

MİKROSKOBİK KANALLAR ÜZERİNDE GERÇEKLEŞEN ISLANMA DİNAMİKLERİ

DOKTORA TEZİ

Özlem ÖZTÜRK

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

NİSAN 2020

MİKROSKOBİK KANALLAR ÜZERİNDE GERÇEKLEŞEN ISLANMA DİNAMİKLERİ

DOKTORA TEZİ

**Özlem ÖZTÜRK
(509032104)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cem Özgür SERVANTIE

NİSAN 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509032104 numaralı Doktora Öğrencisi Özlem ÖZTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MİKROSKOBİK KANALLAR ÜZERİNDE GERÇEKLEŞEN ISLANMA DİNAMİKLERİ ” başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Cem Özgür SERVANTİE**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Sevim İşçi TURUTOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Seda Aksoy ESİNOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet YILDIZ
Sabancı Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet Togo GİZ
MEF Üniversitesi

Teslim Tarihi : **26 Şubat 2020**
Savunma Tarihi : **15 Nisan 2020**





AILEME,



ÖNSÖZ

Doktora tez aşaması süresince büyük bir anlayış ve sabırla manevi desteğini, değerli zamanını ve bilgi birikimini hiçbir surette esirgemeyen çok değerli Hocam Sayın Doç. Dr. Cem Özgür SERVANTİE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her fırsatta verdiği manevi destek ve ilgiden ötürü çok değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Neşe ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Mustafa İnan Kütüphanesi'nde görevli memur Sayın Serdal ÇAYCI'ya verdiği manevi destek ve ilgiden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yaşamım boyunca verdikleri her türlü destek ve ilgiden ötürü çok değerli AİLEME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

15 Nisan 2020

Özlem ÖZTÜRK



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET	xxix
SUMMARY	xxxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Araştırması	4
1.1.1 Akışkan.....	4
1.1.2 Akışkanlarda viskozite	4
1.1.3 Katı yüzeyin sıvı tarafından ıslatılması (wetting).....	7
1.1.4 Makroskopik denge temas açısı θ_d	8
1.1.5 Yüzeye tutunma-kayma (stick-slip) hareketi.....	9
2. MD MODEL	11
2.1 Newton Hareket Denklemleri	12
2.2 Periyodik Sınır Koşulları	12
2.3 Etkileşimler.....	13
2.3.1 Polimer sıvısının kendi içinde etkileşimi	14
2.3.2 Polimer sıvısı ile homojen katı yüzeyin etkileşimi.....	18
2.3.3 Polimer sıvısı ile heterojen katı yüzeyin etkileşimi.....	19
2.4 İndirgenmiş MD Birimleri.....	20
2.5 Termostat	21
3. MOLEKÜLER DİNAMİK PROGRAMI	25
3.1 MD Programının Genel Yapısı	25
3.1.1 Global değişkenlerin modül alt programında (module subprogram) tanımlanması.....	26
3.1.2 Sistem parametrelerinin harici alt program vasıtasıyla okutulması.....	26
3.1.3 Simülasyonun başlaması için sistemin hazır hale getirilmesi	26
3.1.4 Sistemin dengeye getirilmesi.....	26
3.1.5 Ölçme işlemi.....	27
3.2 Katı Bulk Sistemin Hazırlanması	31
3.3 Katı Sistemin Dengeye Getirilmesi	34
3.4 MD Programının Test Edilmesi.....	39
3.4.1 Toplam enerji ve toplam momentum testi	40
3.4.2 DPD termostat etkisi.....	44

