

**Metal Oksit Yüzeylerinin Çözeltilerdeki Yük
Dağılımının Atomik Kuvvet Mikroskobu İle
Belirlenmesi**

Proje No: 106T695

Prof.Dr. Mehmet POLAT

HAZİRAN 2012
İZMİR

ÖNSÖZ

Mineral, seramik, çevre, biyoloji, boya, ilaç, kozmetik vb. alanlarda mikron ve nano boyutlardaki tanelerin çözeltiler içinde etkileşimlerinin temelinde yatan elektrostatik yüklerin yüzeyde dağılımının belirlenmesi için bir yöntem mevcut değildir.

Bu projenin ana hedefi, örnek metal oksit yüzeylerinin sulu çözeltiler içinde kazandıkları elektrostatik yüklerin katı yüzeyindeki dağılımının, Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak tayin edilebileceğinin gösterilmesi ve bunun için gerekli yöntemlerin geliştirilmesidir.

Bu hedefe yönelik olarak, örnek bir metal oksit olan kuvarzın küresel tanelerinden hazırlanan mikron boyutlarındaki kolloid uçlar, yine kuvarz bir yüzey ile bu tane arasındaki atomik kuvvetlerin ölçülmesinde kullanılmıştır. Ölçülen kuvvetlerin teorik analizi vasıtasıyla ölçüm yapılan noktadaki yüzey yükü tayin edilmiştir. Katı yüzeyinde birçok noktada bu işlemin tekrarlanması ile, yüzeyin yük dağılımı belirlenmiştir.

Yürütülen bu proje TÜBİTAK tarafından "Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Projeleri Destekleme Programı" kapsamında 24 ay süresince desteklenmiştir.

İÇERİK	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İçerik	ii
Tabolar Listesi.....	iv
Şekiller Listesi	v
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Van der Waals Etkileşimleri.....	2
1.1.1. Atomlar ve Moleküller Arasındaki Van der Waals Etkileşimleri.....	2
1.1.2. Makroskopik Sistemler Arasındaki Van der Waal Etkileşimleri	5
1.2. Elektrostatik Etkileşimler.....	9
1.2.1. Su İçindeki Katı Yüzeylerinde Elektrostatik Yük Oluşumu: Elektriksel Çifte Tabaka (EDL)	10
1.2.2. Su İçindeki Katı Yüzeylerinde Elektrostatik Yük Oluşumu: Gouy-Chapman EDL Modeli	11
1.2.3. Su İçinde Etkileşen İki Katı Yüzeyi Arasındaki Elektrostatik Basınç	15
1.2.3.1. Elektrostatik Basıncın Analitik Hesaplanması: Debye-Hückel Yakınsaması	18
1.2.3.2. Elektrostatik Basıncın Analitik Hesaplanması: Genel Çözüm	21
1.2.4. Sabit Yük ve Sabit Potansiyel Yüzeyleri	21
1.3. Teorik Basınç Değerlerinin Ölçülen Kuvvet Değerlerine Dönüştürülmesi: (Deryaguin Metodu)	22
2. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER VE KARAKTERİZASYONU	23
2.1. Metal Oksit Yüzeyleri.....	23
2.2. Metal Oksit Tozları	24
2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri	25
2.2.2. FTIR Ölçümleri	26
2.2.3. Tane Boyutu Ölçümleri	27
2.2.4. SEM Grafileri.....	28
2.2.5. BET Yüzey Alanı Ölçümleri	29
2.2.6. Zeta potansiyeli Ölçümleri	30
2.3. Projede Kullanılan Diğer Yardımcı Malzemeler.....	32

3. YÖNTEM	33
3.1. Temizleme Prosedürleri	33
3.1.1. Metal Oksit Yüzeylerinin Atomik Seviyede Temizlenmesi ve İncelenmesi.....	33
3.1.2. Kolloid Prob Olarak Kullanılacak Tanelerinin İzole Edilmesi ve Temizlenmesi	36
3.2. Kantileverlerin Yay Sabitlerinin Tayini.....	41
3.3. Nanomanipulator	47
3.4. Kolloid Probların Nanomanipülatör Kullanılarak Hazırlanması.....	50
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
4.1. Örnek Kuvvet Ölçümleri	53
4.1.1. Kuvvet Ölçümüne Hazırlanılması.....	53
4.1.2. Kuvvet Ölçümünün Yapılması.....	53
4.1.3. Ham Kuvvet Sinyallerinin Gerçek Kuvvet-Uzaklık Verilerine Dönüştürülmesi	55
4.1.4. Kuvvet-Uzaklık Eğrilerinin Teori ile Kıyaslanması ve Yüzey Yükünün Tesbiti.....	57
4.2. Yüzey Yükünün Tesbiti için Yapılan Kuvvet Ölçümleri.....	58
5. SONUÇ	63
6. REFERANS	64

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Projede kullanılan Safir ve Kuvarz tek-kristal yüzeylerine ait detaylar	24
Tablo 2.2. Projede kullanılan tozlara ait detaylar	25
Tablo 3.1. Yay sabitlerinin hesaplama yöntemleri ve her yönetime ait hata payları.....	43
Tablo 3.2. Seçilen 10 kantilevere ait hesaplanmış yay sabitleri	46
Tablo 3.3. Nanomanipülatörün teknik özellikleri.....	48

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. CH ₄ için moleküller arası Lennard-Jones potansiyeli	2
Şekil 1.2. İki sonsuz plaka arasındaki çekim enerjisinin hesaplanmasında kullanılan geometri.....	6
Şekil 1.3. Çözeltideki bir katı yüzeyinde oluşan Elektriksel Çifte Tabaka ve difüz tabakada potansiyel değişimi	11
Şekil 1.4. Çözeltide diğer tüm yüzeylerin etki alanı dışında bulunan izole bir plaka için simetrik 1:1 elektrolit varlığında difüz tabakada potansiyel değişimi.....	14
Şekil 1.5. Çözeltide $x=\infty$ ve $x=h$ uzaklığında etkileşen iki yüzey arasında potansiyel profili $\psi(x)$ 'in gelişimi.....	19
Şekil 1.6. 20 nm uzaklıktaki iki plaka arasında 25,50 ve 100 mV yüzey potansiyelleri için elde edilen plakalar arası potansiyel profilleri.....	20
Şekil 2.1. Kuvarz tozunun (SiO ₂ -P) X-ışını kırınım deseni	25
Şekil 2.2. Alumina (Al ₂ O ₃ -P) tozunun X-ışını kırınım deseni	26
Şekil 2.3. SiO ₂ -P tozunun FTIR Spektrometresi	27
Şekil 2.4. Al ₂ O ₃ -P tozunun FTIR Spektrometresi	27
Şekil 2.5. SiO ₂ tozunun tane boyut analizi sonuçları	28
Şekil 2.6. Al ₂ O ₃ tozunun tane boyut analizi sonuçları	28
Şekil 2.7. SiO ₂ -P tozunun SEM mikrografı	29
Şekil 2.8. Al ₂ O ₃ -P tozunun SEM mikrografı	29
Şekil 2.9. SiO ₂ -P tozunun ultra saf su ve 10 ⁻³ M KCl içerisinde zeta potansiyel ölçümü	31
Şekil 2.10. Al ₂ O ₃ -P tozunun ultra saf su, KCl 10 ⁻³ M içerisinde zeta potansiyel ölçümü	31
Şekil 3.1. Z-kesit Kuvarz kristal yüzeyinin (SiO ₂ -S) Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri.....	34
Şekil 3.2. 0001 Safir kristal yüzeyinin (Al ₂ O ₃ -S)Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri.....	34
Şekil 3.3. Z-kesit Kuvarz kristal yüzeyinin (SiO ₂ -S) Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsü	35
Şekil 3.4. 0001 Safir kristal yüzeyinin (Al ₂ O ₃ -S) Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	35
Şekil 3.5. Değişik çözelti koşullarında 2 µm'lik silika taneleri arasındaki etkileşim enerjisi	37
Şekil 3.6. 0-10 µm boyut aralığındaki tanelerin çökeltme hızları	38
Şekil 3.7. Dağıtılmış (disperse edilmiş) silika taneleri.....	39

Şekil 3.8. Membran filtre üzerinde immobilize edilmiş silika taneleri	39
Şekil 3.9. UV lambasına yerleştirilen kolloid prob şeması.....	40
Şekil 3.10. UV Işımasının kantileverin lazer ışığını yansıtma kapasitesine etkisi	41
Şekil 3.11. Atomik Kuvvet Mikroskobu kantileveri ucu.....	42
Şekil 3.12. Atomik Kuvvet Mikroskobunda kuvvet ölçümünün prensibi	42
Şekil 3.13. Hooke's yasasına göre, uygulanan kuvvet ile yayın göstereceği uzamanın ilişkisi.....	43
Şekil 3.14. Testlerde kullanılan 10 Kantilevere ait a) uzunluk b) genişlik, c) salınım frekansı ve d) osilatör değişim değerleri.....	45
Şekil 3.15. Çalışmalarda kullanılan manivelaların yay sabitleri.....	47
Şekil 3.16. Kolloid problemlerin yapımında kullanılan nanomanipulator	49
Şekil 3.17. Kolloid prob yapımında kullanılan malzemeler	50
Şekil 3.18. Nanomanipulatörde kolloid prob yapımı işlemleri.....	52
Şekil 4.1. AFM den kuvvet eğrilerinin elde edilme prensibi.....	54
Şekil 4.2. AFM den elde edilen ham kuvvet ölçümü sonuçları	55
Şekil 4.3. Şekil 4.2'deki ham kuvvet ölçümü sonuçlarından transformasyon sonucu elde edilen kuvvet-uzaklık eğrisi	56
Şekil 4.4. Şekil 4.3'deki kuvvet-uzaklık eğrisinin teorik kuvvetlerle kıyaslanması	58
Şekil 4.5. Yüzeyde seçilen 16 noktada yapılan ölçümler sonucu elde edilen kuvvet-uzaklık eğrileri	59
Şekil 4.6. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri	60
Şekil 4.7. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri	61
Şekil 4.8. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri	62
Şekil 4.9. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri	62

Metal Oksit Yüzeylerinin Çözeltilerdeki Yük Dağılımının Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Belirlenmesi

Mineral, seramik, çevre, biyoloji, boya, ilaç, kozmetik vb. endüstrilerde sulu çözeltilerde dağılmış koloidal tanelerin homojenitesi, dağılılabirliği, kararlılığı, akıcılığı ve şekillendirilebilirliği bu endüstrilerdeki uygulamaların başarısını belirler. Bu özelliklerin kontrolü, sistemi oluşturan tanelerin karşılıklı etkileşimlerinin kontrol edilebilmesine bağlıdır. Sistemdeki diğer bileşenlerin (yüzey aktif maddeler, proteinler vb) tane yüzeylerine adsorpsiyonu da bu etkileşimler tarafından belirlenir.

Van der Waals (VdW) ve Elektriksel Çifte Tabaka (EDL) kuvvetleri, bu etkileşimlerin başlıca bileşenleridir. Tanelerin iç yapısına dayalı olan VdW etkileşimleri bir koloidal sistem için sabit kabul edilebilir. Tanelerin çözeltide kazandıkları yüzey yükleri tarafından belirlenen EDL kuvvetleri ise çözelti kimyasına bağlı olarak büyük değişimler gösterir. Bu nedenle, EDL kuvvetlerinin manipülasyonu, kolloid sistemlerin kontrolünde kullanılan başlıca yöntemdir.

Sulu çözeltilerde dağılmış metal oksitli yüzeylerinde, pH ya bağlı olarak, artı ve eksi yükler oluşur. Bu yüklerin oranları yüzeyin yük dağılımını belirler ve tane-tane, tane-adsorbant etkileşiminde önemli rol oynar. Yüzey yüklenmesinin ölçülmesinde kullanılan elektroforetik ya da titrasyon yöntemleri yüzey yük dağılımı değil, sistemin ortalama yük değerini vermektedir.

Nanometre seviyelerinde topografik yüzey analizi yapmak için kullanılan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) sulu çözeltilerdeki yüzeyler arasındaki atomik kuvvetleri ölçmekte kullanılabilir. Bu amaçla, yük dağılımı ölçülmek istenen yüzey, standard AFM ucu yerine, istenen bir malzemeden üretilen küresel AFM uçları ile taranır. Bu metod Kolloid Prob Yöntemi olarak bilinir ve ölçülen kuvvet, prob tanesi ile taranan yüzey arasındaki kuvvet olacaktır. AFM de nanonewton ve hatta daha hassas seviyelerde kuvvet ölçümleri yapılabilirliği mümkündür.

Bu çalışmada, alumina ve silika gibi örnek metal oksit yüzeyleri ile bu malzemelerden yapılan kolloid problemler arasında, farklı çözelti koşullarında, AFM kuvvet ölçümleri yapılmıştır. Bu kuvvetlerden teorik analizlerle elektrostatik bileşenin izole edilmesi sayesinde taranan yüzeyin yük dağılımı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler:

Atomik Kuvvet mikroskobu, DLVO Teorisi, Koloidal Kuvvetler, Kolloid Uç Yöntemi, Yüzey Yükü

Determination of Surface Charge Distribution of Metal Oxide Surfaces in Solutions using Atomic Force Microscopy

Colloidal systems are widely encountered in minerals, ceramics, environment, biology, pharmaceuticals and cosmetics industries. These systems consist of micron-sized particulates dispersed in a solvent such as water, alcohol or oil. Homogeneity, dispersibility, stability, rheology, plasticity and forming characteristics of colloidal systems determine the economy and success of the final product in these applications. Control and manipulation of these properties depend on detailed analysis of the interactions among the particles. Adsorption of other dispersed components in the system is also strongly affected by these forces.

Van der Waals forces (VdW) are body forces and not so much affected by the chemistry of the system and are relatively unchanged in a given colloidal dispersion. Electrical Double Layer forces (EDL), on the other hand, arise from the charges which spontaneously develop on solid surfaces when they are placed in a solution and vary greatly with solution chemistry. Hence, manipulation of (EDL) forces is the primary approach to control the properties of a colloidal system in industrial applications.

Depending on the solution chemistry, such as pH, surface sites with positive, negative and neutral charges develop on oxides. Relative abundance of these charged sites determine the overall charging behavior of the system and plays an important role in particle-particle and particle-adsorbate interactions. Electrophoretic potential measurements and colloidal titration methods which are widely employed to characterize the charging of colloidal systems only yield average charging information, not the charge distribution on the surface.

Atomic Force Microscope (AFM) allows topographic surface analysis at nanometer level resolutions. AFM actually measures is the net force between the tip and the surface. Force measurements in sub nanoNewton levels is possible with AFM. If the cantilever tip is replaced by a colloidal particle, the force measured will be that between that particle and the surface. This method is called Colloid Probe Method.

In this project using AFM as a physicochemical probe which will generate information about the charge distribution on well-defined surfaces. The study will include AFM force measurements on multiple points on oxide surfaces such as alumina and silica using different tips and solution conditions. From the force values obtained, magnitude of the electrical double layer force will be isolated using appropriate theories. one can obtain the surface charges at those locations, which should give a surface charge map of the surface studied.

Keywords:

Atomic Force Microscope, DLVO Theory, Colloidal Forces and measurements, Colloid probe, surface charge, surface characterization

1. GİRİŞ

Mineral, seramik, çevre, biyoloji, boya, ilaç, kozmetik vb. endüstrilerde su, alkol, yağ gibi bir sıvı içinde dağılmış mikron boyutlarındaki tanelerden oluşan kolloidal sistemler söz konusudur. Kolloidal sistemlerin homojenitesi, dağılılabirliği, kararlılığı, reolojisi, akıcılığı ve şekillendirilebilirliği gibi özelliklerinin kontrolü ve manipülasyonu, bu sistemleri oluşturan tanelerin birbiriyle karşılıklı olarak nasıl etkileştiklerine, yani taneler arası kuvvetlerin nitelik ve niceliğine bağlıdır. Örneğin kolloidal sistemdeki tanelerin birbirlerini itmeleri sağlandığında homojen bir şekilde dağılmaları, çekmeleri sağlandığında ise aglomerasyonu söz konusudur. Ayrıca, kolloidal tanelerin bulunduğu çözeltide mevcut olabilecek yüzey aktif maddelerin bu taneler üzerine adsorpsiyonun kontrolü de taneler ile bu maddeler arasındaki etkileşimlerin türü ve şiddeti tarafından belirlenir ve yukarıdaki uygulamaların hepsinde kritik önem taşır.

Örneğin, seramik sanayiinde, oluşturulan seramik çamurunun homojenliği ve akışkanlığı, çamurun kalıba ne kadar iyi bir şekilde yayılıp oturabildiği kadar, kalıptaki çamurun hatasız bir mikroyapıya sahip olup olmayacağını da belirler. Kalıba düzgün oturmamış ve hatalı bir mikroyapıya sahip bir seramik çamurundan nitelikli bir seramik son ürünün elde edilemeyeceği açıktır. Özellikle yüksek katma değerli ürünlere yöneldiği günümüz teknik ya da ileri seramik uygulamalarında özel şekil ve boyutlarda üretilmesi gereken seramikler için, homojenlik ve akışkanlık çok daha fazla önem taşımaktadır. Fakat seramik çamuruna bu özelliklerin kazandırılabilmesi ve kontrolü için kolloidal etkileşimlerin neler olduğu ve boyutları çok iyi bilinmelidir. Bu nedenlerle, sadece kolloidal etkileşimlerin seramik uygulamalarındaki önemine yönelik olarak yazılmış kitaplar mevcuttur (Pugh and Bergstrom, 1994; Conley , 1996; Wiley, 1999; Holmberg , 2002; Bormans, 2003). Bu tür örnekler yukarıda sıralanan diğer endüstriyel uygulamalar için de verilebilir.

Taneler arası kuvvetlerin, başlıca van der Waals ve elektriksel çifte tabaka etkileşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948). Bununla birlikte, sistemde, yüzey aktif maddelerin varlığına, asid/baz dengesine, tanelerin hidrofobiklik derecelerine bağlı olarak sterik, hidrasyon ve hidrofobik kuvvetler gibi ikincil dereceden kuvvetler de söz konusu olabilir. Ancak bu ikincil kuvvetler van der Waals ve elektriksel çifte tabaka etkileşimlerinin türevleri olarak değerlendirilebilecek özel durumlarda oluşurlar. Örneğin, sterik kuvvetler sadece sistemde organik yüzey aktif maddelerin varlığında söz konusudur. Benzer şekilde, su moleküllerinin katı yüzeyinde, su ortamından daha farklı bir yapıya sahip olması nedeniyle oluşan yapısal kuvvetler, ancak yüzeye çok yakın mesafelerde (1-3 nm) etkilidirler.

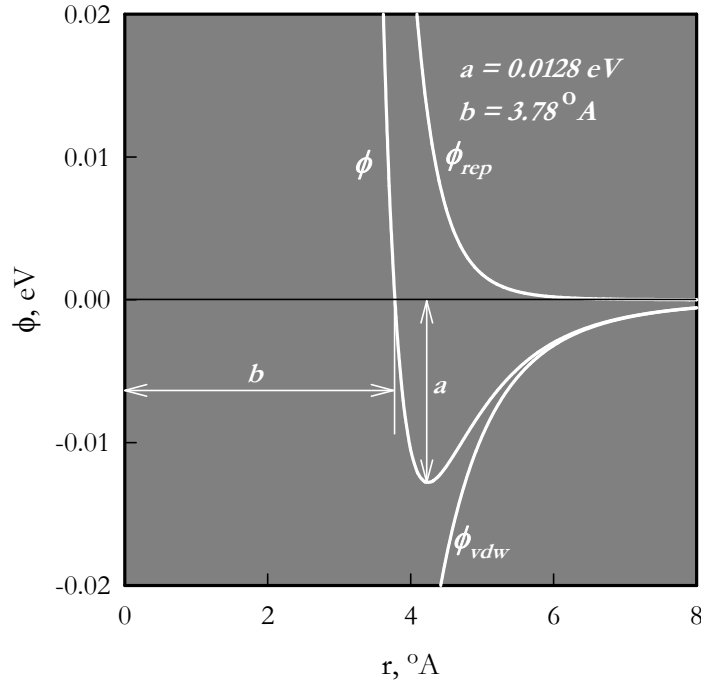
Hedefi su içindeki katı metal oksit yüzeylerindeki yük dağılımının belirlenmesi olan bu çalışmada, deneysel koşullar, sadece van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerin var olacağı, diğer ikincil kuvvetlerin etkilerinin ihmal edilebileceği (örneğin sistemde sürfaktanların bulunmaması) şekilde seçilecektir. Dolayısıyla raporun bu bölümünde katı yüzeyleri arasında etkili olan van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerin teorisi ile ilgili detaylı bilgi verilecek, bu kuvvetlerden doğan etkileşimleri niteliksel olarak tanımlayan eşitlikler geliştirilecektir.

1.1. Van der Waals Etkileşimleri

İki katı yüzey arasında etkili olan van der Waals kuvvetlerinin temelini, bu katıları oluşturan atomlar ya da moleküller arasındaki van der Waals etkileşimleri oluşturur. Öyleki, katı yüzeyleri arasındaki toplam etkileşim, aşağıda detaylarıyla anlatılacağı gibi, bu katıları oluşturan atomların arasındaki etkileşimlerin tek tek integrasyonu ile elde edilebilir. Bu şekilde bir hesaplama sonucu elde edilen ve iki plaka arasındaki van der Waals etkileşim kuvvetinin hesaplanmasını sağlayan eşitlikler ve bu eşitliklerin kullanılmasında gerekli olacak malzeme özellikleri (Hamaker sabitleri) bu bölümde sunulacaktır.

1.1.1. Atomlar ve Moleküller Arasındaki Van der Waals Etkileşimleri

Kısa atomik mesafelerde, birbiriyle örtüşen elektron olasılığı yoğunlukları sebebiyle atomlar arasında güçlü bir itici etkileşim mevcuttur. Bu çok kuvvetli ve kısa mesafeli itişin etkileşim enerjisi, moleküller arasındaki x uzaklığının tersinin bir fonksiyonudur ve $\phi_{rep} \cong Ax^{-n}$ eşitliği ile verilir. Burada A bir sabit ve n bir tamsayıdır. Sıvıların ve katıların sıkıştırılmaz olması ve yumruğumuzu masaya vurduğumuz zaman hissettiğimiz tepki, bu itici kuvvetten kaynaklanır. Eşitlikteki n sayısının değeri 8 ile 18 arasındadır, fakat genellikle 12 olarak (Lennard-Jones Potansiyeli) alınır. Bu sayının bu denli büyük olmasından dolayı ϕ_{rep} çok hızlı bir şekilde azalır ve bu sebeple kısa mesafeli etkileşim enerjisi adını alır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. CH₄ için moleküller arası Lennard-Jones potansiyeli.

Bu itici etkileşimin yanı sıra, atomlar ve moleküller arasında, moleküllerin polar yapılarından kaynaklanan çekici kuvvetler mevcuttur. Atom ya da molekülün polar yapısının kalıcı, indüklenmiş ya da anlık olmasına bağlı olarak bu etkileşimler değişik değerler alırlar.

Örneğin, eğer 1 ve 2 molekülleri μ_1 ve μ_2 kalıcı elektrik dipol momentine sahip iseler, bir molekülün diğeri üzerine uyguladığı kuvvet, dipol momentleri, iki molekül arasındaki uzaklık ve iki dipolun göreceli yerleşimine bağlıdır. Eğer bütün dipoller gelişigüzel dizilmiş iseler, çekici etkileşimlerin sayısı kadar itici etkileşim söz konusu olacaktır, dolayısıyla toplam etkileşim enerjisi sıfır olacaktır. Fakat, Boltzmann faktörü $e^{-v_0/kT}$ daha az enerjiye sahip olan çekici dizilimlerin itici olanlara karşın daha fazla olmasını sağlar. İki kalıcı dipolun ortalama potansiyel enerjisi dizilimler göz önüne alınarak Keesom (1921) tarafından hesaplanmıştır. Boltzmann dağılım faktörünü içermesinden dolayı bu etkileşimler sıcaklığın bir fonksiyonudur. Keesom denklemi olarak bilinen bu eşitlik aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$\phi_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad 1$$

İki benzer molekül için Keesom denklemi aşağıdaki forma indirgenir:

$$\phi_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad 2$$

Bir molekülün sahip olduğu kalıcı dipol momentini bir diğeri molekül üzerinde, o molekülün sürekli dipol olup olmadığına bakmaksızın, bir dipol momentini indükler. Bir dipolun indüklenme vasıtasıyla ortaya çıkması termal etkilerden kaynaklanan moleküler harekete kıyasla çok daha kısa zaman alır. Bundan dolayı, bir kalıcı dipolla indüklenmiş dipol arasındaki potansiyel etkileşim enerjisi sıcaklıktan bağımsızdır.

Kalıcı dipolla sahip bir molekül ile indüklenmiş dipolla sahip ikinci bir molekül arasındaki etkileşim enerjisi Debye (1920) tarafından şu şekilde verilir:

$$\phi_D = -\frac{(\alpha_{0,2}\mu_1^2 + \alpha_{0,1}\mu_2^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad 3$$

Benzer iki molekül için Debye denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\phi_D = -\frac{2\alpha_0\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad 4$$

İki molekülün de kalıcı dipol momentine sahip olmaması durumunda dahi, moleküller arasında çekici bir etkileşim enerjisi mevcuttur. Böyle bir enerjinin varlığı, He ve N₂ gibi gazların yoğunlaşmalarını açıklamak için şarttır. Elektronlar çekirdeğin etrafında sürekli olarak hareket ederler. Herhangi bir anda, elektronların molekülün bir yanında yoğunlaşmış olmaları ve bu sayede anlık bir dipol yaratmaları mümkündür. Bir molekülün bu şekilde yaratılmış olan anlık dipolu bir diğeri komşu molekül üzerinde yeni bir dipol indükler. Anlık dipolla indüklenmiş anlık dipol arasındaki etkileşim enerjisi net bir çekim yaratır. Bu çekimin denklemi London (1930) tarafından aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\phi_L = -\frac{3}{2} h \left(\frac{\nu_{0,1} \nu_{0,2}}{\nu_{0,1} + \nu_{0,2}} \right) \frac{\alpha_{0,1} \alpha_{0,2}}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad 5$$

Benzer iki molekül için London denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\phi_L = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha_0^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \quad 6$$

Statik polarizasyon kapasitesi $\alpha_{0,i}$ ile refraktif indeks n_i arasındaki ilişki

$$\alpha_{0,i} = \frac{3}{4\pi N_A} \frac{(n_i^2 - 1) M_i}{(n_i^2 + 2) \rho_i} \quad 7$$

denklemlerle ifade edilir. Molekülün karakteristik frekansı, $\nu_{0,i}$ ise şu şekilde verilir:

$$\nu_{0,i} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{\alpha_{0,i} m_e}} \quad 8$$

London etkileşimlerine yol açan elektron yoğunluğundaki dalgalanmalar elektromanyetik spektrumun ultraviyole kısmında frekanslara sahiptirler ve optik dağılmada önemli rol oynarlar. Dolayısıyla London etkileşimleri aynı zamanda “dağılım etkileşimleri” olarak da adlandırılırlar.

Şu ana kadar bahsedilmiş olan konular arasında iki nokta öne çıkmaktadır:

i. Her üç bileşen için de etkileşim enerjisi, moleküller arasındaki mesafenin altıncı kuvvetiyle ters orantılıdır.

ii. Keesom ve Debye etkileşimleri için en az bir dipola ihtiyaç varken, London etkileşimleri için böyle bir gereksinim yoktur. Dolayısıyla London etkileşimleri tüm maddelerin molekülleri arasında mevcuttur.

Bu üç çekici etkileşimin toplamı *van der Waals (vdW)* etkileşimini, ϕ_{vdw} oluşturur. Literatürde, ϕ_{vdw} , ϕ_{rep} etkileşimine kıyasla mesafeye bağlı olarak çok daha yavaş azaldığı için uzun mesafeli etkileşim olarak adlandırılır. Bu durumda, bir çift benzer molekül için

$$\phi_{vdw} = -(\phi'_D + \phi'_K + \phi'_L) x^{-6} = -\left[\frac{\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha_0 \mu^2 + \frac{3h\nu_0 \alpha_0^2}{4}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right] x^{-6} \quad 9$$

Eğer parantez içindeki tüm terimleri bir β_{11} sabiti altında toplarsak, etkileşim enerjisi:

$$\phi_{vdw} = -\beta_{11} x^{-6} \quad 10$$

şeklini alır. İki molekül arasındaki etkileşim kuvveti ise:

$$F_{vdw} = \frac{d\phi_{vdw}}{dx} = 6\beta_{11} x^{-7} \quad 11$$

olarak yazılabilir. β_{11} sabiti vdW parametresi olarak adlandırılır. Kısa mesafelerde vdW etkileşimi büyük olmasına rağmen kimyasal bağ kuvvetlerinden daha zayıftır. Daha uzak mesafelerde elektrostatik kuvvetlerden zayıftır.

Keesom (ϕ_K), Debye (ϕ_D) ve London (ϕ_L) etkileşimlerinin toplam vdW etkileşimine katkısı değişik maddeler için farklıdır. Su gibi polar moleküller için Keesom etkileşimi baskın iken, apolar hidrokarbonlar için toplam etkileşim enerjisi hemen hemen tümüyle London etkileşiminden ibarettir. Örneğin, bir çift su molekülü için, ϕ_K , ϕ_D ve ϕ_L bileşenleri için sırasıyla 19.24×10^{-78} J.m⁶, 0.99×10^{-78} J.m⁶ ve 2.20×10^{-78} J.m⁶ bulunur. Bunun anlamı, polar su molekülleri için toplam etkileşim enerjisinin %85'i dipol-dipol etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra, apolar propan molekülleri için, toplam etkileşim enerjisinin hemen hemen tümüne yakını London etkileşimi oluşturmaktadır.

1.1.2. Makroskopik Sistemler Arasındaki Van der Waal Etkileşimleri

Makroskopik yapılar (örneğin koloidal taneler) arasındaki çekim enerjisinin hesaplanması için iki farklı yaklaşım mevcuttur. İlki, Hamaker (1937) tarafından öne sürülmüştür ve Mikroskobik Yaklaşım olarak adlandırılır. İkincisi Lifshitz (1956) tarafından önerilmiştir ve Makroskobik Yaklaşım olarak bilinir. Mikroskobik prosedürle elde edilen değerlere kıyasla genelde daha yüksek değerler veren Lifshitz Yaklaşımı, malzemenin dielektrik sabitlerinin tüm spektrum için belirlenmesini gerektirdiği için sınırlı sayıda malzeme için kullanılabilir. Langbein (1974), etkileşim enerjisinin tahmininde, Lifshitz's teorisine tekabül eden bir üst ve Hamaker yaklaşımına tekabül eden bir alt sınır olmak üzere iki limit olduğunu ve tanelerin birbirine yapıştığı mesafelerde ikisinin arasında sadece % 1'lik bir fark olduğunu belirtmektedir. Bu nedenlerle bu çalışmada makroskopik yapılar arasındaki van der Waals kuvvetlerinin teorik olarak irdelenmesinde Mikroskobik Hamaker Yaklaşımı detaylı olarak irdelenecektir.

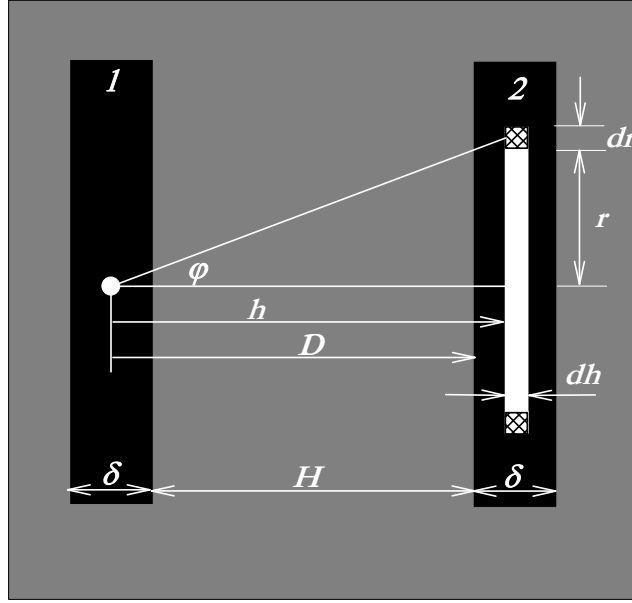
Atom ve moleküller arasındaki vdW kuvvetlerinin kaynağını açıklayan London teorisinin ardından, çeşitli araştırmacılar (Bradley, 1932; de Böer, 1936 ve Hamaker, 1937) bu teoriyi makro yapılar arasındaki çekim kuvvetini hesaplamak için kullanmaya çalışmışlardır. Hamaker, moleküller arası kuvvetlerin birebir toplamına dayanan başarılı bir teori ortaya koymuştur. Bu teori, başlangıç noktası moleküller arası etkileşimlerden olduğu için, literatürde Mikroskobik Yaklaşım olarak adlandırılır. Aşağıdaki paragraflarda Hamaker'in Mikroskobik teorisinin detaylı bir anlatımı verilmektedir.

Aralarındaki mesafe H , kalınlıkları δ olan iki sonsuz genişlikte plaka ele alalım. Eğer, ikinci plaka içerisinde iç çapı r , kalınlığı dr ve genişliği dh olan bir yüzük alırsak (Şekil 1.2), bu yüzüğün içindeki atomların sayısı

$$N_2 = 2\pi r \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) dr dh$$

12

olacaktır.



Şekil 1.2. İki sonsuz plaka arasındaki çekim enerjisinin hesaplanmasında kullanılan geometri.

