

ELEKTROSTATİK KORELASYONLARIN YUMUŞAK MADDELERDE DAVRANIŞI ÜZERİNE BİR İNCELEME

Ertuğrul KIRAÇ^{a*}, Hasan TATLIPINAR^b

^a*İstanbul Gedik Üniversitesi, Savunma Teknolojileri Doktora Programı, İstanbul, Türkiye*
E-mail: ertugrulkirac@hotmail.com

^b*Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul, Türkiye*
E-mail: htatli@yildiz.edu.tr

Received 18 October 2023; revised 16 December 2023; accepted 18 December 2023

Özet

Birçok bilim dalı için yumuşak maddeler ilgi çekicidir. 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 malzeme, fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerin ortak kullanıldığı bir alandır. Günümüzde boya endüstrisi, nanoteknoloji, ilaç sanayi, gıda sanayi benzeri birçok alanda uygulamaları olan bu maddelerin fiziksel özelliklerinin çalışılması oldukça önemlidir. Burada 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 vardır. Bu etkilerin detaylı incelenmesi yumuşak madde teknolojisinde verimli ve yeni uygulamalara yön verecektir.

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

1. Giriş

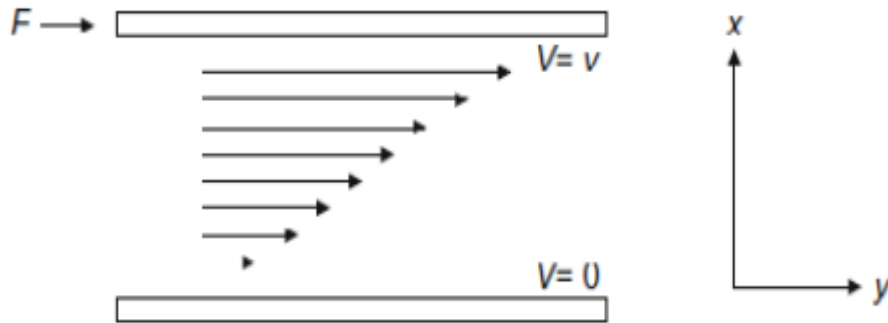
Makroskopik özellikleri, maddelerin parçaları arasındaki moleküller arası etkileşimlerin gücüne ve uzunluğuna bağlıdır. Moleküller arasındaki çekim kuvveti termal hareket etkisini ortadan kaldırdığında gaz molekülleri sıvı içerisinde yoğunlaşır. Sıvı donma noktasının altında soğutulursa bir katı oluşturur, 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 buldukları 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 visköz 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 koloidal 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 [1-4].

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.

2. Malzeme ve Metot

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



Şek. 1. Bir sıvının basit kayma geometrisi.

Numunelerin sertlik ölçümleri FM-ARS 7000 (Future Tech Corp Tokyo, Japonya) tam otomatik mikro sertlik test sistemi kullanılarak, 100 g yükte 15 saniye süreyle yapıldı. Geri kalan kısım ise Instron Universal Testing kullanılarak çekme mukavemeti ölçümü için şekillendirilmiştir.

2.1. Elektrostatik Perdeleme

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

$$U(r) = Q_1 Q_2 V(r) \quad (1)$$

olarak yazılabilir. Burada,

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

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 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 mikroskobik konfigürasyonların ağırlıklı toplamı, Boltzmann faktörü ile her bir konfigürasyonun elektrostatik enerjisine bağlıdır.

Ancak uygulamada bu yol çeşitli nedenlerden dolayı karmaşıktır, denklem 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 etkilenen 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.

Hemen hemen tüm durumlarda yüklü nesnelere su içinde çözündürülür. 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 nesnelere çevresine yönelir. Bu durumda, iyi bir yaklaşımın elde edilebilmesi için çözücünün polarizasyon etkisi, kısmi bir dielektrik sabiti e 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 [4]. Bu durumda Coulomb potansiyeli,

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T r} = \frac{I_B}{r} \quad (3)$$

şeklinde yazılır, burada $I_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T)$ Bjerrum uzunluğu ve termal etkileşim gücü mesafesidir, $I_B \approx 0,7$ nm'lik bir değere sahiptir [4].