3.4.3 Basınç, yoğunluk, sıcaklık testi	48
3.4.3.1 Lennard-Jones sıvısı	48
3.4.3.2 Polimer sıvısı	53
3.5 Bulk Sıvının Yüzey Geriliminin Hesaplanması	58
3.6 Bulk Sıvının Taşınım Katsayıları	61
3.6.1 Difüzyon katsayısı	61
3.6.1.1 Lennard-Jones sıvısı	65
3.6.1.2 Polimer sıvısı	67
3.6.2 Kesme vizkozite katsayısı	69
3.6.2.1 Lennard-Jones sıvısı	70
3.6.2.2 Polimer sıvısı	71
3.6.3 Isı iletkenliği katsayısı	73
3.6.3.1 Lennard-Jones sıvısı	74
3.6.3.2 Polimer sıvısı	76
3.7 Simülasyonun Gerçekleştiği Hacmin Hazır Hale Getirilmesi	77
3.7.1 Polimer damlalarının hazırlanması	77
3.7.2 Katı yüzeyin hazırlanması	78
4. DENGİ TEMAS AÇILARI θ_d	83
4.1 Denge Temas Açısı Hesabı	83
4.2 Homojen Yüzey	87
4.3 Heterojen yüzey	93
5. DAMLA DİNAMİKLERİ	99
5.1 Homojen ve Heterojen Yüzeyler İçin Kayma Sınır Şartı	99
5.2 Homojen Yüzey	104
5.2.1 Model	104
5.2.2 MD sonuçları	108
5.3 Heterojen Yüzey	115
5.3.1 MD sonuçları	115
5.3.2 Yüzeye yapışma/tutunma (pinning)	118
5.3.3 Yüzeye yapışma/tutunma-kayma (stick-slip) hareketi	124
6. SONUÇLAR	127
6.1 Genel Özet	127
6.2 Genel Değerlendirme ve Perspektif	131
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ	148

KISALTMALAR

DNA	:Deoxyribonucleic Acid
DPD	:Dissipative Particle Dynamics
FENE	:Finitely Extensible Nonlinear Elastic Potential Energy
LB	:Lattice Boltzmann
LOC	:Lab-on-a-Chip
MC	:Monte Carlo
MD	:Moleküler Dinamik
MST	:Microsystems Tecnology
μTAS	:Micro-Total-Analysis System



SEMBOLLER

A	: Yüzey alanı
A	: Akışkan ile katı yüzey arasındaki temas alanı
A	: Damlanın katı yüzeyle temas eden taban alanı
a	: Birim kübik hücrenin bir kenarının uzunluğu
$\mathbf{a}_i$	: i. atomun ivme vektörü
$\mathbf{a}(x, y, z, t)$	: Akışkan elemanının üç-boyutlu ivme alan vektörü
C_s	: Hidrofiliklik/hidrofobiklik katsayısı
D	: Difüzyon katsayısı
D_z	: Çemberin merkezinden damlanın kütle merkezine olan mesafe
d_{fcc}	: Yüzey merkezli birim kübik hacmin bir kenarının uzunluğu
dx	: x-ekseni boyunca sonsuz küçük uzunluk
dz	: z-ekseni boyunca sonsuz küçük uzunluk
E_i	: i. atomun toplam enerjisi
$\langle E_i \rangle$	: i. atomun ortalama toplam enerjisi
E_k	: Sistemin anlık toplam kinetik enerjisi
$E_{k_{Toplam}}$	: N atomdan oluşan sistemin anlık toplam kinetik enerjisi
E_p	: Sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi
$E_k + E_p$	: Sistemin anlık toplam iç enerjisi
$\mathbf{F}$	: Uygulanan dış kuvvet vektörü
F	: Atom başına uygulanan dış kuvvet vektörünün x-bileşeni
$\mathbf{f}_b$	: Birim hacime etki eden cisim/kütle kuvvet (body force) vektörü
F_s	: Akışkan üzerine katı yüzey tarafından uygulanan teğetsel kuvvet
$\mathbf{F}_{ij}^D$	: i. atoma j. atomdan dolayı etkiyen sürtünme kuvvet vektörü
$\mathbf{F}_{ij}^R$	: i. atoma j. atomdan dolayı etkiyen raslantısal kuvvet vektörü
$\mathbf{F}_{ij}^C$	: i. atoma j. atomdan dolayı etkiyen korunumlu kuvvet vektörü
$\mathbf{F}_{ij}$	: i. atoma j. atomdan dolayı etkiyen kuvvet vektörü
$\mathbf{F}_i$	: i. atoma etkiyen toplam kuvvet vektörü
$\mathbf{F}_d$	: Denge durumunu sağlayan dış kuvvet değeri
$\mathbf{F}_s$	: Sürtünme/direnç/kesme kuvveti
F_t	: Teğetsel (kesme) kuvvet
F_{T_x}	: Sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x-bileşeni
F_{T_y}	: Sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin y-bileşeni
F_{T_z}	: Sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin z-bileşeni
f_1	: 1. tür yüzeyin genişliğinin iki yüzeyin toplam genişliğine oranı
f_2	: 2. tür yüzeyin genişliğinin iki yüzeyin toplam genişliğine oranı
f_{ij}^β	: j. atomun i. atoma uyguladığı kuvvetin β bileşeni
G_α	: Helfand momenti
$\mathbf{G}_D(t)$	: Difüzyon katsayısı için Helfand moment vektörü
$\mathbf{G}_\eta(t)$	: Vizkozite katsayısı için Helfand moment tensörü
$\mathbf{G}_\lambda(t)$	: Isı iletkenliği katsayısı için Helfand moment vektörü
g	: Yerçekimi ivmesi