Burada $\rho_2 N_A / M_2$ plakanın birim hacmindeki atom sayısıdır. O halde, 12 no'lu denkleme göre, 1. plakadaki bir atom ile 2. plakada seçilen yüzükteki tüm atomlar arasındaki kuvvet

$$F'_{12} = 12\pi r \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \cos \varphi \beta_{12} x^{-7} dh dr \quad 13$$

olacaktır. Plakaların geometrisinden $x = \sqrt{r^2 + h^2}$ ve $\cos \varphi = h / (r^2 + h^2)^{0.5}$ yazılabilir. Sonuç olarak, 1 no'lu plakadaki bir atom ile 2 no'lu plakadaki tüm atomlar arasındaki etkileşim kuvveti

$$F'_{12} = 12\pi \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \beta_{12} \int_{r=0}^{\infty} r \left[\int_{h=D}^{D+\delta} \frac{h}{(r^2 + h^2)^4} dh \right] dr \quad 14$$

olarak yazılabilir. Bu denklemin h uzaklığına göre integrasyonu aşağıdaki denklemleri verir:

$$F'_{12} = -2\pi \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \beta_{12} \int_{r=0}^{\infty} \left[\frac{1}{r^2 + (D + \delta)^2} - \frac{1}{r^2 + D^2} \right] dr \quad 15$$

Bu denklemin r yarıçapına göre integrasyonu ise şu sonucu verir:

$$F'_{12} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \beta_{12} \left[\frac{1}{D^4} - \frac{1}{(D + \delta)^4} \right] \quad 16$$

1 ve 2 no'lu plakalardaki tüm atomlar arasındaki etkileşim kuvveti

$$P_{vdw} = \int_H^{H+\delta} F'_{12} dV_1 \quad 17$$

ya da

$$P_{vdw} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\rho_1 N_A}{M_1} \right) \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \beta_{12} \int_H^{H+\delta} \left[\frac{1}{D^4} - \frac{1}{(D+\delta)^4} \right] dD \quad 18$$

denklemleriyle verilir. Yukarıdaki eşitliğin integrasyonu, iki sonsuz genişlikte ve aralarındaki mesafe H olan plaka için **birim plaka alanı başına** etkileşim kuvvetini (etkileşim basıncı) verir:

$$P_{vdw} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{\rho_1 N_A}{M_2} \right) \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \beta_{12} \left[\frac{1}{h^3} + \frac{1}{(h+2\delta)^3} - \frac{2}{(h+\delta)^3} \right] \quad 19$$

Plaka kalınlığı sonsuza gittiğinde ($\delta \rightarrow \infty$), bu denklem şu şekilde sadeleştirilebilir:

$$P_{vdw} = \frac{A_{12}}{6\pi h^3} \quad 20$$

Burada A , *Hamaker Sabiti* olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde verilir.

$$A_{12} = \pi^2 \left(\frac{\rho_1 N_A}{M_2} \right) \left(\frac{\rho_2 N_A}{M_2} \right) \beta_{12} \quad 21$$

Etkileşimin potansiyel enerjisi, 20 no'lu eşitliğin uzaklığa göre H' dan *sonsuz* kadar bir kez daha integrasyonu ile elde edilebilir;

$$V_{vdw} = \int_h^\infty F_{vdw} dx \quad 22$$

Sonuçta, δ kalınlığındaki plakalar için

$$V_{vdw} = -\frac{A_{12}}{12\pi} \left[\frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+2\delta)^2} - \frac{1}{(h+\delta)^2} \right] \quad 23$$

denklemini, sonsuz kalınlıktaki plakalar için ise

$$V_{vdw} = \frac{A_{12}}{12\pi h^2} \quad 24$$

denklemini elde edilir.

20 no'lu eşitlikte verilen P_{vdw} kuvvetinin birimi paskaldır ve iki plaka arasında oluşan van der Waals basıncını ifade eder. Bu çalışmada, iki plaka arasında oluşan ve birim alana düşen van der Waals kuvvetlerini temsil etmek bu denklem kullanılacaktır.

20 no'lu denklemin kullanılarak vdW etkileşim basıncının doğru bir şekilde hesaplanması, denklemde verilen Hamaker sabitinin (A_{12}) bilinmesi gerekmektedir. Denklemdeki A_{12} değeri, 1 ve 2 kodlu malzemelerinin vakumda etkileştiği durum için geçerlidir. 1 ve 2 kodlu malzemelerin, 3 kodlu başka bir ortamın içinde etkilemeleri durumunda, efektif Hamaker sabiti A_{132} olarak verilir.

Hamaker sabitlerinin belirlenmesinde flokülasyon, film incilmesi ve yüzey gerilimi testleri kullanılabilir. Bu metotların arkasındaki teori ve teknikler Visser (1972, 1975) tarafından yapılmış derlemelerde anlatılmaktadır. Buna ilave olarak yakın zamanlarda yayınlanan makalelerde bir çok malzeme ve ayırıcı ortam için Hamaker sabitleri sıralanmaktadır (Lennart Bergström,1997).

Literatürdekison değerlere göre Hamaker sabitlerinin genel aralığı şöyledir:

$$\text{Metaller} \rightarrow 10 \times 10^{-20} \text{ J} < A^{(1w1)} < 30 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{Oksitler ve halidler} \rightarrow 1 \times 10^{-20} \text{ J} < A^{(1w1)} < 10 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{Hidrokarbonlar} \rightarrow 0.1 \times 10^{-20} \text{ J} < A^{(1w1)} < 1 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

Bu çalışmada, literatürden seçilmiş, ve ayırıcı ortamın su olduğunu da göz önüne alavcak şekilde A_{132} Hamaker sabitleri kullanılacaktır. Buna göre, kuvartz su ortamındaki Hamaker sabiti 1.02×10^{-20} joule olarak verilmektedir (Lennart Bergström,1997).

İki nötral atom arasındaki çekim enerjisinin uzaklığın 6. kuvvetinin tersiyle değiştiğini gösteren 10 no'lu denklemdeki bir varsayım, iki atomun yakın mesafelerde etkileştiğidir. İki atom oldukça uzak bir mesafeden etkileşiyorlar ise, bir dipolden yola çıkan elektromanyetik alanın komşu bir atoma ulaşması ve geri dönmesi için geçecek zaman, anlık dipolları yaratan dalgalanma periyoduyla kıyaslanabilir büyüklüklere erişebilir. Yani, komşu atomdan yansıtılan elektromanyetik alan ilk atom tarafından geri alındığında, ilk atomun dipolu, komşu atomun dipolu ile artık aynı fazda olmayabilir. Bu durumda uzaklıkla 6. kuvvetin tersiyle olan ilişki değişebilir. Literatüde bu etkiye Gecikme ya da Rötard etkisi denmektedir. Ancak, makro yapıdaki cisimler için etkileşim enerjisinin en yüksek değerleri aldığı 100 nm'nin altındaki uzaklıklarda, rötardan dolayı oluşan fark %10'un altındadır. AFM ile yaptığımız ölçümlerde, etkileşim kuvvetlerinin tamamıyla 100 nm altında etkili olduğu görüldüğü için, bu çalışma gecikme etkisi dikkate alınmayacaktır.

Ayrıca, 20 no'lu denklemin temeli, iki molekül arasındaki çekim enerjisini veren 10 no'lu denklemdir. Bunun anlamı, flokülasyon, dispersiyon, yapışma, yayılma, vb. gibi kolloidal ve ara yüzeysel işlemler, kaynama, buharlaşma, ideal gaz yasasından sapma gibi olaylarla aynı moleküler temele sahiptir. Bu konuda yöneltilebilecek en önemli sorulardan birisi, moleküler etkileşim enerjisinin makroskobik boyutlara aktarılmasının doğru bir yaklaşım olup olmadığıdır. Küçük cisimler arasındaki (moleküller) etkileşim enerjisinin, daha büyük boyutlardaki cisimler (makro moleküller, taneler, vb.) için de geçerli olduğunun matematiksel ispatı, başka bir kaynaktan detaylı olarak verilmektedir (Polat ve Polat, 2000).

Van der Waals etkileşimleri, daha çok tanelerin iç (gövdesel) yapısına dayalıdır ve çözeltinin kimyasal bileşiminden ya da tanelerin yüzeyindeki değişimlerden önemli derecede etkilenmezler. Örneğin, 10 nanometre uzaklıkta etkileşen iki yüzeyde adsorbe olmuş iyonların varlığı ya da yokluğunun o uzaklıkta ölçülen van der Waals kuvvetine etkisi son derece küçük olacaktır. **Dolayısı ile, nitelikleri bilinen bir sistemde belirli çözelti koşullarında van der Waals kuvvetleri sabit kabul edilebilir. Bu çalışmada, van der Waals kuvvetleri, çözelti koşullarının (örneğin pH) değişmesi ile, ya da yüzeyin değişik noktasında yapılan ölçümlerde değişmiyor farzedilecektir.**

1.2. Elektrostatik Etkileşimler

Katı bir yüzey bir çözelti içine konulduğunda, katı ve sıvı fazdaki aktivite farklılıklarından dolayı, katı yüzeyinden tercihi bir çözünme ya da katı yüzeyine adsorpsiyon gerçekleşir. Bu işlem çözelti içindeki katıların yüzeylerinin kendiliğinden yük kazanmalarına neden olur. Bu yüklenme, biyolojik, farmakolojik, seramik, mineral, çevre vb sistemlerde mevcut kolloidal tanelerin etkileşimlerinde son derece önemli rol oynar.

Çözeltideki katıların yüzeylerindeki yüklerin miktarı, dolayısıyla da bu yükler nedeniyle taneler arasında oluşan etkileşimler, van der Waals kuvvetlerinin aksine, çözelti kimyasına bağlı olarak büyük değişimler gösterirler. Örneğin, bir kolloidal sistemin stabilitesinin manipülasyonu, çözeltinin pH değeri ya da elektrolit konsantrasyonu gibi özellikleri değiştirilerek yapılmaktadır. Dolayısı ile katı yüzeylerindeki yük miktarının ve ne şekilde mevcut olduğunun tayini bu sistemlerin nasıl davranacaklarının belirlenmesi ya da kontrol edilmesi açısından son derece önemlidir.

Doğadaki kolloidal sistemlerin büyük bir çoğunluğunu oluşturan metal oksit yüzeylerinde oluşan yüklenmenin temel sebebi, çözeltideki proton aktivitesindeki değişimler, yani pH'dır. Dolayısıyla protonlar oksit yüzeyler için potansiyel belirleyici iyonlar olarak adlandırılır. Herhangi bir pH'da ulaşılan dengeye bağlı olarak, yüzey üzerinde pozitif, negatif ve nötral yüklerinin bir dağılımı söz konusudur. Bu denge aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Burada, S metal yüzey atomu (Si, Al, Fe vb), O bu metale bağlı oksijen atomu, H çözelti ve yüzey arasında paylaşılan proton ve K_1 ve K_2 denge sabitlerini ifade etmektedirler.

Yukarıdaki denklemlerde verilen denge sabitlerinin kolloidal titrasyon yöntemi kullanılarak nasıl hesaplandığı ve hesaplanan bu değerlerle metal oksit yüzey yük dağılımlarının ve yüzey potansiyellerinin nasıl belirlendiği Dönem-2 raporu bölüm 1.3.4 de işlenmiş ve pH'ya bağlı olarak elde edilen yüzey yük dağılımı grafikleri ve bu grafiklerden elde edilen yüzey potansiyeli grafikleri aynı raporda Şekil 11 ve 12'de verilmiştir.

Kolloidal titrasyon yöntemi, sistemde çözünen iyonların varlığı, yetersiz yüzey alanı, hassasiyet düşüklüğü gibi nedenlerden dolayı oldukça karmaşık, uygulaması zor ve hata payı yüksek bir methodur. Bu yöntemle katı yüzeyindeki ortalama yüklenme derecesi hakkında bir dağılım elde edilse de (bakınız Dönem-2 raporu Şekil 11), bu yüklerin yüzeyde nasıl yerleştiği (yayıldığı) hakkında bir bilgi elde edilememektedir. Örneğin, çok ince boyutlara öğütülmüş alumina tozu ile yapılan kolloidal titrasyon deneyi sonucu elde edilen yük ya da potansiyel dağılım değerleri, tüm toz nüfusuna oranla alumina tanelerin ortalama olarak hangi oranda negatif, pozitif ya da nötral yük taşıdığı bilgisini verirken, herhangi bir toz tanesinin yüzeyindeki yük dağılımı hakkında bilgi vermekten uzaktır.

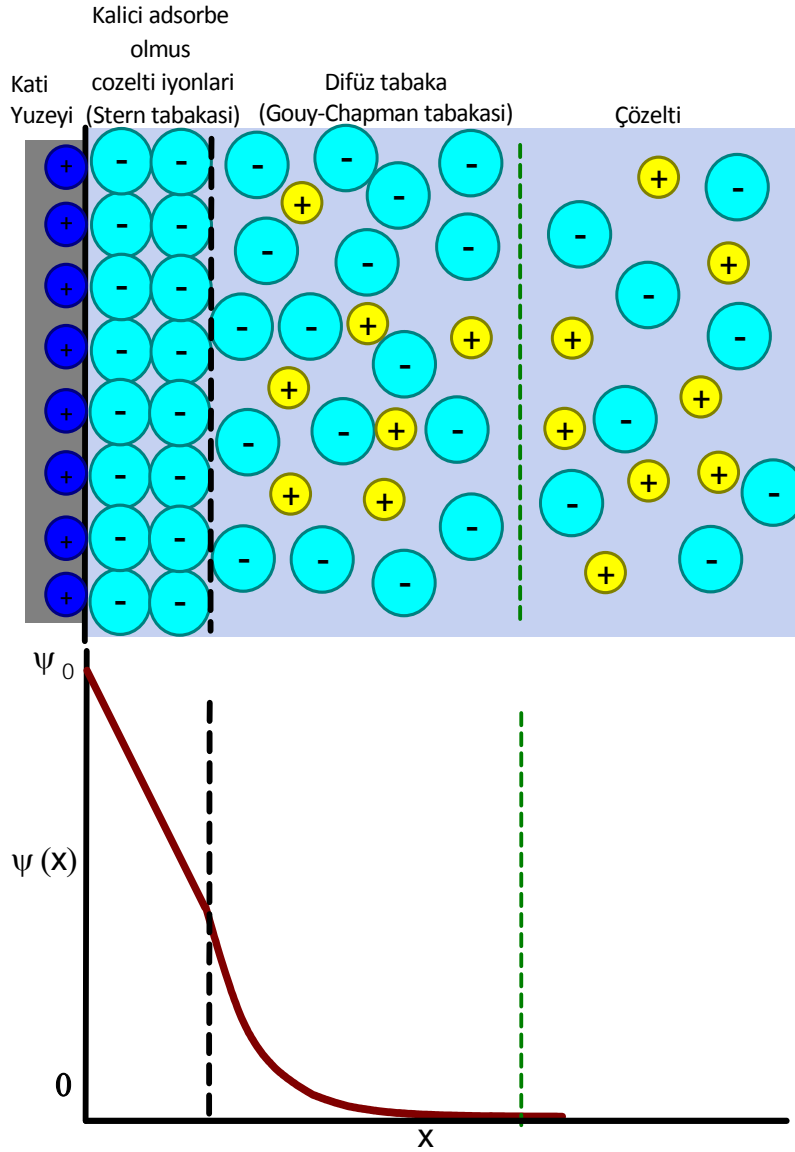
Elde edilen yüzey yükü ya da potansiyeline ait bilgi, uygulaması daha kolay ve dolayısıyla da çok daha sık kullanılan elektroforetik ölçümlerde (örneğin zeta potansiyel ya da 'streaming' potansiyel ölçümleri) daha da kısıtlıdır. Bu ölçümlerde elde edilen yegane değer, daha klasik

cihazlarda toplam yüzey alanı için, daha yeni cihazlarda ise her bir tane için ortalama yüzey potansiyeli ya da yük dağılımı olup, ne bu ortalama pozitif ve negatif yüklerin oranı ne de yüzeyde nasıl yayıldıkları konusunda bilgi vermemektedir. Örneğin, yüzeyin %55'inin pozitif, ve %45'inin negatif yüklendiği bir kolloidal tane, pozitif yüklü olarak tanımlanır. Proteinler, yüzey aktif maddeler, nano taneler gibi adsorbatların yüzeye nasıl adsorbe olduklarının analizinin sadece bu bilgiye, yani yüzeyin homojen olarak pozitif yüklü olduğu varsayımına, dayanılarak yapılması literatürde oldukça sık karşılaşılan bir yanılgıdır ve hem analizde hem de uygulamada yanlışlara ya da yorum eksikliklerine neden olmaktadır. **Bu nedenle, bu projenin de hedefi olduğu üzere, bir katı yüzeyinde yüzey yüklerinin mikroskopik boyutlarda nasıl dağıldığının tesbitine yönelik bir yöntem geliştirilmesi, bir çok uygulama için son derece önemli bir katkı olacaktır.**

Ancak, ağırlıklı olarak teorik bir temele dayanan deneysel yöntemin detaylarına girmeden önce, katıların yüzeylerinde spontane olarak oluşan yüklerin, kolloidal sistemlerin etkileşimlerini nasıl etkilediğinin teorisi izleyen kısımlarda detaylı olarak irdelenecektir.

1.2.1. Su İçindeki Katı Yüzeylerinde Elektrostatik Yük Oluşumu: Elektriksel Çifte Tabaka (EDL)

Bir çözelti içinde dağılmış bulunan metal oksit yüzeylerinde, yukarıdaki 25 no'lu denkleme bağlı olarak oluşan yükler, çözelti içinde çözünmüş halde bulunan ve ters yüke sahip iyonları katı yüzeyine doğru çekerler. Çözeltideki ters yüklü bu iyonları katı yüzeyinde bir tabaka oluşturmaya zorlayan bu etkiye karşılık olarak, dengeleyici bu iyonlar termal etkiler tarafından dağıtılmaya çalışılırlar. Sonuç olarak, yüklü katı yüzeyinden çözeltinin içine doğru yüzeye ters yüklü dengeleyici iyonların difüz bir dağılımı oluşur. Bir tarafta katı yüzeyinde, diğer tarafta çözeltideki difüz tabakada mevcut bu yükler katı-sıvı ara yüzünde elektriksel bir çift tabaka oluştururlar. Bunun doğal bir sonucu olarak, katı yüzeyi ile çözeltinin yüzeyden x uzaklığındaki herhangi bir noktası arasında bir potansiyel farkı $\psi(x)$ oluşur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Çözeltideki bir katı yüzeyinde oluşan Elektriksel Çifte Tabaka ve difüz tabakada potansiyel değişimi.

1.2.2. Su İçindeki Katı Yüzeylerinde Elektrostatik Yük Oluşumu: Gouy-Chapman EDL Modeli

Yüzeyden olan uzaklığın bir fonksiyonu olarak dengeleyici iyonların konsantrasyonları ve dolayısıyla da difüz tabakadaki elektriksel potansiyeli, Gouy (1910) ve Chapman (1914) tarafından ayrı ayrı formüle edilmiştir ve Gouy-Chapman modeli olarak bilinir.

Çözeltinin yüzeye paralel ve dx kalınlığında plakalara bölündüğünü ve tüm bu plakaların birbirleri ile termal denge içinde olduklarını varsayalım. Elektrostatik potansiyel ψ uzaklıkla değiştiği için herhangi bir i bileşiğinin iyonları değişik plakalarda değişik enerji seviyelerinde bulunacaktır. Plakaların aynı düzensizlik derecesine sahip enerji seviyelerinde olduğu kabul edilirse, herhangi

iki plakadaki iyonların sayısal konsantrasyonu Boltzmann faktörü ile belirlenen bir orana sahip olacaklardır. Eğer her iyonun çözeltideki denge konsantrasyonunda, $n_{i,0} [m^{-3}]$, olduğu yüzeyden yeterince uzakta bir referans plakası alırsak, herhangi bir diğer plakadaki iyon sayısı $[m^{-3}]$,

$$n_i(x) = n_{i,0} \exp\left(-\frac{z_i e_0 \psi(x)}{kT}\right) \quad 26$$

denlemi tarafından verilebilir. Burada herhangi bir x noktasındaki potansiyel, $\psi(x)$, çözeltinin içinde yüzeyden çok uzak bir noktaya göre ölçülmektedir. Yukarıdaki denklemde k Boltzmann sabitidir ($1.38066 \times 10^{-23} J/K$). Yüzeyden x uzaklığında birim hacim başına yük yoğunluğu (C/m^3):

$$\rho(x) = \sum_i z_i e_0 n_i(x) \quad 27$$

denklemi ile verilmektedir. Burada toplama işlemi çözeltide mevcut olan tüm iyonları kapsamaktadır ve z_i değeri pozitif ya da negatif değerler alabilir. Yukarıdaki 26 ve 27 no'lu denklemler birleştirildiğinde, termal ve elektrostatik etkiler altında yük yoğunluğunun, potansiyel ve i bileşeninin çözeltideki konsantrasyonuna bağlı olarak Boltzmann türü değişimi elde edilir:

$$\rho(x) = \sum_i z_i e_0 n_{i,0} e^{-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}} \quad 28$$

Elektrostatikte bir potansiyel alandaki herhangi bir noktadaki yük yoğunluğu $\rho(x)$ ile o noktadaki potansiyel $\psi(x)$ arasındaki ilişki Poisson eşitliği ile verilmektedir:

$$\rho(x) = -\epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \quad 29$$

Dolayısıyla, yukarıda verilen denklemler kullanılarak:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i C_{i,0} e^{-\frac{z_i F \psi}{RT}} \quad 30$$

denklemi elde edilir¹.

Burada $C_{i,0}$ i iyon bileşeninin çözeltide mol/m^3 cinsinden konsantrasyonudur. Elektriksel çifte tabakanın difüz kısmında potansiyelin nasıl değiştiğini veren, ve etkileşen çifte tabakalar (yüzeyler) arasındaki basıncın hesaplanmasında temel oluşturan 30 no'lu denklem *Poisson-Boltzmann denklemi* olarak adlandırılır.

Poisson-Boltzmann denklemi, $z:z$ türü simetrik bir elektrolit için

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2zFC_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) \quad 31-a$$

¹ $e.n_{i,0} = F.C_{i,0}$ ve $e/k = F/R$. Ayrıca, denklemlerin sadeliği açısından $\psi(x)$ yerine ψ kullanılacaktır.

şeklinde yazılabilir².

Bu denklem, $\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 F^2 C_0}{\epsilon \epsilon_0 RT}}$, $=zF\psi/RT$ ve $X=\kappa x$ yer değiştirmeleri yapıldığında, boyutsuz hale gelir ve

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} = \sinh Y \quad 31-b$$

formunu alır.

Burada uzaklığı boyutsuz hale getirmekte kullanılan κ ifadesi, kolloidal sistemlerde elektriksel çifte tabakanın etkin kalınlığının tersi ile orantılıdır ve bu sistemlerin davranışında önemli bir rol oynar.

Poisson-Boltzmann denkleminin, çözümlerde diğer yüzeylerin etkisinden uzakta, izole yüklü bir düzlemsel yüzey (plaka) ve ona bitişik bir difüz tabaka için çözümü ilk olarak Gouy (1910) ve Chapman (1913) tarafından yapılmıştır. Bu çözümde, 31 no'lu denklem

$$d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \left[\frac{4zFC_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh\left(\frac{zF\psi(x)}{RT}\right) \right] d\psi \quad 32$$

şeklinde yazılabilir³. Bu denklemin integrasyonu ile

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = [\text{sign } \psi] \frac{4RTC_0}{\epsilon \epsilon_0} \cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) + \phi \quad 33-a$$

eşitliğini elde edilir. Yine boyutsuz forma dönüştürülürse yukarıdaki denklem

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)^2 = [\text{sign } Y] 2 \cosh Y + \phi \quad 33-b$$

haline gelir.

Bu denklemlerdeki “*sign Y*” ifadesi, $\int \sinh(Y) = \cosh(Y)$ olması nedeniyle, denkleme negatif Y değerleri için negatif, pozitif Y değerleri için pozitif bir değer kazandırmaktadır.

Denklemdaki ϕ sabiti, çözümlerde diğer tüm yüzeylerden uzakta bulunan izole bir plaka için belirlenebilir. Bu plakaya ait sınır koşulları, difüz tabakanın potansiyeli yüzeyden yeterince uzakta sıfıra düşeceği için, $d\psi/dx=0$ ve $\psi=0$ @ $x=\infty$ olarak verilebilir. Bu koşullarda bir plaka için, 33 no'lu denklem:

$$^2 \exp\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\psi}{RT}\right) = 2 \sinh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right)$$

$$^3 \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{4RTC_0}{\epsilon\epsilon_0} \left(\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) - 1\right) \quad 34-a$$

ya da

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)^2 = 2(\cosh Y - 1) \quad 34-b$$

şeklini alır.

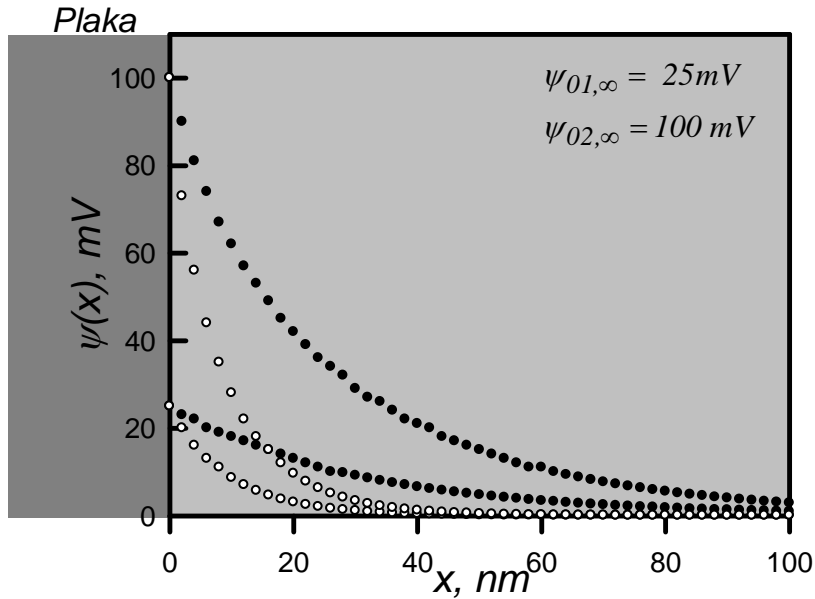
34 no'lu denklemin ve $\psi = \psi_{0,\infty}$ @ $x=0$ sınır koşulu kullanarak çözülmesi sonucu elde edilen ve potansiyelin difüz tabakada değişimini veren eşitlik

$$\psi = \frac{4RT}{zF} a \tanh\left\{ e^{-\kappa x} \tanh\left(\frac{zF\psi_{0,\infty}}{RT}\right) \right\} \quad 35-a$$

olarak veya boyutsuz parametreler cinsinden daha simetrik bir ifade ile

$$e^{-X} = \frac{\tanh(Y)}{\tanh(Y_{0,\infty})} \quad 35-b$$

şeklinde yazılır. Şekil 1.4'de 35 no'lu denklem kullanılarak çözümlenmiş diğer tüm yüzeylerin etki alanı dışında bulunan izole bir plaka için simetrik 1:1 elektrolit varlığında difüz tabakada potansiyel değişimi değişik yüzey potansiyelleri ve elektrolit konsantrasyonları için verilmektedir.



Şekil 1.4. Çözeltide diğer tüm yüzeylerin etki alanı dışında bulunan izole bir plaka için simetrik 1:1 elektrolit varlığında difüz tabakada potansiyel değişimi (açık daireler 0.1 mM, dolu daireler 1.0 mM NaCl).

Katı yüzeyindeki yük yoğunluğu σ_0 , bu yüzeye karşılık gelen çözeltilerdeki toplam net yüke eşit ve zıt işaretlidir:

$$\sigma_0 = -\int_0^{\infty} \rho(x) dx \quad 36$$

30 ve 36 no'lu denklemlerin birleştirilmesi ile

$$\sigma_0 = \varepsilon\varepsilon_0 \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} dx \quad 37$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik integral dışına

$$\sigma_0 = -\varepsilon\varepsilon_0 \left. \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_{x=0} \quad 38$$

şeklinde çıkar⁴. Söz konusu izole plaka için, potansiyel yüzeyde ($x=0$) $\psi_{0,\infty}$ değerine eşit olacağı için, yüzeydeki yük yoğunluğu 34 ve 38 no'lu denklemlerden

$$\sigma_{0,\infty} = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RTC_0} \sinh\left(\frac{zF\psi_{0,\infty}}{2RT}\right) \quad 39-a$$

ya da

$$S_{0,\infty} = \sinh\left(\frac{Y_{0,\infty}}{2}\right) \quad 39-b$$

olarak belirlenir ve C/m^2 olarak verilir⁵. Grahame Denklemi olarak da bilinen bu eşitlik, çözeltilerde diğer tüm yüzeylerden ve bu yüzeylerin potansiyel alanlarından uzakta (disperse durumda) bir plakadaki yük yoğunluğunu, bu plakada aynı koşullardaki yüzey potansiyeli ile ilişkilendirmesi açısından önemlidir.

1.2.3. Su İçinde Etkileşen İki Katı Yüzeyi Arasındaki Elektrostatik Basınç

Çözelti içinde dağılmış bulunan her yüzey (örneği koloidal tanelerin yüzeyleri) yukarıda detaylı olarak anlatıldığı şekilde bir elektriksel çifte tabakaya ve elektriksel potansiyel alana sahip olacaktır. Uzak mesafelerde, yüzeylerin potansiyel alanları birbirini etkilemeyeceği için, iki yüzey arasında bir etkileşim söz konusu olmayacaktır. Ancak, yüzeyler birbirlerine belirli bir h mesafesine yaklaştıklarında, potansiyel alanları etkileşmeye ve bunun sonucunda da yüzeyler arasında çoğunlukla itici, bazı özel durumlarda da çekici, bir basınç oluşmaya başlar. Organik ya

$$^4 \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \int_0^{\infty} \frac{d}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx = \int_0^{\infty} d \frac{d\psi}{dx} = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0}^{x=\infty} = 0 - \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0}$$

$$^5 \sqrt{\left(\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) - 1\right)} = -\sqrt{2} \sinh\left(\frac{zF\psi}{2RT}\right) \text{ ve } S_{0,\infty}^2 = \frac{\sigma_{0,\infty}^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 RTC_0}$$

da inorganik tüm kolloidal sistemlerin aglomerasyon, dispersiyon, adsorpsiyon ya da emülsiyon özellikleri oluşan bu elektrostatik basıncın değerine bağlı olarak değişir.

Bu basıncın analizi Werwey ve Overbeek (1948) tarafından yapılmış ve ozmotik ve elektrostatik etkilere bağlı olduğu gösterilmiştir. Çözeltideki bir sıvı elementi üzerinde (birim hacim başına) *x*-*ekseni boyunca* etki eden ozmotik basınç kuvveti:

$$F_{os} = -\frac{dp_{os}}{dx} \quad 40$$

olarak verilir. Eğer sıvı elementi aynı anda bir potansiyel alanının etkisi altında ise ozmotik basınç kuvvetine ilave olarak *Maxwell basıncı* olarak bilinen bir elektrostatik kuvvetin de etkisi altında kalacaktır. Bu kuvvetin *x bileşeni*

$$F_{el} = -\rho \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \quad 41$$

şeklinde verilir. Denge durumunda sıvı elementi üzerindeki kuvvet dengesi:

$$\frac{dp_{os}}{dx} + \rho \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = 0 \quad 42$$

eşitliğini gerektirir. Bu denklem Poisson Eşitliği kullanılarak tekrar yazılırsa:

$$dp_{os} - \varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = 0 \quad 43$$

elde edilir. Yine $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2$ kullanılarak:

$$\frac{dp_{os}}{dx} - \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2} \frac{1}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 0 \quad 44$$

yazılabilir ve sonuçta

$$p_{os} - \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \text{sabit} = p \quad 45$$

elde edilir. Görüleceği gibi, bu denklem, akışkanlar statik ilkelerine de sağlayacak şekilde, birbirleri ile etkileşen plakalar arasındaki net basınç kuvvetinin (ozmotik ve Maxwell basınçları arasındaki fark), plakaları ayıran her *h* mesafesi için sabit olacağını göstermektedir.

Eşitlikteki Ozmotik basınç bileşeni 42 no'lu denklemin tekrar yazılması sayesinde irdelenebilir:

$$dp_{os} + \rho d\psi = 0 \quad 46$$

Bu denklem, z:z türü bir elektrolit için, $\rho(x)$ yerine 28 no'lu eşitlikte verilen ifadenin yazılması ile

$$dp_{os} = -z_i F C_0 \left(e^{-\frac{zF\psi}{RT}} - e^{\frac{zF\psi}{RT}} \right) d\psi \quad 47$$

$$dp_{os} = 2z_i FC_0 \sinh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) d\psi \quad 47$$

formunu alır. Plakalar arasındaki etkileşimden kaynaklanan ozmotik basınç, 48 no'lu denklemin, çözelti içinde elektrostatik etkilerin bulunmadığı ve ozmotik basıncı sıfır kabul edilen bir nokta ile ($\psi=0$ ve $p_{os}=0$) ile etkileşen plakalar arasında bulunan elektrostatik etki altındaki bir nokta ($\psi=\psi(x)$ ve $p_{os}=p_{os}$) arasında integralinin alınmasıyla bulunabilir. Bu durumda ortaya çıkan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$p_{os} = 2RTC_0 \left[\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) - 1 \right] \quad 49$$

37 ve 49 no'lu denklemlerin eşitlenmesi ile:

$$p_{el} = 2RTC_0 \left[\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) - 1 \right] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad 50-a$$

denklemleri elde edilir. Boyutsuz parametreler ($P_{el} = p_{el} / 2RTC_0$) cinsinden bu denklem:

$$P_{el} = \frac{P}{2RTC_0} = [\cosh Y - 1] - 0.5 \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 \quad 50-b$$

şeklini alır.

Görülebileceği gibi, 50 no'lu denklem etkileşen iki plaka arasındaki basınç kuvvetini, her bir plakadan olan uzaklığın bir fonksiyonu olarak vermektedir. Yukarıda belirtildiği üzere, plakalar arasındaki basınç her noktada aynı olacağı için, bu basınç sadece bir noktada, örneğin plakalardan birinin üzerinde, analizi yapılarak bulunabilir. Bu durumda, birbirine h mesafesinde bulunan plakalar arasındaki basınç, bu h mesafesinde plakalardan herhangi birinin üzerindeki potansiyelin ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olacaktır:

$$p_{el} = 2RTC_0 \left[\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) - 1 \right] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \Bigg|_{x=0} \quad 51-a$$

Boyutsuz parametreler cinsinden yazılırsa:

$$P_{el} = 2RTC_0 [\cosh(Y) - 1] - \frac{2RTC_0}{2} \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 \Bigg|_{X=0} \quad 51-b$$

Dolayısıyla:

$$P_{el} = 2RTC_0 \left\{ \cosh\left(\frac{zF\psi_0}{RT}\right) - 1 \right\} - \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad 52-a$$

ya da boyutsuz basınç türünden

$$P_{el} = [\cosh Y_0 - 1] - \frac{S_0^2}{2} \quad 52-b$$

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, 52 no'lu eşitlikle verilen basınç değeri, herhangi bir plakadaki yüzey potansiyeli (ψ_0 ya da Y_0) ve yüzey yük yoğunluğu (σ_0 ya da S_0) değerlerinin bilinmesini gerektirir ve plakaların arasındaki her bir h mesafesi için farklı değerler olacaktır. Diğer bir deyişle, bu basınç kuvvetinin hesaplanması, 31 no'lu eşitlikle verilen PB denkleminin her bir h mesafesi için potansiyel profilini, dolayısıyla da ψ_0 ve σ_0 değerlerini, verecek şekilde çözümlenmesini zorunlu kılar.

1.2.3.1. Elektrostatik Basıncın Analitik Hesaplanması: Debye-Hückel Yakınsaması

PB denkleminin yukarıda 34 ve 35 no'lu denklemlerle verilen Gouy-Chapman çözümü, çözültide diğer tüm yüzeylerden uzakta ve bu yüzeylerle etkileşmeden izole olarak bulunan bir plaka içindir (Şekil 1.4). Çözültide birbirinin etki alanında bulunan iki plaka için PB denkleminin analitik çözümü, her iki plakanın potansiyel alanları etkileştiği için karmaşık bir form alır ve analitik çözüm ancak basitleştirilmiş durumlar için mevcuttur. PB denkleminin etkileşen iki plakaya da uygulanabilmesi nedeniyle en sık kullanılan analitik çözümü 25 mV'dan düşük yüzey potansiyelleri için geçerli olan Debye-Hückel yakınsamasıdır (Debye ve Hückel, 1923).