2.2. 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. Kolloid, molekül ve kum tanesi gibi makroskopik tanecikler arası bir boyuta sahiptir ve genellikle 1 nm ile 1 µm arasında bir boyuttadır. Bu küçük boyuttan 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 [4]. Aşağıdaki tabloda kolloid türleri ve örnekleri verilmiştir.

Tablo 1. Kolloidal dispersiyon türleri ve örnekleri [4].

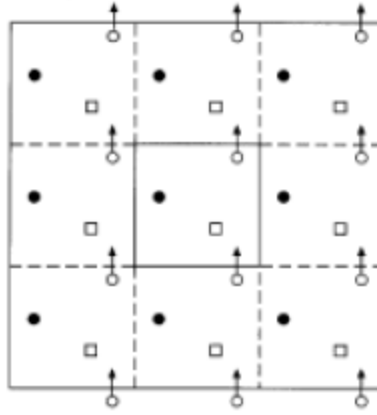
Dağıtıcı Faz	Dağılıma Ortamı	İsim	Örnekler
Sıvı	Gaz	Sıvı aerosol	Sis, sıvı spreylar
Katı	Gaz	Katı aerosol	Duman
Gaz	Sıvı	Köpükler	Köpükler
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Süt, mayonez
Katı	Sıvı	Süspansiyon	Boya, diş macunu
Gaz	Sıvı	Katı köpükler	Poliüreten, sünger
Sıvı	Katı	Katı emülsiyon	Dondurma, asfalt
Katı	Katı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

3. Kuramsal Yöntemler

3.1. 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 metot 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 2). Bir kutu içerisinde hareket eden parçacıkların olduğu tüm simülasyon metotlarında; moleküler dinamik, Brownian dinamiği ve Monte Carlo simülasyonlarında periyodik sınır koşulları uygulanır [5].



Şek. 2. Bir sıvının basit kayma geometrisi. Bir bilgisayar simülasyonundaki periyodik sınır koşulları.

3.2. 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, herbir 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.

3.3. Brownian Dinamiği Metodu

Adından da anlaşılacağı gibi bu metod, 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 enerjide dağıtır. Sonuç, ortalama kare kuvvet (mean square force) ile kontrol edilen sıcaklık değerinden sapmaz. Brownian dinamiği metodu, moleküler dinamik metodlarının uygun olmadığı durumlarda kullanılır [5].

4. Sonuç

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.

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 biraraya 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.

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 taşınmanın 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 [6-7].

Teşekkür

Bu çalışmada yüksek lisans tezimi kullanılmıştır, yüksek lisans tez danışmanım Hocama ayrıca teşekkür ederim.

References

- [1] P. A. Hassan, G. Verma, R. Ganguly, *Functional Materials*, First Edition, Elsevier, Kharagpur (2012).
- [2] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, First Edition, Oxford University Press, New York (2002).
- [3] C. N. Likos, *Effective Interactions in Soft Condensed Matter Physics*, Physics Reports, Elsevier, Dusseldorf (2000).
- [4] E. Kırac, *Yumuşak maddelerde elektrostatik korelasyonların incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye (2014).
- [5] M. Elimelech, J. H. V. Zanten, Determination of absolute coagulation rate constants by multi angle light scatterin, *Colloid Interface Sci.*, 154: 17 (1992).
- [6] Y. Levin, M. E. Fisher, Criticality in Ionic Fluids: Debye-Huckel, Bjerrum and Beyond, *Phys. Rev. Lett.*, 71: 3826 (1993).
- [7] M. E. Fisher, Y. Levin, Criticality in the Hard Sphere Ionic Fluid", *Physica A*, 225: 164 (1996).