H	: Damlanın yüksekliği
H	: Toplam enerji fonksiyonu (Hamiltonyen)
H_{ps}	: Polimer sıvısının toplam Hamiltonyeni
h	: Plakalar arası uzaklık
h	: y-doğrultusundaki kutu boyutu
$\mathbf{j}_D$	: Kütle akısı vektörü
$\mathbf{j}_\alpha$	: Mikroskobik akı vektörü
$j_{\alpha\beta}$	: Mikroskobik momentum akı tensörünün $\alpha\beta$ bileşeni, $\alpha, \beta = x, y, z$
$\mathbf{J}_\lambda$	: Makroskopik ısı akısı
$\mathbf{j}_\lambda$	: Mikroskobik ısı akısı
k	: Yay sabiti
k	: Dalga sayısı
k_B	: Boltzmann sabiti
KM_x	: Sistemin kütle merkezi konumunun x-bileşeni
KM_y	: Sistemin kütle merkezi konumunun y-bileşeni
KM_z	: Sistemin kütle merkezi konumunun z-bileşeni
L	: Küp şeklinde olan simülasyon kutusunun bir kenarının uzunluğu
L	: Damlanın katı yüzeyle temas eden taban uzunluğu
L_c	: Kapiler uzunluk
L_d	: Damlanın katı yüzeyle temas eden taban uzunluğu
L_x	: Simülasyon kutusunun x-ekseni doğrultusundaki uzunluğu
L_y	: Simülasyon kutusunun y-ekseni doğrultusundaki uzunluğu
L_z	: Simülasyon kutusunun z-ekseni doğrultusundaki uzunluğu
M	: N tane parçacıktan oluşan sistemin toplam kütlesi
M_T	: N parçacıktan oluşan sistemin toplam kütlesi
m	: Kütle
m	: Tek bir atomun kütlesi
m_{CM}	: Toplam kütle
m_i	: i. atomun kütlesi
N	: Toplam sıvı atomu miktarı
N	: Toplam parçacık/atom sayısı
N_A	: Avagadro sayısı
N_p	: Bir polimer zincirini meydana getiren toplam monomer sayısı
$ns_{ıvı}$	: Toplam sıvı atomu miktarı
$n_{katı}$	: Toplam katı atomu miktarı
P_m	: Mekanik basınç
P	: Termodinamik (hidrostatik) basınç
P	: Sistemin anlık basıncı
P_{T_x}	: Sistemin toplam momentumunun x-bileşeni
P_{T_y}	: Sistemin toplam momentumunun y-bileşeni
P_{T_z}	: Sistemin toplam momentumunun z-bileşeni
$P_{\alpha\beta}$	: Basınç tensörünün $\alpha\beta$ bileşeni, $\alpha, \beta = x, y, z$
$\mathbf{P}$	: N parçacıktan oluşan sistemin toplam momentum vektörü
p_i^α	: i. atomun momentumunun α bileşeni
p_i^β	: i. atomun momentumunun β bileşeni
Q	: Isı
R_{ee}	: Karekök-ortalama-kare uçtan uca mesafe

