül arasındaki ve (b): İki blok arasındaki etkileşmenin şematik gösterimi.	4
1.2	Potansiyel enerjinin bloklar arasındaki mesafe ile değişiminin nitel gösterimi. 1 eğrisi, çiftli tabaka itmesi; 2 eğrisi, van der Waals çekimi; 3 eğrisi, 1 ve 2'nin bileşkesi.	9
1.3	Gouy-Chapman elektrik çiftli tabakasının gösterimi	14
1.4	Duvarda 0, Stern yüzeyinde δ , difüze tabakada d	16
1.5	Bir çift plaka yüzeyleri arasındaki mesafe $2d$ olduğu zaman iki çiftli tabakanın şematik gösterimi.	18
2.1	Bir sıvı içine gömülmüş bir çift plakanın şematik gösterimi.	30
3.1	Duvarların farklı D ayırım mesafeleri için denge yoğunluğunun $n_0a = 0,6$ olduğu tek-boyutlu katı çubuk akışkanı için $n(x)$ 'in x ile değişimi. (a) $D/a = 1,2$, (b) $D/a = 3$, (c) $D/a = 4$, (d) $D/a = 5$, (e) $D/a = 6$, (f) $D/a = 7$, (g) $D/a = 8$, (h) $D/a = 10$	34
3.2	$n_0a=0,6$ olan tek boyutlu katı çubuk akışkanı için $n(D)$ duvardaki yoğunluğun duvarların D mesafesi ile değişimi.	35
3.3	$n_0a=0,6$ olan tek boyutlu katı çubuk akışkanı için duvarların ayırım mesafelerinin bir fonksiyonu olarak iki duvar arasındaki $f(D)$ çözücü kuvveti.	36

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmayı öneren, çalışmam boyunca beni yönlendiren ve yardımlarını sakınmayan tez danışmanım Sayın Prof.Dr.İdris GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamda yardımlarını gördüğüm tüm hocalarıma özellikle İstanbul Teknik Üniversitesi'nden sayın Prof.Dr.Bekir KARAOĞLU'na ve tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ö Z E T

Bu çalışma nötral akışkanlarda kolloidal parçacıklar arasındaki çözücü kuvvetlerin hesaplanması amacı altındadır ve üç bölümdür.

Birinci bölüm konunun fiziksel ve kimyasal içeriğini takdim etme şeklindedir. Bu bölüm içerisinde ikinci bölümde geliştirilen işlem yolunun fiziksel ve kimyasal olarak dayandırıldığı nitel kavramlar anlatıldı. Bu tarzda, önce konuya bir giriş yapıldı ve sonra konu içerisinde doğrudan veya dolaylı olarak geçen DLVO teorisi, Schulze-Hardy kuralı ve daha geniş olarak elektriksel çiftli tabaka teorisi anlatıldı.

İkinci bölümde bir akışkan parçacıklar sisteminin termodinamik potansiyelini yerel parçacık sayı yoğunluğu ve bulk yapı faktörü cinsinden elde etmek için bir işlem yolu geliştirildi. Termodinamik potansiyelin minimizasyonu ile Percus'un elde ettiği ile özdeş olarak sayı yoğunluğuna dair integral denklem elde edildi. Bölümün sonunda, türetilen ifadeler lineer teoride yani bir dış potansiyelin olmaması halinde geliştirildi ve model sistemler için kullanılabilecek tarzda bırakıldı.

Üçüncü bölümde integral denklem bizim bu tezde model olarak kullandığımız tek-boyutlu katı çubuklar akışkanı için nümerik olarak çözüldü ve tüm sonuçlar gösterildi.

Son olarak yapılan çalışmadan çıkan sonuçlar değerlendirildi ve düşünebildiğimiz tarzda yapılabilecek çalışmalar söylendi.

ABSTRACT

This study is realised for the purpose of the calculation of the solvation forces between colloidal particles in neutral fluids. It is of three chapters.

The first chapter introduces physical and chemical aspects of the problem. The qualitative concepts on which the formalism developed in the second chapter is based are given: An introduction is given first and then some subjects related to the problem directly or indirectly such as DLVO theory, Schulze-Hardy rule and electrical double layer theory(to some extent) are given.

In the second chapter, a formalism is developed in order to obtain the thermodynamic potential of a system of fluid particles in terms of local particle number density and bulk structure factor. Minimization of the thermodynamic potential yields an integral equation for the number density identical to that obtained by Percus. From the thermodynamic potential, the force per unit area between two plates is obtained; it is simply related to the surface density of fluids on the plates. Then the derived expressions are developed to be used in the linear theory which suggests that an external potential does not exist.

In the last chapter, the integral equation is solved numerically for one-dimensional hard rod fluid, which is the chosen model of this study. All results are shown at the end of the chapter.

Finally, the study is evaluated in the view of the physical importance of the model and the conclusions.

Bölüm 1

GİRİŞ

1.1 AKIŞKANLARDA ÇÖZÜCÜ KUVVETLERE GENEL BAKIŞ

Homojen bir ortamda çözünmeyen bir maddenin tanecikler halinde dağılmasından kolloidal çözeltiler meydana gelir (Kükürdün, kilin, sabunun suda dağılması gibi. Genel olarak kolloidal taneciklerin boyutları 10^{-7} ile 10^{-4} cm arasında varsayılmaktadır). Çözülme ortamı sıvı ve dağılmış parçacık katı olduğu zaman, *sol* adını alır. Sıvılar içerisine serpilmiş bu katı parçacıklar arasındaki kuvvetleri incelemeye sıvı yapısının rolü araştırma konusudur. Bu, kolloidlerin (özellikle solların) kararlılığını anlama problemidir. Bu katı parçacıklar sıvı moleküllerine kıyasla büyük oldukları halde yine de mikroskopiktirler ve onların yüzeyleri, davranışlarında önemli rol oynar.

Uzaktan bakıldığı zaman bu parçacıklar ekseriya nötraldirler ve onlar arasındaki baskın uzun erimli kuvvet **van der Waals çekimidir** *. van der Waals kuvvetinin

*Elektron dağılımının dengeli olduğu moleküller arasında da çekme kuvveti vardır. Bu çekme kuvvetine **van der Waals kuvveti** denir: Molekülde elektronlar hareket halindedirler ve elektronların bu hareketleri çok küçük zaman aralıkları içinde yük dengesini bozar. Bu dengesiz yük dağılımlarının ortalaması yük dengesini sağladığı için moleküldeki yüklerin dengeli olduğunu söyleyebiliriz. Fakat çok küçük zaman aralıklarındaki yük dengesizliği moleküller arasında bir çekme kuvvetinin oluşmasına neden olur. Ancak bu kuvvetler, iyon kristallerindeki elektrostatik

parçacıkların ve parçacıklar arası ortamın polarizlenebilirliğinden doğduğu bilinir. Bu polarizlenebilirlikten ve dipollerin uzun erimli etkileşmelerinden dolayı, tüm sistemin polarizasyonu normal modlara sahiptir [§]. Bu salınımların sıfır-nokta yani en düşük titreşim durum enerjileri sistemin toplam enerjisine katkıda bulunurlar. Sıfır-nokta enerjisi ne derece düşük ise parçacıklar o derece birbirlerine yakındır ve parçacıkların büyüklüklerine kıyasla büyük fakat geciktirici etkilerin önemli olmadığı r mesafeleri için parçacıklar arası etkileşme potansiyel enerjisi

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad (1.1)$$

formundadır; burada C, parçacıkların ve sıvının dinamik polarizlenebilirliklerine bağlı bir niceliktir. Diğer yandan küçük mesafeler için parçacıklara kalın düzgün plakalar olarak bakılabilir. Bu halde etkileşme enerjisi

$$V = -\frac{A}{12\pi r^2} \quad (1.2)$$

ile verilir; burada A, polarizlenebilirliklere bağlıdır ve sistem için Hamaker Sabiti olarak bilinir.

Yukarıdaki iki sonucu görmek için, van der Waals çekimine moleküler düzeyde bakarak başlamamız gerekir: Önce bir dipolün kendisinden x kadar ötedeki elektrik alanı yazılır. Daha sonra bu alanın daimi bir dipol momenti olmayan ikinci molekül üzerine etkisi ve indüklenen ikinci bir dipolün birinci dipol üzerine etkisi gözönüne alınarak toplam çekim potansiyel enerjisi

$$V_D = -(\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2) r^{-6} \quad (1.3)$$

olarak yazılır; burada α 'lar polarizlenebilirliklerdir ve μ 'ler dipol momentlerdir ve (1.3) denklemi Debye Denklemi olarak bilinir. Sonra bu tartışma iki daimi dipole uygulanır ki bu halde polarizlenebilirlik biri, α_0 daimi dipolün varlığından bağımsız

çekme kuvvetinden, kovalent ve metalik bağlardan daha zayıftırlar.

[§]Örneğin, $w/2\pi$ frekanslı $\vec{k}$ dalga vektörü ile tariflenen ve belli bir doğrultuda ilerleyen düzlem dalgalarından doğan polarizasyon $\vec{P} \sim \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)$ şeklinde ifade edilebilir.

olan ve biri de elektrik alandaki moleküllerin yönelmesinin ortalama etkisi olan iki katkının toplamıdır. İki daimi dipol etkileşmesi için

$$V_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} r^{-6} \quad (1.4)$$

olarak elde edilir. (1.4) denklemi Keesom Denklemi olarak bilinir. Son olarak van der Waals etkileşmesine üçüncü katkı, indüklenmiş dipollerin bir çifti arasındaki London veya dispersiyon kuvvetleridir. London denklemi bir çift parçacık arasındaki bağa katkıları temsil eden kuantum mekaniksel bir sonuçtur ve diğer kuantum mekaniksel sonuçlar gibi etkileşme enerjisi Schrödinger denkleminde ait çözümün bir parçası olarak çıkar. Bu tarzda önce iki dipolün potansiyel enerjisi yazılır ve sonra dipoller, iki parçacıktaki elektronların simetrik titreşimi ile oluştuğundan dolayı titreşen dipollere harmonik osilatör olarak bakılarak potansiyel enerji yazılır ve bu değişik enerji katkıları birleştirilir. Ortaya çıkan net potansiyel enerji fonksiyonu tek boyutlu Schrödinger denkleminde konulduktan ve bazı matematiksel işlemler yapıldıktan sonra izinli enerji seviyeleri elde edilir. Buradan indüklenmiş iki dipol arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi (moleküllerin tüm üç boyutta titreşebilecekleri göz önüne alınarak)

$$V_L = -\frac{3}{4} h \nu \alpha_0^2 r^{-6} \quad (1.5)$$

olarak bulunur; burada h , Planck sabiti; r , iki dipol arasındaki uzaklık; ν , elektronlar serbest olarak titreştikleri zaman sistemin titreşim frekansı ve α_0 polarizlenebilirliktir.

Özdeş moleküllerin bir çifti için bu son üç ifade ile, net van der Waals çekimi

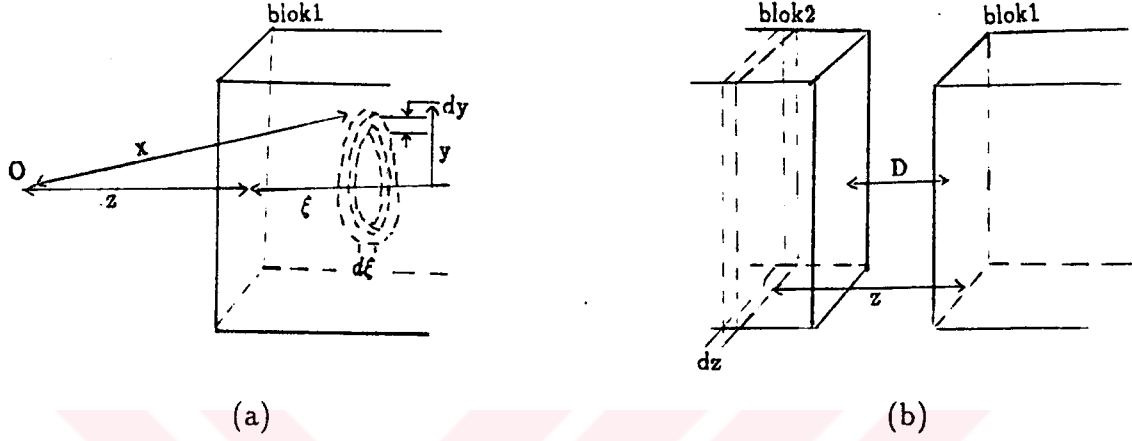
$$V_A = -\frac{C}{r^6} \quad (1.6)$$

olarak elde edilir; burada C etkileşme parametresi,

$$C = 2 \alpha_0 \mu^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + \frac{3}{4} h \nu \alpha_0^2 \quad (1.7)$$

şeklindedir.