Bir sonraki bölümde, etkileşen iki plaka için PB denkleminin çözümü öncelikle Debye-Hückel yakınsaması kullanılarak yapılacak, daha sonraki bölümde ise Polat ve Polat (2010) tarafından geliştirilen ve tüm potansiyel durumları için geçerli genel analitik çözüm hakkında bilgiverilecektir.

Debye-Hückel çözümünde 31 no'lu Poisson-Boltzmann denklemindeki eksponansiyel seri olarak açılır ve sadece ilk iki terim hesaba alınır⁶. Bu varsayım, elektriksel $zF\psi$ teriminin termal RT teriminden oldukça küçük olduğu koşullar için geçerlidir ve genel olarak potansiyelin 25 mV'dan daha küçük olduğu durumlarda doğruya yakın sonuç verir. Potansiyelin bu değerden daha yüksek olduğu koşullarda, elektrolitin değerliğine de bağlı olarak, Debye Hückel yakınsamasından kaynaklanan hata oranı kabul edilebilir sınırların dışına çıkmaya başlar.

Debye-Hückel yakınsamasının kullanılması durumunda Poisson-Boltzmann denklemi simetrik elektrolit koşulunda

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \left[\sum_i z_i C_{i,0} - \sum_i z_i C_{i,0} \frac{z_i F \psi}{RT} \right] \quad 53$$

şeklini alır. Çözelti elektronötral olduğu için, çözültideki tüm iyonik bileşenler için ilk terim sıfır olmak zorundadır. Dolayısı ile yukarıdaki denklem

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{F^2}{\epsilon\epsilon_0 RT} \sum_i z_i^2 C_{i,0} \right) \psi \quad 54$$

halini alır. Parantez içindeki tüm terimlerin κ altında toplanması sonucu Poisson-Boltzmann denklemi

⁶ $e^{-a} = 1 - a/1! - a^2/2! - a^3/3! - \dots - a^n/n!$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi$$

55

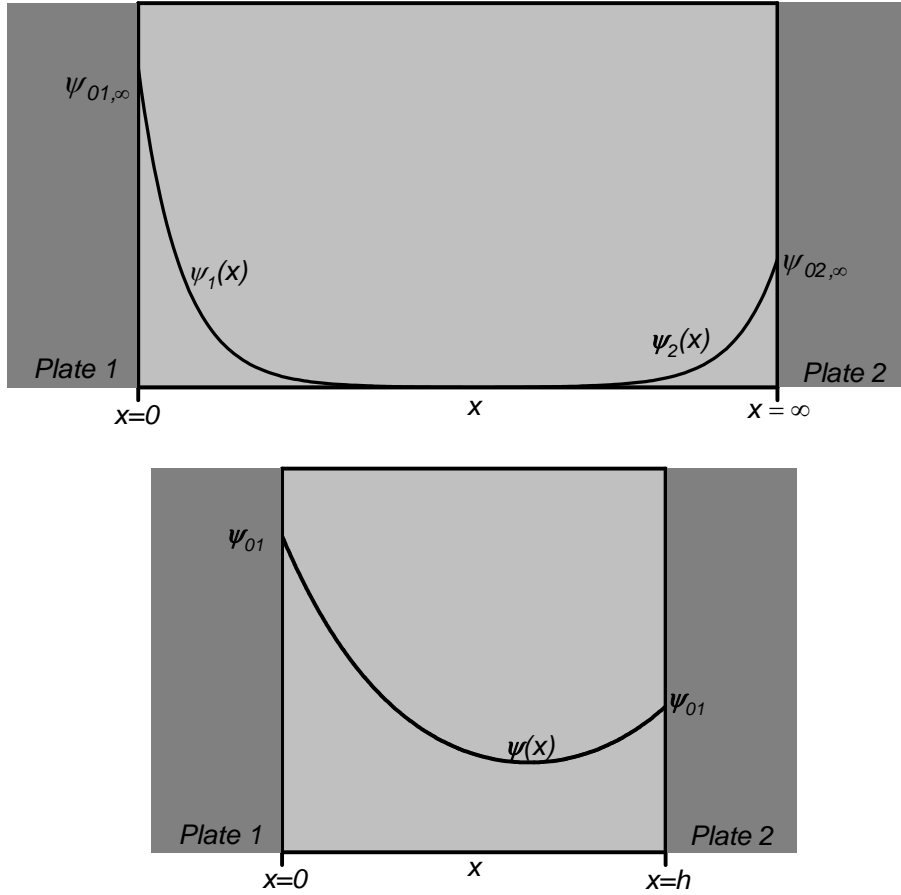
formuna sadeleşir.

Debye-Hückel yakınsaması sonucu elde edilen ve sadece düşük yüklenme durumları için geçerli olan 55 no'lu denklem lineer, homojen ikinci dereceden bir diferansiyel eşitliktir ve bu denklemin genel çözümü aşağıdaki şekildedir.

$$\psi = c_1 e^{-\kappa x} + c_2 e^{\kappa x}$$

56

Etkileşen iki plaka için sistemin sınır koşulları tanımlanarak genel çözümden özel çözüme gidilir. Çözelti içinde birbirinin etki alanı dışında ($h=\infty$) iken $\psi_{01,\infty}$ ve $\psi_{02,\infty}$ yüzey potansiyeline ve birbirinden bağımsız $\psi_1(x)$ ve $\psi_2(x)$ potansiyel profillerine sahip olan iki yüzey, birbirleri ile etkileştikleri bir h mesafesine getirildiklerinde $x=0$ da ψ_{01} ve $x=h$ da ψ_{02} yüzey potansiyellerine ve iki yüzey potansiyeli arasında ortak bir $\psi(x)$ potansiyel profiline sahip olacaktır (Şekil 1.5). Bu fiziksel şartlar, yukarıdaki genel denklemin çözüm için gereken matematiksel sınır koşullarını sağlarlar.



Şekil 1.5. Çözeltide $x=\infty$ ve $x=h$ uzaklığında etkileşen iki yüzey arasında potansiyel profili $\psi(x)$ 'in gelişimi.

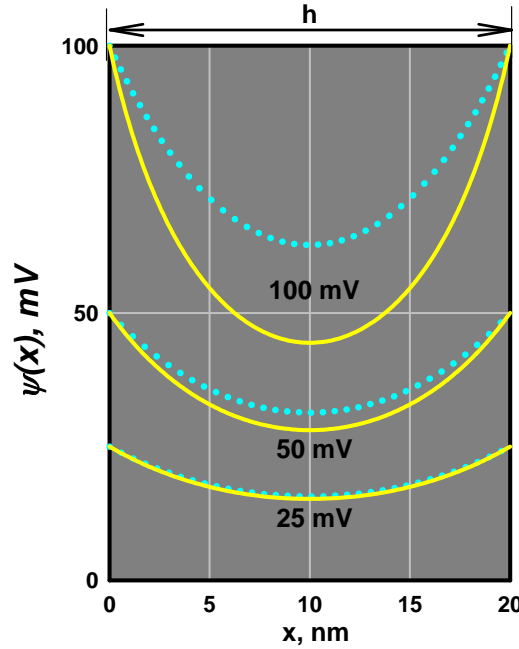
Bu durumda, $x=0$ da ψ_{01} ve $x=h$ da ψ_{02} sınır koşullarının uygulanması sonucu 56 no'lu eşitlikteki c_1 ve c_2 sabitleri

$$c_1 = \frac{\psi_{01} e^{\kappa h} - \psi_{02}}{e^{\kappa h} - e^{-\kappa h}} \quad \text{ve} \quad c_2 = -\frac{\psi_{01} e^{-\kappa h} - \psi_{02}}{e^{\kappa h} - e^{-\kappa h}} \text{ olarak bulunur. Bu sabitlerin aynı eşitlikte}$$

yerine konması ve ekponansiyel terimlerin hiperbolik trigonometrik fonksiyonlar cinsinden yazılması sonucunda, sabit potansiyel sahip iki yüzey arasındaki potansiyel profilinin genel denklemi elde edilir:

$$\psi(x) = \psi_{01} \cosh(\kappa x) + \left[\frac{\psi_{02} - \psi_{01} \cosh(\kappa h)}{\sinh(\kappa h)} \right] \sinh(\kappa x) \quad 57$$

57 no'lu denklem, plakaların arasındaki her bir h mesafesi için, yüzey potansiyellerinin değerine bağlı olarak potansiyel profilleri üretir. Şekil 1.6'da, 57 no'lu denklem (Debye-Hückel yakınsaması) kullanılarak elde edilen potansiyel profilleri numerik olarak çözümlenmiş potansiyel profilleri ile karşılaştırılmaktadır.



Şekil 1.6. 20 nm uzaklıktaki iki plaka arasında 25,50 ve 100 mV yüzey potansiyelleri için elde edilen plakalar arası potansiyel profilleri. Noktalar 57 no'lu denkleme göre, çizgiler ise Nümerik Shooting Yöntemi kullanılarak çizilmiştir.

Şekil 1.6'daki potansiyel profillerinin uzaklığa göre türevi o noktadaki yük yoğunluğunu verecektir. Potansiyel grafiğinin $x=0$ ve $x=h$ noktalarındaki türevi, plakalar yüzeyindeki yüzey yük yoğunluğunu elde etmekte kullanılabilir (38 no'lu denklem). Dolayısıyla, bu şekilde tayin edilen

yüzey potansiyeli ve yüzey yük yoğunluğu değerleri 50 no'lu denklemde yerine konarak her bir plakalar arası mesafe için elektrostatik basınç hesaplanabilir.

Görüleceği gibi, Debye-Hückel yakınsaması nümerik çözümlmeye kıyasla 25 mV için oldukça yakın bir potansiyel profili verirken, yüzey potansiyeli arttıkça nümerik hesaplama ile Debye-Hückel yakınsaması arasında büyük bir farklılık oluşmaktadır. Dolayısıyla, yüzey potansiyellerinin genelde 25 mV'un üzerinde olduğu gerçek sistemler için Debye-Hückel yakınsamasının kullanılması gerçekten çok farklı elektrostatik basınç değerleri üretebilir ve teori ile deneysel sonuçların kıyaslanması açısından büyük hatalara neden olabilir. Bu nedenle, yüzey yüklenmesinin yüksek olduğu ($\psi > 25$ mV) gerçek durumlar için doğru sonuçlar verecek bir çözüme ihtiyaç vardır.

1.2.3.2. Elektrostatik Basıncın Analitik Hesaplanması:

Genel Çözüm

Birbiri ile etkileşen iki plaka için tüm yüklenme durumlarında geçerli olan genel bir analitik çözüm ancak yakın zamanda önerilmiştir (Polat ve Polat, 2010). Bu analitik çözüm sayesinde tüm yüzey potansiyelleri ve yükleri için gerçek elektrostatik basınç değerleri elde edilebilmiş ve deneysel (AFM ile elde edilen) kuvvet değerlerinin teori ile kıyaslanması, ve n geri hesaplama yolu ile kuvvet değerlerinden yüzey yükü ya da yüzey potansiyelinin tayin edilmesi mümkün olmuştur.

Genel analitik çözümü tüm detaylarıyla anlatan dergi makalesi bu raporun ekinde Ek-1'de verilmektedir.

1.2.4. Sabit Yük ve Sabit Potansiyel Yüzeyleri

Plakalar arası basınç, plaka(lar)ın yüzeyindeki potansiyel ve yüzey yük yoğunluğu (ψ_0 ve σ_0) değerleri, her bir h için birbirinden bağımsız olarak değişir. Gerek yüzey potansiyelinin, gerekse yüzey yük yoğunluğunun fiziksel olarak nasıl değişeceği, potansiyeli belirleyen iyonların yüzeye adsorplanma-desorplanma hızları ile ilişkilidir. Örneğin, potansiyeli belirleyen iyonların yüzeye adsorplanma-desorplanma hızlarını çok yavaş olduğu durumlarda, yüzey yük yoğunluğu plakaların yaklaşması esnasında göreceli olarak sabit kalacaktır ve bu durumda azalan plakalar arası mesafe nedeniyle değişen basınç kuvvetini karşılamak için yüzey potansiyeli değişmek zorundadır. Bu tür yüzeyler Sabit Yük Yüzeyleri olarak adlandırılırlar. Potansiyel belirleyici iyonların yüzeye adsorplanma ve desorplanma hızlarının çok hızlı olduğu katılar için ise bunun tersi söz konusudur. Bu yüzeylerin yaklaşması esnasında yüzey yük yoğunluğu, basınçtaki değişimlere yönelik olarak kolaylıkla değişebilir ve bu durumda yüzey potansiyeli göreceli olarak değişmeden kalacaktır. Bu yüzeyler ise Sabit Potansiyel yüzeyleri olarak adlandırılırlar.

Gerçek sistemlerde plakaların yaklaşması esnasında hem yüzey yükü hem de yüzey potansiyeli birlikte değişebilir. Fakat bu sistemlerin genel olarak, yüklenme koşullarının iki uç noktasını teşkil eden Sabit Yük ve Sabit Potansiyel yüzeyleri arasında bir davranış göstermeleri beklenir.

Dolayısıyla, plakaları Sabit Yük ya da Sabit Potansiyel yüzeyleri olarak kabul ederek yapılan bir analiz, oluşabilecek basınçların alt ve üst sınırlarını belirleyecektir.

1.3. Teorik Basınç Değerlerinin Ölçülen Kuvvet Değerlerine Dönüştürülmesi: (Deryaguin Metodu)

AFM den okunan kuvvet, F_{AFM} , kolloidal tane ile yüzeydeki bir bölgedeki noktasal kontakta ait etkileşim değerini vermektedir ve noktasal bir etkileşim olduğu için birimi doğrudan bir kuvvet ölçümüne karşılık gelecek şekilde Newton'dur. Yukarıda 1.1 ve 1.2 kısımlarında ise, iki plaka arasında gerçekleşen van der Waals ve elektrostatik etkileşimlerin teorisi ve bu etkileşimler sonucu ortaya çıkan basınç kuvveti denklemleri ($P_T = P_{vdw} + P_{el}$) verilmektedir. Burada P_{vdw} yukarıda 24-b no'lu denklemlerle, P_{el} ise 52-b no'lu denklemlerle ifade edilmektedir.

Burada tüm kuvvetler iki plaka arasında oluşan ve birim yüzeye karşılık gelen kuvvetlerdir ve birimleri basıç birimi olarak Newton/m² yani pascal dir. Dolayısı ile AFM ile noktasal olarak ölçülen ve newton cinsinden olan kuvvetin, teori tarafından pascal olarak hesaplanan basınç kuvveti ile özdeşleştirilmesi gereklidir. Diğer bir deyişle, teori ve gerçek ölçümlerden ortaya çıkan kuvvetlerin birbiri ile karşılaştırılabilmesi için ş birbirine dönüştürülmesi gerekir.

Teorik hesaplamaların uygun geometriye dönüştürülmesi için yapılan detaylı irdelemelere göre [Bhattacharjee et al., 1997, 2000], Derjaguin'in yaklaşımı [1934] iki kuvveti normalize etmekte güvenle kullanılabilir. Kullanacağımız sistemde, $h < 100 \text{ nm}$ ve kolloid uç çapı $R < 10 \mu\text{m}$ olacağı için Derjaguin yaklaşımının kullanım aralığı olan $h/2R < 0.01$ [Arai and Fujihara, 1994] rahatlıkla sağlanmaktadır. Derjaguin yaklaşımı ile AFM ile ölçülen çekim kuvvetleri (F_{AFM} - newton) ile teorik olarak hesaplanan (P_T - N/m²) arasındaki bağıntı Derjaguin tarafından verilen denklemlerle ifade edilebiliriz:

$$F_{AFM} = 2\pi R \int_h^{\infty} P_T(h) dh \quad 58$$

Dolayısıyla bu çalışmada, 58 no'lu eşitlik kullanılarak, teori tarafından öngörülen basınç kuvvetleri, AFM ile yüzeyde seçilen bir noktada ölçülen kuvvete dönüştürülmüş, ve iki kuvvetin karşılaştırılması vasıtasıyla o noktadaki F_{el} kuvveti belirlenmiştir. 52-b no'lu denklemler vasıtasıyla, belirlenen F_{el} kuvvetinden, sabit yüzey potansiyeli ya da sabit yüzey yükü sınır koşullarının kullanılmasıyla, o noktadaki yüzey yükü ya da yüzey potansiyeli bulunmuştur. Van der Waals kuvvetinde yüzeydeki bir noktadan diğerine bir değişim beklenmediği için, yüzeyde değişik noktalarda yapılan kuvvet ölçümleri vasıtasıyla yukarıda anlatıldığı şekilde yüzey yük ya da potansiyel dağılımı belirlenmiştir.

2. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, atomik seviyede pürüzsüz, silika metal oksit yüzeyleri ile, küresel alumina ve silika kolloid problar arasında, AFM kuvvet ölçümleri yapılacaktır. Yapılacak bu ölçümlerden teorik analizlerle elektriksel çifte tabaka kuvvetleri izole edilecek, elektriksel çifte tabaka teorilerinin kullanılması vasıtasıyla da, elektriksel kuvvet bileşeninden o noktada yüzey yükü elde edilecektir.

Bu analiz, bir matriks çerçevesinde, yüzeyin bir çok noktasında gerçekleştirilecek ve yüzeyin yük veya potansiyel dağılım grafiği (yük veya potansiyel haritası) elde edilecektir. Ölçümler, farklı pH koşullarında tekrarlanarak aynı pH koşullarındaki kolloidal titrasyon ve elektroforetik ölçümlerin sonuçlarıyla kıyaslanacaktır.

Çalışma kapsamında kullanılan başlıca malzemeler, atomik seviyede pürüzsüz alumina ve silika metal oksit yüzeyleri ve bu metal oksitlerin küresel tanelerinden elde edilen kolloid problardır. Dolayısıyla aşağıda bu malzemeler hakkında detaylı bilgi verilmektedir.

2.1. Metal Oksit Yüzeyleri

Çalışma kapsamında, atomik seviyede pürüzsüz kristal yapıda metal oksit yüzeyleri (SiO_2 ve Al_2O_3) satın alınmıştır. Tüm çalışma süresince, aşınma, kırılma, kirlenme vb sebeplerle düzenli olarak yenilenmesi gereken bu yüzeylerin, mineralojik anlamda standart olmaları gerekir ve aşağıdaki şekilde tedarik edilmişlerdir:

- i) Z-Kesit kuvarz yüzeyi (Proje Kodu SiO_2 -S): 10x10x1mm boyutlarında atomik seviyede pürüzsüz quartz yüzeyi (Orijin: MTI, Kaliforniya, ABD; <http://www.mtixtl.com/quartzsinglecrystalz-cut10x10x10mm2sp-2.aspx>)
- ii) 0001 Safir yüzeyi (Proje Kodu Al_2O_3 -S): 10x10x1mm boyutlarında atomik seviyede pürüzsüz α -alumina yüzeyi (Orijin: MTI, Kaliforniya, ABD; <http://www.mtixtl.com/al2o3-sapphirewaferc-plane000110x10x05mm2sp-1.aspx>)

Projede kullanılan kristal yüzeylerine ait detaylar Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1. Projede kullanılan Safir ve Kuvarz tek-kristal yüzeylerine ait detaylar.

	Tek-Kristal Al ₂ O ₃ (Safir)	Tek-Kristal SiO ₂ (Kuvarz)
Tek-Kristal boyutları	10 x 10 x 0.1 mm	10 x 10 x 0.1 mm
Yönelim	<0001>; +/-0.5°	Z kesit; 30° ~ 42.75° ± 5 dk.
Parlatma	Tek taraflı; Epitaksi Cilalama Ra < 5 Å	Tek taraflı; Epitaksi Cilalama Ra < 10 Å
Kristal yapısı	Hekzagonal a=4.758 Angstrom c=12.99 Angstrom	Hekzagonal a= 4.914 Angstrom c = 5.405 Angstrom
Ergime derecesi	2040 °C	1610 °C
Yoğunluk	3.97 g/cm ³	2.684 g/cm ³
Büyütme tekniği	Czochralski(CZ)	Hidrotermal
Kristal saflığı	>99.99%	>99.99%
Sertlik	9 Moh's	7.0 Moh's
Termal Genişleme Katsayısı	7.5x10-6 (/ °C)	a ₁₁ : 13.71(/ °C) ; a ₃₃ : 7.48 (/ °C)
Termal İletkenlik	46.06 @ 0 °C; 25.12 @ 100 °C; 12.56 @ 400 °C W/(m.K)	0.0033 cal/cm/°C
Dielektrik sabiti	9.4 @300K at A axis 11.58@ 300K at C axis	3.8
Kırılma indisi ; 0.532 µm de	1.771	1.544

2.2. Metal Oksit Tozları

Hem kolloid uç hazırlamakta kullanılacak küresel tanelerin elde edilmesi ve karakterizasyonu, hem de kuvarz ve alumina yüzeylerinin XRF ve zeta potansiyel ölçümleri gibi sadece toz malzemeler kullanılarak yapılabilecek karakterizasyonu gerçekleştirmek amacıyla, kuvarz ve alumina tozları aşağıdaki şekilde tedarik edilmişlerdir:

- i) Kuvarz tozu (Proje Kodu SiO₂-P): Admafine SO-E6 (Orijin: Admatech, Japonya; http://www.admatechs.co.jp/product_e/silica.html)
- ii) Alumina tozu (Proje Kodu Al₂O₃-P): Admafine AO-802 (Orijin: Admatech Japonya; http://www.admatechs.co.jp/product_e/alumina.html)

Projede kullanılan tozlara ait detaylar Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Projede kullanılan tozlara ait detaylar.

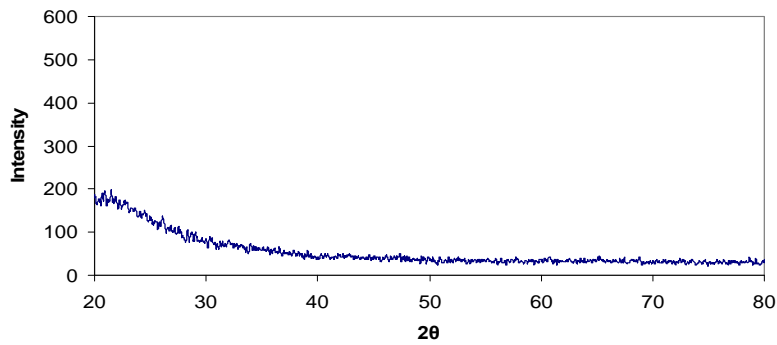
	Al ₂ O ₃ -P Tozu	SiO ₂ -P Tozu
Safılık (gr%)	>99.9	>99.9
Fe (ppm)	35	8
Si (ppm)	43	-
Al (ppm)	-	40
Ca (ppm)	<10	<2
Na (ppm)	<5	<0.1
K (ppm)	<5	<0.2
pH	5.3	5.2
Nem	<0.5	<0.03

Kuvarz ve Alumina tozları'nın XRD, FTIR, Tane Boyut Dağılımı, SEM, BET ve Zeta Potansiyeli analizlerine yönelik karakterizasyon çalışmalarının sonuçları aşağıda kısımlarda verilmektedir.

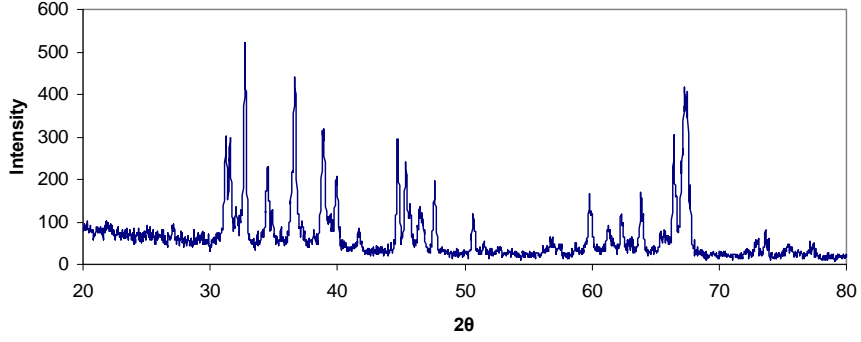
2.2.1.X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

XIşını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar.

Projede kullanılan ve bazı kimyasal özellikleri yukarıda verilen tozların XRD ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (MAM) bünyesinde bulunan Phillips X'Pert Pro cihazı ile yapılmıştır. Analizlerin sonuçları SiO₂-P tozu için Şekil 2.1'de ve Al₂O₃-P tozu için Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Kuvarz tozunun (SiO₂-P) X-ışını kırınım deseni.



Şekil 2.2. Alumina (Al₂O₃-P) tozunun X-ışını kırınım deseni.

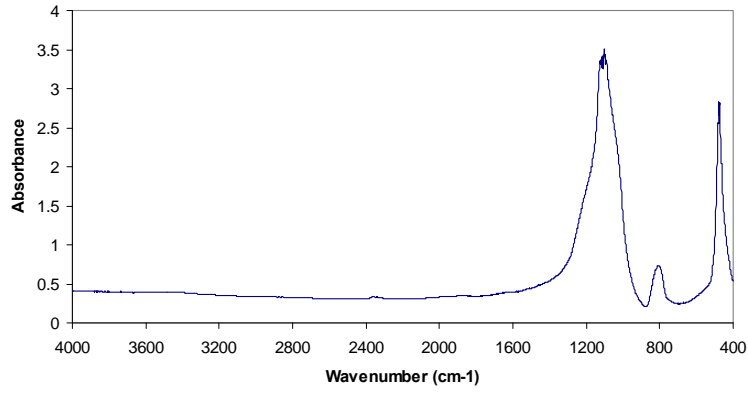
Şekil 2.1'den görüldüğü gibi, SiO₂-P tozu amorf yapı göstermektedir. Şekil 2.2'de ise Al₂O₃-P tozunun kristal yapı gösterdiği ve alfa ve gama fazlarının bir karışımı olduğu gözlenmektedir.

2.2.2.FTIR Ölçümleri

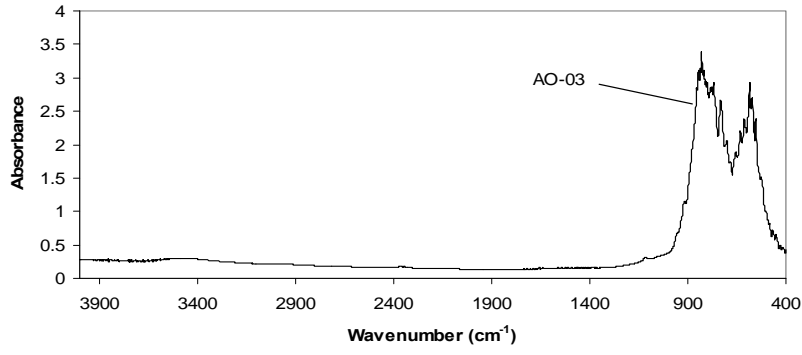
Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir. Kızılötesi ışık ancak değişken dipol momente sahip moleküller tarafından soğurulur. Bu yöntem bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir.

Projede kullanılan tozların FTIR ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu 8400-S FTIR cihazı ile yapılmıştır. SiO₂ tozunun Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi Şekil 2.3'de görülmektedir. Kuvarz tozuna ait karakteristik pikleri olan 1200-400 cm⁻¹ bölgesinde iki ana pik görülmektedir, bunlar aşağıdaki modların azalması sonucunda meydana gelmektedir: Si-OH yüzey gruplarındaki Si-O, Si-O-H açısındaki -(OH), ve O-Si-OH açısındaki (O-Si-OH). Bu sonuçlar, diğer bir deyişle, başka piklerin yokluğu, SiO₂ tozunun saflık derecesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Al₂O₃ tozunun Şekil 2.4. verilen FTIR grafiğinde, 400-950 cm⁻¹ aralığında gamma alumina ayrılığına karşılık gelen güçlü bir pik gözlenmektedir. Bu gözlem, XRD analizlerinde de saptandığı gibi, bu tozun alfa ve gama fazlarının bir karışımı olduğunu teyit etmektedir.



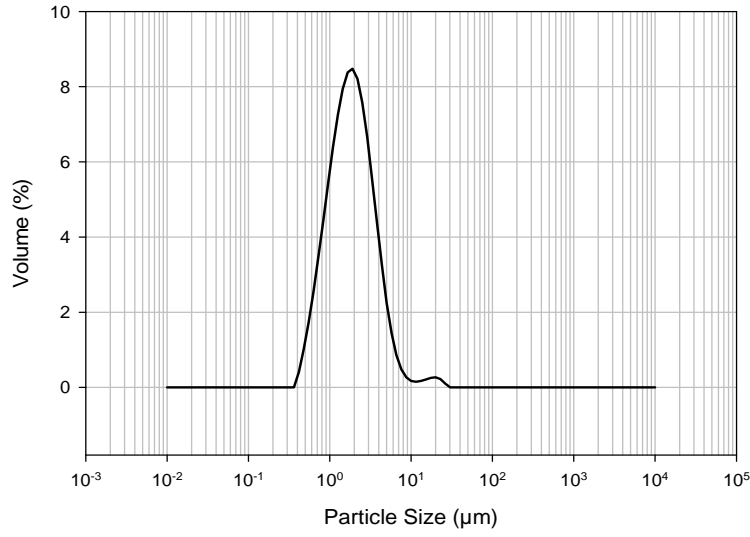
Şekil 2.3. SiO₂-P tozunun FTIR Spektrometresi.



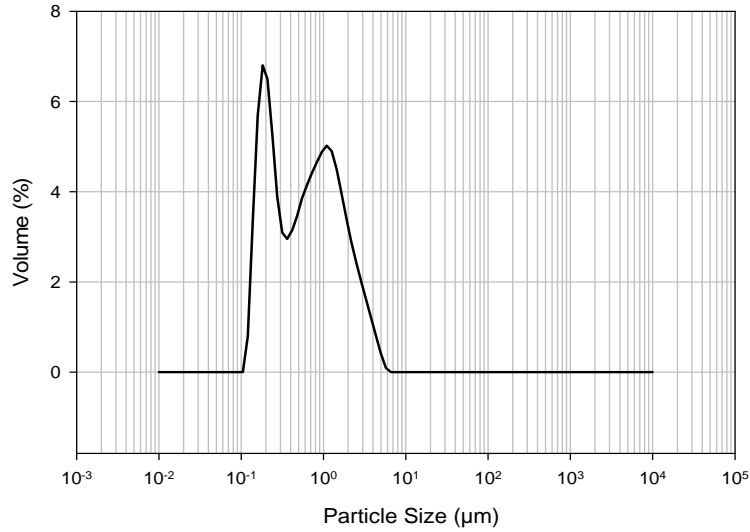
Şekil 2.4. Al₂O₃-P tozunun FTIR Spektrometresi.

2.2.3. Tane Boyutu Ölçümleri

Kolloid prob tanelerinin oluşturulmasında tozların tane boyut dağılımlarının belirlenmesi önemlidir (bakınız Bölüm 3.1). Tane boyut dağılımı ölçümleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan ve lazer dağılım tekniğiyle çalışan Malvern Mastersizer 2000 boyut ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak ölçülen toz boyut dağılımları Şekil 2.5 ve 2.6'da sunulmaktadır. Bu dağılımlara göre, SiO₂-P tozunun medyan tane boyutu 1.95 mikrometre iken, Al₂O₃-P tozunun medyan tane boyutu 0.78 mikrometredir. Bununla birlikte, toz popülasyonunun az da olsa 10 mikrometre boyutlarına kadar toz taneleri içerdiği de görülmektedir.



Şekil 2.5. SiO₂-P tozunun tane boyut analizi sonuçları



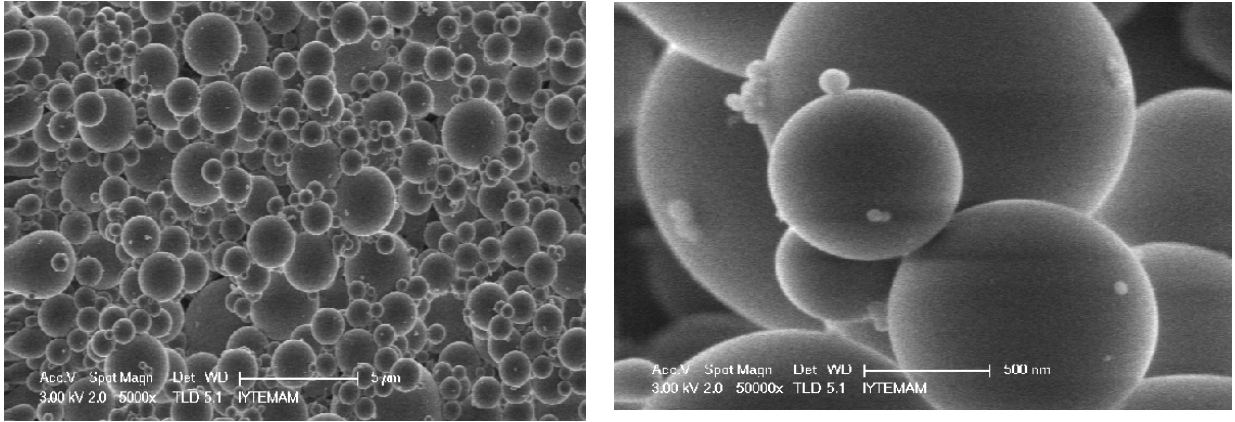
Şekil 2.6. Al₂O₃-P tozunun tane boyut analizi sonuçları.

2.2.4.SEM Grafikleri

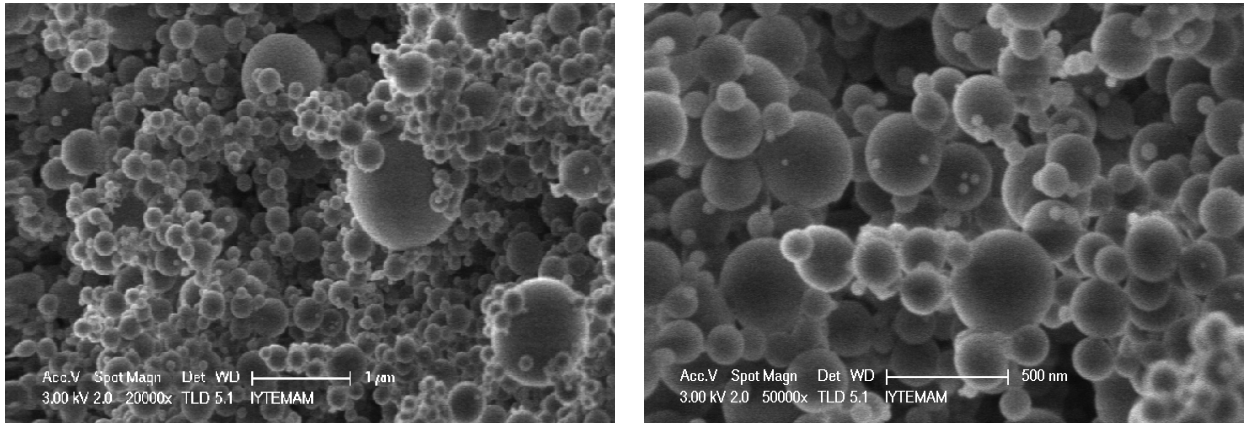
SiO₂-P tozunun ortalama tane boyutu 1.95 mikron olmasına rağmen Şekil 2.5’da verilen boyut dağılımına ve Şekil 2.7’de verilen SEM mikro yapısına göre, bu toz geniş bir tane aralığında dağılım göstermektedir. Şekil 2.7’de verilen SEM fotoğrafında en küçük tanenin, 0.27 µm en büyük tanenin 3.02 µm olduğu ölçülmüştür. SEM resimlerine göre SiO₂ taneleri yuvarlak ve gözeneksiz yapıdadır.