r_z	: Damlanın kütle merkezi yüksekliği
R	: Dairesel yaklaştırma (fit) ile bulunan çemberin yarıçapı
R	: Temas çizgisi yarıçapı (Contact line radius)
$R_{km,j}(t)$	: Sistemin kütle merkezi konumunun j bileşeni
R_0	: Komşu monomerler arasındaki maksimum kovalent bağ uzunluğu
$\mathbf{r}_i$	: i. atomun konum vektörü
r_0	: Polimer sıvısı ile katı yüzey arasındaki etkileşme kuvvetinin sıfır olduğu mesafe
$\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$	: j. parçacıktan i. parçacığa doğru yönlenmiş birim vektör
$\mathbf{r}_{ij}$	: j. atomdan bakan gözlemciye göre i. atomun konum vektörünün büyüklüğü
r_{ij}^α	: i. ile j. atom arasındaki uzaklığın α bileşeni
$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$	: j. atomdan bakan gözlemciye göre i. atomun konum vektörü
$\dot{\mathbf{r}}_i$	: i. atomun ivme vektörü
$\mathbf{r}_{km}$	: Kütle merkezinin konum vektörü
r_c	: Potansiyel kesme (erim) mesafesi
r_{min}	: Potansiyel enerjinin minimum olduğu mesafe
r_{fcc}	: Atom yarıçapı
Se	: Atom başına düşen yüzey enerjisi miktarı
T	: Sıcaklık
$T(t)$	: Anlık sistem sıcaklığı
T_{km}	: Kütle merkezinin anlık toplam kinetik enerjisi
T_{ps}	: Polimer sıvısının kinetik enerjisi
t	: Zaman
$U_{ij}(r_{ij})$	: i ile j. atom arasındaki potansiyel enerji
U_{ij}^{FENE}	: Komşu monomer çifti i ve j arasındaki FENE potansiyel enerjisi
U_{ij}^{LJ}	: Monomer çifti i ve j arasındaki Lennard-Jones (12,6) potansiyel enerjisi
$(U_{LJ})_{ps/ky}$	: Polimer sıvısı ile katı yüzey arasındaki Lennard-Jones (12,6) potansiyel enerjisi
$(U_{LJ})_{ps}$	: Monomerler arasındaki Lennard-Jones (12,6) potansiyel enerjisi
$(U_{FENE})_{ps}$	: Komşu monomerler arasındaki Lennard-Jones (12,6) potansiyel enerjisi
V	: Sistem hacmi
V	: Damlanın hacmi
$\mathbf{v}_i$	: i. atomun hız vektörü
v_x	: $\hat{x}$ -birim vektör yönündeki hız bileşeni
$v_{ij}(t)$	: i. parçacığın anlık hızının j bileşeni
$v'_{ij}(t)$	: i. parçacığın arzu edilen anlık hızının j bileşeni
$V_{km,j}(t)$	: Sistemin kütle merkezi hızının j bileşeni
V	: $\hat{x}$ -birim vektör yönündeki plaka hızı
$\mathbf{v}_{km}$	: Kütle merkezinin hız vektörü
$\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$	: Bağlı hız vektörü
$v(\mathbf{r}, t)$	: Akışkan elemanın hız alanı
v	: Üç boyutlu hız vektörünün büyüklüğü
$\mathbf{v}$	: Üç boyutlu hız vektörü
V_{km_x}	: Sistemin kütle merkezi hızının x-bileşeni
V_{km_y}	: Sistemin kütle merkezi hızının y-bileşeni