Şimdi bir molekülün aynı cins malzemenin bir bulk örneğinin yüzeyinden bir z dik mesafesi kadar öteye yerleştirildiğini düşünelim (Şekil 1.1a). Bulk örneği düzlem yüzeyli ve sonsuz genişlikli olsun. Molekül, şekilde gösterilen halka şeklinli hacim elemanı içindeki tüm moleküllerden bir x mesafesindedir. n , malzemedeki birim



Şekil 1.1: (a): Bir malzeme bloğu ile bir molekül arasındaki ve (b): İki blok arasındaki etkileşimin şematik gösterimi.

hacim başına atom sayısı olmak üzere $n d\tau$ kere etkileşme, potansiyel enerjideki artımı verir. Bu tarzda, O noktasından bir x mesafesindeki moleküllerden dolayı blok ile molekül arasındaki etkileşimdeki artım,

$$dV = -n c \frac{2 \pi y dy d\xi}{x^6} \quad (1.8)$$

dir; burada $d\tau = 2 \pi y dy d\xi$ hacim elamanıdır ve $n = \frac{\rho N_A}{M}$ (ρ :yoğunluk) şeklindedir. Şekile bakarak,

$$x^2 = (z + \xi)^2 + y^2 \quad (1.9)$$

ve

$$dV = -n c 2 \pi \frac{y dy d\xi}{[(z + \xi)^2 + y^2]^3} \quad (1.10)$$

(1.10) denklemi blok hacmi üzerinden yani $0 < y < \infty$ ve $0 < \xi < \infty$ için integre edilir:

y üzerinden integrasyon,

$$\int_0^\infty \frac{y dy}{[(z + \xi)^2 + y^2]^3} = \frac{1}{4} \frac{1}{(z + \xi)^4} \quad (1.11)$$

ve ξ üzerinden integrasyon,

$$\frac{1}{4} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(z + \xi)^4} = \frac{1}{12 z^3} \quad (1.12)$$

verir. Böylece,

$$V = -n \frac{C \pi}{6 z^3} \quad (1.13)$$

olur.

Şimdi O noktasının ikinci bir blok içine yerleştirildiğini düşünelim (Şekil 1.1b). Birinci bloktan z kadar ötede ikinci bloğun bir dilimi içindeki tüm atomlar, birinci bloğa doğru (1.13) denklemi ile verilen bir enerji ile çekileceklerdir. İkinci blok içinde dz kalınlıklı bir hacim elemanı alınır ve birim hacim başına n molekül olduğu kabul edilir. O zaman birim alan başına molekül ndz olur; bundan dolayı, bu dilimden kaynaklanan birim alan başına çekim artımı,

$$dV = -n^2 \frac{C \pi}{6} z^{-3} dz \quad (1.14)$$

dir. (1.14) denklemi, z'nin en yakın yaklaşma mesafesi D ile sonsuz değerleri arasında integre edilebilir. Bu integrasyonun sonucu, sonsuz genişlikli iki blok arasındaki birim alan başına çekim potansiyel enerjisini verir:

$$V = -n^2 \frac{C \pi}{12 D^2} \quad (1.15)$$

Bu düşüncelerin makroskopik cisimlere uygulanmasını araştıran ilk çalışmacılardan birinin onuruna, $n^2 \pi^2 C$ sabitleri A veya H ile gösterilen Hamaker sabiti olarak düzenlenir:

$$A = (n \pi)^2 C \quad (1.16)$$

Bu değişiklik ile,

$$V = -\frac{A}{12 \pi D^2} \quad (1.17)$$

olur. Hamaker sabiti, makroskopik cisimler arasında van der Waals çekimini tariflemeye, C sabitinin bireysel moleküllerin etkileşmesini tariflemeye oynadığı rolü oynar.

Elde ettiğimiz sonuçlardan yararlanarak, R yarıçaplı ve aralarındaki mesafe $s_0 (< R)$ olan iki büyük küresel parçacık arasındaki kuvvet hesaplanabilir: Aralarındaki mesafe s_0 olan iki eğrisel yüzey düşünelim. Yüzeylerin eğrilik yarıçapları birbirlerine göre R_1 ve R_2 olsun. Eğer R_1 ve $R_2 \gg s_0$ ise o zaman yüzeyden uzaklığı belirten $z(r, \theta)$ silindirik koordinatlarda,

$$z(r, \theta) = s_0 + r^2 \left(\frac{\cos^2 \theta}{2 R_1} + \frac{\sin^2 \theta}{2 R_2} \right) \quad (1.18)$$

dir. Verilen herhangi bir s_0 ve θ 'da,

$$dz = \left(\frac{\cos^2 \theta}{R_1} + \frac{\sin^2 \theta}{R_2} \right) r dr \quad (1.19)$$

olarak yazılır. Eğri yüzeyler arasındaki toplam enerji $E_C(s_0)$ 'ı hesaplamak için, bir yüzey üzerindeki elemanter bir alanın diğer yüzeyin bütünü ile etkileşmesini gözönüne alırız. $R_1, R_2 \gg s_0$ olduğundan diğer yüzey esasen düzgün görünür ve etkileşme enerjisi, düzgün yüzeyler arasındaki birim alan başına enerji ($E_f(z)$) defa $r dr d\theta$ alanıdır. İntegrasyon toplam enerjiyi verecektir:

$$E_C(s_0) = \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} d\theta \int_{r=0}^{r=\infty} E_f(z) r dr = 2\pi \sqrt{R_1 R_2} \int_D^\infty E_f(z) dz \quad (1.20)$$

Kuvvet ise,

$$F_C(s_0) = -\frac{\partial E_C(s_0)}{\partial s_0} = 2\pi R_0 E_f(s_0) \quad (1.21)$$

olur; burada $R_0 = \sqrt{R_1 R_2}$ ' dir. (1.21) bağıntısı, temel eğrilik yarıçapları cinsinden tariflenebilen herhangi iki eğri yüz(küre, silindir, elipsoid v.s.) arasındaki kuvveti verir. Örneğin, konumuzla alakalı olarak R_A ve R_B yarıçaplı iki küre için,

$$R_1 = R_2 = (1/R_A + 1/R_B)^{-1} \quad (1.22)$$

olur. Özdeş iki küresel parçacık için $R_A = R_B = R$ ve

$$R_1 = R_2 = \left(\frac{2}{R} \right)^{-1} \quad (1.23)$$

$$R_0 = \frac{R}{2} \quad (1.24)$$

olur ve böylece R yarıçaplı iki küre arasındaki kuvvet

$$F_C(s_0) = \pi R E_f(s_0) \quad (1.25)$$

olarak çıkar (Bu yaklaşım ilk defa B.V.Derjaguin tarafından yapılmıştır; Horn, Israelachvili, 1981).

(1.21) ve (1.25) denklemindeki kuvvet çekici yapıda olduğundan etki altında tuttuğu parçacıkları birlikte pıhtılaştırmaya çalışır. Halbuki bir çok sol çok uzun ömürlüdür ve de kararlı gözükür. Bu sebeple, bu çekici kuvvete pıhtılaşmaya engel olan kısa erimli itici bir kuvvet tarafından karşı konulması gerekir. Elektrolitlerde bu kuvvetin, kolloidal parçacıkları saran elektriksel çiftli tabakadan kaynaklanan bir elektrostatik kuvvet olduğuna inanılır. Bu katı parçacıklar net bir yüke sahiptirler ve sıvıdaki çevre iyonlar bu yükü nötralize etmek isterler. Bununla birlikte, onların sonlu büyüklüklerinden ve kinetik enerjilerinden dolayı parçacık üzerindeki net yük ile akışkandaki net yük arasında bir mesafe olacaktır. Bu, *elektriksel çiftli tabakadır*. Böyle iki tabaka birbirine yaklaştığı zaman, akışkandaki benzer yükler birlikte en yakın hale gelirler ve bu, pıhtılaşmaya karşı çıkan bir itmeye neden olacaktır. Bizim çalışmamız, klasik DLVO teorisine göre bu itmenin hesabı ile ilgili olacaktır.

Bu teorinin önemli bir sonucu, kritik bir n_{0C} elektrolit konsantrasyonunun varlığıdır ki bu değerin altında kolloid kararlıdır. Bu teoride n_{0C} , ileride ayrıntılı olarak anlatacağımız *Schulze-Hardy kuralını* sağlar:

$$n_{0C} \propto T^5/z^6 \quad (T : \text{Sıcaklık vez} : \text{İyonların valansı}) \quad (1.26)$$

1.1.1 DLVO TEORİSİ

Derjaguin, Landau, Verve ve Overbeek'in kolloid kararlılık teorisi, bir çift kolloidal parçacığın potansiyel enerjisini onlar arasındaki mesafenin bir fonksiyonu olarak gösteren eğrileri değerlendirerek yapılan en iyi yaklaşımdır. Teoride başlama

noktası olan atomların bir çiftindeki itme, onların bireysel elektron bulutlarının(kısmen) üst üste geçmesinden kaynaklanırken kolloidal parçacıklarda itmeye sebep olan, elektiksel çiftli tabakaların(ileriki kısımda ayrıntılı olarak anlatacağız) üst üste geçmesidir.

Çekici ve itici potansiyel enerjilerin nitel bir karşılaştırılması, parçacıklar için belli bir geometrinin belirtilmesini gerektirir. İncelenmesi daha kolay olan blokların etkileşmesi ile daha gerçekçi olan kürelerin etkileşmesi arasında bir fark vardır. Bloklar halinde potansiyel enerjiye ait ifade, birim alan başına enerjiyi verirken küreler halinde toplam potansiyel enerjiyi verir. Bu sebeble, bu ikisini aynı birimlerde karşılaştırmak için bloklar arasındaki enine kesitsel alanın belirtilmesi gerekir.