Şekil 2.6’da verilen boyut dağılımına göre, Al₂O₃-P tozunun ortalama tane boyutu 0.78 mikrometredir. Şekil 2.8’de verilen SEM mikro yapısına bakıldığında, toz tanelerinin 0.1-10 mikron boyutları arasında dağıldıkları görülmektedir. Şekil 2.8’de verilen SEM fotoğrafında en küçük tanenin 0.16 µm en büyük tanenin 2.37 µm olduğu ölçülmüştür. Alumina taneleri de SEM resimlerine göre yuvarlak ve gözeneksiz yapıdadır.

Özet olarak, hem $\text{SiO}_2\text{-P}$ ve hem de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ tozlarına ait tanelerin gerek tane büyüklükleri, gerek küresel yapıları ve gerekse gözeneksiz olmaları sebebi ile, kolloid prob yapımı için elverişli oldukları gözlenmiştir.



Şekil 2.7. $\text{SiO}_2\text{-P}$ tozunun SEM mikrografı.



Şekil 2.8. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ tozunun SEM mikrografı.

2.2.5. BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Katılardaki atomlar, komşu atomların elektriksel çekim kuvvetleri ile sabit konumda yerleşmişlerdir. Ancak katı maddenin yüzeyindeki atomlarda, kendilerinden daha alta olanlara göre az sayıda komşu atom vardır. Yüzey atomları bu elektriksel kuvvet dengesizliğini telafi edebilmek için, çevredeki gaz atomlarını çekmeye çalışırlar. Bu da katıların karakterizasyonu için yararlı bilgiler sağlayan ve tozların yüzey alanının ölçülmesinde kullanılabilen adsorpsiyon (tutunum) adlı bir sürece yol açar. Adsorbe olan gazın basınç değişiminden yola çıkarak adsorpsiyonun miktarının belirlenmesinde kullanılan değişik modeller vardır. Bu modellerden en sık karşılaşılanı, mono katman adsorpsiyonu için geçerli olan Brauner-Emmett-Teller (BET) modelidir.

Tozların BET ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (MAM) bünyesinde bulunan Micromeritics Gemini V cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntemle hesaplanan $\text{SiO}_2\text{-P}$ tozunun yüzey alanı $3.17 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ tozunun yüzey alanı $7.34 \text{ m}^2/\text{g}$

olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, bu tozların üreticileri tarafından verilen 2.2 (SiO₂-P) ve 6.0 m²/g (Al₂O₃-P) değerleri ile uyum içindedir. Ortalama tane boyutları olan 1.95 ve 0.78 mikrometre kullanıldığında, gözeneksiz farzedildiğinde hesaplama ile bulunan yüzey alanları SiO₂-P tozu için 4.5 m²/g, Al₂O₃-P tozu için ise 7.75 m²/g'dır.

2.2.6. Zeta potansiyeli Ölçümleri

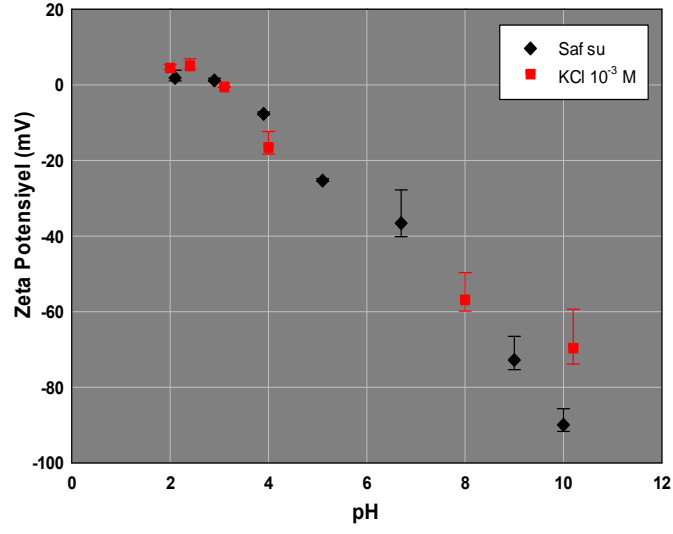
Zeta potansiyeli, bir çözeltiliye konan herhangi bir katı yüzeyinin, oluşan tercihi çözünme-adsorpsiyon gibi yüzeysel işlemler sonucu kazandığı yüzey yükü sebebiyle tane-çözelti arayüzeyinde gelişen potansiyel farkının bir ölçütüdür. Bu potansiyel çözeltideki yüzeyler arasındaki elektrostatik etkileşimlere sebep olmakta ve hem biyolojik hem de inorganik sistemlerin davranışlarında son derece önemli rol oynamaktadır. Zeta potansiyel ölçümü tanesal yapıların (nanotaneler, proteinler, emülsiyonlar vb) çözelti içinde nasıl dağıldıkları ve kararlılıkları (stabilite) ile ilgili ayrıntılı bilgi verir.

Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi-slipping plane" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Çalışmada kullanılan tozların zeta potansiyeli ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Malvern Nano ZS cihazı ile yapılmıştır.

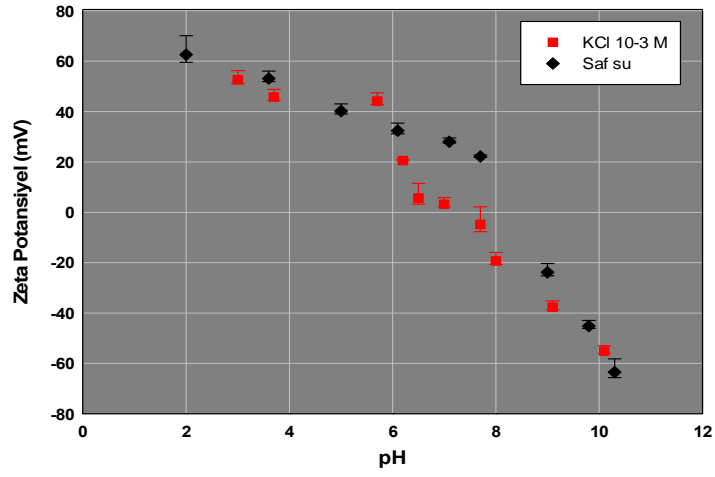
SiO₂-P tozu için ultra saf su, KCl 10⁻³ M and 10⁻² M içerisinde zeta potansiyel ölçümü Şekil 2.9'de verilmektedir. Bu zeta potansiyel değerleri SiO₂-P tozunu farklı pH'larda oldukça farklı bir yüzey potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Sıfır yük noktasının pH=2 civarında olması, literatürde kuvarz için verilen değerlerle uyumaktadır (Kosmulski,2009).

Şekil 2.10'da Al₂O₃-P tozu için ultra saf su, KCl 10⁻³ M and 10⁻² M içerisinde zeta potansiyel ölçümü verilmektedir. SiO₂-P örneğinde olduğu gibi, Al₂O₃-P tozunun da farklı pH'larda ne şekilde bir yüzey potansiyeline sahip olduğu bilgisi grafikde net olarak görünmektedir. Grafikde görülen sıfır yük noktası literatürde alumina için verilen sıfır yük noktası değerleri ile uyumaktadır(Kosmulski,2009).

Şekil 2-9 ve 2-10'da verilen zeta potansiyel ölçümleri, AFM ile yapılacak olan kuvvet ölçümlerinden elde edilecek yük dağılımından hesaplanacak ortalama potansiyel değerlerinin teyit edilebilmesi ve yöntemin doğruluğunun gösterilebilmesi açısından önemlidir.



Şekil 2.9. SiO₂-P tozunun ultra saf su ve 10⁻³ M KCl içerisinde zeta potansiyel ölçümü.



Şekil 2.10. Al₂O₃-P tozunun ultra saf su, KCl 10⁻³ M içerisinde zeta potansiyel ölçümü.

2.3. Projede Kullanılan Diğer Yardımcı Malzemeler

Projede, kuvvet ölçümleri sıvı ortamda yapılmıştır. Burada sıvı ortandan kasıt, belirli bir oram elektrolit konsantrasyonuna ayarlanmış saf su çözeltisidir. Tüm deneylerde, arka plan elektroliti olarak 10^{-3} M konsantrasyonuna sahip KCl kullanılmıştır. Çözeltiyi hazırlamakta kullanılan KCl tuzu, Sigma Aldrich'ten (Stok no: 12636) elde edilmiştir (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/SIAL/12636?lang=en®ion=TR>). Elektrolit konsantrasyonlarının hazırlanmasında ve tüm temizleme işlemlerinde özelliklere sahip ultra saf su kullanılmıştır.

Proje çalışmasında kolloid problemleri hazırlamakta Nanosensors (California, ABD) firmasından alınan TL-FM-20 kodlu uçsuz silikon kantilever'lar kullanılmıştır (<http://www.nanosensors.com/TL-FM.htm>).

Kullanılan kantilever'lar 28-35 mikrometre genişliğinde, 215-235 mikrometre uzunluğunda ve 0.5-9.5 N/m yay sabiti aralığındadır. Bölüm 3.2'de anlatılan yöntem ile kullanılan her bir kantilever için gerçek genişlik, uzunluk ve yay sabitleri değerleri tek tek hesaplanmıştır.

Çalışmada kolloid prob taneleri, bir üst paragrafta bahsedilen uçsuz kantilever lar üzerine Araldite firmasından 2011 Huntsman epoxy türü (<http://www.dawex.cz/userFiles/technicelisty/huntsman/araldite-2011.pdf>) bir yapıştırıcı kullanılarak monte edilmişlerdir. Bu yapıştırıcı kimyasal ve su geçirmeme özelliklere sahiptir. seramik, cam ,plastik gibi malzemelere uygulanabilir özelliktedir.

Çalışmada ayrıca, kolloid tanelerini yakalamak için iç çapı 5 mikrometre olan ve Microsupport (Japonya) firmasından alınan MP-005 kodlu (<http://www.microsupport.co.jp/english/garasu.html>) mikrokapileri uçları kullanılmıştır.

Kolloid prob tanelerini mikro kapiler uçlar ile yakalamak için, taneler 0.2 mikrometre delik çapına sahip membran filtre üzerinde sabitlenmişler ve saklanmışlardır (<http://www.sartorius.com/en/product/product-detail/11107-47-acn/>).

Yapıştırıcıyı kantilever üzerine uygulamak için ise Academic Instruments (Bradenton, Florida, ABD) firmasından satın alınan 1 mikrometre uç çapına sahip tungsten uçlar kullanılmıştır (<http://www.a-inst.com/sutunekn1mit.html>).

3. YÖNTEM

3.1. Temizleme Prosedürleri

3.1.1. Metal Oksit Yüzeylerinin Atomik Seviyede Temizlenmesi ve İncelenmesi

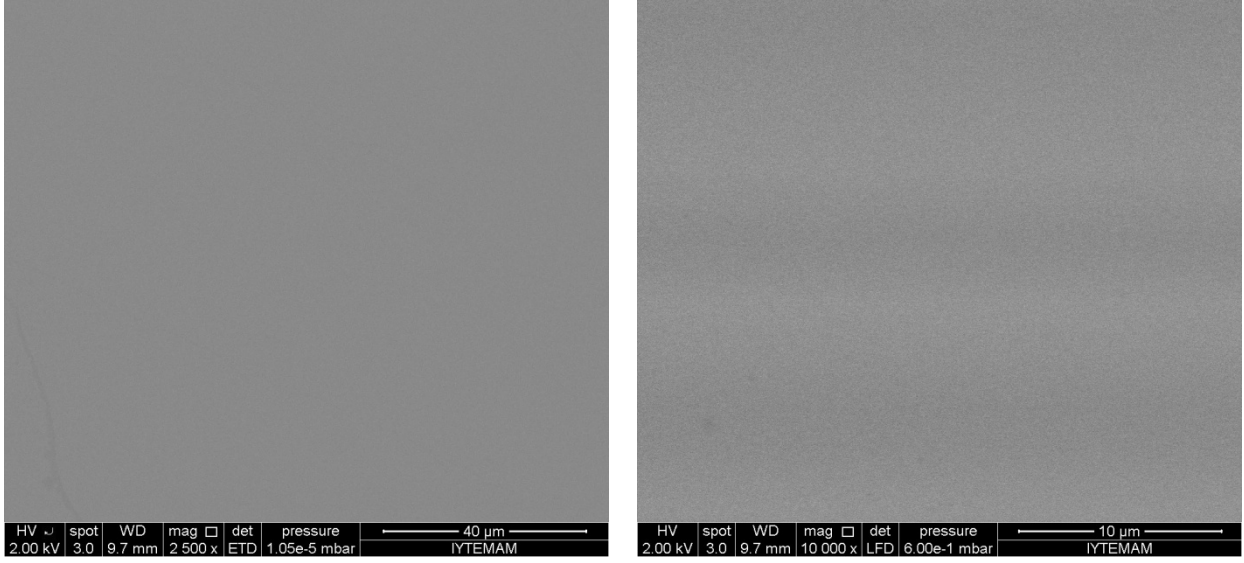
Atomik kuvvet mikroskobu ile kuvvet ölçümlerinin yapılacağı, dolayısıyla da yüzey yükü dağılımının bulunacağı, safir ve kuvarz yüzeylerinin atomik seviyede pürüzsüz olması gerekmektedir. Bir başka deyişle, atomik kuvvet ölçümleri sürecinde yüzey pürüzlülüğü ve temizliğinin mükemmel olduğu ve değişkenlik göstermediği varsayılmalıdır. Raporun 2.1. kısmında bu yüzeylerin orijinal yapılarının atomik seviyede pürüzsüz tek kristal olduğu belirtilmiştir. Ancak, bu yüzeylerin her deney öncesi gerçek anlamda temizlenmiş ve kalıntılar, kirlilik, vb içermeyen yüzeyler olması, atomik kuvvet ölçümlerinin sağlıklı olabilmesi için şarttır. Bu nedenle, gerek yapılacak karakterizasyon çalışmaları gerekse kuvvet ölçümleri öncesinde yüzeylerin kimyasal ve fiziksel açılardan temizliğinden emin olmak için özel bir yüzey temizleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu prosedüre göre,

- i. temizlenecek yüzey 80 °C ultra saf suda 5 dakika tutulur,
- ii. yüzey oda sıcaklığına soğutulur ve akabinde bol miktarda ultra saf su ile yıkanır,
- iii. bir cam hücre içerisinde ultrasonik olarak temizlendikten sonra ultra saf etanol ve ultra saf su ile bolca yıkanır,
- iv. etüvde vakum altında kurutulmasını takiben bir hücrede 10 dakika UV ışınına maruz bırakılır,
- v. UV hücresinden alınan yüzey ultra saf etanol ve ultra saf su tekrar bolca yıkanır ve vakum altında bir desikatörde bekletilir.

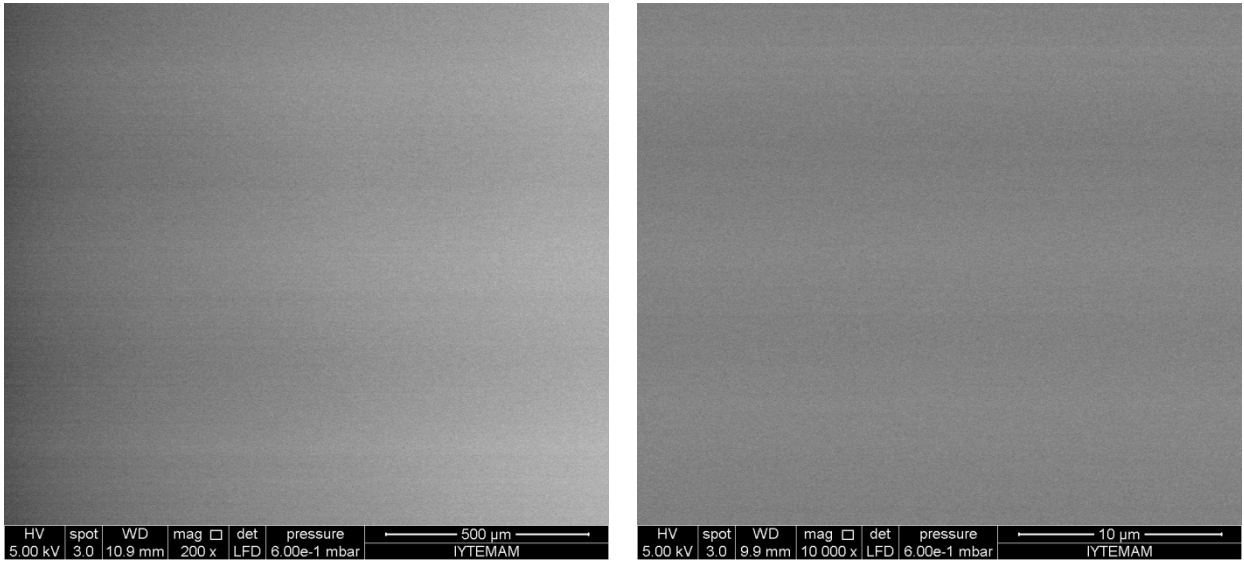
Her kuvvet ölçümünden sonra, yüzeyler (aynı şekilde kuvvet ölçümünün yapıldığı sıvı hücre, örneklerin tutulduğu cımbızlar ve benzeri tüm malzeme) aynı temizleme prosedürüne tabi tutulmaktadır. Kuvvet ölçümleri, AFM nin optik mikroskobu ile son kez bir yüzey kontrolü yapıldıktan sonra başlar.

Yukarıda belirtildiği şekilde temizlenmiş olan ve üzerinde kuvvet ölçümlerinin yapılacağı metal oksit yüzeyleri, yüzey temizleme işlemlerinden sonra, yüzeyde herhangi bir deformasyon ya da düzensizlik yaratılıp yaratılmadığı ya da temizleme işlemlerine rağmen yüzeyde herhangi bir kalıntı (örneğin nano boyutlarda yüzeye yapışmış taneler) kalıp kalmadığının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM çalışmaları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (MAM) bünyesinde bulunan Philips XL 30 SFEG cihazı ile yapılmıştır. AFM çalışmaları ise yine İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (MAM) bünyesinde bulunan Digital Instrument, MMSPM-NanoScope IV cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Kuvarz ve safir yüzeyleri ile elde edilen SEM resimlerinden alınan örneklemeler Şekil 3.1 ve 3.2'de verilmektedir. Bu resimler, yüzeyler üzerinde alınmış çok sayıda görüntüden sadece ikisidir ve diğer görüntüleri temsil etmektedirler. Bu resimlerde kuvarz ve safir yüzeylerinde herhangi bir kirlenme, kalıntı, çatlak ya da düzensizlik bulunmamakta, uygulanan temizleme yönteminin başarısı netlikle görülmektedir.



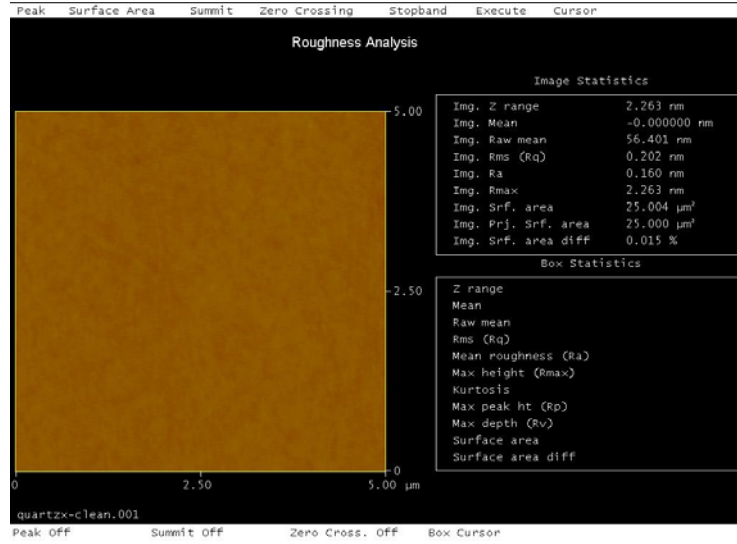
Şekil 3.1. Z-kesit Kuvarz kristal yüzeyinin (SiO₂-S) Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri.



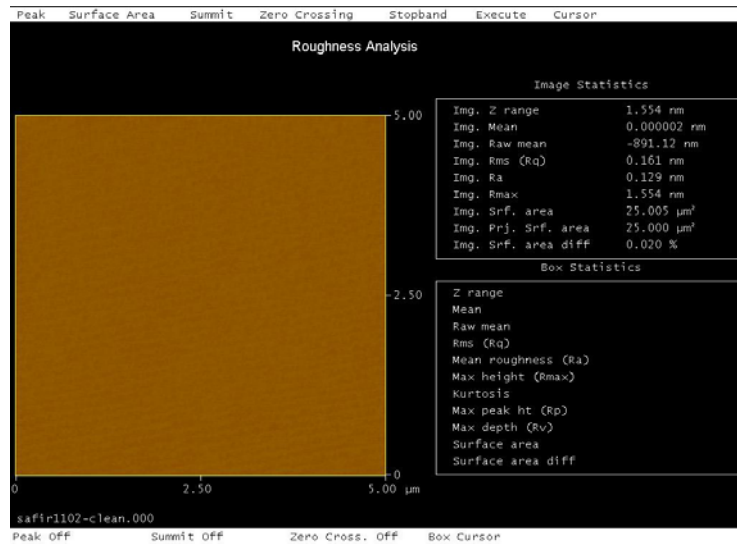
Şekil 3.2. 0001 Safir kristal yüzeyinin (Al₂O₃-S)Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri.

Yüzeylerde yapılan AFM taramaları, atomik seviyede pürüzsüz olması beklenen silika ve alumina kristal yüzeylerinin yüksek çözünürlükte “görüntülerini” (topografik tarama) elde etmekte ve yüzeydeki gerçek pürüzlülük seviyeleri hakkında sayısal veri toplamakta kullanılmıştır. Kuvarz ve safir yüzeyleri ile elde edilen AFM taramalarından alınan örneklemeler Şekil 3.3 ve 3.4’de verilmektedir. Bu resimler, yüzeyler üzerinde 5x5 mikrometre boyutlarındaki değişik alanlarda yapılmış çok sayıda taramadan temsili olarak seçilmişlerdir. AFM taramaları sonucunda SiO₂-S yüzeyinin ortalama pürüzlülük değeri yaklaşık olarak (Ra) 0.160 nanometre olarak bulunmuştur. Yüzeyle ilgili diğer istatistik değerler Şekil 3.3’de görülmektedir. Benzer şekilde, Al₂O₃-S yüzeyinin ortalama pürüzlülük değeri (Ra)

0.129 nanometre olarak bulunmuştur. Bu değerler, yüzeylerin temin edildiği firma tarafından verilen $Ra < 1.0$ nm ve $Ra < 0.5$ nm değerleri ile uyumludur. Al_2O_3-S yüzeyine ait diğer istatistikî değerler Şekil 3.4'de görülmektedir. Bu ölçümler, her iki kristal yüzeyinin de atomik seviyede pürüzsüz yapı sergilediğini ve uygulanan temizleme işlemlerinin son derece başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3. Z-kesit Kuvarz kristal yüzeyinin (SiO_2-S) Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsü.



Şekil 3.4. 0001 Safir kristal yüzeyinin (Al_2O_3-S) Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri.

3.1.2. Kolloid Prob Olarak Kullanılacak Tanelerinin İzole Edilmesi ve Temizlenmesi

Kolloid prob şeklindeki manivelaların hazırlanmasında kullanılacak küresel ve gözeneksiz silika tozunun tane boyut analizine göre, bu tozun ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 2 µm olmasına rağmen, taneler oldukça geniş bir tane boyut aralığında (%90'dan fazlası 0.1 ile 10 µm) dağılmışlardır. Tanelerin gösterdiği bu geniş boyut dağılımı Şekil 2.7'de verilen SEM fotoğrafında görülebilir.

Yine Şekil 2.7'de görüldüğü üzere nano boyutlarda taneler içeren ve aglomere yapıda olan bu tozdan kolloid prob olarak kullanılmak üzere 5 µm civarında dar boyut aralığında, hatasız bir yüzeye sahip ve diğer tanelerle yapışık olmayan örneklerin elde edilmesi

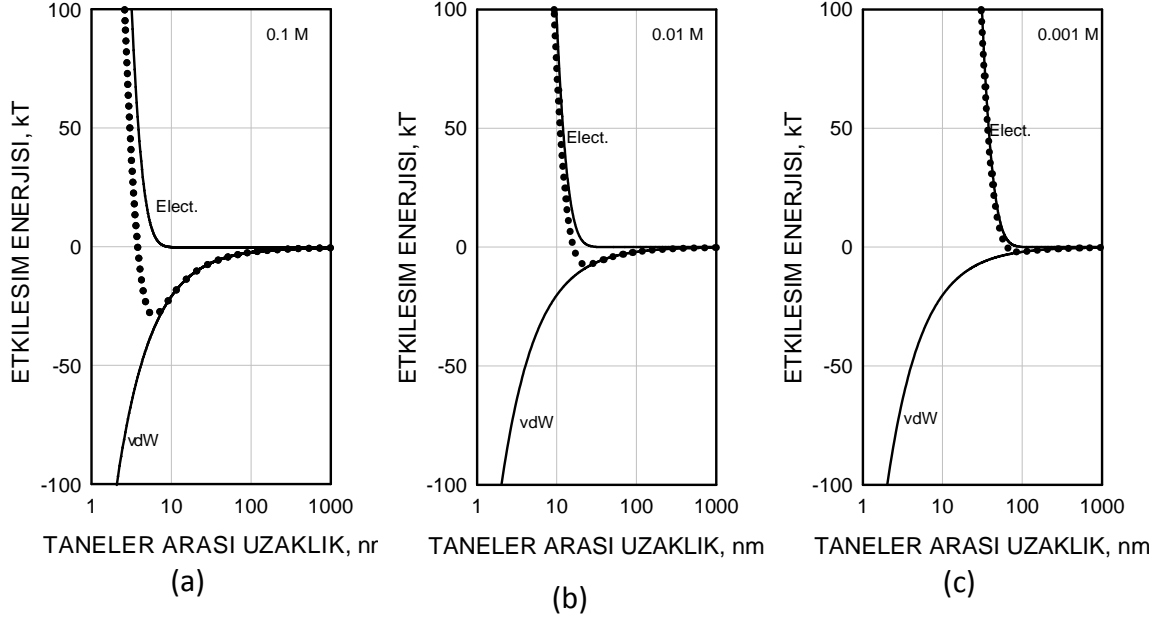
- i. fizikokimyasal yöntemler kullanılarak dağıtılması (disperse edilmesi-dispersion),
- ii. dağıtılmış tanelerin dar boyut aralığında sınıflandırılması,
- iii. sınıflandırılmış tanelerin daha sonra kullanılmaya imkan verecek şekilde immobilize edilmesi ve saklanabilmesi

ile mümkündür.

Silika Tanelerinin Fizikokimyasal Olarak Dağıtılması (Dispersiyonu): Bu boyutlardaki tanelerin havada dispersiyonu, son derece güçlü van der Waals, elektrostatik ve kapileri kuvvetleri nedeniyle mümkün değildir. Havada 10×10^{-20} J mertebesinde oldukça yüksek bir Hamaker sabitine sahip olan silika tanelerinin, kapileri kuvvetler nedeniyle de, güçlü bir şekilde aglomerasyon göstermeleri beklenir.

Suda dağıtılmış silika tanelerinin efektif Hamaker sabiti ise bu değer yaklaşık %10'u kadardır. Dolayısı ile silika tozunu dağıtarak tek tek taneler elde etmenin yegane yolu, tozu uygun kimyasal özelliklere sahip sulu bir çözelti içine almaktır. Ancak, efektif Hamaker sabitini düşürmek taneleri disperse etmek için yeterli değildir. Aynı zamanda, sulu çözeltideki tanelerin yüzey yükleri de ayarlanarak (pH kontrolü ile) van der Waals çekimini aşacak elektriksel bir itme (repulsion) sağlamak gerekir. Kullanılan tozların zeta potansiyeli sonuçlarına göre), nötr pH'daki su (pH=7), silika tanelerine oldukça güçlü bir itme sağlayacak yüksek bir yüzey yükü (-50 mV) kazandırmaktadır.

Kullanılan silika tozunun d_{50} boyutu olan 2 µm tane boyutunda sahip iki silika tanesi arasındaki van der Waals çekim kuvveti, pH=7 olan bir sulu çözeltide, elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak, iki tane arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Elde edilen uzaklık-etkileşim enerjisi grafiği Şekil 3.5'de verilmektedir.



Şekil 3.5. Değişik çözelti koşullarında 2 μm'lik silika taneleri arasındaki etkileşim enerjisi.

Noktalı çizgi net etkileşim enerjisini (van der Waals+ Elektostatik) vermektedir.

Taneler pH=7 de 50 mV yüzey potansiyeline sahiptir. Hamaker sabiti su içinde 1×10^{-20} J olarak alınmıştır.

Elektrolit konsantrasyonu a) 0.1 M KCl; b) 0.01 M KCl; c) 0.001 M KCl (Elektrolit konsantrasyonunun azalması, saf suya yaklaşılması anlamına gelir).

Şekilden de görüleceği gibi, 0.1M KCl elektrolit konsantrasyonunda, taneler 10 nm'den daha yakına geldiklerinde yaklaşık 30 kT şiddetinde bir çekim hissetmektedirler. Elektrolit konsantrasyonu azaldıkça çekim kuvveti azalmakta, 0.001 M KCl çözeltisinde, nerdeyse sıfıra düşmekte, ve taneler tüm uzaklıklarda sadece güçlü bir itme hissetmektedirler. Bu nedenle, elektrolit konsantrasyonu son derece düşük olan saf suda, 50 mV yüzey potansiyeline sahip olan silika tanelerinin birbirlerini güçlü bir şekilde itmeleri, yani aglomere olmamaları beklenmelidir.

Dolayısı ile, kolloid prob olarak kullanılacak silika tanelerinin hazırlanmasında ilk aşama olarak, 1 gram silika tozu, pH'sı 7 olan 1 litre saf suda (ağırlıkça 0.1%) ultrasonic enerji kullanarak dağıtılmıştır. Mikroskop altında tanelerin birbirleri ile etkileşmedikleri, aglomeratlar oluşturmadıkları gözlenmiştir.

Disperse Edilmiş Silika Tanelerinin Sınıflandırılması: Silika tanelerinin dispersiyonu, istenilen boyutlarda kolloid prob taneleri elde etmek için yeterli değildir. Bu şekilde dağıtılmış tanelerin uygun bir prosedür kullanılarak dar bir boyut aralığında sınıflandırılması gerekir.

Bu amaçla kullanılan yöntem su içinde dekantasyon uygulamak olmuştur. Bir üst paragrafta belirtildiği şekilde hazırlanan 0.1% silika çözeltisi, 30 cm yüksekliğinde litrelik bir mezur'a konularak 20 dakika çökmeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda mezurun dibine çökmüş olan kısım ile üst tarafta askıda kalan kısım dikkatli bir şekilde ayrılmışlardır. Daha sonra, aşağıdan alınan ve "iri" taneleri içeren kısım su ile tekrar 1 litreye tamamlanmış ve bu defa 5 dakika

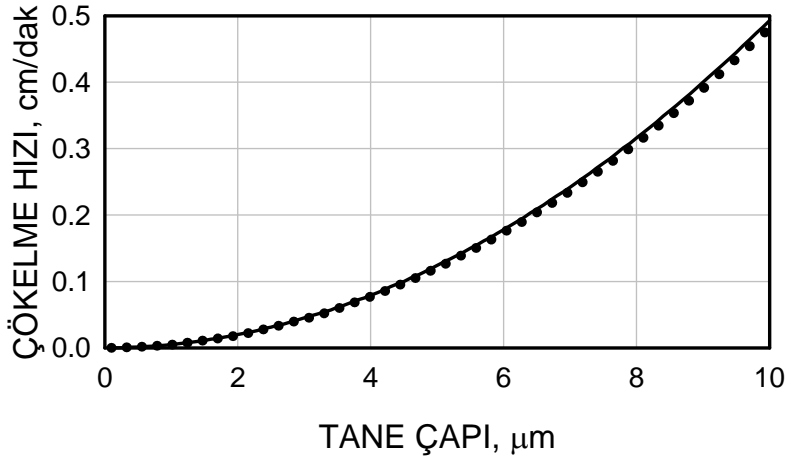
çökelmeye bırakılmıştır. Bu şekilde, dikkatli bir şekilde seçilen çökeltme zamanlarında bir kaç kez yapılan dekantasyon işlemi sonucunda, ortalama boyutu 5 µm civarında olan ve oldukça dar boyut aralığında taneler içeren bir süspansiyon elde edilmiştir.

Tanelerin ne kadar süre ile çökelmeye tabi tutulacağı belirlenmesi için, çökeltme hızlarının tane boyutunun fonksiyonu olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, 10 µm'den küçük boyutlardaki taneler için mükemmel sonuçlar veren Stoke's çökeltme denklemi kullanılmıştır:

$$V = \frac{g d^2 (\rho_p - \rho_w)}{18 \mu_w}$$

Bu denklemde g yerçekimi ivmesi (m/s²), d tane çapı (m), ρ_p ve ρ_w tane ve suyun yoğunlukları (kg/m³) ve μ_w ise suyun viskozitesidir (kg/m.s).