V_{km_z}	: Sistemin kütle merkezi hızının z-bileşeni
$ V_{km} $	: Sistemin kütle merkezinin sürati
V_{km}	: Sistemin kütle merkezi hız vektörü
v_{CM}	: Zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni
$\langle v_{CM} \rangle$	: Zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni
$V_{cm}(x)$	: Kütle merkezi hızının x-bileşeni
$\langle V_{cm}(x) \rangle$	: Zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni
v_{top}	: Damlanın tepe noktasındaki hızın büyüklüğü
$\mathbf{v}(x, y, z, t)$	: Akışkan elemanın üç-boyutlu hız alan vektörü
v_b	: Hidrodinamik sınırdaki kayma hızı (Slip velocity)
W	: İş
W_s	: Net iş miktarı
w	: Şerit genişliği
w_p	: Şerit genişliğinin damlanın temas uzunluğuna oranının yüzdesel değeri
x	: Kartezyen koordinatlarda konum bileşeni
y	: Kartezyen koordinatlarda konum bileşeni
z	: Kartezyen koordinatlarda konum bileşeni
z_b	: Hidrodinamik sınırın yeri
$\dot{\gamma}$	: Kesme hızı (Shear rate)
γ_{ks}	: Katı ile sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi
γ_{kb}	: Katı ile buhar fazı arasındaki yüzey gerilimi
γ_{sb}	: Sıvı ile buhar fazı arasındaki yüzey gerilimi
γ	: yz-düzlemine ait yüzey gerilimi
γ	: Sıvının yüzey gerilimi
γ	: Sönümlenme (damping) katsayısı
γ_{MD}	: MD simülasyonları ile hesaplanan sönümlenme katsayısı
Δ	: Mesafe
Δt	: Zaman aralığı (zaman adımı)
Δe	: Birim temas alanı başına düşen yüzey enerjileri arasındaki fark
$\delta(t - t')$	: Dirac delta fonksiyonu
$\delta(x)$	: Dirac delta fonksiyonu
δ_{ij}	: Kronecker delta fonksiyonu
δ	: Damla tabanı ile katı yüzey arasındaki ortalama mesafe
δ	: Kayma uzunluğu (Slip length)
ε	: Potansiyel enerji kuyusunun derinliği
ε_{ij}	: Deformasyon hız (strain rate) tensörünün ij bileşeni, i,j=x,y,z
ζ	: Gürültü terimi
η	: Dinamik (Kesme) vizkozitesi
θ_d	: Denge temas açısı (Young Açısı)
$\theta_{i,j}$	: Raslantısal (random) değişken
θ_{CB}	: Makroskopik Cassie-Baxter açısı
θ_1	: 1. tür yüzeyin denge temas açısı
θ_2	: 2. tür yüzeyin denge temas açısı
θ_r	: Çekilen/gerileyen (Receding) denge temas açısı
θ_a	: İlerleyen (Advancing) denge temas açısı
λ	: Sönümlenme katsayısı
λ	: Isı iletkenliği katsayısı
μ	: Ortalama değer

ρ	: Sayı yoğunluğu
ρ_p	: Polimerin sayı yoğunluğu
ρ_{sub}	: Katı yüzeyin sayı yoğunluğu
ρ_m	: Polimerin kütle yoğunluğu
$\rho(v)$	: Üç boyutta hıza bağlı olasılık dağılım fonksiyonu
$\rho(\mathbf{r}, t)$	: Birim hacimdeki lokal kütle yoğunluğu
$\tilde{\rho}(x, t)$	: Bir boyutlu birim hacimdeki lokal kütle yoğunluğunun Fourier transformu
σ	: Ortalama atom çapı
σ	: Standart sapma
σ^2	: Varyans (ikinci moment)
σ_p	: Akışkan ile katı yüzey arasındaki mesafe
σ_r	: Bağlı atom boyutu
σ_{ij}	: Stres tensörünün ij bileşeni, $i, j = x, y, z$
τ	: Zaman
τ	: Kesme stresi/gerilmesi (Shear Stress)
τ_k	: Akma stresi/gerilmesi (Yield Stress)
$\tau_{\alpha\beta}$	: Stres tensörünün $\alpha\beta$ bileşeni, $\alpha, \beta = x, y, z$
τ_{ij}	: Vizkoz (Deviatorik) stres tensörünün ij bileşeni, $i, j = x, y, z$
$\omega_D(r_{ij})$	: Ağırlık fonksiyonu
$\omega_R(r_{ij})$	: Ağırlık fonksiyonu