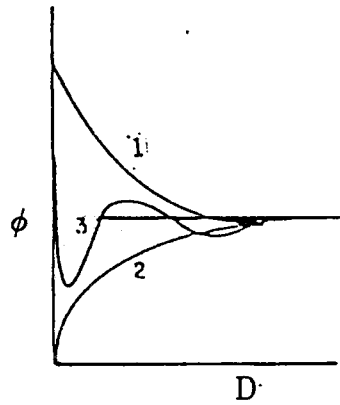
Düzgün yüzeyli iki blok hali için itme enerjisi aradaki mesafe ile

$$V_R \sim \exp\left(\frac{-D}{\kappa^{-1}}\right) \quad (1.27)$$

şeklinde eksponansiyel olarak değişir; burada D bloklar arasındaki mesafedir ve $\kappa^2 = \lambda^{-2}$, Debye ekranlama boyudur (Hiemenz, 1977). Aynı geometri için çekiciliğin aradaki D mesafesinin karesi ile ters orantılı olarak değiştiğini göstermiştik. $D \rightarrow 0$ iken $V_R \rightarrow \text{sabit}$ ve $V_A \rightarrow -\infty$ ve ayrıca $D \rightarrow \infty$ iken V_R ve $V_A \rightarrow 0$ (V_R daha hızlı azalarak) şeklinde iki gözlem yaparız. Buna göre, çok küçük ve çok büyük ayırım mesafelerinde çekicilik baskındır. Orta derece ayırım mesafelerinde iki katkı da ayrı ayrı ayrıntılı olarak incelenmelidir:

$$V_{\text{net}} = V_R + V_A \quad (1.28)$$

Şekil(1.2)'deki eğri, bir maksimum ve iki minimum göstermektedir. $V=0$ 'ın üstündeki maksimumun yüksekliği enerji engelinin yüksekliği olarak adlandırılır. En dipteki minimum *temel minimum* adını alır ve daha yukarıda olanı *ikinci minimum* adını alır. Minimumların derinliği $V=0$ 'dan ölçülür. Büyük mesafelerde çekicilik baskın olduğu halde(yani ikinci minimum mevcut) bu, geciktirici etkiler ve çekici ortam bakış açısından epey sıgıdır. Eğer engel yok veya yüksekliği termal enerjiye kıyasla ihmal edilebilir ise net çekici kuvvet, parçacıkları temel minimuma doğru itecektir ki artık parçacıklar bir tek kinetik birim olarak davranırlar ve



Şekil 1.2: Potansiyel enerjinin bloklar arasındaki mesafe ile değişiminin nitel gösterimi. 1 eğrisi, çiftli tabaka itmesi; 2 eğrisi, van der Waals çekimi; 3 eğrisi, 1 ve 2'nin bileşkesi.

pıhtılaşma meydana gelir. Eğer potansiyel enerji engelinin yüksekliği termal enerjiye kıyasla farklı ise o zaman parçacıklar temel minimumda pıhtılaşmaktan uzak olurlar. İkinci minimum derinliği termal enerjiye kıyasla küçük olduğu zaman parçacıklar dağılacaklardır ve sistem pıhtılaşmaya göre kararlıdır. Bununla birlikte, ikinci minimumda pıhtılaşmanın meydana geldiği durumlar olabilir; fakat bu pıhtılaşmalar temel minimumdaki pıhtılaşmalardan çok daha kolayca ayrılacaklardır. Genel olarak konuşursak, engel yüksekliği bir kolloidin kararlı mı olacağını yoksa pıhtılaşmaya mı gideceğini saptar.

Farklı bir elektrolitin ilavesi, liyofobik koloidlerin pıhtılaşmaya gitmesine neden olabilir. ¶ DLVO teorisi bunun nitel bir açıklamasını verir. Özel bir tuz için oldukça kesin olarak tanımlanan ve *kritik pıhtılaşma konsantrasyonu* olarak adlandırılan bir konsantrasyon, pıhtılaşma için gereklidir.

¶Perrin ve Freundlich, koloidleri liyofob ve liyofil olarak grublandırmışlardır. Liyofoblarda tanecik ile sıvı arasında bir ilgi yoktur ve bunlar çok kararlı değillerdir; kararlılıkları taşıdıkları elektrik yükü ile sağlanır. Liyofillerde ise ortam sıvısı ile tanecikler arasında bir ilgi bulunur ve tanecikler kendilerine bir miktar sıvı bağlarlar ve ayrıca bunlar daha kararlıdır.

(1.28) denklemindeki V_{net} net potansiyel enerjisi, Hamaker sabitinin, yüzey potansiyelinin ve elektrolit içeriğinin etkisi altındadır (Hiemenz, 1977). DLVO teorisi şu şekilde özetlenebilir:

1. Bir parçacığın yüzeyindeki-dolayısıyla çiftli tabaka boyuncaki- potansiyel büyüdükçe parçacıklar arasındaki itme büyüyecektir.
2. Farklı elektrolit konsantrasyonu azaldıkça itme önemli derecede düşme göstermeden önce yüzeyden uzaklık artacaktır.
3. Hamaker sabiti büyüdükçe makroskopik cisimler arasındaki çekim artacaktır.

1.1.2 KRİTİK PIHTILAŞMA KONSANTRASYONU VE SCHULZE-HARDY KURALI

Schulze-Hardy kuralı, zıt yüklü iyon valensinin koloidin kararlılığında temel etkiye sahip olduğunu bildirir. Özel bir elektrolit için kritik pıhtılaşma konsantrasyonu, esasen yüzeyle aynı yüklü iyonun yapısından bağımsız olarak zıt iyonun valansı ile saptanır.

Kararlı ve kararsız kolloidler arasındaki sınırın, engel yüksekliğinin sıfır olduğu κ değerinde ortaya çıktığını farzedelim. Fiziksel olarak bu keyfi bir seçimdir: Termal enerji, parçacıkların düşük (fakat sıfır olmayan) bir engeli geçmeleri için yeterlidir. Matematiksel olarak, potansiyel enerji eğrisindeki maksimum

$$V_{net} = 0 \quad (1.29)$$

ve

$$\frac{dV_{net}}{dD} = 0 \quad (1.30)$$

koşulları ile tespit edilir. Bu koşullar yardımı ile daha önce (1.26) denkleminde bahsettiğimiz

$$n_{0C} \propto z^{-6} \quad (1.31)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuc elde edilirken bir başka ilgi çekici

$$D_m = 2 \kappa_m^{-1} \quad (1.32)$$

sonucu da elde edilir; burada m indisi maksimumu gösterir.

1.2 ELEKTRİKSEL ÇİFTLİ TABAKA

1.2.1 GİRİŞ

Çiftli tabakanın özellikleri, kolloidal davranışın teorik analizinde temeldir ve benzer yüklü çiftli tabakalar arasındaki itme, liyofobik solların kararlılığını tayin eder. Çiftli tabakanın termodinamik teorisi, arayüzeydeki iyonların göreceli adsorpsiyonu hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilir; fakat bu teori, bu iyonik yüklerin istatistiksel dağılımını ortaya koyamaz.

1.2.2 ELEKTRİKSEL ÇİFTLİ TABAKA

Bir arayüzeyi olan bir iyon sisteminde iyon konsantrasyonu arayüzey yakınında farklı olacaktır. Yüzey olarak tanımladığımız sınır, yüzey artı(fazlalık) yükünü tanımlar. Bu sınırda iki bulk fazını ayırmak mümkün olsun. O zaman ayrılan fazlardan herbiri eşit ve zıt bir yük taşıyacaktır. Arayüzey bölgesinin yüklü bu iki kısmı, elektriksel çiftli tabaka olarak adlandırılır.

1.2.3 DİFÜZE(YAYILMIŞ) ÇİFTLİ TABAKA: DEBYE-HÜCKEL YAKLAŞIMI

İlk önce, yüzeyine düzgün olarak bakılabilecek derecede büyük olan ve santimetrekare başına yüzey yükü σ_0 olan bir tek parçacık düşünelim. Bu parçacık, n_0 konsantrasyonlu bir elektrolit içeren bir sıvı ortam içinde olsun. Parçacığın ϕ_0 potansiyelini pozitif olarak kabul edelim ki elektrolitin negatif iyonları yüzeye doğru

çekilsinler ve pozitif iyonlar itilsinler. Genel problem

$$\nabla^2 \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad (1.33)$$

Poisson denklemi ile tariflenir; burada ρ sistemdeki yük yoğunluğu ve ϵ dielektrik sabitidir. Şu an biz, bir düzlem duvar yakınındaki potansiyel dağılımını değerlendirdiğimize göre problemi

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad (1.34)$$

olarak yazabiliriz. Şimdi yük yoğunluğunu, potansiyelin bir fonksiyonu olarak yani iyon konsantrasyonunu Boltzmann faktörü-ki burada bir iyonu potansiyelin ϕ olduğu yere getirmek için yapılan iş $z_i e \phi$ 'dir- yardımı ile potansiyel cinsinden yazmalıyız. Bir iyonu bir noktada bulma olasılığı

$$n_i = n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (1.35)$$

şeklindedir. Bu ifadede n_i , yüzey yakınında santimetreküp başına i tipli iyon sayısı, n_{i0} yüzeyden uzak mesafelerdeki iyon konsantrasyonudur ve z_i , pozitif veya negatif bir tamsayı olan valensdir.

Bu tarzda yük yoğunluğu

$$\rho = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (1.36)$$

ve Poisson-Boltzmann denklemi

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{-4\pi e}{\epsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (1.37)$$

olur.

$z_i e \phi < kT$ (ilk yaklaşım) durumu için potansiyel seriye açılabilir. Sadece birinci mertebe terimler ile

$$\rho = \sum_i z_i e n_{i0} \left(1 - \frac{z_i e \phi}{kT}\right) \quad (1.38)$$

olur.

$$\sum_i z_i e n_{i0} = 0 \quad (1.39)$$

olarak ifade edilen elektronötrallikten dolayı (1.38) denklemi

$$\rho = - \sum_i \frac{z_i^2 n_{i0} e^2 \phi}{kT} \quad (1.40)$$

ve (1.34) denklemi

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{4 \pi e^2 \phi}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 n_{i0} \quad (1.41)$$

olur. Bu şekildeki düşük potansiyel kabulü, bu modelin Debye-Hückel yaklaşımı olarak adlandırılmasıdır.

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0}}{\epsilon kT} \quad (1.42)$$

kapanımı ile çözüm

$$\phi = \phi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.43)$$

şeklinde elde edilir. $x \rightarrow 0$ iken $\phi \rightarrow \phi_0$ ve $x \rightarrow \infty$ iken $\phi \rightarrow 0$ olduğuna dikkat etmeliyiz.

1.2.4 GOUY-CHAPMAN TEORİSİ

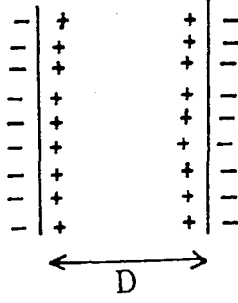
Elektriksel alanda iyonların istatistiksel bir dağılımı ile difüze(yayılmış) bir çiftli tabaka teorisi 1910 yılında Gouy ve 1913 yılında Chapman tarafından verilmiştir.

Bu model, düzgün bir dielektrik ortamdaki nokta iyonlar akışkanını göz önüne alır; bu, yüklü bir katı duvarın önünde bir difüze ekranlama yük tabakası meydana getirir(Şekil 1.3).

Debye-Hückel yaklaşımının sınırlamaları olmaksızın Gouy-Chapman sonucunu elde etmek üzere (1.37) denkleminde dönelim ve Vervey ve Overbeek'in yöntemini izleyelim:

$$2 \frac{d\phi}{dx} \frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{8 \pi e}{\epsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \frac{d\phi}{dx} \quad (1.44)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8 \pi kT}{\epsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) + \text{sabit} \quad (1.45)$$



Şekil 1.3: Gouy-Chapman elektrik çiftli tabakasının gösterimi

(1.45) denklemindeki integrasyon sabiti, eğer $x = \infty$ 'da potansiyel sıfır olarak tanımlanırsa kolayca hesaplanır(Ayrıca bu limitte $d\phi/dx$ de sıfırdır). Böylece (1.45) denklemi

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\varepsilon} \sum_i z_i n_{i0} \left[\exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.46)$$

olur. Bu sonuç, eğer biz elektroliti simetrik $z : z$ tipine kısıtlar isek integre edilebilir: Bu halde,

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT n_0}{\varepsilon} \left[\exp\left(\frac{-ze\phi}{kT}\right) + \exp\left(\frac{ze\phi}{kT}\right) \right] \quad (1.47)$$

olur; burada z , valens sayısının mutlak değeridir.

$$y = \frac{ze\phi}{kT}$$

ile (1.47) denklemi,

$$\frac{dy}{dx} = \kappa (e^{-y/2} - e^{y/2})$$

şeklini alır; buradan

$$u = e^{y/2} \quad dy = 2e^{-y/2} du$$

ve

$$\frac{dy}{e^{-y/2} - e^{y/2}} = \frac{du}{1+u} + \frac{du}{1-u}$$

ile

$$\frac{du}{1+u} + \frac{du}{1-u} = \kappa dx \quad (1.48)$$

elde edilir; bu ifadelerdeki κ

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi e^2 z^2 n_0}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (1.49)$$

'dir.