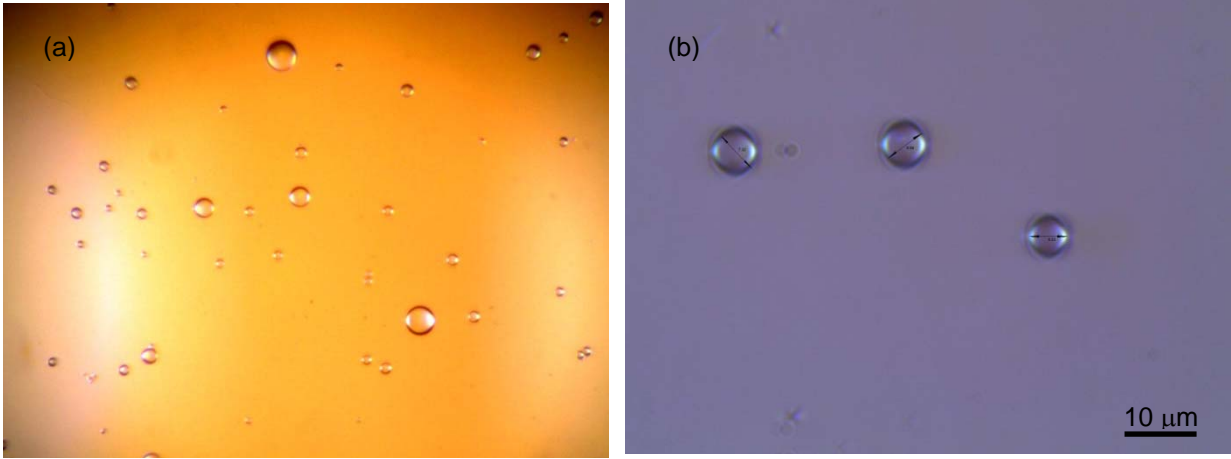
Su içinde silika taneleri için Stokes denklemi ile tahmin edilen çökeltme değerlerinin empirik Concha formüllerine göre hesaplanmış gerçek çökeltme değerleri ile kıyası Şekil 3.6'da verilmektedir. Görüleceği gibi, bu boyut aralığında Stokes denklemi oldukça doğru sonuçlar vermektedir. Bu sonuçlara göre 2, 5 ve 10 µm çaplarındaki tanelerin çökeltme hızları, sırasıyla dakikada 0.20, 1.25 ve 5.00 mm'dir. Bunun anlamı, 5 µm lik bir tane aynı ortamda 2 µm'lik bir taneden 6 kat daha hızlı çökelirken, 10 µm'lik taneden 4 kat daha yavaş çökelmektedir. Dekantasyonla tanelerin kademeli olarak sınıflandırılmasında kullanılan, çökeltme hızlarındaki bu farklılıktır.



Şekil 3.6. 0-10 µm boyut aralığındaki tanelerin çökeltme hızları.

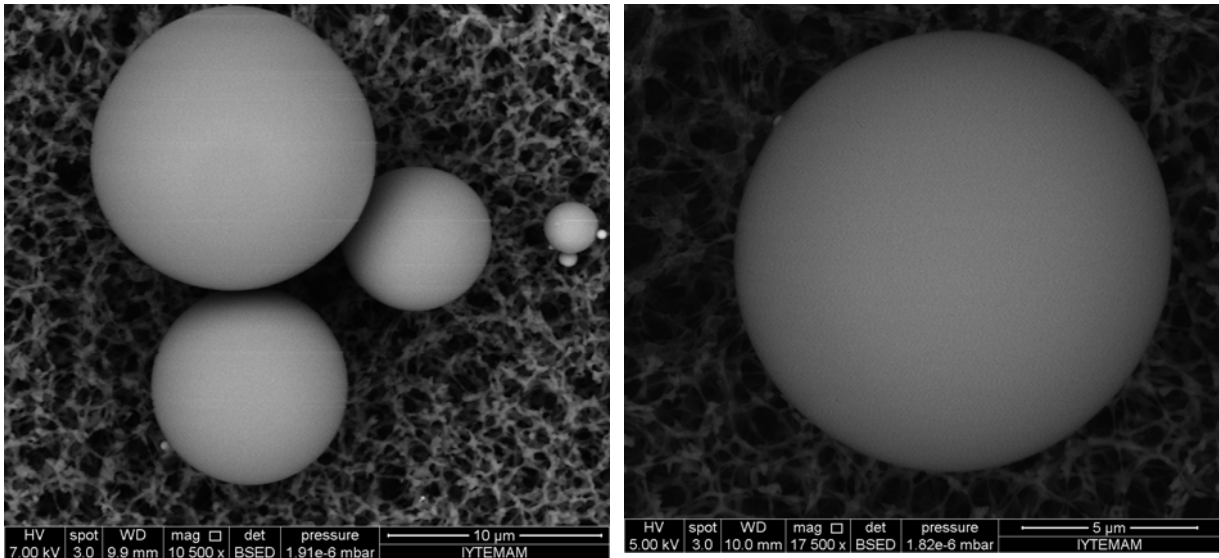
(Noktalar Stoke's denklemi tarafından hesaplanan, dolu çizgi ise empirik olarak hesaplanan gerçek çökeltme değerlerini göstermektedir).

Uygun fiziko-kimyasal koşullarda disperse edilmiş ve dekantasyon kullanılarak sınıflandırılan silika tanelerinin, yüksek güçlü bir optik mikroskopta çekilmiş resimleri Şekil 3.7-a ve Şekil 3.7-b'de verilmektedir.



Şekil 3.7. Dağıtılmış (disperse edilmiş) silika taneleri a) dekantasyonla sınıflanmadan önce ; b) dekantasyonla sınıflanmadan sonra

Sınıflandırılmış Tanelerin İmmobilize Edilmesi: Şekil 3.7’de verildiği şekilde disperse edilmiş ve sınıflandırılmış silika taneleri (Şekil 3.7-b), içinde buldukları çözeltinin 47 mm çapında 0.2 µm gözeneğe sahip membrane filtreden geçirilmesi ile, mebrane filtre üzerinde immobilize edilmiştir. Membran filtre üzerinde immobilize edilmiş tanelere ait fotoğraflar Şekil 3.8’de verilmektedir. Dsipersiyon işleminin başarısı, elde edilen tanelerin yüzeylerinin küçük taneler içermediği, ve temiz bir yapıda olduğu fotoğraflarda oldukça net görülmektedir. Bu şekilde kolloid prob olarak kullanılmaya hazır olan taneler, kullanılıncaya kadar vakum altında bir etüvde muhafaza edilirler.



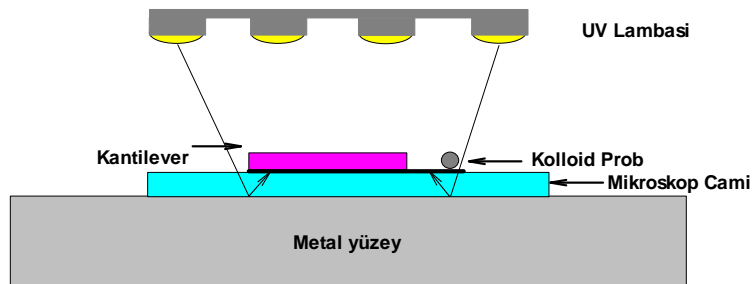
Şekil 3.8. Membran filtre üzerinde immobilize edilmiş silika taneleri.

Kantilever Uçlarının ve Kolloid Probların Temizlenmesi ve Koşullandırılması: Projede kullanılacak olan sivri uçlar ya da kolloid problar, herhangi bir kirlilik ya da kimyasal dengesizlik sorunu yaşamamak için, yüzeylere uygulanan benzer bir temizleme ve koşullandırma işlemine tabi tutulmalıdır.

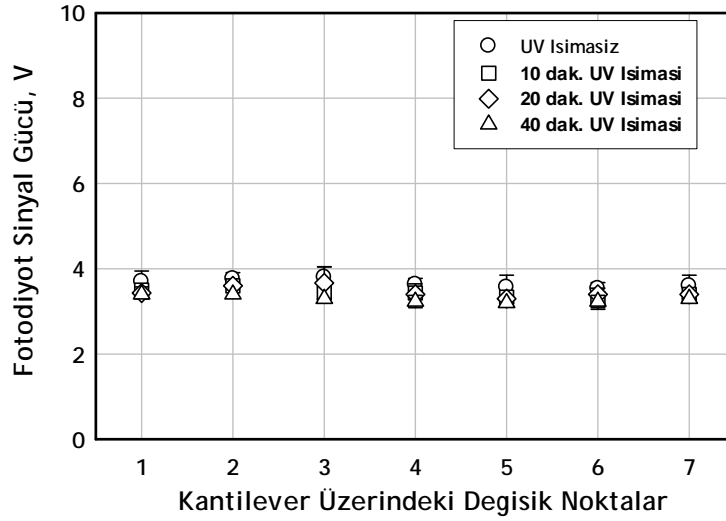
Yukarıda bahsedilen ve kristal yüzeyleri için geliştirilmiş olan temizleme prosedürü, sıvı hücre içerisinde yapılacak çalışmalardan önce uçlara ve kolloid problara uygulanacaktır. Bu prosedüre göre:

- vi. Kolloid prob 50 °C ultra saf suda kısa süre (30 saniye) tutulur,
- vii. prob akabinde bol miktarda ultra saf su ile yıkanır,
- viii. kısa bir süre (10-20 saniye) ultrasonik olarak temizlendikten sonra ultra saf etanol ve ultra saf su ile minimum bolca yıkanır,
- ix. etüvde vakum altında kurutulmasını takiben bir hücrede 10 dakika UV ışınına maruz bırakılır,
- x. UV hücresinden alınan uç ya da kolloid prob ultra saf etanol ve ultra saf su tekrar bolca yıkanır ve vakum altında bir desikatörde bekletilir.

Kolloid prob ya da uçların UV lambası altında bekletilmesi esnasında (Şekil 3.9), kantileverin lazer ışığının yansıdığı arka yüzeyinin bu ışık tarafından herhangi bir kararmaya maruz kalmaması son derece önemlidir. Bundan emin olmak amacıyla, kullandığımız kantileverlerden örnek olarak alınan 5 tanesi, UV lambası altında artan sürelerle ışımaya maruz bırakılmışlar, ve akabinde bu kantileverlerin arka yüzeylerinin değişik noktalarından yansıtılan lazer ışığının gücü AFM fotodiyotu ile ölçülmüştür. Şekil 2.10’da verilen sonuçlara göre, UV ışınması, kantileverin lazer ışığını yansıtma kapasitesini çok az da olsa etkilemesine rağmen, 40 dakikalık ışımaya sonrasında dahi bu etki deneyleri etkileyecek mertebede değildir. Dolayısı ile, UV temizleme metodu, uçlar ve kolloid problar için de güvenle kullanılabilir.



Şekil 3.9. UV lambasına yerleştirilen kolloid prob şeması.



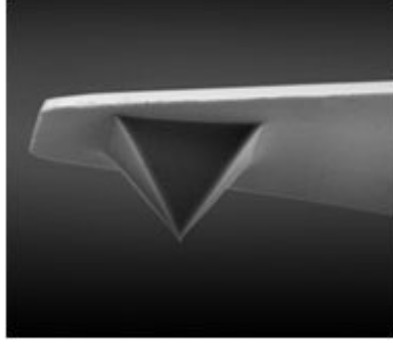
Şekil 3.10. UV ışımalarının kantileverin lazer ışığını yansıtma kapasitesine etkisi.

Önemli olan bir diğer nokta, kolloid problemlerin ve yük ölçümü yapılacak yüzeylerin, yıkama ve UV ışınması sonrasında vakum altında depolandıkları desikatörden alınmalarını takiben, deneye başlamadan önce, sıvı hücrede deneyin yapılacağı kimyasal çözelti koşullarına dikkatle getirilmeleridir. Bunun için, hem yüzeyler, hem de kolloid problemler sıvı hücrede bulunan çözeltiyle aynı niteliklere sahip su ile tekrar yıkanmalı ve gerekirse ölçümden önce bu çözeltide bekletilmelidirler. Aynı hazırlama prosedürü, deneye gelmesi açısından sıvı hücre, hatta yüzeylerin tutulmasında kullanılan cımbız vb. için de gereklidir.

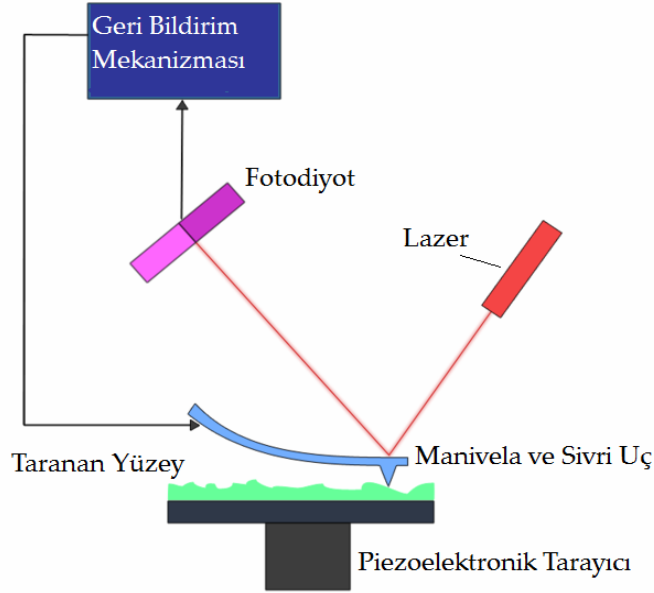
3.2. Kantileverlerin Yay Sabitlerinin Tayini

Yüzey yük dağılımı, değişik noktalarda yapılan bu kuvvet ölçümlerinin çözülmesi sayesinde elde edilecektir. Ancak, Atomik Kuvvet Mikroskobu ile kuvvet ölçümünün yapılabilmesi bir çok ara detay gerektirir. Bunlardan biri de kantileverin yay sabitlerinin doğru bir şekilde tayin edilmesidir. Fakat bu konunun anlaşılabilmesi için öncelikle Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanarak nasıl kuvvet ölçümü yapıldığının özetlenmesi gereklidir:

Atomik kuvvet mikroskobunun temel ilkesi, bir kantilever sonunda yer alan ucun (Şekil 3.11) atomları ile yüzeydeki atomları arasındaki etkileşimin ölçülmesidir. Bu etkileşim, uç ile yüzey arasındaki uzaklığa bağlıdır. Dolayısı ile bir piezoelektronik tarayıcının üzerine yerleştirilen örnek yüzeyinin kontrollü olarak uca yaklaştırılması esnasında yüzey ile sivri ucun atomları arasında, belirli bir yakınlıkta etkileşim başlar. Etkileşimin gücüne bağlı olarak, çok ince silikon ya da silikon nitrit gibi yapraklardan yapılmış olan kantileverde bir bükülme gözlenir. Bu bükülmenin boyutu, en yaygın şekilde, kantilever üzerine bir lazer ışığının yansıtılması ve yansıyan ışığın açısındaki değişimlerin bir fotodiyot (fotodiyot) ile algılanması sayesinde kantitatif olarak belirlenebilir (Şekil 3.12). Bu sayede, nanonewton hatta daha altı şiddetteki kuvvetlerin ölçülebilmesi mümkündür.



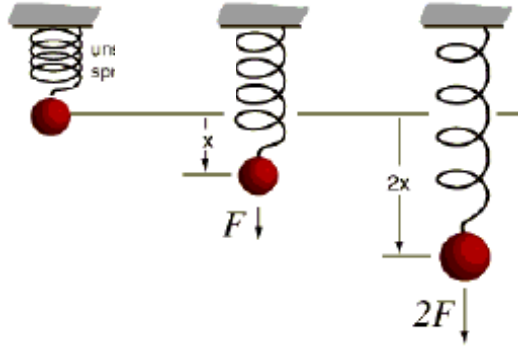
Şekil 3.11. Atomik Kuvvet Mikroskobu kantilever ucu.



Şekil 3.12. Atomik Kuvvet Mikroskobunda kuvvet ölçümünün prensibi.

(<http://nanoturkiye.blogspot.com/2008/04/nano-101-atomik-kuvvet-mikroskopu.html>).

Bükülmenin miktarının gerçek (mutlak) kuvvet değerlerine dönüştürülebilmesi için, Hooke's yasasına göre öncelikle kantilever ait yay sabitlerinin değerlerinin bilinmesi gerekir. Hooke's yasasına göre, uygulanan kuvvet yay sabiti ile yayın göstereceği uzamanın çarpımına eşittir ($F=kx$) (Şekil 3.13). Burada F , yüzey ile sivri uç arasındaki etkileşim kuvveti (Newton), x kantileverde gözlenen bükülme (metre) ve k ise kantilever yay sabitidir (Newton/metre).



Şekil 3.13. Hooke's yasasına göre, uygulanan kuvvet ile yayın göstereceği uzamanın ilişkisi.

Dolayısı ile, her bir kantileverin yay sabitinin doğru hesaplanması kuvvet ölçümlerinin kantitatif olarak elde edilmesinde oldukça önemlidir. Satın alınan kantileverin yay sabitleri, her bir kantileverin kesildiği silikon yonganın değişik noktalarındaki kalınlık farklılıklarından dolayı ciddi derecede değişiklikler gösterebilmektedir. Her bir kantilever grubu için üretici şirket tarafından kutuda belirtilen ortalama yay sabitlerinin kullanılması yanıltıcı olabilir. Bu değerler bizim yapacağımız çalışma için yeterli hassasiyette değildir, ya da en azından teyid edilmelidir. Özetle, kullandığımız her bir kantileverin yay sabitinin ayrı ayrı belirlenmesi bu çalışmanın hassasiyeti açısından önemlidir.

Kantilever yay sabitinin hesaplanmasında değişik yöntemler kullanılmaktadır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Yay sabitlerinin hesaplama yöntemleri ve her yöntemle ait hata payları.

Yöntem	Hata payı	Hatanın Kaynağı
Basit Kiriş	~%16	Kantilever kalınlığı
PBA	~%26	SİN'in Esneme katsayısı
Frekans Skalası	~%9	Si yoğunluğu
Referans Manivela	~%9	Eğilme hassasiyeti
İlave Kütle (Cleveland)	~%15-30	Partikül boyutu
Sader	~%4	Kantilever genişliği
Termal akort	~%8	Eğilme hassasiyeti

Dikdörtgen kantileverlere sonlu element analizi uygulanarak yay sabitini hesaplayan Sader yöntemi yukarıdaki tabloya göre %4 en az hata payına sahip yaklaşımdır. Dikdörtgen kantileverler ile gerçekleştirilecek olan bu çalışmada Sader Yöntemi kullanılacaktır.

Dikdörtgen kantileverin yay sabitlerinin Sader yöntemi belirlenmesi, sıvı veya havadaki kantileverin en ve boyunun yanısıra, doğal titreşim frekansı ile osilatör faktörü (quality factor) değerlerine gerek duyar. Buna göre yay sabiti aşağıdaki denkleme göre verilir:

$$k_n = 7.5246 \rho_f b^2 L Q_f \omega_f^2 \Gamma_i$$

Burada

ρ_f : akışkanın yoğunluğu (hava; 1.23 kg/m³)

b: kantilever genişliği (m)

L: kantilever uzunluğu (m)

Q_f : osilatör faktörü

ω_f : manivelanın doğal titreşim (Hz)

Γ_i : Hidrodinamik fonksiyonun sanal kısmı (Re'nin bir fonksiyonu; örneğin 0.2 for Re=10 için $\Gamma_i = 0.2$)

olarak verilir. Reynold sayısı ise

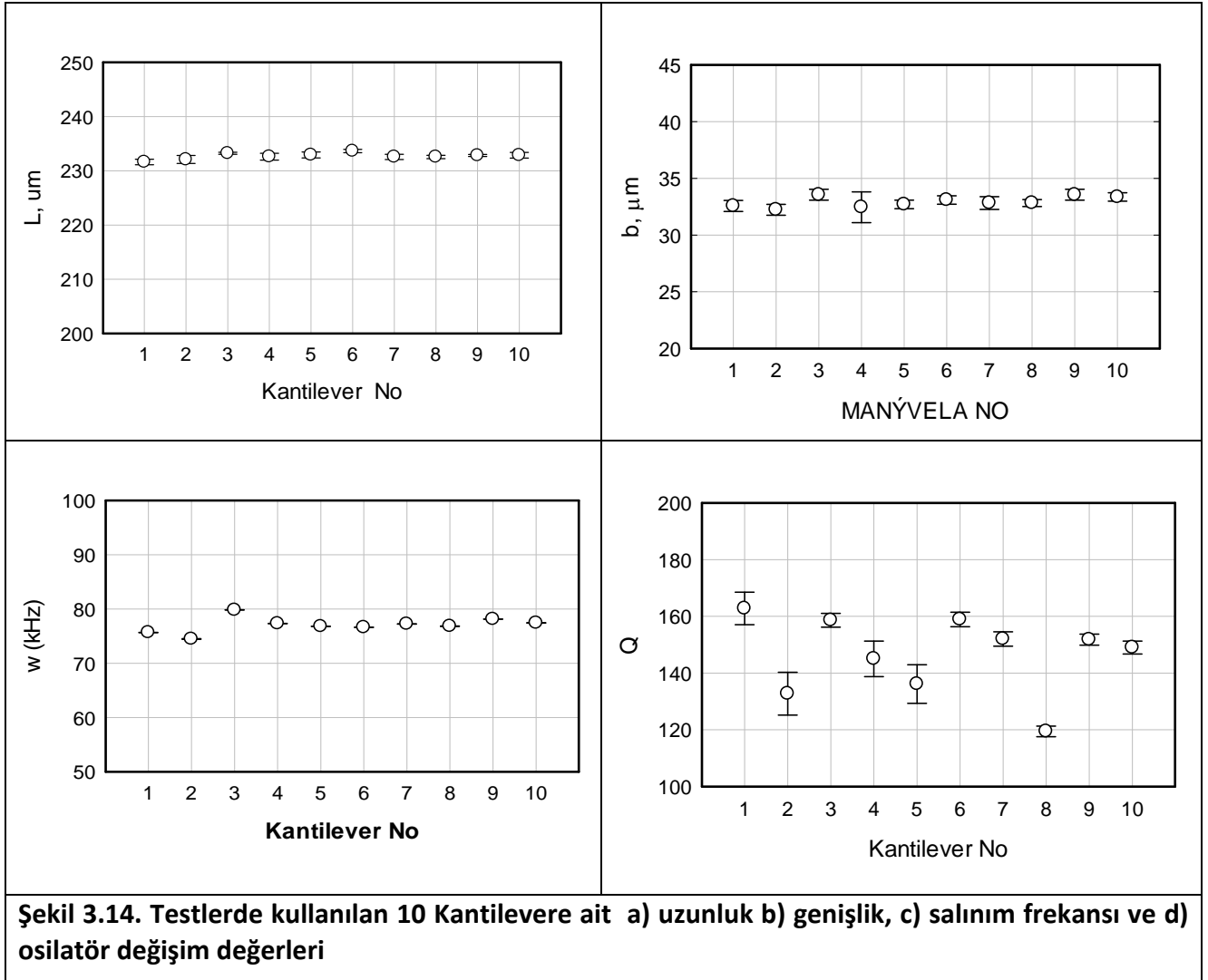
$$Re = \frac{\rho_f \omega_f b^2}{4\mu_f}$$

denklemleri ile verilmektedir. Bu rada μ_f akışkanın viskozitesidir (hava; 1.79x10⁻⁵ kg/m.sn).

Γ_i için karmaşık fonksiyonlar önerilmiş olsa da, bu çalışmada, Γ_i için tarafımızdan geliştirilen empirik bir Re fonksiyonu kullanılacaktır:

$$\Gamma_i = \frac{1.225 \times 10^{-3} + 0.208Re + 3.28Re^2 + 5.04Re^3 + 0.509Re^4 + 1.111 \times 10^{-3} Re^5}{10^{-6} + 0.0055Re + 0.554Re^2 + 4.36Re^3 + 2.09Re^4 + 0.033Re^5}$$

Projede kullanılacak kantileverlerden rastgele seçilen 10 tanesinin, mikroskop altında çekilen görüntülerinden "image tool" programı kullanılarak uzunluk ve genişlikleri belirlenmiştir. Aynı kantileverlere ait salınım ve osilatör değerleri, kullandığımız Atomik Kuvvet Mikroskobu'nda var olan bir program vasıtasıyla her bir kantilever için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Yapılan bu ölçümlerin hepsi 5'er kez tekrarlanmış, her bir hesaplama ait hata aralıkları belirlenmiştir. Bu kantileverlere ait uzunluk değerleri Şekil 3.14-a'da, genişlik değerleri Şekil 3.14-b'de, salınım frekansı değişimleri Şekil 3.14-c'de, osilatör faktörü değerleri ise Şekil 3.14-d'de ortalama değerler ve hata aralıkları cinsinden verilmektedir.



Uzunluk ,genişlik, salınım frekansı ve osilatör değeri baz alarak, yukarıda belirtilen yöntem ile Mathcad programı kullanılarak yapılan (10 numaralı kantilevere ait) yay sabiti hesaplanması şu şekildedir:

$$\rho_a := 1.23 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \mu_a := 1.79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}}$$

$$b := 33.36 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \quad L := 232.87 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \quad \omega := 77.45 \cdot 10^3 \cdot \text{Hz} \quad Q := 149$$

$$\text{Re} := \frac{\rho_a \cdot \omega \cdot b^2}{4 \cdot \mu_a} \quad \text{Re} = 1.481$$

$$\Gamma(\text{Re}) := \frac{1.225 \cdot 10^{-3} + .208 \text{Re} + 3.28 \text{Re}^2 + 5.04 \text{Re}^3 + 0.509 \text{Re}^4 + 1.111 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Re}^5}{1.0 \cdot 10^{-6} + .0055 \text{Re} + .554 \text{Re}^2 + 4.36 \text{Re}^3 + 2.09 \text{Re}^4 + 0.033 \text{Re}^5}$$

$$\Gamma(\text{Re}) = 1.026$$

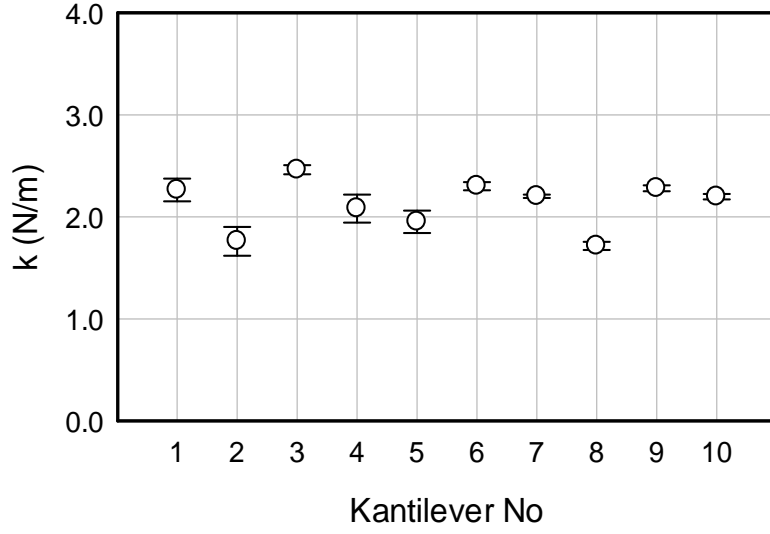
$$k := (2 \cdot \pi)^2 \cdot 0.1906 \rho_a \cdot b^2 \cdot L \cdot Q \cdot \omega^2 \cdot \Gamma(\text{Re}) \quad k = 2.20 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Seçilen 10 kantilever için bu şekilde hesaplanmış yay sabitleri, uzunluk, genişlik, salınım frekansı ve osilatör faktörlerini de içerecek şekilde **Tablo 3.2'de** verilmiştir.

Tablo 3.2. Seçilen 10 kantilever için hesaplanmış yay sabitleri.

Kantilever	Uzunluk, μ m	Genişlik, μ m	ω_f (kHz)	Q	k_n , N/m
#01	231.60	32.56	75.68	162.79	2.26
#02	232.13	32.23	74.48	132.75	1.79
#03	233.23	33.55	79.85	158.62	2.46
#04	232.60	32.45	77.33	145.03	2.08
#05	232.92	32.69	76.81	136.11	1.95
#06	233.64	33.09	76.65	158.90	2.30
#07	232.56	32.82	77.25	152.02	2.20
#08	232.56	32.82	76.84	119.44	1.72
#09	232.82	33.55	78.14	151.80	2.28
#10	232.87	33.36	77.45	149.00	2.20

Her bir Kantilever için hesaplanan yay sabitleri değişimini gösteren grafik Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Çalışmalarda kullanılan manivelaların yay sabitleri.

3.3. Nanomanipulator

Projede safir ve kuvarz yüzeyleri ile yapılacak yüzey yükü ölçüm çalışmalarında alumina ve silika kolloid problar kullanılacaktır. Bu probların imal edilebilmesi için, yaklaşık 230 μm uzunluğunda ve 32 μm genişliğinde kantileverler üzerine, 5-10 μm çapındaki kolloidal tanelerin sabitlemesi gereklidir. Kaliteli bir mikroskop altında bile görülmesi zor bu boyutlardaki tanelerin, istenilen özelliklere sahip olup olmadığının tayini (küresellik, pürüzsüzlük, yüzeyde kirlenme olmaması, vb), manipülasyonu ve kantilever üzerine yerleştirilebilmesi için hem optik hem de mekanik kabiliyeti açısından son derece yüksek çözünürlüğe sahip özel bir cihaza ihtiyaç vardır. Bu cihaz

- Kantileverin tümünün görüntülenebilmesi için yeteri kadar düşük, ve gerektiğinde kolloid prob tanelerini mikron altı çözünürlükte görüntülemek için yüksek büyütme kapasitesine sahip bir mikroskop içermelidir. Bu büyütme oranları arasında sürekli büyütme (continuous zoom) şeklinde geçiş yapılabilirdir,
- Kolloid prob tanelerinin mikro-kapillar tüplerle manipülasyonu ve yakalanması esnasında gerekli çalışma alanını sağlaması için yüksek odak derinliğine sahip olmalıdır,
- X-Y-Z yönlerinde nanometre seviyesinde hareket çözünürlüğüne sahip ve üzerine mikro-kapillar tüplerin monte edilebileceği (mikron tanelerin manipülasyonu için) iki kol içermelidir,
- X-Y yönlerinde nanometreler seviyesinde hareket çözünürlüğüne sahip ve üzerine örneğin yerleştirileceği hareketli tablaya sahip olmalıdır,
- Tamamiyle bilgisayar tarafından kontrol edilebilmelidir.

Yurtdışı piyasada, daha çok tüp bebek merkezleri vb alanlarda kullanılan, mikrometre boyutlarında hassasiyete sahip olan ve "mikromanipulator" olarak pazarlanan cihazlar

mevcuttur. Bu cihazların üreticileri ile nanometre hassasiyetinde bir cihaz üretmek için yapılan görüşmelerde çok yüksek meblağlar ortaya çıkmıştır..

Bu niteliklere sahip bir cihazın, ülkemizde yerli imkanlar ve bilgi birikimi kullanılarak imal edilmesini sağlamak amacıyla, Hacettepe Teknoparkda faaliyette bulunan Nanomanyetik Bilimsel Cihazlar Şirketi ile görüşmeler yapılmış, cihaza ait temel parametreler konusunda şirket bilgilendirilmiş, ve üretilebileceğinin mümkün olduğuna kanaat getirilmesi üzerine şirket manipulatörün üretilmesi için görevlendirilmiştir. Proje Yürütücüsünün yönlendirmeleri ve proje bursiyer öğrencisinin destekleriyle, Türk Fizikçi ve mühendisleri tarafından piyasadaki benzerlerine kıyasla çok daha fonksiyonel ve hassas olan bir manipülator imal edilmiş, cihazı sürece elektronik devreler tasarlanmış ve üretilmiş, cihaza ait interaktif bir yazılım geliştirilmiştir.

XYZ hassasiyetinin teorik olarak 1 nm civarında olması sebebiyle “Nanomanipulator” olarak adlandırılan ve Şekil 3.16 da gösterilen cihaza ait bazı önemli özellikler aşağıda verilmektedir:

Tablo 3.3. Nanomanipulatörün teknik özellikleri.

1. Kamera

2. Mikroskop ünitesi

- x100- x1400 sürekli büyütme
- Çözme gücü 0.85 μm
- Görüntü işleme programına sahip 5MP kamera

3. Uzun odak derinliğine sahip mercek

4. Sol XYZ kolu / 5. Sağ XYZ kolu

- 45 mm hareket sığasına sahip bağımsız-aynı anda XYZ eksen hareketleri
- 1 nm teorik adım hassasiyeti ile kesintisiz hareket
- Encoder ile hareket okuma; pozisyon tanımlama; konum bilgisi saklama; geri çağırabilme

6. Numune tutma aparatı

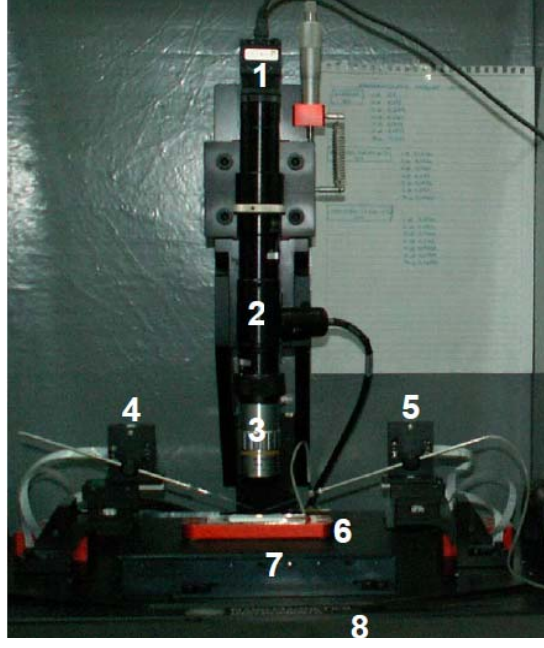
7. Motorize XY tabla

- 50mm hareket sığasına sahip XY eksen hareketleri
- 42nm çözünürlük ile kesintisiz hareket

8. Gövde

- Özel titreşim absorpsiyonlu kaide

Not: Elektronik Ünite ve Yazılım USB 2.0 ile bilgisayar bağlantısı ile çift ekranda tüm menülerin bilgisayardan kontrolünü sağlar.