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Farklı denge temas açılarına karşılık gelen ıslanma dereceleri.....	9
Çizelge 2.1: Lennard-Jones Akışkanı İçin Boyutlu Sabitler.....	21
Çizelge 2.2: Lennard-Jones Akışkanı İçin Boyutsuz Fiziksel Formlar.	21
Çizelge 3.1: $T = 0.722 \epsilon/k_B$ sıcaklıktaki $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan Lennard-Jones sistemi için ölçülen niceliklerin 100000 simülasyon anı üzerinden aritmetik ortalamaları $\langle \dots \rangle$ ve ortalamaların standart sapma değerleri, yani hatalar, σ , verilmiştir. ...	39
Çizelge 3.2: $T = 1.15 \epsilon/k_B$ ortalama sistem sıcaklığına sahip 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminde, 17 farklı yoğunluk (hacim) değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapma değerleri σ (hatalar).	49
Çizelge 3.3: 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri v_{kmx} , v_{kmy} , v_{kmz} 'in, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{Tx} , P_{Ty} , P_{Tz} 'nin, sisteme etki eden net kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{Tx} , F_{Ty} , F_{Tz} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin toplam anlık iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin 100000 simülasyon zaman adımı üzerinden aritmetik ortalamaları $\langle \dots \rangle$ ve bu ortalama değerlerin standart sapmaları, σ	50
Çizelge 3.4: $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğuna sahip 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminde, 12 farklı sıcaklık değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapma değerleri σ (hatalar).	53
Çizelge 3.5: $T = 1.2\epsilon/k_B$ sistem sıcaklığına sahip 810 monomerden oluşan sistemde, 8 farklı yoğunluk (hacim) değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapmaları σ (hatalar). .	56
Çizelge 3.6: $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğuna sahip 810 monomerden oluşan sistemde, 12 farklı sıcaklık değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapmaları σ	57
Çizelge 3.7: $C_s = 0.4, 0.6$ olmak üzere iki farklı ıslanma derecesine sahip 9 farklı şerit genişliği, w , bu genişliklerin damlanın temas uzunluğuna oranlarının yüzdesel değerleri w_p , bu sistemler için yüzey atomu miktarları, $n_{katı}$, ve bu yüzeylere karşılık gelen x doğrultusundaki simülasyon kutusunun uzunlukları gösterilmiştir. Bu her bir heterojen sistem için tez boyunca yapılan tüm hesaplamalarda sıvı damlası 50000 monomerden oluşmakta olup, y boyunca kutu uzunluğu $L_y = 18.89889\sigma$ 'ya, z boyunca kutu uzunluğu ise $L_z = 150.0\sigma$ 'ya eşit alınmıştır.....	80

Çizelge 4.1:	Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.5$ için, $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen yüzey üzerinde dengede olan, 5 farklı büyüklükteki polimer damlasını meydana getiren atom miktarı $n_{sıvı}$ 'yi, damlanın yüksekliği H 'yi, yarıçapı R 'yi, kütle merkezi yüksekliği r_z 'i ve denge temas açısı θ_d 'yi gösteren tablo.....	88
Çizelge 4.2:	7 farklı hidrofiliklik katsayısı C_s için, $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen yüzey üzerinde dengede olan, $n_{sıvı} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının, yarıçapı R 'yi, kütle merkezi yüksekliği r_z 'i ve denge temas açısı θ_d 'yi gösteren tablo. Tabloda M.I. : Mükemmel Islanmama (Mükemmel Kuruma=Dewetting) anlamına gelmektedir, çünkü damla yüzeyden havalanmıştır.	91
Çizelge 4.3:	$C_s = 0.4, 0.6$ olmak üzere iki farklı ıslanma derecesine sahip 9 farklı şerit genişliği, w , bu sistemler için bu çalışmada kullanılan yöntemle ölçülen mikroskobik denge temas açısı, θ_d , ve makroskopik Cassie-Baxter açısı θ_{CB} değerlerini veren tablo.	95
Çizelge 5.1:	Üç farklı ıslanabilirlik derecesi, C_s ' e sahip ve kimyasal olarak homojen olan yüzeyler üzerindeki $N = 50000$ atomlu polimer damlaları için moleküler dinamik simülasyon sonuçları. γ analitik olarak hesaplanan ortalama sönümlenme katsayısına, γ_{MD} ise simülasyonla ölçülen değere karşılık gelmektedir.	110
Çizelge 5.2:	Farklı şerit genişlikleri için kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerindeki 50000 atomdan oluşan polimer damlaları için MD simülasyon sonuçları.....	121