(1.48) denklemini kolayca integre edilebilir: $x=0$ 'da $\phi = \phi_0$, $y = y_0$ ve $u = u_0$ (integrasyon sabiti için) ile sonuç, fiziksel terimler cinsinden,

$$\frac{\exp(z e \phi / 2 k T) - 1}{\exp(z e \phi / 2 k T) + 1} = \frac{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) - 1}{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) + 1} \exp(-\kappa x) \quad (1.50)$$

olarak elde edilir. Bu denklem düşük potansiyeller kabulü olmaksızın çiftli tabaka içinde potansiyelin yüzeyden uzaklıkla değişimini veren *Gouy-Chapman ifadesidir*. ϕ 'nin başlangıç değerinden bağımsız olarak küçük bir değere düştüğü büyük x değerlerinde sol taraftaki eksponansiyel seriye açılabilir:

$$\frac{z e \phi}{4 k T} = \frac{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) - 1}{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) + 1} \exp(-\kappa x) \quad (1.51)$$

veya

$$\phi = \frac{4 k T \gamma_0}{z e} \exp(-\kappa x) \quad (1.52)$$

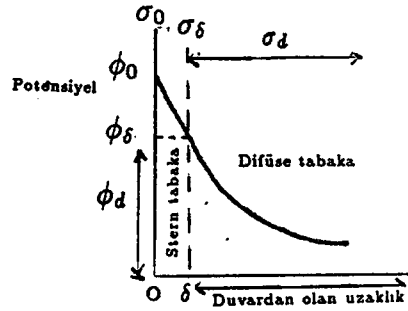
elde edilir; bu denklemdeki γ_0 ,

$$\gamma_0 = \frac{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) - 1}{\exp(z e \phi_0 / 2 k T) + 1} \quad (1.53)$$

'dir. ϕ_0 'ın çok büyük değerleri için, $\gamma_0 \rightarrow 1$ ve

$$\phi = \frac{4 k T}{z e} \exp(-\kappa x) \quad (1.54)$$

olur ki bu ifade, difüze çiftli tabakanın dış(yani duvardan epey uzak) kısmında potansiyelin duvardaki potansiyelden bağımsız olduğunu gösterir. Kolloidal dispersiyonlarda, $z e \phi_0 / k T$ genellikle birden büyüktür(fakat çok fazla büyük değildir).



Şekil 1.4: Duvarda 0, Stern yüzeyinde δ , difüze tabakada d

Yük yoğunluğu,

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad (1.55)$$

tanımına göre ve sonsuzda $d\phi/dx = 0$ ile,

$$\sigma = - \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_0 \quad (1.56)$$

olur; burada $(d\phi/dx)_0$, duvardaki değerdir. (1.47) denklemi ile,

$$\sigma = \frac{\epsilon k T \kappa}{2\pi z e} \sinh \left(\frac{z e \phi_0}{2 k T} \right) \quad (1.57)$$

sonucuna varılır ki bu denklem, yüzeydeki potansiyelin yük yoğunluğu ile değişimini tarifler.

1.2.5 DÜZELTMELER: STERN TEORİSİ

σ değerleri, Şekil(1.4)'de Gouy-Chapman teorisine göre tüm makul sayılar için gösterilmektedir. Hiperbolik sinüs fonksiyonu artan ϕ_0 değerleri ile hızlı artar; bundan dolayı bu modelden makul sonuçlar belirli aralıklarda gelir. Örneğin, 0,1 M-'lik bir 1:1 elektrolit çözeltisi için, (1.57) denklemi $\phi_0 = 250$ mV'da σ 'nın $6,7 \text{ Å}^2 \text{ iyon}^{-1}$ 'e karşılık geldiğini verir. Halbuki bu türde iyon yoğunluğu, iyonların sonlu büyüklüklerinden dolayı fiziksel olarak mümkün değildir. Teori böyle sonuçlar verir; çünkü bu teori iyonlara nokta yük kaynakları olarak bakar: İyonların hacimlerinin

olmaması kabûlû, düşük konsantrasyonlarda yapılabilir; fakat iyon kalabalığı olduğu zaman açıkça bu geçerli değildir. Bu durum için bir düzeltme yolu aranır:

Bunu yapmanın bir yolu, O.Stern'e göre, çiftli tabakanın sıvılı kısmını, Stern yüzeyi olarak adlandırılan sezgisel bir sınırla bölmektir. Stern tabakası, gerçek yüzeyden bir δ mesafesi uzaklığa yerleştirilir. Şekil(1.4), bu yüzeyin çiftli tabaka potansiyelini kesmesini ve çiftli tabakanın yük yoğunluğunu nasıl böldüğünü şematik olarak göstermektedir.

Stern yüzeyi, yüklü duvar üzerinde adsorplanmış kabul edilen iyonlar arasında çizilir. Stern yüzeyinin dışında çiftli tabaka, (1.50) denklemi ile tariflendiği gibi devam eder. Stern yüzeyi ile difüze çiftli tabaka analizinin iyileştirildiği tek husus, x mesafesinin duvardan ziyade δ 'dan itibaren ölçülmesi ve difüze tabakanın iç sınırındaki potansiyel olarak ϕ_0 yerine ϕ_δ 'nın kullanılmasıdır.

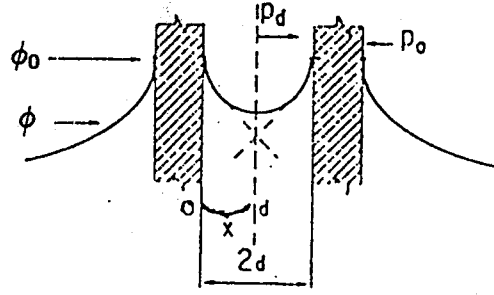
Stern teorisi nicel olarak uygulamak için zordur; çünkü çiftli tabakaya sunduğu parametrelerin çoğu deneysel olarak hesaplanamaz. Örnek olarak, suyun dielektrik sabiti Stern tabakasında muhtemelen bulktakinden önemli derecede düşüktür; çünkü elektrik alan bu bölgede yüksektir.

Kolloidal kararlılık ile ilgilenildiği müddetçe bizi daha çok çiftli tabakanın dış kısmı ilgilendirir. Stern tabakasının varlığı, çiftli tabakanın difüze kısmına ait ifadeleri geçersiz kılmaz. Düşük potansiyel yaklaşımlarının geçerliliği, difüze çiftli tabakanın çiftli tabakanın iç kısmındaki potansiyel düşürülerek arttırılır. Tek problem, özel adsorpsiyon etkilerinin ϕ_δ için hangi değerin kullanılacağını güçleştirmesidir.

1.3 PARÇACIKLAR ARASI İTME

Şimdi iki yüklü yüzey üzerinde birim alan başına kuvveti(yani basıncı) araştıralım(Parçacıklar arasındaki çekmeyi ve itmeyi kuvvetten ziyade potansiyel enerji cinsinden karşılaştırmak daha uygundur).

Şekil(1.5), kalınlıkları belirtilmemiş, düzlem yüzeyleri arasındaki mesafe $2d$ olan iki plakanın şematik gösterimidir.



Şekil 1.5: Bir çift plaka yüzeyleri arasındaki mesafe $2d$ olduğu zaman iki çiftli tabakanın şematik gösterimi.

Plakalar sonsuz bir elektrolite gömülüdürler ve bulk konsantrasyonu n_0 'dır. Plakalar yüzeyindeki potansiyel ϕ_0 'dır. Ayrıca, çözeltinin iç ve dış sınırını ayırdetmek faydalıdır. İç bölge, plakalar arasındaki bölgedir; dış bölge ise, yüzlerin sadece birisinden etkilenen bölgedir.

Plakalar arasındaki mesafe büyük olduğu zaman, içteki ve dıştaki yüzlerin her ikisindeki potansiyel, yüzeyden olan mesafe ile (1.50) denkleminde göre düşecektir. Bu potansiyel düşme profili, şeklin dış bölgesinde koyu çizgi ile ve iç bölgesinde kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Plakalar arasındaki mesafe azalırken iç yüzlerin herbirinden kaynaklanan potansiyeller iç bölge içinde üst üste geçmeye başlarlar. Bu sebeple, iç bölgede net potansiyelin değişimi şekilde koyu çizgi ile gösterilmektedir. Dış bölgedeki potansiyel ise plakalar arasındaki mesafeden etkilenmez.

Dengede, bir çözeltinin herhangi bir hacim elemanı üzerindeki kuvvetler birbirlerini dengelemek zorundadırlar. Bu denge kriterini, çözeltinin şekilde gösterilen plakalar yüzüne paralel bir düzlemde ve bu plakaların birinin yüzünden bir x kadar ötede bulunan bir hacim elemanına uygulayalım: Bu hacim elemanına iki tür kuvvet etkiyecektir; basınç ve elektrostatik kuvvet. Basınç kuvvetinin x bileşeni,

$$F_x = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1.58)$$

'dir. Birim alan başına elektriksel kuvvet ise, yük yoğunluğu ile alan şiddetinin

çarpımıdır:

$$F_{el} = \rho \frac{d\phi}{dx} \quad (1.59)$$

Bu sonuçlar, denge kriteri ile birleştirilerek

$$\frac{dp}{dx} + \rho \frac{d\phi}{dx} = 0 \quad (1.60)$$

elde edilir. Poisson denkleminde ρ alınarak,

$$\frac{d}{dx} \left[p - \frac{\varepsilon}{8\pi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right] = 0 \quad (1.61)$$

olur. Bu sonuç, denge koşulu için gerekli şartın çözeltide her yerde

$$p - \frac{\varepsilon}{8\pi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \text{sabit} \quad (1.62)$$

olduğunu gösterir. (1.62) denkleminde göre çözelti içinde iki etki(basınç ve elektrik alan) vardır ve bunlar arasındaki fark, hesaplanacak olan bir sabittir:

Bu noktada şekildeki simetriklik yardımcıdır: ϕ , orta nokta konumunda bir minimuma doğru gider; yani $x=d$ 'de $d\phi/dx=0$. Bu tarzda, (1.62) denklemindeki sabit orta noktada p_d basıncına eşittir. Basınç ile alan etkisi arasındaki fark, palakalar arası tüm noktalarda bu niceliğe eşittir. Bu sabitlikten dolayı iç bölgenin tümü, orta noktada uygulanan parametreler ile karakterize edilir. Bu sebeple, yüzeyler arasındaki itmeyi yöneten potansiyel ϕ_d 'dir.

(1.60) denklemi,

$$dp = -\rho d\phi \quad (1.63)$$

olarak yazılabilir. ρ için, bir z:z elektrolitindeki ifade((1.36) denklemi) kullanılarak,

$$dp = 2 z e n_0 \sinh \left(\frac{z e \phi}{k T} \right) d\phi \quad (1.64)$$

olur. $\phi = 0$ 'da $p = p_0$ (dış referans basıncı) ve $\phi = \phi_d$ sınır koşulları ile,

$$p_d - p_0 = 2 k T n_0 \left[\cosh \left(\frac{z e \phi_d}{k T} \right) - 1 \right] = F_R \quad (1.65)$$

elde edilir. Bu denklem, $x=d$ 'deki artık basıncı ve dolayısıyla plakaları uzağa iten F_R birim alan başına kuvveti verir.