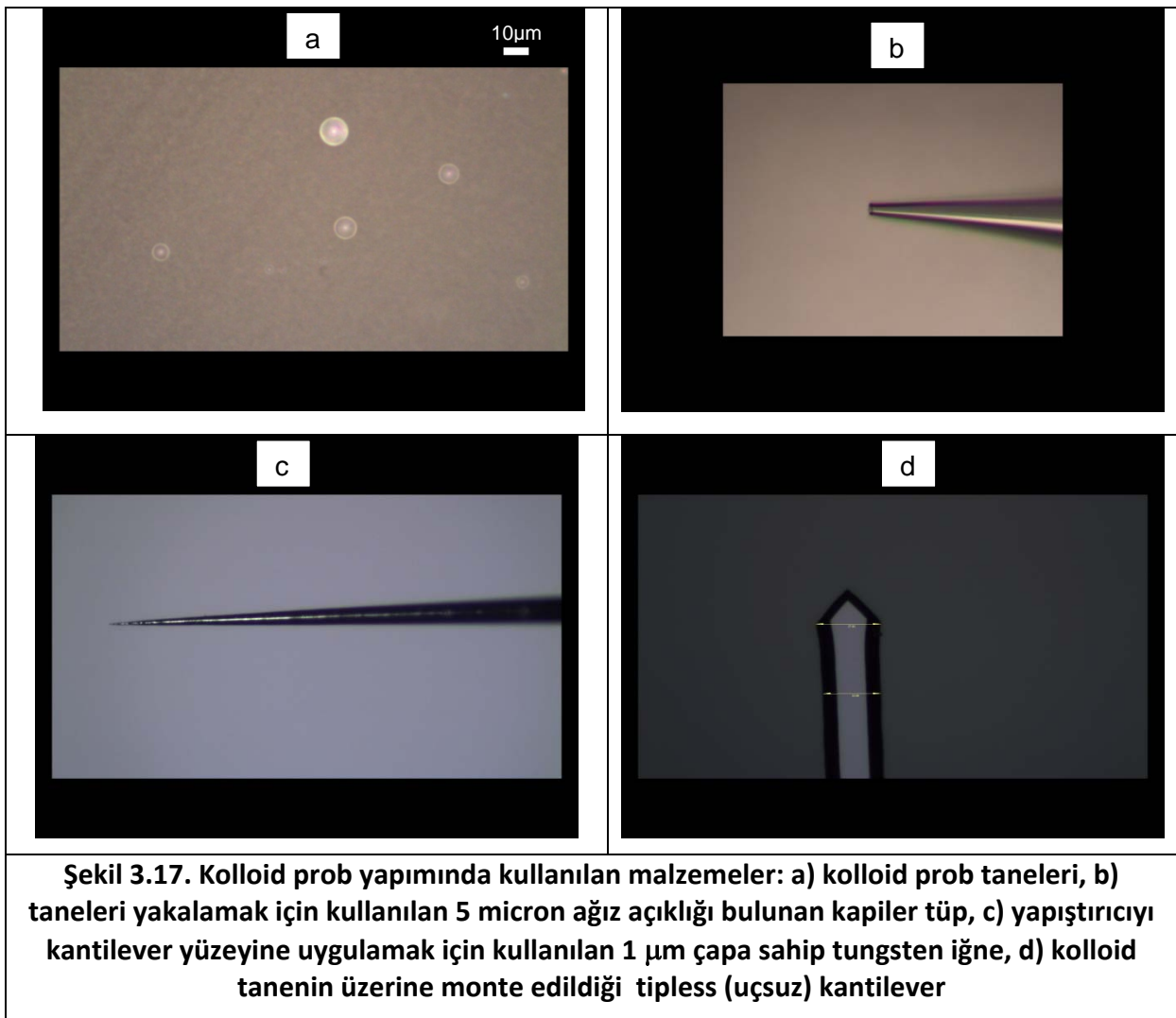


Şekil 3.16. Kolloid problemin yapımında kullanılan nanomanipulator.

3.4. Kolloid Probların Nanomanipülâtör Kullanılarak Hazırlanması

Projenin ana hedefi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile yapılan noktasal kuvvet ölçümleri vasıtasıyla çözelti içindeki metal oksit yüzeylerinde oluşan elektrostatik yüklenmenin dağılımını belirlemektir. Bu amaçla, AFM kantilever'ına sabitlenmiş kolloid taneleri ile (kolloid prob), yük dağılımı belirlenmek istenen yüzey arasında atomik kuvvet ölçümleri yapılacaktır. Ölçülen kuvvetlerden elektrostatik bileşen izole edilerek ölçüm yapılan noktadaki yüzey yükü tahmin edilecektir. Yüzeyde birçok noktada bu işlemin gerçekleştirilmesi ile, yüzeyin yük dağılım "haritası" çıkarılacaktır.

Kolloid problar, kolloidal boyutlardaki tanelerin nanomanipülâtör kullanılarak AFM kantilever'ları üzerine sabitlenmesi sayesinde hazırlanmışlardır (Şekil 3.17).



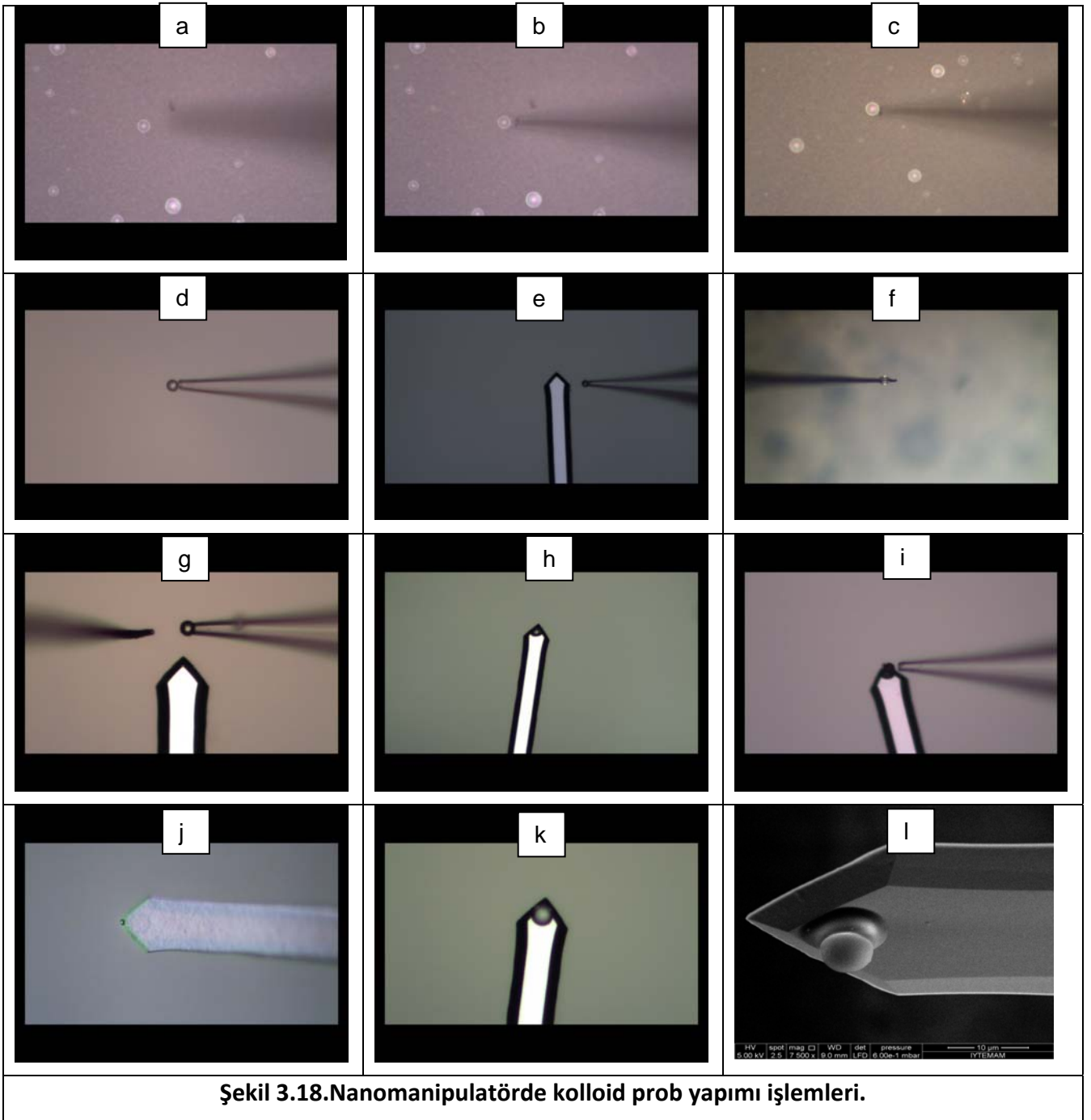
Nanomanipülâtörün kantileverin tümünün görüntülenebilmesi için yeterince düşük, ve gerektiğinde kolloid prob tanelerinin görüntülenmesi için yüksek büyütme kapasitesine sahip mikroskobu sayesinde sürekli büyütme şeklinde geçişler yapılarak tüm manipülasyon işlemlerinin detaylı bir şekilde izlenebilmesi mümkün olmuştur. Ayrıca mikroskobun yüksek odak derinliği sayesinde manipülasyon için gerekli çalışma alanı sağlanabilmiştir.

Nanomanipülatörün X-Y-Z yönlerinde yaklaşık 1nm hassasiyette hareket kabiliyetine sahip olan iki kolundan birinin ucuna 5 µm ağız genişliği bulunan cam mikrokapiler tüp yerleştirilmiş ve tüpün arka kısmı taneleri çekmek için bir mikrovakum pompasına bağlanmıştır. Diğer kola ise kantilever üzerine yapıştırıcının uygulanabilmesi için 1 µm çapında ucu olan tungsten bir iğne yerleştirilmiştir. Kolloid tanelerin üzerinde yer aldığı membran filtre ile kantilever hareketli tabla üzerine yerleştirilmiştir. Hareketli tabla sayesinde membran filtre üzerinde istenilen taneler seçilmiş ve iki kolun birlikte kullanılması vasıtasıyla kantilever üzerine transfer edilerek kantilever üzerine sabitlenmiştir. Bu işlemler esnasında nanomanipülatörün çoklu hafıza sisteminden yararlanılmıştır. Tüm bu işlemler tam bilgisayar kontrolü altında gerçekleştirilmiştir.

Nanomanipülatörde kolloid probun yapımı Şekil 3.18'de basamakları içerecek şekilde gösterilmektedir:

- a) kapiler tüpün yüzeye yaklaşması,
- b) taneye kontrollü bir şekilde yaklaşma (tanelerin membran filtre üzerinde tamamen izole bir şekilde disperse edilebilmiş olduğuna dikkat ediniz),
- c) taneyi mikro vakum pompa yardımı ile tutma işlemi,
- d) kapiler tüp tarafından yakanlanmış bir tane,
- e) tanenin kantileverine yaklaştırılması,
- f) tungsten iğne ile yapıştırıcının alınması,
- g) tanenin ve yapıştırıcının kantilever yüzeyine yaklaştırılması,
- h) kantileverin ucuna uygulanmış yapıştırıcı (yapıştırıcının kantilever merkezine mikrometre çapındaki uç vasıtasıyla noktasal olarak uygulanmış olduğuna dikkat çekilir),
- i) tanenin yapıştırıcı içeren kantilever üzerine bırakılması (burada tane yapıştırıcının doğrudan üzerine bırakılmaz; yapıştırıcıya hafif bir şekilde dokunacak şekilde yaklaştırılır. Tane ile yapıştırıcı arasında oluşan kapiler kuvveti hızlı ve temiz bir şekilde taneyi yapıştırıcının, dolayısıyla da kantileverin merkezine çeker),
- j) taneyi taşıyan kantileverin lazerin yansıtıldığı sırt kısmının temizliğinin görüntüsü (kantileverin ucunda arka tarafta bulunan yapıştırıcının bir kısmı görülmektedir),
- k) tamamlanmış bir kolloid probun nanomanipülatörde çekilmiş fotoğrafı
- l) tamamlanmış bir kolloid probun SEM'de çekilmiş fotoğrafı

Yapımı tamamlanmış olan kolloid probun hemen bir desikatöre alınarak kuvvet ölçümüne kadar vakum altında bekletilir. **Kuvvet ölçümlerinin nasıl yapıldığı ve elde edilen sonuçlar bu raporun bu bölümü izleyen 4. Bölümünde verilecektir.**



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, genel olarak yüzey topografyasının nano boyutlarda belirlenmesinde kullanılan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), çözelti içindeki iki katı yüzeyi arasındaki (taranan yüzey ve kolloid prob tanesi) atomik kuvvetleri doğrudan ölçmek için kullanılmıştır. Kuvvet ölçümlerinde Nanomanyetik Bilimsel Cihazlar Şirketi ait AFM kullanılmıştır.

Kolloid prob ile yüzey arasında etkileşime neden olan van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerin teorisi ve bu kuvvetlerin analizinde kullanılacak eşitlikler bu raporun 1. Bölümünde, kuvvet ölçümlerinde kullanılan malzemeler ve nitelikleri 2. Bölümünde, kuvvet ölçümleri için yapılan yüzey temizleme, yay sabitinin belirlenmesi, kolloid prob hazırlanması vb ön hazırlıklar 3. Bölümünde anlatılmıştır.

Bu bölümde, kolloid prob ile yüzey arasında bir kuvvet ölçümünün nasıl yapıldığı, elde edilen ham sinyallerin kuvvet-uzaklık eğrilerine nasıl dönüştürüldüğü ve kuvvet-uzaklık eğrilerinin teori vasıtasıyla nasıl analiz edilerek kuvvetlerin bileşenlerine ayrıldığı ve bu kuvvetlerden yüzeye ait bilgilerin nasıl elde edildiği anlatılacaktır. Daha sonra, değişik koşullarda yapılan kuvvet ölçümlerinin analizi vasıtasıyla örnek durumlar için elde edilen yüzey yük dağılımları verilecektir.

4.1. Kuvvet Ölçümleri

4.1.1. Kuvvet Ölçümüne Hazırlanılması

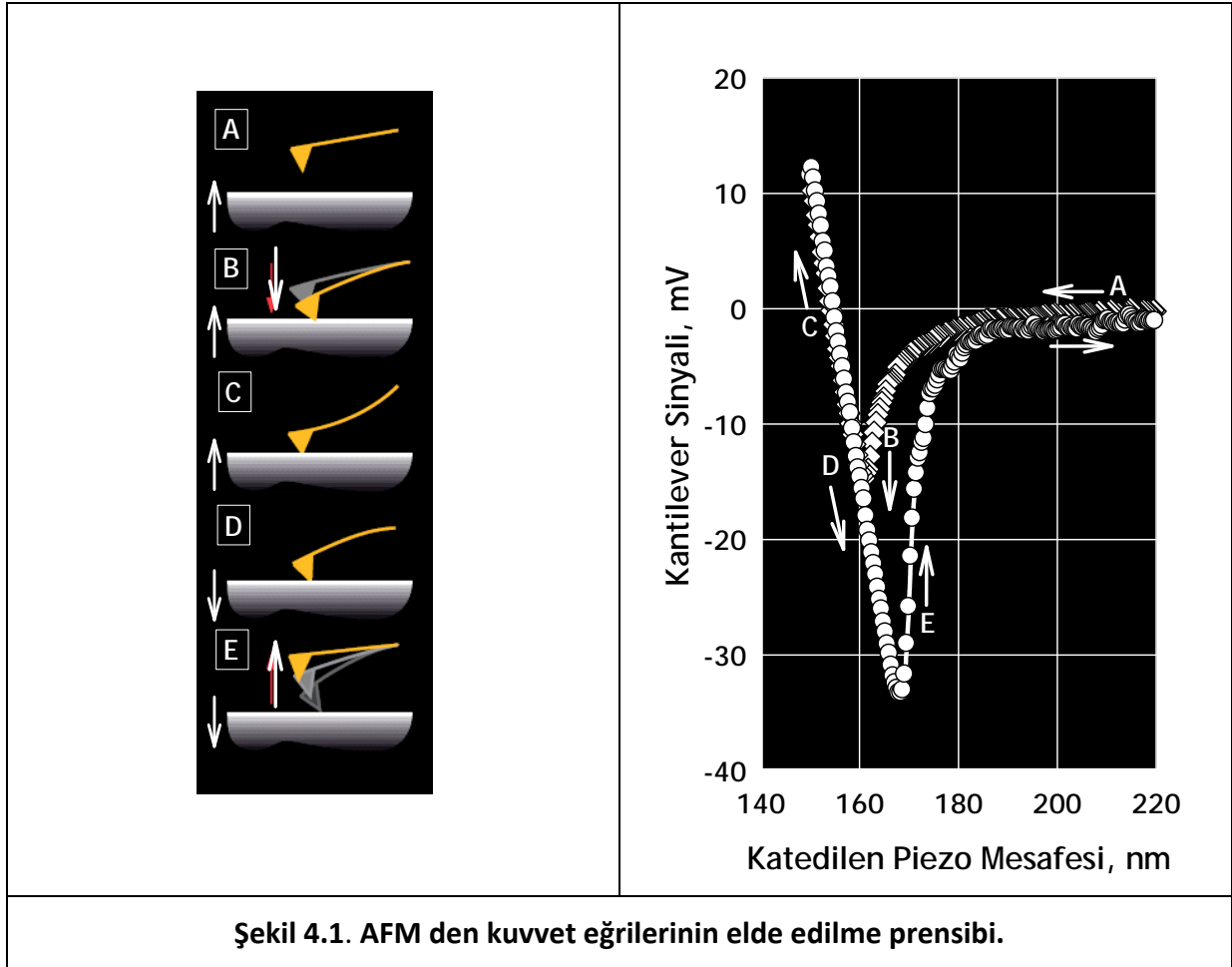
Bir kuvvet ölçümüne başlamadan önce en önemli detay, kullanılacak yüzey (safir ya da silika substratlar) ve kolloid probun (bu çalışma için silika kolloid taneleri) yüzeylerinin atomik seviyelerde temiz olduğundan emin olunmasıdır. Bunu gerçekleştirmek için, daha önce 3.1 kısmında detaylandırılan temizleme prosedürleri uygulanmıştır.

Kuvvet ölçümüne başlamadan önce, kolloid prob tanesini taşıyan kantilever, üzerinde mevcut olabilecek organik kalıntıları yoketmek için 10 dakika UV ışımaya tabii tutulur. Daha sonra önce bol miktarda saf su daha sonra da kuvvet ölçümünde kullanılacak ortam çözeltisi ile yıkanır ve akabinde AFM'nin tutucu aparatına yerleştirilir. Force ölçümü için kantilever tutucu aparatı daha önce ortam çözeltisi ile dikkatlice yıkanmış ve daha sonra doldurulmuş sıvı hücreye yerleştirilir. Sıvı hücrede kullanılan yüzey ve kantilever tamamıyla ölçüm çözeltisi içine alınır. Tüm sistemin dengeye gelmesi için hem kantilever hem de yüzey 10 dakika bu çözelti içinde bekletilir.

4.1.2. Kuvvet Ölçümünün Yapılması

Kuvvet ölçümü için, kantilever yüzeye henüz etkileşimin başlamadığı en yakın noktaya kadar (bir kaç yüz nanometre) yaklaştırılır. Ölçüm esnasında, kantilever bu başlangıç noktasından yüzeye doğru belirli bir hızda yaklaştırılır, yüzeye kontakta getirilir ve daha sonra geri çekilerek yüzeyden koparılır ve ilk noktaya geri dönülür (Şekil 4.1-a). Kantileverin yüzeye yaklaşması ya da uzaklaşması esnasında, yüzey ile uç arasındaki mesafenin değişmesinden dolayı, etkileşim kuvvetinin miktarı değişir ve bu da kantileverde farklı miktarlarda bükülmeye neden olur. Yüzey ile kantilever ucu (kolloid prob) etkileşiminden dolayı kantileverde oluşan bükülme bir lazer ışını-foto dedektör sistemi sayesinde ölçülür. Bunun sonucunda, piezonun dikey ötelenmesine karşılık olarak fotodedektör tarafından algılanan

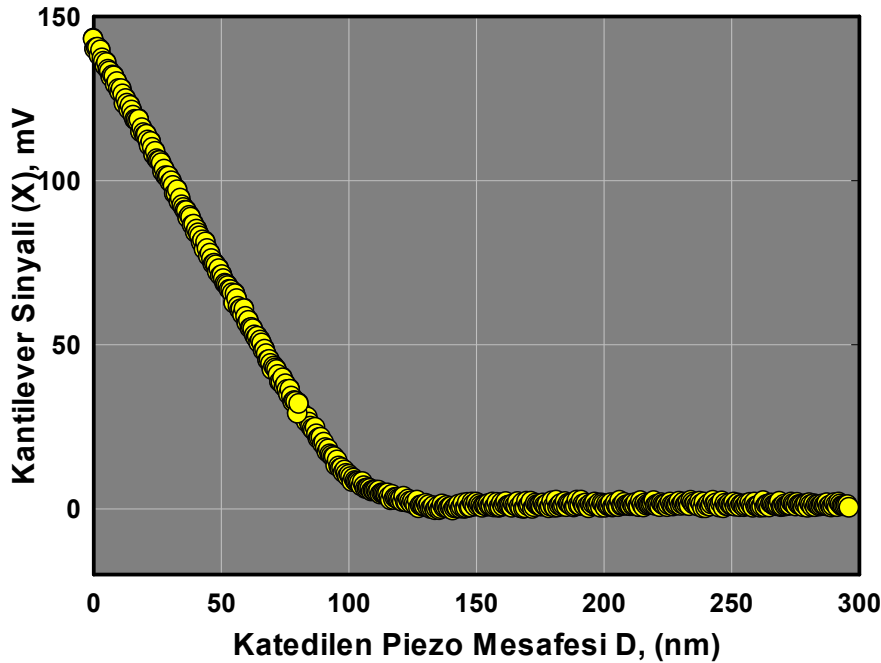
kantilever sinyalindeki değişime karşılık gelen bir ham grafik elde edilir (Şekil 4.1-b). Bu işlem aynı noktada 3 kez tekrar edilerek sinyalin doğru okunduğu teyit edilir ve bu üç değerın ortalaması alınır.



Şekil 4.2’de, kuvarz yüzeyi ile silika kolloid probu arasında 10^{-3} M KCl çözeltisi içinde pH=6.0 ve $T=20$ °C de yapılan kuvvet ölçümüne ait ham grafik verilmektedir. Bu şekilde gösterilen eğri, Şekil 4.1-b’de verilen temsili resimle aynı şekilde elde edilmiştir ve katedilen piezo mesafesine karşı (nm) okunan kantilever sinyalini (mV) göstermektedir.

Görüleceği gibi, üzerinde kolloid prob olan kantileverı taşıyan piezo, hareketinin başlangıcında 300 nm ‘dedir ve bu noktadan yüzeye yaklaşmaya başlar. Bu esnada okunan sinyal, kolloid prob yüzeyden çok uzakta olduğu için herhangi bir etkileşim olmaması sebebiyle kantileverda bir bükilmeye sebep olmaz ve sıfır değerindedir. Fakat piezo yaklaşık 150 nm’ye geldiğinde yüzey ile kolloid prob arasında bir etkileşim başlar; bu noktada kantilever bükülmeye, fotodiyot da bir sinyal okumaya başlar. Şekilden de görüleceği gibi bu etkileşim iticidir ve piezo yaklaştıkça artar. Piezo bu itici kuvvetin varlığına rağmen kolloid probu yüzeye yaklaştırmaya devam eder ve 100 nm’nin altında bir bölgede yüzey ile kolloid prob temas ederler. Bu bölge kontak (temas) bölgesi olarak adlandırılır ve bu bölgede kolloid prob yüzeye yaslanmış durumdadır. Bu nedenle kantilever yüzeye yaklaşmaya devam eden piezonun hareketiyle doğru orantılı olarak bükülür ve şekilde 100 nm’nin altında görülen doğrusal sinyal eğrisini oluşturur. Ykarıda da bahsedildiği üzere, bu eğrinin eğiminden,

kantileverdaki birim bükülmeye karşılık gelen sinyal değişimi bulunabilir. Diğer bir deyişle bu bölge kantilever sinyalinin kalibre edildiği bölgedir ve yay sabiti ile birlikte Şekil 4.2’de verilen ham kuvvet sinyallerinin gerçek kuvvet uzaklık eğrilerine dönüştürülmesinde kullanılır.



Şekil 4.2. AFM den elde edilen ham kuvvet ölçümü sonuçları.
(Kuarz yüzey-kuarz colloid prob; 10^{-3} M KCl çözeltisi; pH=6.0; T=20 °C)

4.1.3. Ham Kuvvet Sinyallerinin Gerçek Kuvvet-Uzaklık Verilerine Dönüştürülmesi

Şekil 4.2’de verilen eğri, AFM den elde edilmiş ham veridir ve sadece piezonun dikey hareketiyle prob ile yüzeyin yakınlaşması sonucu ortaya çıkan etkileşimler kuvvetleri nedeniyle kantileverda oluşan bükülmenin sebep olduğu lazer sinyalindeki değişimi vermektedir. Bu ham eğriler, kolloid probu ile yüzey arasındaki mesafeye karşılık ölçülen gerçek etkileşim kuvveti eğrilerine dönüştürülmelidir.

Bu amaçla kuvvet ölçümünde kullanılan kantileverın yay sabitinin de kullanılacağı matematiksel manipülasyonlar kullanmak gereklidir. Kullandığımız kantileverların yay sabitlerinin nasıl belirlendiği ve değerlerinin ne olduğu bu raporun 3.2 kısmında detaylı olarak anlatılmıştır.

Piezo dikey hareketine karşılık yansıyan lazer ışını miktarındaki değişim değerlerini, kolloid prob ile yüzey arasındaki gerçek uzaklığa karşılık gelen etkileşim kuvveti (uzaklık-etkileşim kuvveti) eğrilerine dönüştürmek için kullanılan algoritma şu şekilde özetlenebilir.

$$\text{Kantileverın bükülme miktarı: } x = (X - X_0) / (\Delta X / \Delta D)$$

$$\text{Kolloid prob-yüzey arası uzaklık: } h - (D - c) / x$$

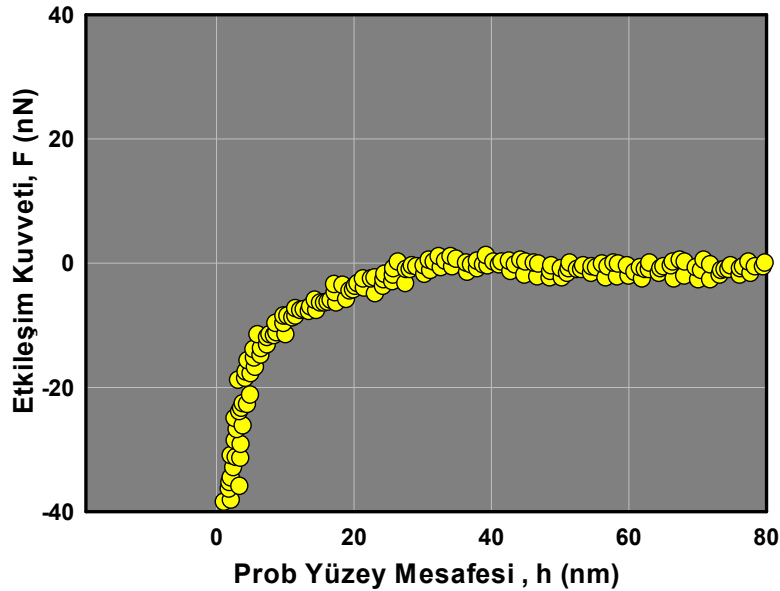
$$\text{Etkileşim kuvveti (F}_{AFM}): F_{AFM} = k_n x$$

Bu denlemlerde

X yansıyan lazer ışını miktarını (Volt),
 X_0 yansıyan baz lazer ışını miktarını (Volt),
 D piezonun dikey hareket miktarını (metre),
 c kantileverin yüzey ile temas ettiği piezo konumunu (metre),
 x kantileverin gerçek bükülme miktarını (metre),
 h yüzey-prob arası mesafeyi (metre),
 k_n kantilever yay sabitini (Newton/metre),
 F_{AFM} ise AFM de ölçülen etkileşim kuvvetini (Newton) vermektedir.

Kolloid prob yüzey ile temasa geldikten sonra, kantileverda bükülme nedeniyle oluşan sinyal değişimi (ΔX) piezonun dikey hareketi ile oluşan konum değişimi (ΔD) ile doğrudan orantılıdır. Bu bölgeye temas bölgesi denir ve $\Delta X/\Delta D$ eğimi kantilever sinyalinin kalibrasyonunda kullanılır.

Şekil 4.3'de, Şekil 4.2'deki ham kuvvet sinyallerinin yukarıda belirtilen transformasyonlar kullanılarak işlenmesi sonucu elde edilen kuvvet-uzaklık eğrisi verilmektedir. Görüleceği gibi başlangıçta prob yüzeye 80 nm mesafededir ve yüzey ile arasında ölçülebilir bir etkileşim yoktur. Ancak yaklaşık 40 nm'den sonra kolloid prob ile yüzey arasında itici bir kuvvet oluşmaya başlar ve bu kuvvetin değeri prob yüzeye kontakta gelinceye kadar artmaya devam eder.



Şekil 4.3. Şekil 4.2'deki ham kuvvet ölçümü sonuçlarından transformasyon sonucu elde edilen kuvvet-uzaklık eğrisi.

(Kuarz yüzey-kuarz colloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; pH=6.0; T=20 °C)

Şekil 2.9’da, silika tozunun pH=6 da yaklaşık olarak -35 mV yüzey potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde bu pH’da yüzeyin de negatif bir potansiyele sahip olması beklenmelidir. Bu durumda, van der waals kuvvetlerinin varlığına rağmen, prob ile yüzey arasında güçlü bir itiş kuvveti oluşması muhtemeldir. Şekil 4.3’de verilen grafik, yüzeyden 40 nm uzaktan başlamak koşuluyla yüzeye kontağa gelinceye dek, probun van der waals kuvvetlerini de aşan güçlü bir itiş yaşadığını göstermektedir.

4.1.4. Kuvvet-Uzaklık Eğrilerinin Teori ile Kıyaslanması ve Yüzey Yükünün Tesbiti

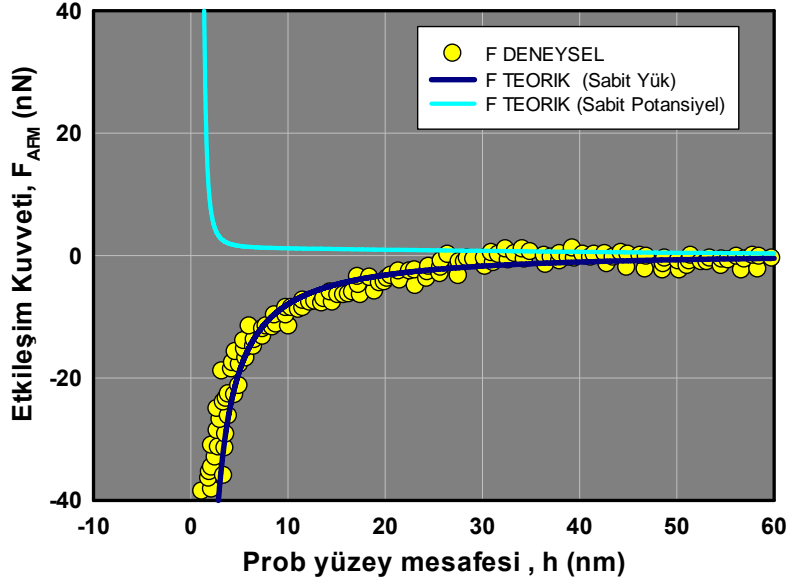
Şekil 4.3’de verilen grafik, kolloid probun yüzeye yaklaşması esnasında, yüzey ile prob arasındaki mesafeye bağlı olarak oluşan ve nanonewton cinsinden ölçülen net etkileşim kuvveti F_{AFM} ’dir. Bu net etkileşim kuvveti, prob ile yüzey arasındaki van der waals ve elektrostatik etkileşim kuvvetlerinin bir bileşiminden ibarettir. Dolayısıyla, 24 ve 52 no’lu eşitliklerle verilen van der waals (P_{vdw}) ve elektrostatik (P_{el}) etkileşim basınçlarıyla kıyaslandığında, etkileşen yüzeylerin nitelikleri hakkında bilgi edinilmesi mümkündür.

Daha önce de 1.3 kısmında anlatıldığı üzere, 24 ve 52 no’lu eşitliklerle verilen van der Waals ve elektrostatik etkileşim basınçlarının bileşeni (P_T), 58 no’lu eşitlik (Derjaguin yakınsaması) vasıtasıyla noktasal kuvvete dönüştürüldükten sonra Şekil 3.21 de verilen noktasal kuvvetle (F_{AFM}) kıyaslanabilir.

AFM de ölçülen ve yukarıda Şekil 4.3’de verilen etkileşim kuvveti, Derjaguin yakınsaması vasıtasıyla teorik basınç eğrileriyle kıyaslanmış ve “curve fitting” yöntemi kullanılarak istatistiksel olarak en iyi uyum veren eğri Şekil 4.4’de gerçek kuvvet eğrisi üzerine çizilmiştir. Şekilde koyu renkli çizgi, yüzeylerin sabit yük yüzeyleri olması durumunda elde edilir. Benzer şekilde, açık renkli çizgi, yüzeyler birbirlerine yaklaşırlarken sabit potansiyele sahiplerse elde edilir. Şeklin altında, teorik eğrinin çizilmesinde kullanılan parametrelere sıralanmaktadır. İstatistiksel analizde kullanılan parametrelerin tümü, deneyde kullanılan gerçek değerlerdir (Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; pH=6.0; $T=20$ °C; kolloid prob yükü -35 mV; Kuvarz Hamaker sabiti 1.02×10^{-20} Joule). Deneysel noktalarla teorik eğrinin üstüste çakıştırılması için değiştirilen tek parametre yüzeyin potansiyelidir.

Bu analize göre, Şekil 4.4’de teorik eğri ile ölçülen kuvvetin bu şekilde çakışması için ölçüm yapılan noktada yüzey potansiyelinin -46 mV civarında olması gerektiği hesaplanmıştır. Şekilden de görüleceği gibi, yüzey potansiyelinin -46 mV olması durumunda, teorinin beklediği kuvvetler ile AFM de ölçülen kuvvetler neredeyse birbiri ile aynıdır. Analiz ayrıca yüzeyin bir “sabit yük yüzeyi” gibi davrandığını göstermektedir. Bunun anlamı, prob yüzeye yaklaştıkça, yüzeydeki yüklerin miktarında bir değişim olmamakta, bu nedenle de yüzey ve prob bir kapasitör gibi davranarak yüzey potansiyeli artmaktadır. Kuvarz-kuvarz sistemi için yüzeylerin sabit yük yüzeyi olarak davranması beklenen bir durumdur.

Sonuç olarak, yüzeyde tek bir noktada yapılan kuvvet ölçümü, ve ölçülen kuvvetin teori ile istatistiksel olarak kıyaslanması sonucunda, yüzeyin o noktada -46 mV’luk bir potansiyele sahip olması gerektiği gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, yüzeyin ölçüm yapılan noktadaki potansiyelinin -46 mV olması durumunda, prob ile yüzey arasında ölçülen kuvvetle teori tarafından öngörülen kuvvet mükemmel bir uyum göstermektedir.