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Newton tipi laminar Couette akışı.....	4
Şekil 1.2 : Akışkanların reolojik özellikleri.....	6
Şekil 1.3 : Farklı türde ki sıvı damlalarının aynı yüzey üzerinde göstermiş oldukları farklı ıslanma dereceleri.	7
Şekil 1.4 : Young denge açısı.....	8
Şekil 2.1 : İki boyutta periyodik sınır koşulunun şematik gösterimi.	13
Şekil 2.2 : $k\sigma^2/\varepsilon = 30$ ve $R_0 = 1.5\sigma$ parametreleri için FENE potansiyel enerjisi ve FENE kuvvet fonksiyonunun iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.....	15
Şekil 2.3 : LJ(12,6) potansiyel enerjisi, LJ(13,7) kuvvet fonksiyonu, ve bu kuvvet fonksiyonunu oluşturan terimlerin iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.....	16
Şekil 2.4 : LJ(12,6) potansiyel enerjisi ve $r_c = 2 \times 2^{1/6}\sigma$ 'da kesilmiş ve ötelenmiş LJ(12,6) potansiyel enerjisinin iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.....	17
Şekil 2.5 : FENE potansiyel enerjisi ile LJ(12,6) potansiyel enerjisinin toplamının ve FENE kuvvet fonksiyonu ile LJ(13,7) kuvvet fonksiyonunun toplamının iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.....	17
Şekil 2.6 : Beş farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ için; (a) LJ(12,6) yüzey potansiyel enerjisi ile (b) LJ(13,7) yüzey kuvvet fonksiyonunun iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.....	19
Şekil 2.7 : Değiştirilmiş LJ(12,6) yüzey kuvvet fonksiyonunun, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.6, 1.0$ için, iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri. İçteki küçük grafikte ise, yüzey kuvvetinin sıfıra eşit olduğu r_0 değerinin C_s değeriyle nasıl değiştiği verilmiştir.	20
Şekil 3.1 : 500 atomdan oluşan basit kübik örgü şeklinde dizilmiş kristal katı yapının VMD [1] ile oluşturulmuş önden görünümü. Küp şeklindeki simülasyon kutusunun (pembe) bir kenarının uzunluğu yaklaşık $L = 8\sigma$ 'dır.....	32
Şekil 3.2 : $T = 3.5 \varepsilon/k_B$ ve $T = 0.7 \varepsilon/k_B$ iki farklı sistem sıcaklığında dengeye getirilmiş, 500 atomdan oluşan iki farklı Lennard Jones sistemi için hıza bağlı olasılık yoğunluk fonksiyonlarının hızla değişimini gösteren grafikler.....	33