F_R (1.65) denkleminde orta noktadaki potansiyel cinsinden ifade edilmiştir; halbuki bu potansiyel, bilinmeyen bir niceliktir. d 'nin görelî olarak büyük olduğu özel hal için, (1.52) denklemindeki yaklaşım, birbirine yaklaşan iki yüzeyin herbirinden olan potansiyel için uygulanabilir. O zaman orta noktadaki potansiyel

$$\phi_d = \phi_1 + \phi_2 \cong 2 \left(\frac{4 k T \gamma_0}{z e} \right) \exp(-\kappa d) \quad (1.66)$$

olur. Bu sonuç, yüzeyden epey uzak mesafelerde geçerli olduğundan potansiyel düşüktür. Bu sebeple, $\cosh(z e \phi_d / k T)$ seriye açılabilir. Böylece,

$$F_R \cong n_0 k T \left(\frac{z e \phi_d}{k T} \right)^2 = n_0 k T [8 \gamma_0 \exp(-\kappa d)]^2 \quad (1.67)$$

veya

$$F_R \cong 64 n_0 k T \gamma_0^2 \exp\left(\frac{-2 d}{\kappa^{-1}}\right) \quad (1.68)$$

olur.

Son olarak, bir kolloidal dispersiyonun kararlılığında elektrik yükünün etkisini tam olarak değerlendirmek için, parçacıklar arası itmenin şiddeti ile onlar arasındaki çekimin şiddetini karşılaştırmak gerekir. Çekim, potansiyel enerji cinsinden ifade edildiğinden itme de bu şekilde ifade edilmelidir. Potansiyel enerji, kuvvet ile kuvvetin etkidiği menzilin çarpımı olduğundan

$$dV_R = -F_R d(2 d) \quad (1.69)$$

yazarız; bu ifadede dV_R , bir yükten doğan potansiyel enerjideki artımdır; eksi işareti ise potansiyel enerjinin mesafe artarken azaldığını gösterir. F_R yerine (1.68) denklemini konulur; $d = \infty$ iken V_R olması ile integrasyon,

$$V_R = \frac{64 n_0 k T \gamma_0}{\kappa} \exp\left(\frac{-2 d}{\kappa^{-1}}\right) \quad (1.70)$$

'ı verir. Bu özel form, yüzeylerden olan uzaklık κ^{-1} 'e kıyasla büyük olduğu ve ϕ_0 'ın büyük-ki $\gamma_0 \cong 1$ - olduğu durumlarda geçerlidir.

Bölüm 2

NÖTRAL AKIŞKANLARA YOĞUNLUK FONKSİYONEL YAKLAŞIM

2.1 GİRİŞ: YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ

Saam, Ebner ve Stroud, bir dış potansiyele maruz basit, düzgün olmayan klasik akışkanlar için herhangi bir $\vec{r}$ noktasındaki $n(\vec{r})$ parçacık yoğunluğunu ve Helmholtz serbest enerjisini ilk prensiplerden tahmin edebilen yaklaşık bir yoğunluk fonksiyonel teori geliştirmişlerdir(Ebner, Saam, Stroud, 1976).

Bir $v(\vec{r})$ dış potansiyelin varlığında sabit bir μ potansiyeli olan ve T sıcaklıklı klasik bir parçacıklar sistemi düşünelim. Mermin'e göre, $n(\vec{r})$ 'nin bir $\tilde{\Omega}[n]$ fonksiyoneli vardır; öyle ki,

$$\Omega \equiv \tilde{\Omega}[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.1)$$

'nin sabit $\mu, T, v(\vec{r})$ ve V hacimde $n(\vec{r})$ 'nin varyasyonuna göre minimum değeri sistemin denge büyük serbest enerjisidir; bu minimumdaki $n(\vec{r})$, denge sayı yoğunluğu-

dur:

$$\left. \frac{\delta \Omega}{\delta n(\vec{r})} \right|_{T,\mu,v(\vec{r}),V} = -v_n(\vec{r}) + v(\vec{r}) \quad (2.2)$$

'dir; burada,

$$v_n(\vec{r}) \equiv - \left. \frac{\delta \tilde{\Omega}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{T,\mu,V} \quad (2.3)$$

şeklindedir. Verilen herhangi bir $n(\vec{r})$ için $v_n(\vec{r})$, basitçe parçacık yoğunluğunu üretecek potansiyeldir (Mermin, 1965).

Alışılmış tarzda, $c(\vec{r}, \vec{r}')$ direkt korelasyon fonksiyonu,

$$\frac{\delta v_n(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \equiv -\beta^{-1} \left[\frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{n(\vec{r})} - c(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (2.4)$$

şeklinde ve $h(\vec{r}, \vec{r}')$ çift korelasyon fonksiyonu,

$$\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta v_n(\vec{r}')} = -\beta n(\vec{r}) \left[\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n(\vec{r}') h(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır; burada $\beta^{-1} = kT$ 'dir ve k , Boltzmann sabitidir. (2.4) ve (2.5)'in

$$\int d\vec{r}'' \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta v_n(\vec{r}'')} \frac{\delta v_n(\vec{r}'')}{\delta n(\vec{r}')} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.6)$$

özdeşliği ile birleştirilmesi düzgün olmayan sistemler için

$$h(\vec{r}, \vec{r}') = c(\vec{r}, \vec{r}') + \int d\vec{r}'' h(\vec{r}, \vec{r}'') n(\vec{r}'') c(\vec{r}'', \vec{r}') \quad (2.7)$$

Ornstein-Zernike bağıntısını verir (Saam, Ebner, 1977).

Şimdi verilen keyfi fakat fiziksel olarak makul bir $n(\vec{r})$ yoğunluğu için $c(\vec{r}, \vec{r}')$ 'i elde edebildiğimizi farzedelim. O zaman biz, $v_n(\vec{r})$ 'i elde etmek için (2.4) bağıntısını fonksiyonel olarak integre etmek isteriz. Bu integrasyon, sistemi bir $n_0(\vec{r})$ başlangıç yoğunluğundan bir $n(\vec{r})$ son yoğunluğuna götürecektir. Lebowitz ve Percus'ün metodunu izleyerek, 0'dan 1'e kadar değişen bir tek α parametresi ile karakterize edilen bir yol seçeriz. İntegrasyon,

$$\beta [v_n(\vec{r}) - n_0(\vec{r})] = -\ln [n(\vec{r})/n_0(\vec{r})] + \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r}' \frac{\partial n(\vec{r}; \alpha)}{\partial \alpha} c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha) \quad (2.8)$$

verir.

$$n(\vec{r}; \alpha) = n_0(\vec{r}) + \alpha [n(\vec{r}) - n_0(\vec{r})] \quad (2.9)$$

şeklinde özel bir seçim ile (2.8) denklemi

$$\beta [v_n(\vec{r}) - n_0(\vec{r})] = -\ln [n(\vec{r})/n_0(\vec{r})] + \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r}' c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha) \times [n(\vec{r}') - n_0(\vec{r}')] \quad (2.10)$$

'a indirger.

$\tilde{\Omega}[n]$ fonksiyonelinin varlığı, (2.10) sonucunun integrasyon yolundan bağımsız olmasını garanti eder. Daha ileri basitleştirme, eğer biz referans durumunu

$$n_0(\vec{r}) = n_0 = \text{sabit} \quad \text{ve} \quad v_0(\vec{r}) = 0 \quad (2.11)$$

şeklinde düzgün yoğunluklu seçersek sonuçlanacaktır. Bu halde (2.10) denklemi,

$$\beta v_n(\vec{r}) = -\ln (n(\vec{r})/n_0(\vec{r})) + \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r}' c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha) [n(\vec{r}') - n_0] \quad (2.12)$$

olur. (2.12)'nin (2.2) denklemini ve aynı yolu kullanarak daha ileri integrasyonu,

$$\begin{aligned} \beta (\Omega - \Omega_0) &= \beta \int d\vec{r} v(\vec{r}) [n(\vec{r}) - n_0] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \ln \left(\frac{n(\vec{r})}{n_0} \right) - \int d\vec{r} [n(\vec{r}) - n_0] \\ &\quad - \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' \int d\vec{r} d\vec{r}' c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha') [n(\vec{r}) - n_0] [n(\vec{r}') - n_0] \end{aligned} \quad (2.13)$$

sonucunu verir; bu denklemdeki Ω_0 , referans durumunun büyük serbest enerjisidir; $c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha)$, $n(\vec{r})$ yoğunluklu sistemin homojen olmayan direkt korelasyon fonksiyonudur ve α , yoğunluk fonksiyonelleri uzayında n_0 yoğunluklu, v_0 dış potansiyelli ve $\Omega[n_0]$ serbest enerjili düzgün bir referans sisteminden $n(\vec{r})$ yoğunluklu, $v(\vec{r})$ dış potansiyelli ve $\Omega[n]$ serbest enerjili bir son duruma olan integrasyon yoludur.

Mermin'in bu teoremi, Ω 'nın tek(yegane) olmasını garanti eder; yani, (2.13) denkleminin kullanılması ile hesaplanan serbest enerji fonksiyoneli integrallerde kullanılan yoldan bağımsız olacaktır. Ayrıca, verilen bir yol boyunca herhangi bir yoğunluk için $c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha)$ 'nın hesaplanabildiğini kabul ederek (2.13) denklemi, Ω ve

$n(\vec{r})$ için yaklaşım yapmamızı sağlar: (2.2) denklemini (2.13) denklemindeki serbest enerji ifadesine uygulayarak denge sayı yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp \left[-\beta v(\vec{r}) + \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r}' c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha) (n(\vec{r}') - n_0) \right] \quad (2.14)$$

şeklinde elde edilir. Yukarıdaki formalizmin tamamlanması için, homojen olmayan direkt korelasyon fonksiyonu $c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha)$ 'nın bilinmesi gereklidir. Şimdi

$$2 \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha') = c(\vec{r} - \vec{r}', \bar{n}) \quad (2.15)$$

kapanma bağıntısı yazılır; bu denklemdeki $c(\vec{r} - \vec{r}')$,

$$\bar{n} = \frac{1}{2} (n(\vec{r}) + n(\vec{r}')) \quad (2.16)$$

ile verilen $\bar{n}$ yoğunluklu düzgün bir akışkan için direkt korelasyon fonksiyonudur**.

Çözücü kuvvetlere ilişkin bu çalışmamızda, birbirine çok yakın olmayan iki duvar arasındaki kuvvetlerle ilgilendiğimizden birinin diğerine olan pertürbasyonu çok büyük değildir ve bu sebeble (2.15) denklemini,

$$2 \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' c(\vec{r}, \vec{r}'; \alpha') \approx c(\vec{r} - \vec{r}'; n_0) = c(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.17)$$

olarak değiştirebiliriz; burada $c(\vec{r} - \vec{r}')$, duvarlardan büyük uzaklıklarda akışkanın direkt korelasyon fonksiyonudur. Bu kabul, duvarlarda doğru olmayacaktır; fakat biz, duvarlar arasındaki mesafedeki değişimin etkisini değerlendirdiğimiz zaman bu önemli olmayacaktır. Bu yaklaşım ile (2.13) denklemi,

$$\begin{aligned} \beta (\Omega[n] - \Omega[n_0]) &= \beta \int d\vec{r} v(\vec{r}) (n(\vec{r}) - n_0) + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \ln \left(\frac{n(\vec{r})}{n_0} \right) \\ &\quad - \int d\vec{r} (n(\vec{r}) - n_0) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' [n(\vec{r}) - n_0] \\ &\quad \times c(\vec{r} - \vec{r}') [n(\vec{r}') - n_0] \end{aligned} \quad (2.18)$$

**Fakat bu kapanma bağıntısı ile elde edilen yoğunluk profilleri, Lane ve arkadaşları tarafından bilgisayar simülasyonunda elde edilenden nitel olarak farklıdır ve onların analizi, bu kapanma bağıntısının hatalı olduğunu göstermektedir(Lane, Spurling et al, 1981).

olur. Bu serbest enerjiyi minimum yapan yoğunluk ise,

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp \left\{ -\beta v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') [n(\vec{r}') - n_0] \right\} \quad (2.19)$$

şeklinde lineer olmayan bir denklem ile elde edilir.