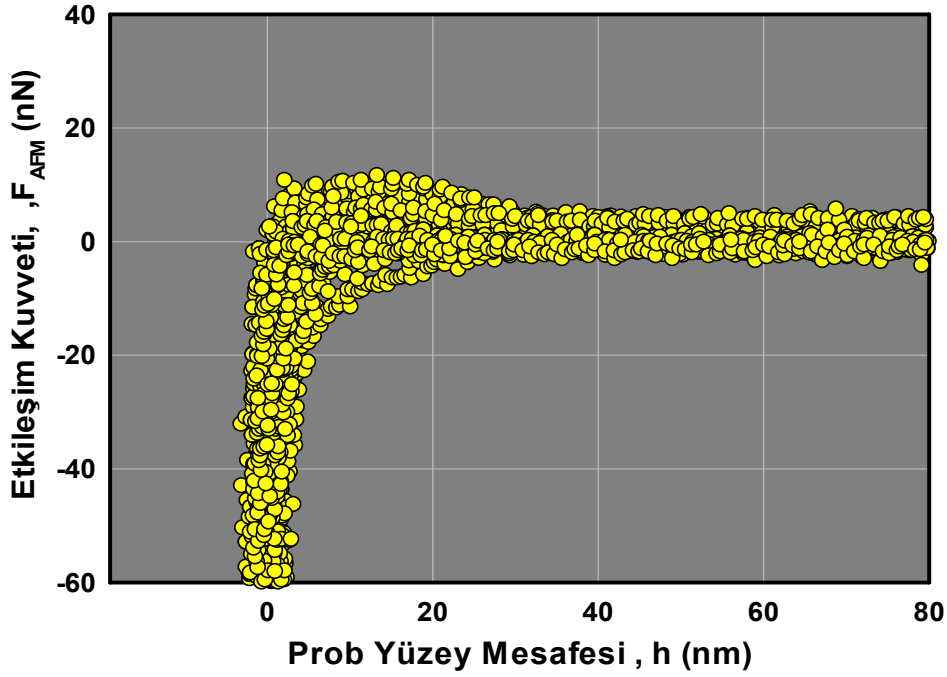
Şekil 4.4. Şekil 4.3'deki kuvvet-uzaklık eğrisinin teorik kuvvetlerle kıyaslanması.
 (Kuarz yüzey-kuarz colloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; $pH=6.0$; $T=20$ °C)
 (Prob potansiyeli=35 mV; hamaker sabiti= 1.02×10^{-20} J; **Tayin edilen yüzey yükü = -46 mV**)

4.2. AFM ile Yapılan Kuvvet Ölçümleri ile Yüzey Yük Dağılımının Tesbiti

Yukarıda 4.1. bölümünde örnek olarak anlatılan kuvvet ölçümü, yüzeyde sadece bir noktada yapılmış ve yüzeyin o noktadaki potansiyelinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Kuvvet ölçümü, çözelti koşulları sabit tutularak yüzeyde birbirinden x ve y yönlerinde 10 μ m mesafede aşağıda verildiği şekilde 16 noktada tekrarlanmıştır.

16	15	14	13
9	10	11	12
8	7	6	5
1	2	3	4

Bu deneylerde her bir noktadaki ölçüm 3 kez tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır. Bu ölçümlerin sonucu olarak ölçülen ham kuvvet sinyalleri piezonun dikey ötelemesinin fonksiyonu olarak Şekil 4.5'de verilmektedir.



Şekil 4.5. Yüzeyde seçilen 16 noktada yapılan ölçümler sonucu elde edilen kuvvet-uzaklık eğrileri.

(Kuarz yüzey-kuarz kolloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; pH=6.0; $T=20$ °C)

Bir sonraki aşamada, elde edilen ham kuvvet sinyalleri yukarıda detaylarıyla anlatıldığı şekilde gerçek kuvvet eğrilerine dönüştürülmüş ve teori ile kıyaslanarak her bir noktadaki yüzey potansiyelleri tayin edilmiştir.

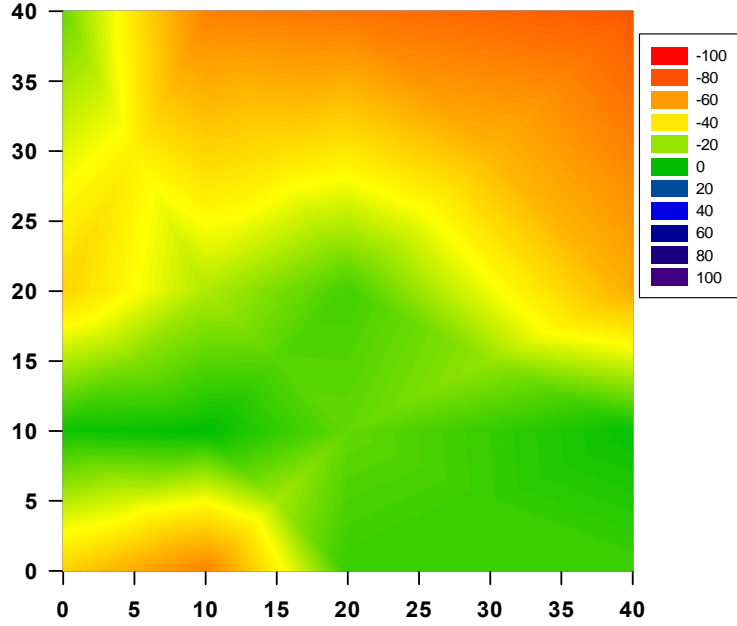
Şekil 4.5'de verilen kuvvetler kuvarz yüzey ve silika kolloid prob arasında 10^{-3} M KCl çözeltisinde ve $T=20$ °C'de elde edilmiştir. İşlemlerde kullanılan yay sabitinin değeri $k=2.06$ N/m'dir. Şekil 4.5'de verilen kuvvetlerin teori ile çözümlenmesi sonucu, yüzeydeki 16 noktanın potansiyelleri bir kontor (eş potansiyel eğrileri) grafiği olarak Şekil 4.6'da verilmektedir. Şekil 4.7'de ise aynı deneyin, diğer tüm koşullar aynı kalmak kaydıyla pH=10'da tekrarlanması sonucu elde edilen yüzey potansiyel konturları sunulmaktadır.

Bu sonuçlara göre, pH=6.0 çözeltisindeki kuvarz yüzeyinin (Şekil 4.6), ortalama potansiyeli -31 mV bulunmuştur. Bu değer -20 mV ile -40 mV arasında değişen zeta potansiyel ölçümleri ile birebir uyumaktadır (Şekil 2.9). Fakat, Şekil 4.6'da yüzeydeki potansiyel değerleri büyük farklılıklar göstermekte ve 0 mV ile -78 mV arasında değişmektedir.

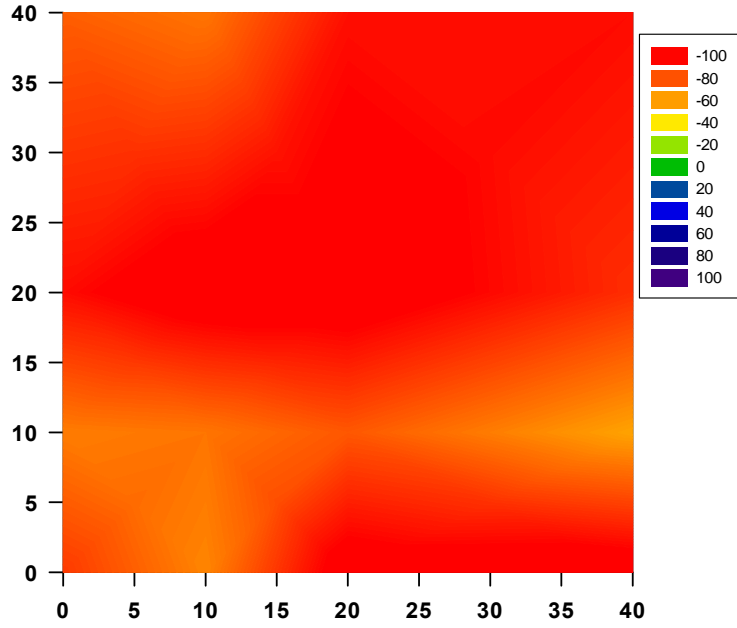
Aynı şekilde, Şekil 4.7'de verilen pH=10.0 çözeltisindeki kuvarz yüzeyinin ortalama potansiyeli -86 mV civarındadır. Bu değer de, -80 mV ile -100 mV arasında değişen zeta potansiyel ölçümlerine son derece yakındır (Şekil 2.9). Bu pH'da kuvarz yüzeyindeki potansiyel değerleri -58 mV ile -109 mV arasında değişim göstermektedir. Görüleceği gibi, pH 10'daki kuvarz yüzeyi pH 6'dakine kıyasla çok daha homojen ve negatif bir potansiyel dağılımına sahiptir.

Sonuç olarak, Şekil 4.6 ve 4.7'de elde edilen ortalama potansiyel değerleri, bu pH'larda klasik potansiyel ölçüm metodları (elektroforetik potansiyel ölçümü) ile elde edilen yüzey

potansiyelleri ile oldukça uyumludur. Ancak geliştirdiğimiz metod, ortalama yzey potansiyelinin çok utesinde bir detay sağlamakta ve yzeydeki potansiyel dağılımı hakkında niceliksel bilgi sunmaktadır. Yzeyin ortalama potansiyeline kıyasla yzeydeki potansiyel dağılımının bilinmesi, adsorpsiyon olaylarının açıklanmasında, örneğin negatif bir yzeyin nasıl olupta yine negatif iyonların adsorpsiyona müsaade ettiğinin açıklanmasında son derece önemlidir. Mesela, pH 6'da yzeye negatif iyonların adsorpsiyonu mümkün olabilecek iken pH'10 da homojen bir şekilde negatif olan kuvarz yzeyine adsorpsiyonun gerçekleşmesi için çok yüksek bir enerji bariyerininin aşılması gerekmektedir.

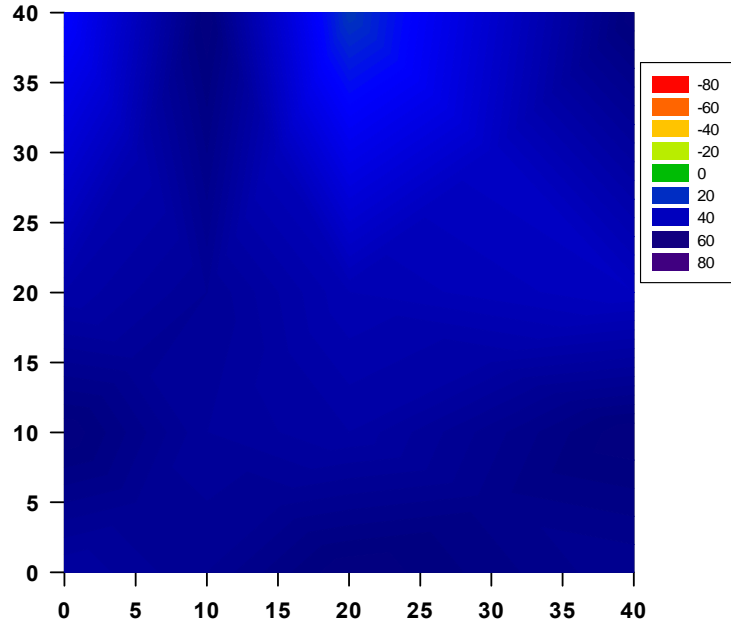


şekil 4.6. Yzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yzey potansiyelleri
(Kuvarz yzey-kuvarz kolloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl ozeltisi; pH=6.0; T=20 C)

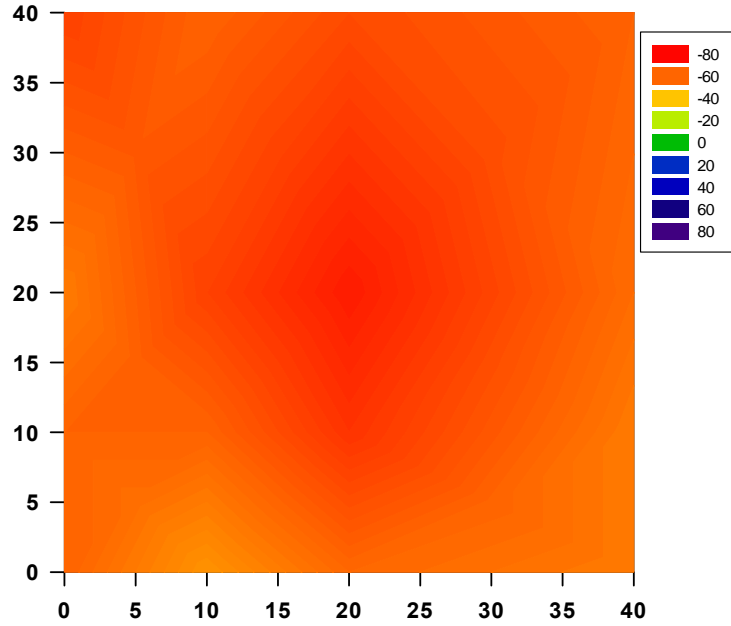


Şekil 4.7. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri
(Kuarz yüzey-silika kolloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; **pH=10.0**; $T=20$ °C)

Şekil 4.8 ve 4.9’da tamamen farklı bir sistemin analizi yapılmıştır. Bu şekillerde, $pH=2.0$ ve $pH=10.0$ koşullarında silika prob kullanılarak safir yüzeyi ile oluşan etkileşim kuvvetleri ölçülmüş ve safir yüzeyinde bu koşullardaki potansiyel dağılımı belirlenmiştir. Buna göre asidik ortamda($pH=2.0$) safir yüzeyinin ortalama potansiyeli $+46$ mV’dir ve $+40$ mV ile $+55$ mV arasında değişen zeta potansiyel ölçümleri ile son derece uyumludur (Şekil 2.10). Yüzeydeki potansiyel değerlerinin dağılımı ise $+19$ mV ile $+55$ mV arasındadır. Şekil 4.9’da verilen $pH=10$ koşulunda ise, yüzeyin ortalama potansiyeli -61 mV olup, potansiyel dağılımı -49 mV ile -70 mV arasında görülmektedir. Bu değerler -55 mV ile -70 mV arasında değişen zeta potansiyel ölçüm sonuçları ile güzel bir uyum göstermektedir (Şekil 2.10).



Şekil 4.8. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri
 (Alumina yüzey-Silika kolloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; **pH=2.0**; $T=20$ °C)



Şekil 4.9. Yüzeyde seçilen 16 noktadan elde edilen kuvvet-uzaklık eğrilerinin analizi sonucu hesaplanan yüzey potansiyelleri
 (Alumina yüzey-Silika kolloid prob; Yay sabiti $k=2.06$ N/m; 10^{-3} M KCl çözeltisi; **pH=10.0**; $T=20$ °C)

5. SONUÇ

Bu çalışmada, nanometre seviyelerinde topografik yüzey analizi yapmak için kullanılan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), sulu çözeltilerdeki yüzeyler arasındaki atomik kuvvetleri ölçmek için kullanılmıştır. Bu amaçla, yük dağılımı ölçülmek istenen yüzey, arzu edilen bir malzemeden üretilen küresel bir tane (kolloid prob) ile taranır. Bu durumda ölçülen kuvvet, prob tanesi ile taranan yüzey arasındaki seviyelerindeki kuvvet ölçümlerinin yapılabilmesi mümkündür.

Bu çalışmada, alumina ve silika gibi örnek metal oksit yüzeyleri ile bu malzemelerden yapılan kolloid problemler arasında, farklı çözelti koşullarında, AFM kuvvet ölçümleri yapılmıştır. Bu kuvvetlerden teorik analizlerle elektrostatik bileşenin izole edilmesi sayesinde taranan yüzeyin potansiyel ya da yük dağılımı elde edilmiştir.

Çalışmada, prob ile yüzeylerin taranarak kuvvetlerin elde edilmesi aslında tüm çalışmanın küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Çünkü, taranacak yüzeylerin atomik seviyelerde temizlenmesi, yüzeyi tarayacak kolloid prob tanelerinin ların izolasyonu ve kolloid problemlerin yapılması, kantarların yay sabitlerinin belirlenmesi, elde edilen sonuçların teori ile kıyaslanabilmesi için gereken analitik çözümlerin geliştirilmesi başlıbaşına detaylı çalışmalar gerektirmiştir. Örneğin, kolloid problemleri yapmak için, nanometre seviyelerinde hareket kabiliyeti olan bir nanomanipulator, kendi tasarımı olarak inşa ettirilmiştir. Ya da çalışmanın teorik tarafında, ölçülen kuvvetleri teori ile istatistiksel olarak kıyaslayabilmek için gereken analitik çözümler yine tarafımızca geliştirilip, saygın bir dergide yayınlanmıştır (Polat ve Polat, 2010).

Bu aşamaların sonucunda elde edilen ve Raporun 4. Bölümünde verilen sonuçlara göre, geliştirdiğimiz metod, zeta potansiyeli gibi klasik yöntemlerle ölçülen yüzey potansiyellerini kolaylıkla üretirken, bunların çok ötesinde bilgiler sağlamakta ve yüzeydeki potansiyel dağılımı hakkında bilgiler vermektedir. Yüzeyin ortalama potansiyeline kıyasla yüzeydeki potansiyel dağılımının bilinmesi, adsorpsiyon olaylarının açıklanmasında, örneğin negatif bir yüzeyin nasıl olupta yine negatif iyonların adsorpsiyona müsaade ettiğinin açıklanmasında son derece önemlidir.

Ayrıca, geliştirilen yöntemle, daha çok yüzey resimleri çekmekte kullanılan AFM'nin, çözeltiler içindeki yüzeylerin potansiyel ya da yüklerinin belirlenmesinde bir prob olarak kullanılmasının yolu açılmaktadır. Bir diğer unsur, oldukça karmaşık bir teorinin (van der waals ve elektriksel çift tabaka teorileri), deneylerle birleştirilerek kullanılabilmesi için geliştirilen analitik çözümler vasıtasıyla, teorinin daha farklı sistemlerde uygulanabilmesinin yolun açılmıştır.

REFERANS

- [1]Bradley, R.S., Phil. Mag., 13,853,(1932)
- [2]Bhattacharjee, S., M. Elimelech, Surface Element Integration: a novel Technique for of DLVO Interaction between a Particle and a Flat Plate .J. of Colloid and Interface Science, 193, 273-285,(1997)
- [3]Bhattacharjee, S., J. Chen, M. Elimelech, DLVO Interaction Energy between Spheroidal Particles and Flat Surface, Colloids and Surfaces, 165, 143-156, (2000)
- [4]Chapman, D.L., Phil. Mag., 25, 475, (1913)
- [5]Debye, P., Phys. Z., 21, 178, (1920)
- [6]Derjaguin, B.V., Friction and adhesion. IV. The theory of adhesion of small particles, Kolloid Zh., 69, 155-164, (1934)
- [7]De Boer, J.H., Trans. Faraday Soc., 32, 10, (1936)
- [8]Derjaguin, B.V. and L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. Physicochim USSR, 14, 633-662, (1941)
- [9]Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide, John Wiley and Sons, New York. ,(1990)
- [10]Franks ,G.V., L. Meagher, the Isoelectric Points of Sapphire Crystals and Alpha Alumina Powder: Coloids and Surfaces A, 214, 99-110, (2003)
- [11]Hamaker, H.C., Physica, 4, 1058, (1937)
- [12]Keesom, W.H., , Phys. Z., 22, 129-643, (1921)
- [13]Kosmulski, M., Surface Charging and Point of Zero Charge, CRC Press Taylor & Francis group., Florida, (2009)
- [14]London, F., Phys. Z., 63, 24, (1930)
- [15]Liftshitz, E.M., Soviet Physics, 2, 73, (1956)
- [16]Langbein, D., J. Phys. Chem. Solids, 12, 1657, (1974)
- [17]Lennart Bergström, Hamaker constants of inorganic materials, Advances in Colloid and Interface Science, 70, 125-169, (1997).
- [18]Polat, M., H. Polat, , A Review of the Theory of Interactions between Particles Dispersed in Aqueous Media, II. Van der Waals Interactions, J. of Ore Dressing, 3, 21, (2000-a)

- [19]Polat, M., H. Polat, A Review of the Theory of Interactions between Particles Dispersed in Aqueous Media, III. Electrostatic and Structural Interactions and the DLVO Theory J. of Ore Dressing, 4, 1(2000-b)
- [20]Polat,M., H. Polat, Analytical solution of Poisson-Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign, Journal of Colloidal and Interface science, 341,1,178-185,(2010)
- [21]Verwey, E.J.W., J.Th.G.Overbeek, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam,(1948)
- [22]Visser, J., Advan. Colloid Interface Sci., 3,331,(1972)
- [23]Visser, J., Surf. Colloid Sci., 8,3,(1975)



Analytical solution of Poisson–Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign

M. Polat^{a,*}, H. Polat^b

^a Izmir Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Gulbahce Urla Izmir, Turkey

^b Izmir Institute of Technology, Department of Chemistry, Gulbahce Urla Izmir, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 June 2009

Accepted 4 September 2009

Available online 10 September 2009

Keywords:

Poisson–Boltzmann

Colloidal

Electrostatic interaction

Analytical solution

ABSTRACT

Efficient calculation of electrostatic interactions in colloidal systems is becoming more important with the advent of such probing techniques as atomic force microscopy. Such practice requires solving the nonlinear Poisson–Boltzmann equation (PBE). Unfortunately, explicit analytical solutions are available only for the weakly charged surfaces. Analysis of arbitrarily charged surfaces is possible only through cumbersome numerical computations. A compact analytical solution of the one-dimensional PBE is presented for two plates interacting in symmetrical electrolytes. The plates can have arbitrary surface potentials at infinite separation as long they have the same sign. Such a condition covers a majority of the colloidal systems encountered. The solution leads to a simple relationship which permits determination of surface potentials, surface charge densities, and electrostatic pressures as a function of plate separation H for different charging scenarios. An analytical expression is also presented for the potential profile between the plates for a given separation. Comparison of these potential profiles with those obtained by numerical analysis shows the validity of the proposed solution.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The long-range electrostatic interactions between colloidal surfaces play an important role in numerous physicochemical systems in mineral, ceramics, environmental, and biological sciences. Accurate analysis of this interaction requires solving the one-dimensional nonlinear Poisson–Boltzmann equation (PBE) to determine the potential profile $\psi(x)$ within the electrical double layer (EDL) as a function of distance x from the interacting surfaces. Though explicit relations have been developed for the potential profile $\psi(x)$ in the vicinity of a single plate [1,2], obtaining analytical solutions for two interacting plates is only possible for the linearized versions of the PBE for weakly charged systems [3–6], and analysis of highly charged asymmetrical surfaces is only possible by the use of unwieldy complex elliptic integrals or numerical methods [7–10].

In this paper, an analytical solution of the one-dimensional nonlinear PBE is developed for two plates of arbitrary surface potentials interacting in symmetrical electrolyte solutions with the condition that potentials at infinite separation have the same sign (i.e., $\psi_{1\infty} \geq \psi_{2\infty} \geq 0$ or $\psi_{1\infty} \leq \psi_{2\infty} \leq 0$). A majority of physicochemical systems falls within these boundary conditions. The solution yields a compact analytical expression for the potential profile $\psi(x)$ within EDL and also allows calculation of surface potentials, surface charge densities, and electrostatic pressures as a function

of plate separation for different charging scenarios such as constant-potential and constant-charge surfaces without any need for tedious computational techniques.

2. Background

The one-dimensional Poisson equation relates the solution charge density $\rho(x)$ to the potential $\psi(x)$ within the double layer between two surfaces in electrolyte solutions:

$$\rho(x) = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \quad (1)$$

The solution charge density follows a Boltzmann-type distribution of the concentration of the ions in the EDL:

$$\rho(x) = \sum_i z_i F C_{0,i} e^{\frac{z_i F \psi(x)}{RT}} \quad (2)$$

Combining Eqs. (1) and (2), assuming a $z:z$ symmetrical electrolyte, and using dimensionless quantities $Y = zF\psi(x)/RT$ and $X = \kappa x$ such that $\kappa^2 = \frac{2z^2 F^2 C_0}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}$ give the PBE:

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} = \sinh Y \quad (3)$$

This nonlinear differential equation in one dimension is an expression of how the potential Y varies with distance X between two plates separated by a gap H (Fig. 1). Though it is the basis of any quantitative study on the interactions between two such surfaces, Eq. (3) does not lend itself to a simple analytical solution.

* Corresponding author. Fax: +90 232 750 6645.

E-mail address: mehmetpolat@iyte.edu.tr (M. Polat).

Nomenclature

C_0	electrolyte concentration in the solution	S_2	dimensionless surface charge density on Plate 2 at separation H ; $S_2^2 = \sigma_2^2 / 2\epsilon\epsilon_0 RTC_0$
ϵ	relative permittivity of water (78.5)	$S_{1\infty}$	dimensionless surface charge density on Plate 1 at infinite separation; $S_{1\infty}^2 = 2 \cosh Y_{1\infty} - 2$
ϵ_0	permittivity of vacuum ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J m}$)	$S_{2\infty}$	dimensionless surface charge density on Plate 2 at infinite separation; $S_{2\infty}^2 = 2 \cosh Y_{2\infty} - 2$
ϕ	integration constant; varies with plate separation H ; $\phi = S_1^2 - 2 \cosh(Y_1) = S_2^2 - 2 \cosh(Y_2)$	T	absolute temperature (K)
F	Faraday constant ($9.64845 \times 10^4 \text{ C/mol}$)	x	distance into the solution from Plate 1 located at $x = 0$ (m)
F_{os}	osmotic component of the force acting on the plates (N/m^3)	X	dimensionless distance into solution from Plate 1 located at $X = 0$; $X = \kappa x$
F_{el}	electrostatic (Maxwell) component of the force acting on the plates (N/m^3)	$X_{1,2}$	dimensionless locations X_1 and X_2 in the diffuse layer with potential Y
p_{os}	osmotic component of the overall pressure between plates (N/m^2)	X_m	the distance of the point where the $Y = Y_m$ from Plate 1
p	overall pressure between plates (N/m^2)	X'_m	the distance of the point where the $Y = Y_m$ from Plate 2
P	overall dimensionless electrostatic pressure between plates; $P = p/2RTC_0$	$\psi(x)$	potential in solution at a point X between the plates (V)
h	distance between plates (m)	ψ_1	surface potential on Plate 1 at separation h (V)
H	dimensionless distance between plates; $H = \kappa h$	ψ_2	surface potential on Plate 2 at separation h (V)
κ	reciprocal thickness of the double layer or Debye-Hückel parameter (m^{-1})	$\psi_{1\infty}$	surface potential on Plate 1 at infinite separation (V)
R	gas constant (8.31441 J/mol K)	$\psi_{2\infty}$	surface potential on Plate 2 at infinite separation (V)
$\lambda(a, \phi)$	a function related to a specific length between plates $\lambda(a, \phi) = \int_0^1 \frac{a}{\sqrt{u(a^2 u - \phi)^2 - 4u}} du$	Y	dimensionless potential in solution at a point X between the plates
$\rho(x)$	charge density in solution at a point x between the plates (C/m^3)	Y_1	dimensionless surface potential on Plate 1 at separation H ; $Y_1 = zF\psi_1/RT$
σ_1	surface charge density on first plate at separation h (C/m^2)	Y_2	dimensionless surface potential on Plate 2 at separation H ; $Y_2 = zF\psi_2/RT$
σ_2	surface charge density on second plate at separation h (C/m^2)	$Y_{1\infty}$	dimensionless surface potential on Plate 1 at infinite separation; $Y_{1\infty} = zF\psi_{1\infty}/RT$
S_1	dimensionless surface charge density on Plate 1 at separation H ; $S_1^2 = \sigma_1^2 / 2\epsilon\epsilon_0 RTC_0$	$Y_{2\infty}$	dimensionless surface potential on Plate 2 at infinite separation; $Y_{2\infty} = zF\psi_{2\infty}/RT$
		Y_m	real or imaginary potential at point X_m where $dY/dX = 0$
		z	valence of symmetrical electrolyte

Recognizing that $\frac{d^2 Y}{dX^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{dY} \left(\frac{dY}{dX}\right)^2$, the first integration yields

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)^2 = \text{sign}(Y)(2 \cosh Y + \phi) \tag{4}$$

Eq. (4) is valid for surfaces with potentials of any magnitude and sign interacting through symmetrical electrolyte solutions. The first integration constant ϕ varies as H changes. The $\text{sign}(Y)$ takes into account that integral of $\sinh(-Y) = -\cosh Y$.

The charge density, σ , on any one of the plates is equal in magnitude but opposite in sign to the net excess charge in solution:

$$\sigma = - \int_0^\infty \rho(x) dx \tag{5}$$

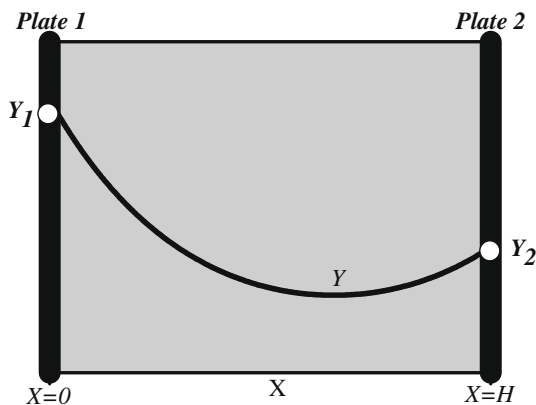


Fig. 1. Change of potential Y as a function of X between two plates.

Combining with the Poisson equation gives

$$\sigma = \epsilon\epsilon_0 \int_0^\infty \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} dx \tag{6}$$

Integrating once, applying the boundary conditions in Fig. 1, and expressing in terms of dimensionless quantities yield

$$S_1 = \left. \frac{dY}{dX} \right|_{X=0} = \frac{\sigma_1}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 RTC_0}} \tag{7}$$

$$S_2 = \left. \frac{dY}{dX} \right|_{X=H} = \frac{\sigma_2}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 RTC_0}}$$

Combining these definitions with Eq. (4) and evaluating at infinite separation where $dY/dX = 0$ and $Y = 0$ is satisfied for each plate demonstrate that $\phi = -2$ when the plates are not interacting (at infinite separation). Since the potentials and charge densities on the plates satisfy $Y_1 = Y_{1\infty}$, $Y_2 = Y_{2\infty}$, $S_1 = S_{1\infty}$, and $S_2 = S_{2\infty}$ under such conditions, it can be seen from Eqs. (4) and (7) that

$$S_{1\infty}^2 = 2 \cosh Y_{1\infty} - 2 \tag{8}$$

$$S_{2\infty}^2 = 2 \cosh Y_{2\infty} - 2$$

The surface potentials or charge densities at infinite separation can be estimated experimentally using such techniques as zeta potential measurements or colloidal titration procedures.

Evaluation of Eq. (4) on the solid/solution interface on both plates ($X = 0$ and $X = H$) shows that a general relationship can be obtained for the first integration constant ϕ in terms of surface potentials and surface charge densities:

$$\phi = S_1^2 - 2 \cosh Y_1 = S_2^2 - 2 \cosh Y_2 \quad (9)$$

Note that Eq. (9) holds at all separations but the magnitude of ϕ will be different for different plate separations.

Though Y_1 , Y_2 , S_1 , and S_2 have specific values at a given plate separation, they will change in relation to each other as H changes depending on the charging mechanism of the surfaces. For example, for constant-potential surfaces Y_1 and Y_2 will be equal to the surface potentials at infinite separation ($Y_{1\infty}$ and $Y_{2\infty}$) for all H whereas S_1 and S_2 must adjust as the planes approach. Conversely, S_1 and S_2 will always be equal to the surface charge densities at infinite separation ($S_{1\infty}$ and $S_{2\infty}$) for constant-charge surfaces while Y_1 and Y_2 will have to vary during the approach.

Charging of the surfaces leads to a pressure force experienced by the interacting plates as they approach each other. The analysis of this force has been done by Werwey and Overbeek and was shown to be due to osmotic and electrostatic effects [11]. The osmotic pressure force acting on a volume element of liquid (per unit volume) along the x -axis can be given as

$$F_{os} = -\frac{dp_{os}}{dx} \quad (10)$$

If the volume element is within a potential field, it will also experience an electrostatic force called the Maxwell stress. The x -component of this force is equal to

$$F_{el} = -\rho(x) \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \quad (11)$$

At equilibrium, overall force balance on the volume element along the x -direction will require that

$$\frac{dp_{os}}{dx} + \rho(x) \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = 0 \quad (12)$$

Substituting $\rho(x)$ from Eq. (1) gives

$$\frac{dp_{os}}{dx} - \varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \right) \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = 0 \quad (13)$$

Recognizing that $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2$ yields

$$\frac{dp_{os}}{dx} - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 0 \quad (14)$$

which gives

$$p_{os} - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \text{constant} = p \quad (15)$$

It can be seen from Eq. (15) that the difference between osmotic pressure and the Maxwell stress is always equal to a constant pressure at a given separation of the plates.

The osmotic pressure component can be evaluated further by rewriting Eq. (12) such that

$$dp_{os} + \rho(x)d\psi = 0 \quad (16)$$

If $\rho(x)$ is substituted using Eq. (2) for a $z:z$ electrolyte, the resulting expression is in the form:

$$dp_{os} = -z_i F C_0 \left(e^{-\frac{zF\psi(x)}{RT}} - e^{\frac{zF\psi(x)}{RT}} \right) d\psi \quad (17)$$

$$dp_{os} = 2z_i F C_0 \sinh \left(\frac{zF\psi(x)}{RT} \right) d\psi \quad (18)$$

The excess osmotic pressure between the plates can be found by setting the osmotic pressure in the bulk liquid (where there are no electrostatic effects; $\psi = 0$) to zero and integrating Eq. (18) between a point in bulk and any point between the plates with pressure p_{os} and potential $\psi(x)$:

$$p_{os} = 2RTC_0 \left[\cosh \left(\frac{zF\psi(x)}{RT} \right) - 1 \right] \quad (19)$$

Combining Eqs. (15) and (19) gives

$$p = 2RTC_0 \left[\cosh \left(\frac{zF\psi(x)}{RT} \right) - 1 \right] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 \quad (20a)$$

In terms of dimensionless quantities, it becomes

$$P = \frac{p}{2RTC_0} = [\cosh Y - 1] - 0.5 \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 \quad (20b)$$

Eq. (20) gives the net pressure force between the two plates as a function distance from each plate. Since the two pressures must balance each other, the net pressure between the two plates must always be equal to a constant value, P for a given plate separation H .

Since the pressure will be constant at any point within the liquid separating the plates, its evaluation at one of the plates is sufficient. Doing so for Plate 2 and expressing in terms of dimensionless quantities gives the magnitude of the double layer pressure at a given separation of the plates:

$$P = [\cosh Y_2 - 1] - \frac{S_2^2}{2} \quad (21)$$

It should be noted that the pressure value obtained from Eq. (21) is meaningful only if it is paired to the distance H between the two plates.

Based on this background, a solution of the nonlinear PBE will be developed in the following paragraphs for two flat plates which carry arbitrary surface potentials at infinite separation. The plates are assumed to be interacting in symmetrical electrolyte solutions and to carry potentials of the same sign at infinite separation. It will be shown that this solution yields compact analytical expressions which explicitly relate:

- (i) the surface potentials and surface charge densities to the distance between the two plates; this information can then be directly used to obtain the electrostatic pressure at each separation;
- (ii) the potential Y to location X within the EDL for any plate separation H .