Eğer direkt korelasyon fonksiyonunun etkisi potansiyelin etkisine kıyasla küçük kabul edilirse bu denklem, $c(\vec{r} - \vec{r}')$ 'nün kuvvetlerine açılarak ve sadece birinci mertebe terimler tutularak lineer hale getirilebilir. Sonuç,

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp [-\beta v(\vec{r})] \left\{ 1 + \int d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') [n(\vec{r}') - n_0] \right\} \quad (2.20)$$

'dır.

(2.18) denklemindeki serbest enerji ifadesi, $c(\vec{r} - \vec{r}')$ 'nün ve

$$\{n(\vec{r} - n_0 \exp [-\beta v(\vec{r})])\}$$

'nin kuvvetlerine kareli terimler mertebesine kadar açılabilir. O zaman sonuç,

$$\begin{aligned} \beta (\Omega[n] - \Omega[n_0]) = & \int d\vec{r} \left\{ \frac{n^2(\vec{r})}{2n_0} \exp [\beta v(\vec{r})] - n_0 \beta v(\vec{r}) - \frac{n_0}{2} \exp [-\beta v(\vec{r})] \right\} \\ & - \int d\vec{r} (n(\vec{r}) - n_0) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' [n(\vec{r}) - n_0] c(\vec{r} - \vec{r}') \\ & \times [n(\vec{r}') - n_0] \quad (2.21) \end{aligned}$$

şeklindedir. Bu sonuçların tutarlılığı, eğer serbest enerji $n(\vec{r}')$ 'deki varyasyonlara göre minimum yapılırsa görülebilir. Aranılan $n(\vec{r})$, (2.20) denklemini sağlar (Grimson, Rickayzen, 1981).

2.2 ÇÖZÜCÜ KUVVETLER

Bir akışkan içine yerleştirilmiş katı parçacıkların etkisi, akışkan katıların bölgesinden hariç tutmaktır. Bir D mesafesi ile birbirinden ayrılmış iki düzlem yüzey arasına sıkışmış bir akışkan için yoğunluğun sadece x yönünde değiştiği kabul edildiği zaman (2.18) denklemi, birim alan başına serbest enerji dalgalanmasını şu şekilde verir:

$$\begin{aligned}
\beta (\Delta \Omega) &= \beta (\Omega[n] - \Omega[n_0]) \\
&= \int_0^D dx n(x) \left[\beta v(x) + \ln \left(\frac{n(x)}{n_0} \right) - 1 - \frac{1}{2} \int_0^D dx' c'(x-x') n(x') \right] \\
&\quad - n_0 \int dx \left[\beta v(x) - 1 - \int_0^D dx' c'(x-x') n(x') \right. \\
&\quad \left. + \frac{n_0}{2} \int dx' c'(x-x') \right] \quad (2.22)
\end{aligned}$$

; bu denklemde,

$$c'(x) = \int dy dz c(\vec{r}) \quad (2.23)$$

'dir. (2.13) tarzında bu serbest enerjiyi minimum yapan yoğunluk,

$$\begin{aligned}
n(x) &= n_0 \exp \left\{ -\beta v(x) - n_0 \int d\vec{r} c(\vec{r}) + \int_0^D dx' n(x') c'(x-x') \right\}, \\
0 < x < D \quad (2.24)
\end{aligned}$$

olur. İki düzlem yüzey üzerine etkiyen p basıncı ise,

$$\beta p(D) = - \frac{\partial (\Delta \Omega)}{\partial D} \Big|_{n_0} \quad (2.25)$$

olarak tanımlanır. Şimdi, $v(x)$ 'in duvar potansiyellerinin bir süperpozisyonu olduğunu ve $\int v(x) dx$ 'in D'den bağımsız olduğunu kabul ederek (2.22) denkleminde

$$\beta p(D) = n(D) - \int_0^D dx n(x) \frac{\partial}{\partial D} (\beta v(x)) \quad (2.26)$$

elde ederiz. Biz burada çözücü parçacıklara kıyasla yüzeyleri düzlem olarak değerlendirebilecek derece yeterince büyük parçacıkların (bir akışkan içine gömülmüş iki kalın plakanın) etkileşmesini incelemekte olduğumuza göre, plakaların dışarısındaki sıvıdan doğacak benzer bir basıncı da hesaba katmamız gerekir. Bu basınç, aralarındaki mesafe sonsuz olan iki kalın plaka halindeki ile aynı olacaktır. Bu sebeple, plakaları ayırmak üzere etkiyen toplam kuvvet (birim alan başına),

$$\beta f = \beta p(D) - \beta p(\infty) \quad (2.27)$$

'dir.

Aynı kısıtlamalar altında birim alan başına lineerize serbest enerji ifadesi,

$$\begin{aligned} \beta(\Delta\Omega) = & \int_0^D dx n(x) \left[\frac{n(x)}{2n_0} \exp(\beta v(x)) - 1 - \frac{1}{2} \int_0^D dx' c'(x-x') n(x') \right] \\ & - n_0 \int dx \left[\beta v(x) + \frac{1}{2} \exp(-\beta v(x)) - 1 - \int_0^D dx' c'(x-x') n(x') \right. \\ & \left. + \frac{n_0}{2} \int dx' c'(x-x') \right] \quad (2.28) \end{aligned}$$

şeklinde ve sonra denge yoğunluğu,

$$\begin{aligned} n(x) = & n_0 \exp(-\beta v(x)) \left\{ 1 - n_0 \int d\vec{r} c(\vec{r}) + \int_0^D dx' c'(x-x') n(x') \right\}, \\ & 0 < x < D \quad (2.29) \end{aligned}$$

şeklinde elde edilir. (2.24) denkleminin uygulanması ile lineerize teoride iki düzlem üzerine etkiyen basınç,

$$\begin{aligned} \beta p(D) = & \frac{1}{2n_0} \left\{ n^2(D) \exp[\beta v(D)] - \int_0^D dx n^2(x) \frac{\partial}{\partial D} (\exp[\beta v(x)]) \right. \\ & \left. + n_0^2 \left[\exp[-\beta v(D)] + \int_0^D dx \frac{\partial}{\partial D} (\exp[-\beta v(x)]) \right] \right\} \quad (2.30) \end{aligned}$$

olarak elde edilir.

(2.26) denklemindeki çözücü kuvvetin saptanması, parçacık sayı yoğunluğuna ait bir integral denklemin çözümünü ister. İntegral denklemi için nümerik bir çözüm elde etme metodu, denklemin şekline ve incelenen özel sisteme bağlıdır: Lineer olmayan teoride yoğunluk, (2.24) lineer olmayan integral denklemi ile verilmişti. Bu denklem için en doğru çözüm yöntemi, doğrudan iterasyon yöntemidir. İşleme başlamak için bir başlangıç tahmini, $n(x) = n^{(1)}$ (2.24) denkleminde konur ve bir $n^{(2)}$ "daha gelişmiş-iyi" tahmini elde edilir. Prensib olarak bu işlem devam ettirilir. (2.24) denkleminde bir diğer yaklaşım Gillan'ın metodudur. Bu metod, sıvı yapı integral denklemlerini çözmek için geliştirilmiştir. Bu teknik, iterasyonun yakınsaklığını zorla elde etmek için Newton-Raphson metodunun kullanılması fikrine dayanmaktadır (Gillan, 1979).

Lineer teori((2.29) denklemini) için ise çözüm, bu tezde yapılandır ve dış potansiyelin olmaması özel hali için Kısım 2.3'de ayrıntılı olarak anlatılacaktır:

2.3 LİNEER TEORİ: DIŞ POTANSİYEL YOK

Bu kısımda amacımız, $v(x)$ dış potansiyelini sıfır kabul ederek lineer teoride denge yoğunluğuna ait integral denklemi çözmektir. $v(x) = 0$ halinde, yoğunluğun saptanmasına ait denklem, (2.29) denkleminde $v(x) = 0$ konulması ile kolayca şu şekilde yazılabilir:

$$\delta n(\vec{r}) + n_0^2 \int_{\bar{V}} d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') - n_0 \int_V d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') \delta n(\vec{r}') = 0, (\vec{r}, V' \text{nin içinde}) \quad (2.31)$$

Burada $\bar{V}$, akışkan içindeki katı parçacıkların bölgesidir ve V , geri kalan hacimdir ve

$$\delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n_0 \quad (2.32)$$

'dır. Akışkan içindeki katı parçacıkların, akışkanı katı parçacıkların $\bar{V}$ bölgesine dahil etmeme etkisi,

$$n = 0, \quad \delta n = n - n_0 = -n_0, \quad \bar{V} \text{ hacminde} \quad (2.33)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam yoğunluk cinsinden,

$$n(\vec{r}) - n_0 + n_0^2 \int_{\text{tüm uzay}} d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') = n_0 \int_V d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}'), (\vec{r}, V \text{ içinde}) \quad (2.34)$$

olur. Bu denklem yoğunluk tayini için temel denklemdir. Bu denklemde,

$$\int_{\text{tüm uzay}} d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') = \int_{\text{tüm uzay}} d\vec{r}' c(\vec{r}') = \hat{c}(0) \quad (2.35)$$

bir sabittir; burada $\hat{c}(0)$, $c(\vec{r})$ 'nin $q=0$ için q uzayına Fourier dönüşümüdür (Grimson et al, 1980).

Şimdi (2.34) denklemini, Bölüm 3'deki fiziksel model için kullanmak amacıyla daha kullanışlı hale getirelim:

(2.34) denklemi Percus'un formunda yazılabilir ve de çözümler aynıdır. ^{||} Eğer akışkan $x > 0$ bölgesinde ise o zaman (2.34) denklemi,

$$n(x) - n_0 [1 - n_0 \hat{c}(0)] = n_0 \int_0^\infty dx' c'(x - x') n(x'), \quad x > 0 \quad (2.36)$$

^{||}Percus benzer bir formdan başlamıştır ve yarı sonsuz bir akışkanda yoğunluğun nasıl bulunacağını göstermiştir (Percus, 1976).

olur; burada

$$c'(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy dz c(\vec{r}) \quad (2.37)$$

dir ve ayrıca $x < 0$ için $n(x)=0$ yazarız. Bu problemi Percus'un formuna indirgemek için bir $W(x)$ ağırlık fonksiyonu dahil edilir; öyle ki

$$n(x) - n_0 [1 - n_0 \hat{c}(0)] = \beta W(x) + n_0 \int_0^{\infty} dx' c'(x - x') n(x'), \quad (\text{tüm } x' \text{ ler için}) \quad (2.38)$$

(2.38) denkleminin (2.36) denklemine ve (2.37) denklemini takiben verilen koşula eşdeğer olması için,

$$n(x) = 0, x < 0 \text{ için} \quad \text{ve} \quad W(x) = 0, x > 0 \text{ için} \quad (2.39)$$

şeklinde çözümler aramamız gerekir. Percus, (2.38) denklemini (2.39) kısıtlamaları ve $x \rightarrow \infty$ iken $n(x) \rightarrow n_0$ sınır koşulu ile çözdü. Bu ikinci koşul, $c(\vec{r})$ 'nin erim mesafesi sonlu olduğu zaman (2.38) veya eşdeğer (2.39) denklemini tarafından temin edilir. $x \rightarrow \infty$ iken,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx' c'(x - x') n(x') &= \int_{-\infty}^{\infty} c'(x'') n(x + x'') dx'' \\ &\approx n(x) \int_{-\infty}^{\infty} c'(x'') dx'' \\ &\approx n(\infty) \hat{c}(0) \end{aligned} \quad (2.40)$$

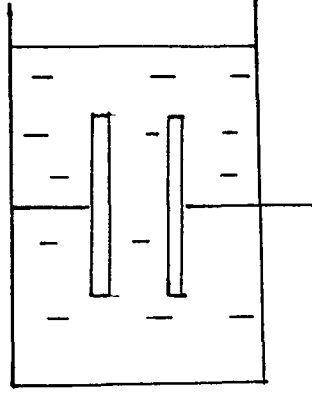
yazarız. Bu ifade, (2.36) denkleminde yerine yazılarak

$$n(\infty) = n_0 \quad (2.41)$$

elde edilir. Buna göre, yarı sonsuz akışkan problemi için (2.36) denklemini Percus'un denklemine eşdeğerdir ve aynı çözümlere sahiptir (Grimson et al, 1980).

2.4 İKİ DUVAR ARASINDAKİ ÇÖZÜCÜ KUVVETLER

Şekil(2.1)'deki gibi büyük bir kap içindeki bir sıvı içine gömülmüş iki kalın plaka düşünelim. Duvarlar birbirlerine yaklaşıpken plakalar arasından bir miktar sıvı, ter-



Şekil 2.1: Bir sıvı içine gömülmüş bir çift plakanın şematik gösterimi.

modinamik dengenin sanki plakalar yokmuş gibi olduğu uzak bir yere gider.

Aralarındaki mesafe D olan plakalar arasındaki kuvvet,

$$f = - \frac{\partial (\Delta \Omega)}{\partial D} \Big|_{n_0} \quad (2.42)$$

'dır. (2.38) denklemi, $v(x) = 0$ için düzenlenmesi ile

$$\begin{aligned} \beta n_0 \Delta \Omega(D) = & \frac{1}{2} \int_0^D \delta n^2(1) d1 + \frac{n_0^2}{2} \int_c d1 - \frac{1}{2} n_0 \int_0^D d1 \int_0^D d2 \delta n(1) \\ & \times c'(1, 2) \delta n(2) \\ & + n_0^2 \int_c d1 \int_0^D d2 c'(1, 2) \delta n(2) - \frac{1}{2} n_0^3 \int_c d1 \\ & \times \int_c d2 c'(1, 2) \quad (2.43) \end{aligned}$$

olarak yazılır; burada sıvı $0 \leq x \leq D$ bölgesindedir ve

$$c'(1, 2) = c'(x_1 - x_2)$$

$$d1 = dx_1$$

$$d2 = dx_2$$

'dir ve c' , x 'in $x < 0$ ve $x > D$ olduğu aralığı gösterir. Bu tarzda δn ,

$$\delta n(1) + n_0^2 \int_c d2 c'(1, 2) d2 = n_0 \int_0^D c'(1, 2) \delta n(2), \quad 0 \leq x_1 \leq D \quad (2.44)$$

denklemini sağlar. $(\Delta \Omega)$ 'nın D 'e göre diferansiyelini alırken δn çözümünün D 'e bağlı olacağı belirtilmişti. Bununla birlikte δn , $\Delta \Omega$ 'ı sabit yapacak şekilde seçildiğinden

δn 'deki değişmeler $\Delta\Omega$ 'a birinci mertebede etkimez. Bu sebeple δn 'nin D 'e göre birinci türevi, $\Delta\Omega$ 'nın birinci türevine katkıda bulunmayacaktır. Bu tarzda birim alan başına kuvvet,

$$\begin{aligned}\beta n_0 f &= -\beta n_0 \left(\frac{\partial \Delta\Omega}{\partial D} \right) \Big|_{n_0} = -\frac{1}{2} \delta n^2(D) + \frac{1}{2} n_0^2 \\ &+ n_0 \int_0^D d2 \delta n(D) c'(D, 2) \delta n(2) - n_0^2 \int_{c'} d1 c'(1, D) \delta n(D) \\ &+ n_0^2 \int_0^D d2 c'(D, 2) \delta n(2) - n_0^3 \int_{c'} d2 c'(D, 2)\end{aligned}\quad (2.45)$$

şeklinde elde edilir.

$$\int_0^D d2 c'(D, 2) \delta n(2)$$

için (2.44) denklemi kullanılarak,

$$\beta n_0 f = \frac{1}{2} [n_0 + \delta n(D)]^2 = \frac{1}{2} n^2(D) \quad (2.46)$$

elde edilir. Daha önce söylediğimiz üzere bu kuvvet, sadece plakaların yüzeyindeki yoğunluğa bağlıdır; fakat benzer bir kuvvet plakaların dışındaki sıvıdan doğacaktır ve bu kuvvet, eğer duvarlar birbirlerinden yeterince uzak ise iki plaka birbirinden sonsuz mesafe ile yarılmış gibi olan ile aynı olacaktır. Bu tarzda plakaları ayırmaya çalışan birim alan başına toplam kuvvet,

$$f = \frac{n^2(D) - n^2(\infty)}{2 \beta n_0} \quad (2.47)$$

'dir. (2.47) denklemi, yoğunluk bilindiği zaman çözücü kuvveti hesaplamada basit bir formüldür.

Bölüm 3

MODEL SİSTEM, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Verilen bir sistem için sisteme ait korelasyon fonksiyonu bilindiği zaman, akışkan yoğunlukları ve duvarlar arasındaki kuvvetlerin hesaplanmasında önceki bölümün formalizmi kullanılır. Biz burada katı çubuk model sistemini değerlendireceğiz:

a uzunluklu ve tek boyutlu katı çubuklar topluluğu. Bu topluluk için korelasyon fonksiyonu

$$c(x) = -(1 - n_0 a)^{-2} (1 - n_0 a) \theta(a - |x|) \quad (3.1)$$

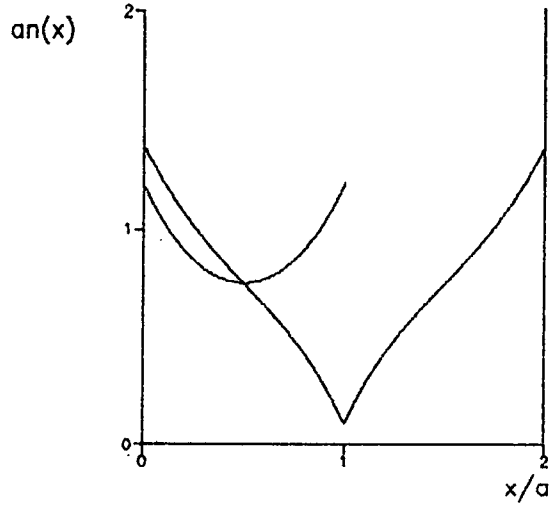
şeklindedir; bu denklemden n_0 bulk yoğunluğudur ve θ , $x < 0$ için $\theta(x) = 0$ ve $x > 0$ için $\theta(x) = 1$ olan *Heaviside fonksiyonudur*.

(2.36) integral denkleminde $(0,D)$ aralığı N parçaya bölünür ve integral yerine toplam yazılır; böylece (2.36) integral denklemi bir matris denklem haline dönüştürülmüş olur; burada d , duvarlar arasındaki mesafedir. Daha sonra matris denklemin sağ tarafını oluşturan sabit

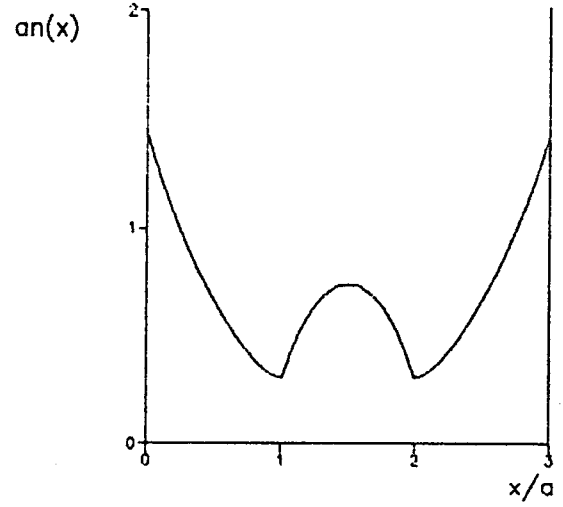
$$-n_0 [1 - n_0 \hat{c}(0)] \quad (3.2)$$

ifadesi hesaplanır. Şimdi matris denklem ters çevrilerek N tane yoğunluk bulunur. Doğruluk, N sayısı arttırılarak test edilir. $n_0 a = 0,6$ için bulunan yoğunluklar

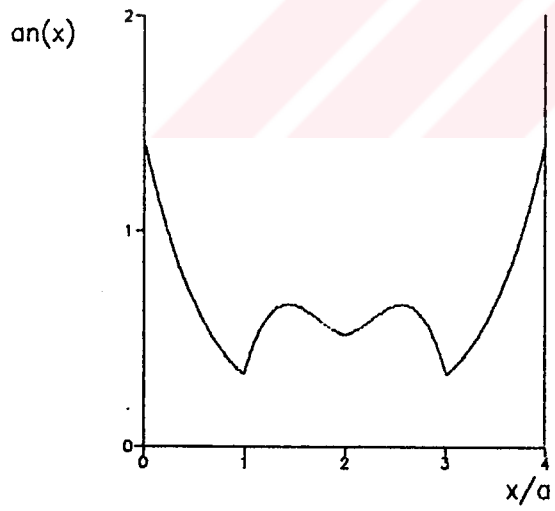
Şekil(3.1)'de gösterilmektedir.



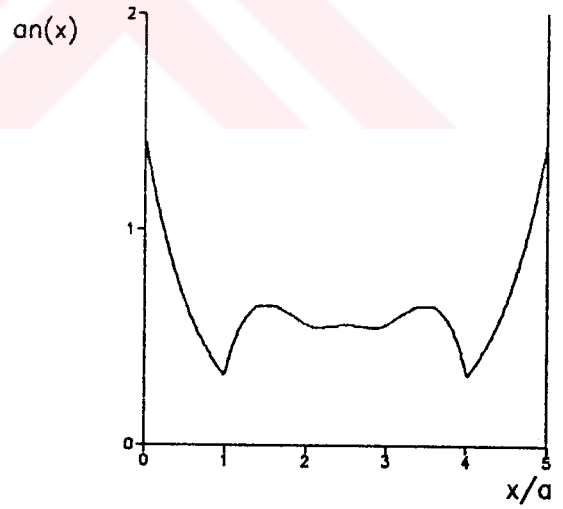
(a): $D/a=1,2$



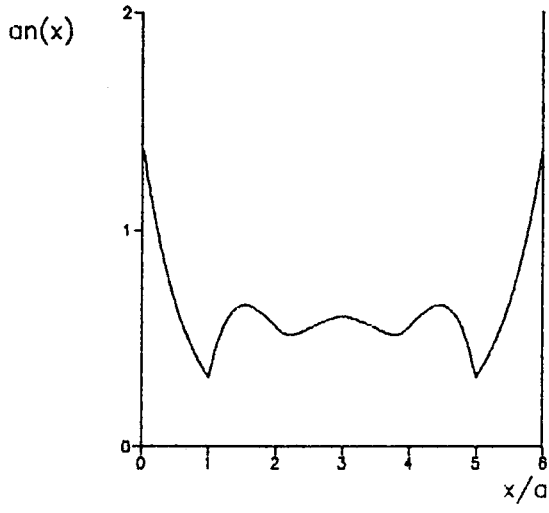
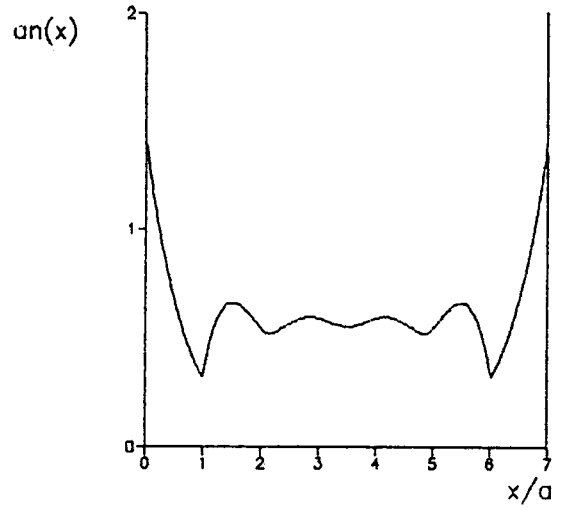
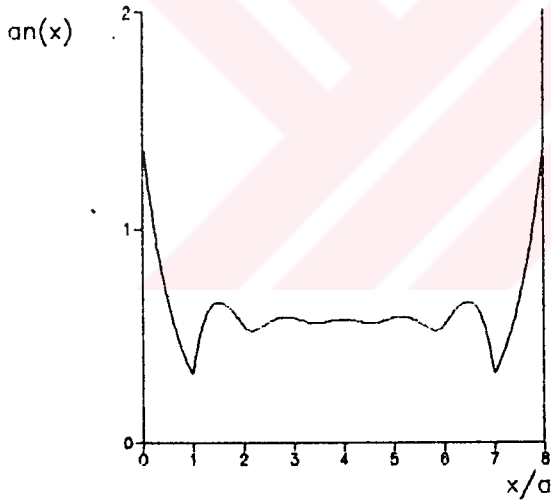
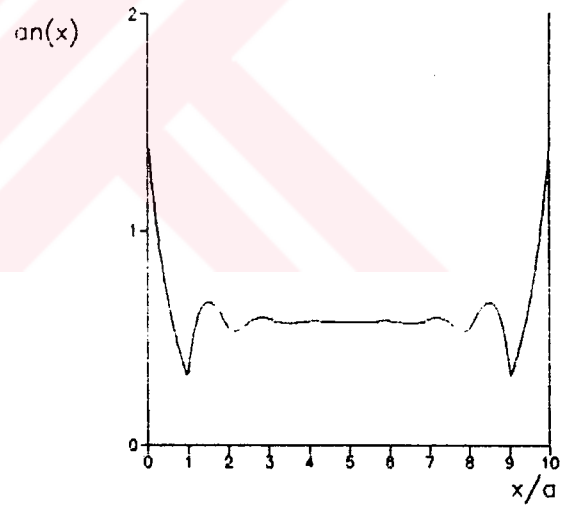
(b): $D/a=3$