3. Analytical solution of the PBE for plates of arbitrary potentials and same sign

For the solution which will be developed in this paper, the double layer convention presented in Fig. 1 will be used. The coordinate system is selected such that the first surface (Plate 1) has an arbitrary potential Y_1 and located at $X=0$. The second surface (Plate 2) has a potential Y_2 and situated at $X=H$. The only condition employed on the potentials is that they have the same sign at infinite separation, that is, $Y_{1\infty} \geq Y_{2\infty} \geq 0$. Such a condition has the practical outcome that the $\text{sign}(Y)$ in Eq. (4) can be dropped. Note that reversing the signs on both surfaces ($Y_{1\infty} \leq Y_{2\infty} \leq 0$) simultaneously or switching the positions of the plates (Y_2 is at $X=0$ and Y_1 is at $X=H$) does not make a difference in the analysis.

Then, one can write the inverse of Eq. (4) as

$$\left(\frac{dX}{dY} \right)^2 = \frac{1}{2 \cosh Y + \phi} \quad (22)$$

By a substitution of $\varphi = \sqrt{2 \cosh Y + \phi}$, the above equation can be transformed to give

$$\left(\frac{dX}{d\varphi} \right)^2 = \frac{2}{(\varphi^2 - \phi)^2 - 4} \quad (23)$$

Integration of Eq. (23) yields a solution in terms of elliptic functions of the first kind, $Elliptic_{F1}$, as

$$X = \Phi \pm 2 \sqrt{\frac{(2 + \phi) \left(1 - \frac{\phi^2}{\phi + 2}\right) \left(1 - \frac{\phi^2}{\phi - 2}\right)}{(\phi^2 - \phi)^2 - 4}} \text{Elliptic}_{F1} \left(\sin^{-1} \sqrt{\frac{\phi^2}{\phi + 2}; \frac{\phi + 2}{\phi - 2}} \right) \quad (24)$$

The second integration constant Φ is related to some specific distance in the double layer and varies with H . The plus/minus sign which is due to the square term on the left-hand side of Eq. (23) has an important physical meaning as it will be clear shortly.

Assigning $\frac{\phi^2}{\phi + 2} = \vartheta_1$ and $\frac{\phi^2}{\phi - 2} = \vartheta_2$ and simplifying, Eq. (24) can be reduced to

$$X = \Phi \pm 2 \sqrt{\frac{v_2}{\phi + 2} \frac{1}{\sqrt{v_1}}} \text{Elliptic}_{F1} \left(\sin^{-1} \sqrt{v_1}; \frac{v_2}{v_1} \right) \quad (25)$$

Appell functions are a class of generalized hypergeometric functions which appear in many areas of science. Among these functions, Appell hypergeometric function of the first kind, $Appell_{F1}$, is employed in evaluation of integrals and solution of partial differential equations. In its general form, $Appell_{F1}$ can be expressed in double integral form such that

$$Appell_{F1}(\alpha; \beta_1, \beta_2, \gamma; \vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\beta_1)\Gamma(\beta_2)\Gamma(\gamma - \beta_1 - \beta_2)} \times \int_0^1 \int_0^{1-v} \frac{u^{\beta_1-1} v^{\beta_2-1} (1-u-v)^{\gamma-\beta_1-\beta_2-1}}{(1-u\vartheta_1 - v\vartheta_2)^{-\alpha}} du dv \quad (26)$$

where $\Gamma(a)$ is the gamma function of argument a . For $R(\alpha) > 0$ and $R(\gamma - \alpha) > 0$, $Appell_{F1}$ is in the real axis and can be expressed in terms of a simpler single integral form as [12]

$$Appell_{F1}(\alpha; \beta_1, \beta_2, \gamma; \vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma - \alpha)} \times \int_0^1 \frac{u^{\alpha-1} (1-u)^{\gamma-\alpha-1}}{(1-u\vartheta_1)^{\beta_1} (1-u\vartheta_2)^{\beta_2}} du \quad (27)$$

Moreover, for $\alpha = 0.5$, $\beta_1 = 0.5$, $\beta_2 = 0.5$, and $\gamma = 1.5$, $Appell_{F1}$ has an equivalent counterpart in terms of $Elliptic_{F1}$ such that [13]

$$Appell_{F1}(0.5; 0.5, 0.5, 1.5; v_1, v_2) = \frac{1}{\sqrt{v_1}} \text{Elliptic}_{F1} \left(\sin^{-1} \sqrt{v_1}; \frac{v_2}{v_1} \right) \quad (28)$$

Then, combining Eqs. (25) and (28) gives

$$X = \Phi \pm 2 \sqrt{\frac{v_2}{\phi + 2}} \text{Appell}_{F1} (0.5; 0.5, 0.5, 1.5; v_1, v_2) \quad (29)$$

and applying the equality given in Eq. (27) yields:

$$X = \Phi \pm \sqrt{\frac{v_2}{\phi + 2}} \int_0^1 \frac{u^{-0.5}}{(1-u\vartheta_1)^{0.5} (1-u\vartheta_2)^{0.5}} du \quad (30)$$

Eq. (30) can be further simplified to

$$X = \Phi \pm \lambda(\varphi, \phi) \quad (31)$$

where

$$\lambda(\varphi, \phi) = \int_0^1 \frac{\varphi}{\sqrt{u(\varphi^2 u - \phi)^2 - 4u}} du \quad (32)$$

The function $\lambda(\varphi, \phi)$ corresponds to some characteristic length between the interacting plates. It is a summation only for the parameter u within real limits $0 \leq u \leq 1$ and can be evaluated easily as a built-in function. All the commercial mathematical software in the market (such as MathCad, Matlab, and Mathematica) or even a general scientific calculator with numerical integration

capability can handle the integral in Eq. (32) easily. Since it represents physical distance, $\lambda(\varphi, \phi)$ should be treated as a real number, omitting the imaginary parts of any complex numbers which may arise due to the presence of square root term.

Eq. (31) has physical significance only between the two plates (i.e., $0 \leq X \leq H$, where $Y(0) = Y_1$ and $Y(H) = Y_2$). However, it is mathematically valid at a wider interval $0 \leq X \leq b$ such that $b > H$ with $Y(b) > Y_2$. Then, there always exists a point X_m on the x -axis where the potential profile has a minimum $Y = Y_m$. For example, X_m will always be placed between 0 and H for symmetrical plates or at large separations (see Fig. 2a), but it may lay beyond H for highly asymmetrical plates or at very close separations (see Fig. 2b).

Evaluating Eq. (31) on Plate 1 ($X=0$, $S_1 = -dY/dX$ and $Y = Y_1$) gives the value of X_m :

$$X_m = \int_0^1 \frac{S_1}{\sqrt{u(S_1^2 u - \phi)^2 - 4u}} du = \lambda(S_1, \phi) \quad (33)$$

Similarly, when evaluated on Plate 2 ($X=H$, $S_2 = dY/dX$ and $Y = Y_2$), Eq. (31) gives

$$X'_m = \int_0^1 \frac{S_2}{\sqrt{u(S_2^2 u - \phi)^2 - 4u}} du = \lambda(S_2, \phi) \quad (34)$$

which leads to

$$H = X_m + X'_m \quad (35)$$

The term X'_m is simply the distance between X_m and Plate 2 (see Fig. 2). It can be seen from the figure that $X_m > 0$ always whereas $X'_m < 0$ when Y_m develops beyond Plate 2. For identical plates where $Y_1 = Y_2$, the potential profile Y is symmetrical on both sides of X_m and Eq. (31) simplifies to $H = 2X_m = 2\lambda(S_1, \phi)$.

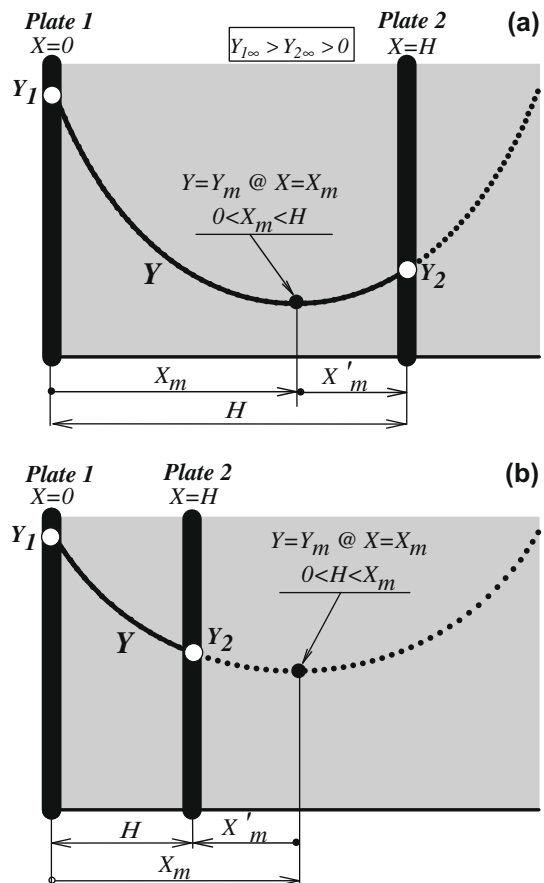


Fig. 2. Physical significance of parameters X_m and X'_m .

It should be emphasized that X_m and X'_m depend only on (S_1, Y_1) and (S_2, Y_2) , respectively, since $\phi = S_1^2 - 2 \cosh Y_1 = S_2^2 - 2 \cosh Y_2$ from Eq. (9). Hence, Eq. (35) is extremely important since it explicitly relates the surface potentials and surface charge densities on both plates to the plate separation H in an easily calculable way without any need for linearization or cumbersome computational procedures. As explained above, Y_1 and Y_2 will always be constant and equal to $Y_{1\infty}$ and $Y_{2\infty}$ for all H for constant-potential surfaces. Expressing S_1 in terms of S_2 as $S_1^2 = S_2^2 - 2 \cosh Y_{2\infty} + 2 \cosh Y_{1\infty}$ leaves only S_2 and H as unknowns in Eq. (35). Then, for any physically meaningful value of S_2 , the equation will yield a corresponding H value. The S_2 values should be between the surface charge density at infinite separation and an arbitrary large negative surface charge density which would develop on Plate 2 at very close distances.

Similarly, for constant-charge surfaces, the $S_{1\infty}$ and $S_{2\infty}$ values will remain constant for all H . Remember from Eq. (8) that the surface charge densities at infinite separation can be obtained from the surface potentials at that separation. Also, Y_1 can be expressed in terms of Y_2 such that $Y_1 = \cosh^{-1} \left(\frac{S_{1\infty}^2 - S_{2\infty}^2 + 2 \cosh Y_2}{2} \right)$. This leaves only Y_2 and H as unknowns in Eq. (35). Again, for any meaningful Y_2 value entered, a corresponding H value will result. In this case, the Y_2 values should be selected between the surface potential at infinite separation ($Y_{2\infty}$) and an arbitrary large positive surface potential which would develop at very close distances.

Evaluating Eq. (4) at X_m shows that $\phi = -2 \cosh Y_m$. Also, from Eq. (9), it can be seen that $Y_m = \cosh^{-1}(\cosh Y_1 - 0.5S_1^2)$. Remembering that $\phi = \sqrt{2} \cosh Y + \phi$ and inserting $\phi = -2 \cosh Y_m$ in

Eq. (30) will show immediately that $\Phi = X_m$ and will result in the expression

$$X_{1,2} = X_m \pm \lambda(\phi, \phi) \tag{36}$$

or more clearly

$$\begin{aligned} X_1 &= \lambda(S_1, \phi) - \lambda(\phi, \phi) \\ X_2 &= \lambda(S_1, \phi) + \lambda(\phi, \phi) \end{aligned} \tag{37}$$

Eq. (36) relates potential Y to location X in the EDL in an easily calculable way. The physical reason for the presence of the plus-minus double calculation in the above equation is the fact that the same potential Y will develop on the left and right arms of the potentials profile (on locations X_1 and X_2) on either sides of X_m .

In the following section, illustrative examples will be presented for surface potential, surface charge density, and electrostatic pressure calculations as a function of H for constant-potential and constant-charge scenarios for arbitrarily charged systems. The results of the calculations of the EDL potential profile Y as a function of X will also be presented and will be compared with numerical solutions of the PBE.

4. Evaluation of the analytical expressions for different charging scenarios

Before presenting the example calculations and comparison of the above analytical equations with numerical computations, a table is presented in Appendix A to illustrate the ease of their use in calculating H and F_e for a selected charging condition as well as X vs. potential Y within the EDL.

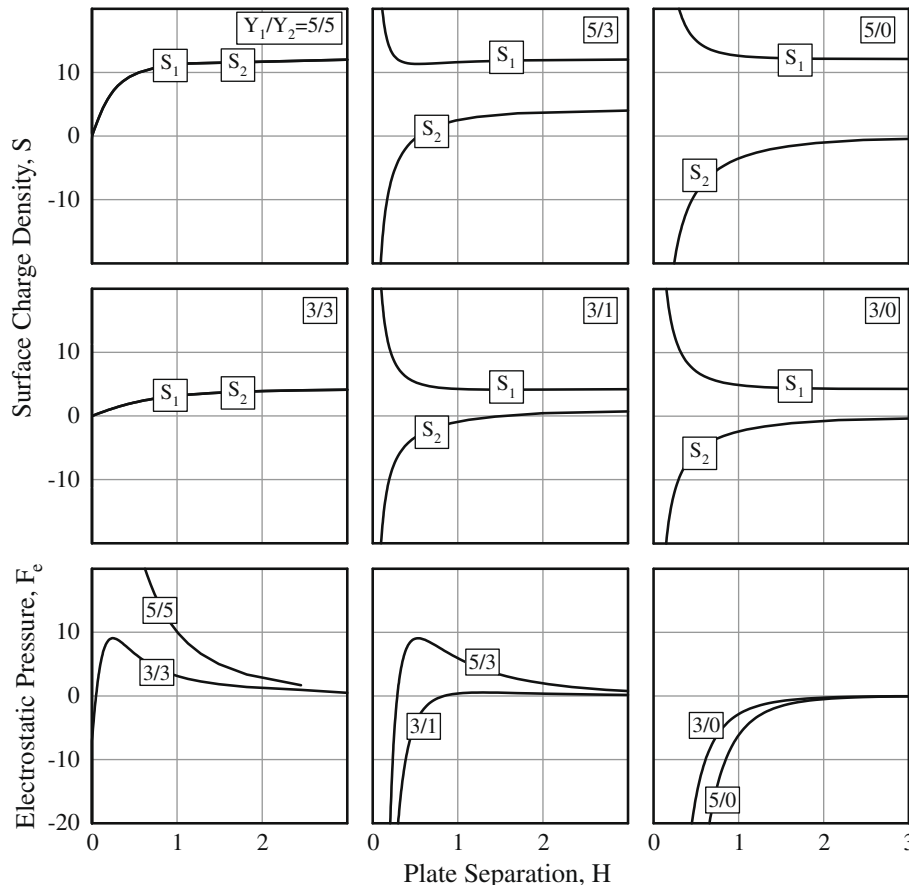


Fig. 3. Surface charge densities and electrostatic pressures as a function of plate separation for constant-potential surfaces for various surface potentials at infinite separation ($Y_{1\infty}/Y_{2\infty} = 5/5, 5/3, 5/0, 3/3, 3/1,$ and $3/0$ (calculated analytically using Eqs. (21) and (35)).

Fig. 3 gives the surface charge densities (the top two row graphs) from Eq. (35) and electrostatic pressures (the bottom row graphs) from Eq. (21) as a function of plate separation for constant-potential surfaces for various surface potentials at infinite separation ($Y_{1\infty}/Y_{2\infty} = 5/5, 5/3, 5/0, 3/3, 3/1, \text{ and } 3/0$). The surface potentials at infinite separation which remain constant during the approach of the plates are given in each graph. The surface charge densities on both plates (S_1 and S_2), on the other hand, change with the separation between the plates. It can be seen that the charges on both plates vary identically for symmetrically charged plates ($Y_{1\infty}/Y_{2\infty} = 5/5$ and $3/3$ cases). However, for asymmetrical plates ($Y_{1\infty}/Y_{2\infty} = 5/3$ and $5/0, 3/1, \text{ and } 3/0$ cases), even though both plates start off with positive surface charges, the charge on the second plate reverses at close approach. The effect of this reversal can be seen in the bottom figures where electrostatic pressures are plotted as a function of plate separation. The electrostatic force is almost always repulsive for symmetrically charged plates. But, it becomes strongly attractive for asymmetrically charged plates due to the charge reversal taking place at close separations.

Fig. 4 presents the surface potentials (top two row graphs from Eq. (35) and electrostatic pressures (the bottom row graphs from Eq. (21) as a function of plate separation for constant-charge surfaces for the same surface potentials at infinite separation in Fig. 3. Under these surface conditions, the surface charge densities at infinite separation remain constant during the approach (given in the boxes in each graph) while the surface potentials change. It can be seen that potentials asymptotically approach

the $Y_{1\infty}/Y_{2\infty}$ values at large separations. However, they become very large as separation between the plates decreases. Since the surface charge densities on both plates remain positive for all separations, the electrostatic force of interaction is repulsive for all initial conditions and for all separations.

Fig. 5 gives the potential profile Y as a function of X for plate separations of $H = 4$ and $H = 1$ for the same surface conditions used in Figs. 3 and 4 ($Y_{1\infty}/Y_{2\infty} = 5/5, 5/3, 5/0, 3/3, 3/1, \text{ and } 3/0$ cases). The lines in these graphs are obtained by Eq. (36). The same conditions were also used in the numerical analysis by a shooting method and the results are presented as filled circles in the same graphs (see Appendix B for the core Mathematica code for this procedure). The figure demonstrates the validity of the analytical expressions developed in this paper for plates of arbitrary potentials with the sole constraint that plate potentials at infinite separation have the same sign.

Once the potential profile is known between the two plates, one can calculate the osmotic and Maxwell pressure components using Eq. (20b). This has been done for the $Y_1/Y_2 = 5/3$ case for the plate separation of $H = 1$ using the potential values obtained from Eq. (36) (see Fig. 5) and the results are presented in Fig. 6. It can be seen that the Maxwell pressure becomes almost negligible away from the plates where the electrostatic effect is least felt and the pressure at this point is mainly due to the osmotic component. Fig. 6 also shows that the overall pressure between the plates is always constant at all X which is why calculating the pressure on any one of the plates is sufficient as stated by Eq. (21).

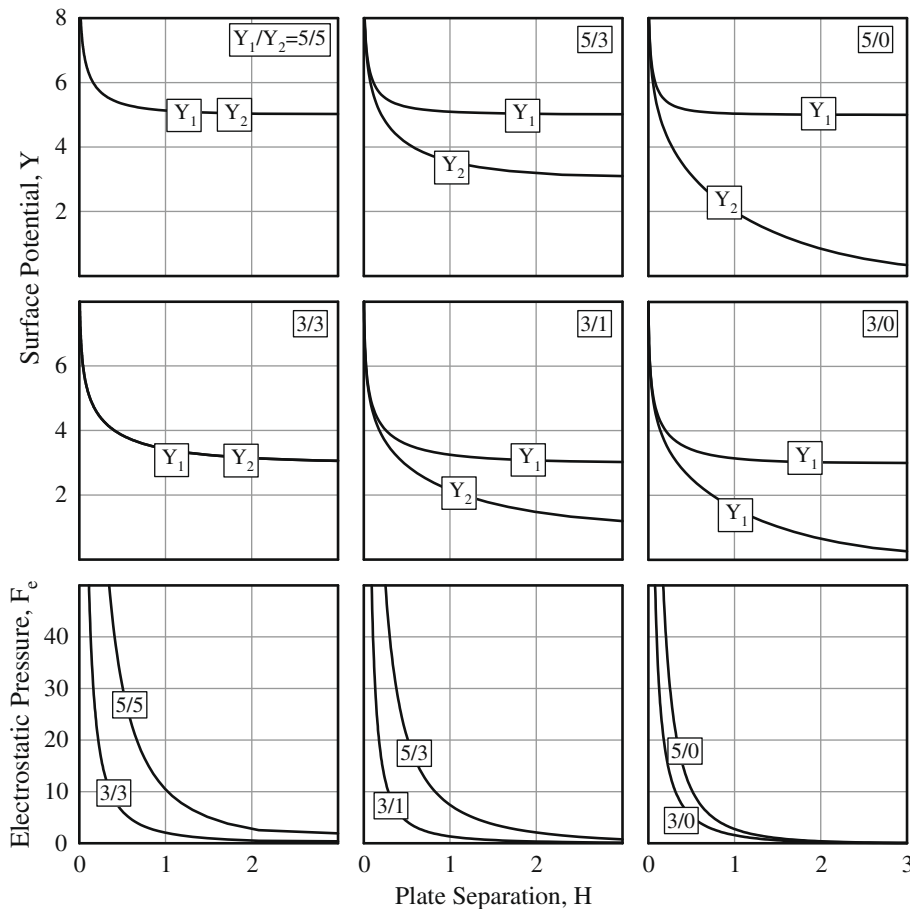


Fig. 4. Surface potentials and electrostatic pressures as a function of plate separation for constant-charge surfaces for various surface potentials at infinite separation ($Y_{1\infty}/Y_{2\infty} = 5/5, 5/3, 5/0, 3/3, 3/1, \text{ and } 3/0$) (calculated analytically using Eqs. (21) and (35)).

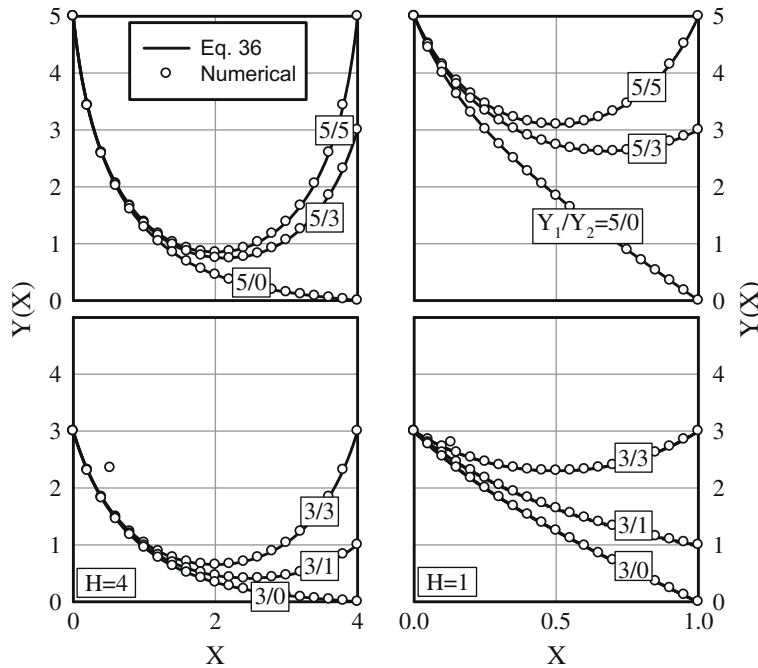


Fig. 5. Potential profiles for $H = 4$ and $H = 1$ for surface potentials of $Y_1/Y_2 = 5/5, 5/3, 5/0, 3/3, 3/1,$ and $3/0$. The lines are calculated from Eq. (36) whereas the open circles are computed numerically using the shooting procedure for 20 points for each data set.

5. Summary

A compact analytical solution of the one-dimensional nonlinear Poisson–Boltzmann equation is presented for asymmetrically charged plates of arbitrary potentials interacting in symmetrical electrolyte solutions with the constraints that the plate potentials at infinite separation have the same sign.

The analytical expressions developed allow the calculation of

- surface potentials, surface charge densities, and electrostatic pressures as a function of plate separation (Eq. (35)) and
- potential profile in the EDL for a given plate separation (Eq. (36))
- osmotic and Maxwell pressures in the EDL (Eq. (20))

for different charging scenarios without any need for cumbersome numerical computations. Comparison of the potential pro-

files obtained from the analytical expressions with those computed by numerical analysis demonstrates clearly the ease of use and the validity of the solution method developed in this paper.

Appendix A

Illustration of the use of analytical equations for an example double layer system assuming constant surface potentials of $Y_1 = 5$ and $Y_2 = 3$ (constant-potential surfaces).

(a) Calculation of interplate distance H and electrostatic pressure F_e at that H

(i) Enter an arbitrary surface charge density for Plate 2:

$$S_2 = 4$$

(ii) Calculate from $\phi = S_2^2 - 2 \cosh Y_{2\infty}$ and S_1 from

$$S_1^2 = \cosh Y_{1\infty} + \phi \text{ for } S_2 = 4:$$

$$\phi = -4.135; S_1 = 12.012$$

(iii) Calculate H from $H = X_m + X'_m$:

$$X_m = \lambda(S_1, \phi) = \int_0^1 \frac{S_1}{\sqrt{u(S_1^2 u - \phi)^2 - 4u}} du$$

$$X'_m = \lambda(S_2, \phi) = \int_0^1 \frac{S_2}{\sqrt{u(S_2^2 u - \phi)^2 - 4u}} du$$

$$X_m = 1.458; X'_m = 1.160; H = 2.618$$

(iv) Calculate F_e on Plate 2 at $H = 2.618$:

$$F_e = \cosh Y_{2\infty} - 1 - \frac{S_2^2}{2}$$

$$F_e = 1.068$$

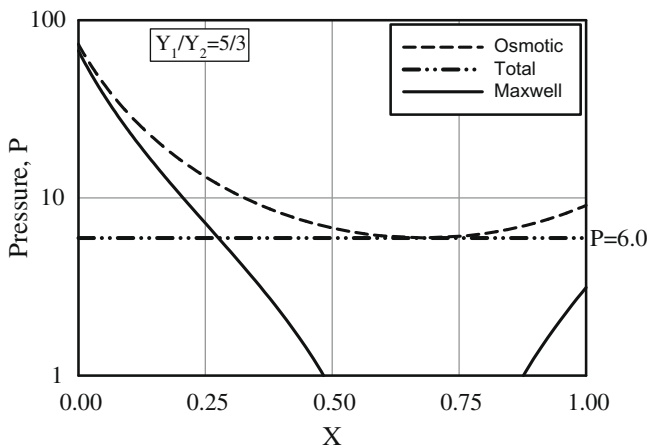


Fig. 6. Variation of osmotic and Maxwell pressure components within electrical double layer and the constancy of the overall pressure between the two plates. The lines were calculated using Eq. (20) from the analytical potential profile $Y_1/Y_2 = 5/3$ and $H = 1$ (see Fig. 5).

(v) Repeat steps (i)–(iv) for a range of S_2 values to obtain S_1 , S_2 , and F_e as a function of H .

(b) Calculation of X vs. Y within the EDL at the calculated $H = 2.618$

(i) Enter an arbitrary potential Y between 0 and $Y_{1\infty}$ within the EDL

$$Y = 2$$

(ii) Calculate ϕ from $\phi = \sqrt{2 \cosh Y + \phi}$ for $Y = 2$ and $\phi = -4.135$

$$\phi = 1.841$$

(iii) Calculate the locations X_1 and X_2 where potential $Y = 2$ develops for $X_m = 1.458$

$$X_{1,2} = \lambda(S_1, \phi) \pm \lambda(\phi, \phi) = X_m \pm \int_0^1 \frac{\phi}{\sqrt{u(\phi^2 u - \phi)^2 - 4u}} du$$

$$\lambda(\phi, \phi) = 0.795$$

$$X_1 = 0.663; X_2 = 2.253$$

(iv) Repeat (i)–(iii) for a range of Y values to obtain graphs of Y vs. X for different H

Appendix B

The core Mathematica algorithm for numerical evaluation of the one-dimensional nonlinear Poisson–Boltzmann equation to calculate the potential profile between two plates.

```

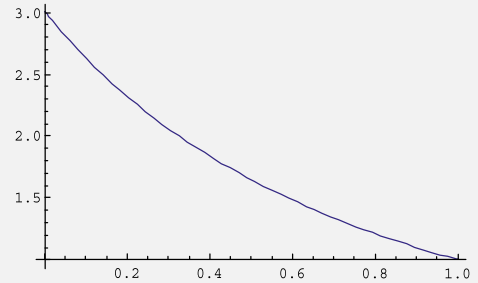
Line 1 H=1;S1=-3.;Su=-7;Si=(Su-S1)/50//N;
      Defines separation as H=1 and the "shooting" range for dY/dX
      on Plate 1 between S1=-3 and Su=-7 using increment Si. The
      initial values of the S1 and Su must be estimated with care since
      the "shooting" procedure goes out of bounds of conditions
      on Plate 2.
Line 2 fpend[S_]:=f[H]/.NDSolve[{f'[Y] Sinh[f[Y]],
      f[0] 3.0,f'[0] S},f,{Y,0,H}]
      Starts "shooting" by numerically solving the differential
      equation d^2Y/dX^2 = Sinh Y for S values between S1 and Su for
      a surface potential of Y=3.0 on the first plate. It stores the
      Y value obtained on the second plate for each S
Line 3 Table[{S,fpend[S]},{S,S1,Su,Si}]
      Pairs the S estimates and the corresponding solutions together
      in a range
Line 4 fpS=Interpolation[%];fpS[S]
      Obtains and interpolation of the above range and assigns
      it to a function
Line 5 lst2={-20,-20,-14,-10,-8,-5.7,-4,-2.8,-2,-1.4,-1,
      -.8,-.57,-.4,-.28,-.2,-.14,-.1,-.08,-.057,-.04,-.028,
      -.02,-.014,-.01,0,.01,.014,.02,.028,.04,.057,.08,.1,
      .14,.2,.28,.4,.57,.8,1,1.4,2,2.8,4,5.7,8,10,14,20,20}
      Interpolation range for Y

```

```

Line 5 FindRoot[fpS[S] 1.0,{S,{S1,Su}}
      {S→{-4.2229,-4.2229}}
      For Y2=1.0 determines the actual slope from the range in
      Line 5 by interpolation. The output which is -4.229 for this
      case is the charge density S for Y1=3 and Y2=1.0
Line 6 NDSolve[{f'[Y] Sinh[f[Y]],f[0] 3.0,
      f'[0]-4.2229},f,{Y,0,H}]
      This is the actual numerical solution line for potential
      value of Y1=3 and the surface charge S1=4.229 determined
      by the shooting in order to obtain the potentials profile.
Line 7 Plot[Evaluate[f[Y]/.%],{Y,0,H},PlotRange→All]

```



Plots the potential profile as a function of X for given H . Y_1 , Y_2 , S_1 and S_2 values determined from this plot can be employed to calculate electrostatic pressure at that H .

References

- [1] G. Gouy, J. Phys. (Paris) 9 (1910) 457.
- [2] D.L. Chapman, Philos. Mag. 25 (1913) 475.
- [3] R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1638.
- [4] V.A. Parsegian, D. Gingel, Biophys. J. 12 (1972) 1192.
- [5] S. Usui, Colloid Interface Sci. 97 (1984) 247.
- [6] J. Gregory, J. Colloid Interface Sci. 51 (1975) 44.
- [7] E.P. Honig, P.M. Mul, J. Colloid Interface Sci. 36 (1971) 258.
- [8] O.F. Deverux, P.L. de Bryun, Interaction of Plane Parallel Double Layers, MIT Press, Cambridge, 1963.
- [9] W.D. Murphy, J.A. Manzanares, S. Mafe, H.J. Reiss, Phys. Chem. 96 (1992) 9983.
- [10] D. McCormack, S.L. Carnie, D.Y. Chan, J. Colloid Interface Sci. 169 (1995) 177.
- [11] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory and Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [12] W.N. Bailey, Quart. J. Math. (Oxford) 5 (1934) 291.
- [13] <<http://functions.wolfram.com/07.36.03.0008.01>>.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 109T695
Proje Başlığı: Metal Oksit Yüzeylerinin Çözeltilerdeki Yük Dağılımının Atomik Kuvvet Mikroskobu İle Belirlenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Mehmet Polat (Yürütücü) Dr. Gülnihal Yelken (Doktora Bursiyeri-Proje Araştırmacısı) Kimya Müh. Ayşe Gürel (Yüksek Lisans Bursiyeri)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Urla İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere / Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Nisan 15, 2010 – Nisan 15 2012
Öz (en çok 70 kelime) Sulu çözeltilerde koloidal tanelerin etkileşimlerinde son derece önemli olan yüzey elektrostatik yüklerinin dağılımının belirlenmesi için halen bir yöntem mevcut değildir. Projenin hedefi, metal oksit yüzeylerinin sulu çözeltilerde kazandıkları yüzey yüklerinin dağılımının, Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanarak tayin edilmesidir. Projede, küresel metal oksit tanelerinden hazırlanan kolloid uçlar kullanılarak ölçülen kuvvetlerden elektrostatik bileşen izole edilerek o noktadaki yüzey yükü belirlenmiştir. Yüzeyde birçok noktada bu işlemin gerçekleştirilmesi ile, yüzeyin yük dağılım "haritası" çıkarılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Atomik Kuvvet mikroskobu, DLVO Teorisi, Kolloidal Kuvvetler, Kolloid Uç Yöntemi, Yüzey Yükü
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Sıra	Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu*
1	Yayın	M.Polat H.Polat	Analytical solution of Poisson-Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign	Journal of colloid and interface science;2010; 178-185	Yayınlandı
2	Toplantı	Ayşe Gürel*, Gulnihal Özek Yelken,Mehmet Polat	Measuring Surface charge distribution on oxide surfaces in aqueous solutions using AFM”	Bio-inspired Materials International School and Conference on Biological Materials Science	Poster sunumu, Gerçekleşti
3	Toplantı	Ayşe Gürel*, Gulnihal Özek Yelken,Mehmet Polat	Use of AFM for Probing Charge Distribution on Oxide Surfaces in the Presence of Specifically Adsorbing Ions.	Nanotr7 Sabancı,İst. 27 Haziran- 1 Temmuz 2011	Poster sunumu, Gerçekleşti
4	Toplantı	Gulnihal Özek Yelken*, Mehmet Polat	Use of Atomic Force Microscopy for Determination of Surface Potential on Oxide in Aqueous Solution	Nanotr7 Sabancı,İst. 27 Haziran- 1 Temmuz 2011	Sözlü Sunum, Gerçekleşti
5	Toplantı	Gulnihal Özek Yelken	Determination of Surface Charge Distribution using AFM	NANOTR6- İYTE-İzmir, Haziran 15-18, 2010	Sözlü Sunum, Gerçekleşti
6	Toplantı	Mehmet Polat	Measurement of Interatomic Forces between Colloidal Particles and Comparison with Relevant Theories	NANOTR6İ- İYTE-İzmir, Haziran 15-18, 2010	Sözlü Sunum, Gerçekleşti
7	Toplantı	Gulnihal Özek Yelken*, Nilay Dogan, Mehmet Polat	Interatomic Force Measurement of Oxide Surface in Solution by AFM at various pH	ICAST 2010, Ege University,Izmir, May 25-26, 2010	Sözlü Sunum, Gerçekleşti
8	Toplantı	Gulnihal Özek Yelken	Determination of Interatomic Forces between a Silicon Nitride Tip and 0001 Quartz Surface in Solution using AFM and comparison with Theory	EMCC6 Antalya- March 7-13 2010	Poster sunumu, Gerçekleşti
9	Ödül	Ayşe Gürel	“Give me a cantilever and I will weigh the atom” başlıklı kolloid prob SEM görüntüsü	İYTE Malzeme Araştırma Merkezi SEM Görüntü Yarışması	Haziran 2012