(c): $D/a=4$

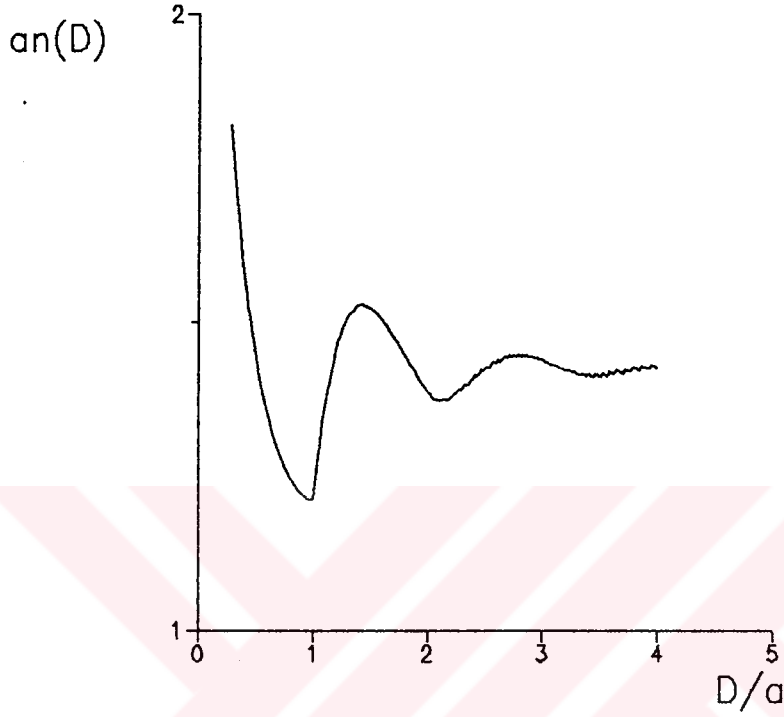


(d): $D/a=5$

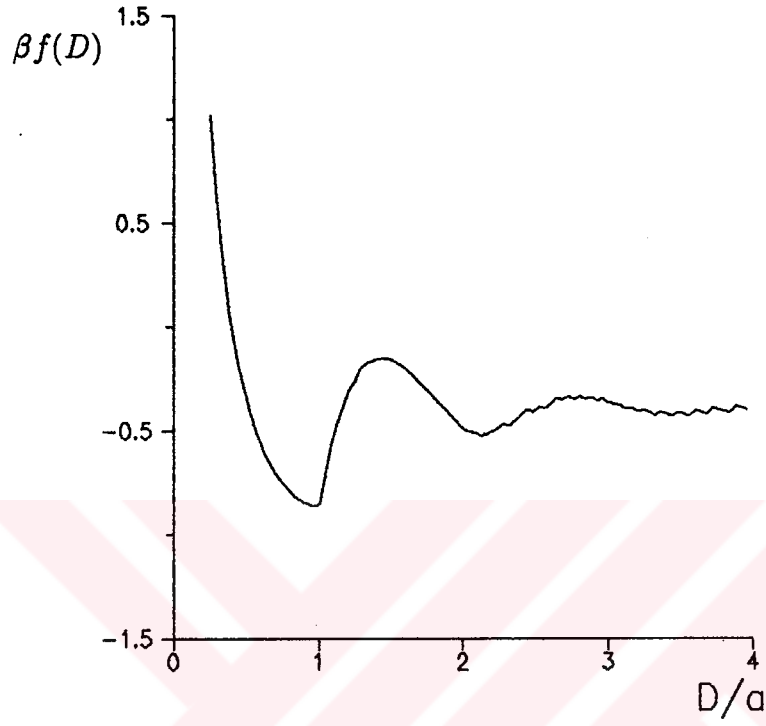
(e): $D/a=6$ (f): $D/a=7$ (g): $D/a=8$ (h): $D/a=10$

Şekil 3.1: Duvarların farklı D ayırım mesafeleri için denge yoğunluğunun $n_0 a = 0,6$ olduğu tek-boyutlu katı çubuk akışkanı için $n(x)$ 'in x ile değişimi. (a) $D/a=1,2$, (b) $D/a=3$, (c) $D/a=4$, (d) $D/a=5$, (e) $D/a=6$, (f) $D/a=7$, (g) $D/a=8$, (h) $D/a=10$

Yoğunluk profilindeki ve dolayısıyla duvardaki önemli değişiklikler şekillerden anlaşılabilceği üzere sadece $\leq 4a$ olan mesafelerde olmaktadır. Şekil(3.2) ve Şekil(3.3)'de $n(D)$ duvar yoğunluğunun ve $f(D)$ kuvvetinin D duvar ayırımları ile olan değişimleri verilmektedir.



Şekil 3.2: $n_0a=0,6$ olan tek boyutlu katı çubuk akışkanı için $n(D)$ duvardaki yoğunluğun duvarların D mesafesi ile değişimi.



Şekil 3.3: $n_0 a = 0,6$ olan tek boyutlu katı çubuk akışkanı için duvarların ayırım mesafelerinin bir fonksiyonu olarak iki duvar arasındaki $f(D)$ çözücü kuvveti.

DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR

Kolloidal sistemlerin karmaşık davranışı eğer etkileşme potansiyeli tam olarak saptanırsa anlaşılabilir. Böyle bir potansiyel, hem termodinamik özellikleri ve hem de viskozite v.s. gibi transport(taşınma) katsayılarını elde etmek için istatistiksel mekanikte kullanılabilir. Böyle potansiyellere ait ifadeleri türetmede, süreklilik teorileri daima kullanılır ve herhangi bir eritken(solvent) yapı özellikle arayüzey bölgesinde bulandırılır. Fakat iki parçacık veya arayüzey birbirlerine yaklaşırlarken böyle bir yapının kendi tutarlılığını değiştirecek bir mekanizma ekseriya yoktur. Bu durum, bir çarpışma esnasında adsorplamış malzemenin yeni bir dağılımının olmaması düşüncesini getirir; fakat birçok hallerde arayüzey bölgesinde malzemenin yeni bir dağılımı meydana gelebilir ve gelecektir. Özellikle Stern tabakalarını içeren su moleküllerinin ve iyonlarının yönlenmesi ve sayısı, komşu bir Stern tabakasının varlığından kesinlikle etkilenecektir. Bu sebeple kısa mesafelerde kolloidal parçacıklar arası potansiyeller hakkındaki bilgilerimiz esasen deneyseldir.

Eritken yoğunluğuna parçacık yaklaşımının etkisinin teorik bir çalışmasını sağlayan en basit giriş noktası, eritkenin su olmadığı fakat basit bir akışkan olduğu ve kolloidal parçacıkların yüzeylerinin düzlem olarak değerlendirilebilecek kadar büyük olduğu bir model yardımıyla. Düzlem yüzey yaklaşımı esasen matematikseldir.

Percus, serbestçe yayılan boyuna yoğunluk dalgaları içeren bir model kullanarak bir tek yüzeydeki adsorpsiyonu incelemiştir. Percus, tek-boyutlu katı çubuklar ve üç-boyutlu Percus-Yevick katı küreler akışkanını ayrıntılı olarak incelemiştir.

Bu çalışmada iki duvar arasındaki yoğunluk profilini bir bulk doğrudan korelasyon fonksiyonu cinsinden veren bir yoğunluk fonksiyonel formalizmi geliştirildi. Bu çalışmadaki metod, katı cisimlerin varlığından dolayı olan pertürbasyonun küçük olması kabülüne dayanmaktadır. Bu, katı cisimlerden küçük mesafelerde ve akışkan kritik bölgeleri yakınında geçerli olmayacaktır. Önemli olarak, bu çalışmada pertürbe yoğunlukların yavaşça değiştiği şeklinde daha ileri bir kabül yapılmamıştır ki bazı

Çalışmacılar(Marcelja, Mitchell, Ninham ve Schulley gibi) bu kabl yapmışlardır; fakat bu kabl birçok önemli hallerde yanlış olacaktır.

Serbest enerjinin minimizasyonu ile elde edilen yoğunluk profiline ait integral denklem duvarlar arasındaki mesafenin sossuz olması limitinde Percus'un elde ettiğine indirgediği gösterilmiştir. Katı ubuklar için elde ettiğimiz nümerik sonuçlar gösterilmiştir.

İlerki çalışmalarda katı diskler akışkanı ve katı küreler akışkanı için benzer nümerik sonuçlar elde edilebilir. Katı ubuklar modelinin fiziksel açıdan ilkel olmasından dolayı bu modeller için sonuçların elde edilmesinin faydalı olacağı açıktır. Bu tür çalışmalar için bu Yüksek Lisans çalışmamın faydalı olacağını mit ederim.



Kaynaklar

- [1] Gillan, M.J., 1979, Mol.Phys., 38: 1781-1794
- [2] Grimson, M.J., Rickayzen, G. and Richmond, P., 1980, Mol.Phys., 39: 61-73
- [3] Grimson, M.J., Rickayzen, G., 1981, Mol.Phys., 42: 767-777
- [4] Hiemenz, P.C., 1977, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker Inc.
- [5] Horn, R.G., Israelachvili, J.N., 1981, J.Chem.Phys., 75: 1400- 1411
- [6] Lane, J.E., Spurling, T.H., Freasier, B.C., Perram, J.W. and Smith, E.R., 1979, Phys.Rev.A, 20: 2147
- [7] Mermin, N.D., 1965, Phys.Rev.A, 137: 1441-1443
- [8] Percus, J.K., 1976, J.Statist.Phys., 15: 423

- [9] Saam, W.F., Ebner, C., 1977, Phys.Rev.A, 15: 2566-2568
- [10] Ebner, C., Saam, W.F., Stroud, D., 1976, Phys.Rev.A, 14: 2264



Ö Z G E Ç M İ Ş

1970 yılında Muğla ili Köyceğiz ilçesinde doğdum. İlkokulu Köyceğiz'de, orta ve lise eğitimimi Acıpayam/Denizli'de tamamladım. 1992 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun oldum ve aynı yılda Yüksek Lisans eğitimime başladım. Halen aynı üniversitede Arş.Gör. olarak çalışmaktayım.

Şahin UYAYER

Ocak,1996.



3.5
2000.01.01
BOKULANTASION MEHMET