Şekil 3.3	: 500 atomdan oluşan sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$ 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$ 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.....	35
Şekil 3.4	: 500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri $V_{km_x}, V_{km_y}, V_{km_z}$ nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	35
Şekil 3.5	: Ortalama $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ sıcaklığındaki 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvısının (buz mavisi) ve $V = 592\sigma^3$ hacime sahip simülasyon kutusunun (pembe) VMD ile oluşturulmuş anlık simülasyon görüntüsü.	36
Şekil 3.6	: 500 atomdan oluşan Lennard Jones sıvı sisteminin dengelemeden önce $T = 1.0 \text{ } \epsilon/k_B$ ve dengelemeden sonra $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ iki farklı sistem sıcaklığı için, hıza bağlı olasılık yoğunluk fonksiyonlarının hızla değişimini gösteren grafikler.....	37
Şekil 3.7	: $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ sıcaklıktaki $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan Lennard-Jones sistemine etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$ 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$ 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.....	38
Şekil 3.8	: $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ sıcaklıktaki $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri $V_{km_x}, V_{km_y}, V_{km_z}$ 'nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	38
Şekil 3.9	: 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin anlık toplam iç enerjisinin simülasyon zaman adımı ile değişim grafiği.	40
Şekil 3.10	: 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin anlık toplam momentumunun x,y, ve z bileşenleri: (a) P_x , (b) P_y , (c) P_z 'in simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	42
Şekil 3.11	: 500 atomlu Lennard-Jones sıvı sisteminin anlık kütle merkezi hızının sırasıyla x,y,z bileşenleri: (a) v_{kmx} , (b) v_{kmy} , (c) v_{kmz} 'nin simülasyon zaman adımı ile değişimi grafikleri.	43
Şekil 3.12	: 500 atomdan oluşan sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$ 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$ 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.....	45

Şekil 3.13 :	500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri $V_{km_x}, V_{km_y}, V_{km_z}$ nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	46
Şekil 3.14 :	500 atomdan oluşan sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$ 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$ 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.....	47
Şekil 3.15 :	500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri $V_{km_x}, V_{km_y}, V_{km_z}$ nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	48
Şekil 3.16 :	$T = 1.15 \epsilon/k_B$ sistem sıcaklığına sahip 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminin basıncının hacimle değişim grafiği.	50
Şekil 3.17 :	Sistemin toplam momentumun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$ 'nin ve sisteme etki eden toplam net kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$ 'nin 100000 simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.....	51
Şekil 3.18 :	500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x bileşeni v_{km_x} , y bileşeni v_{km_y} , z bileşeni v_{km_z} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin toplam anlık iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	52
Şekil 3.19 :	Sabit sayı yoğunluğu $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ ve hacime $V = 592\sigma^3$ sahip, 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin basıncının sıcaklıkla değişim grafiği.....	53
Şekil 3.20 :	810 monomerden oluşan ve basit kübik örgü şeklinde dizilmiş kristal katı yapının VMD ile oluşturulmuş anlık görüntüsü. Küp şeklindeki simülasyon kutusunun (pembe) bir kenarının uzunluğu yaklaşık $L = 10\sigma$ 'dır.....	54
Şekil 3.21 :	Küp şeklinde $V = 810\sigma^3$ hacmine ait kutu boyutları, $L_x = L_y = L_z = 9\sigma$, kullanılarak açılmış (unwrap) ve kutu (pembe) dışına çıkmış polimerleri gösteren VMD görüntüsü.	55
Şekil 3.22 :	$T = 1.2\epsilon/k_B$ ortalama sistem sıcaklığına sahip 810 atomdan oluşan sistemin basıncının hacimle değişim grafiği.....	56
Şekil 3.23 :	$\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğuna sahip 810 monomerden oluşan sistemin basıncının sıcaklıkla değişim grafiği.	57
Şekil 3.24 :	Yaklaşık $32\sigma \times 32\sigma \times 32\sigma$ boyutlarına sahip simülasyon kutusu içerisindeki, $T = 1.2\epsilon/k_B$ sistem sıcaklığında dengeye getirilmiş, 2700 polimer zincirinden oluşan bulk sıvısının, 100000. simülasyon zaman anındaki VMD görüntüsü.....	58

Şekil 3.25	: Yaklaşık $100\sigma \times 32\sigma \times 32\sigma$ boyutlarına sahip simülasyon kutusu içerisindeki, 27000 monomerden oluşan polimer sıvısının 1502681. simülasyon zaman anındaki (a) önden alınan (b) yandan alınan VMD görüntüsü. Pozitif z-ekseni yukarıya doğru, pozitif x-ekseni ise sağa doğrudur.	59
Şekil 3.26	: 27000 atomdan oluşan polimer sıvı sistemine etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{Tx} , F_{Ty} , F_{Tz} 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{Tx} , P_{Ty} , P_{Tz} 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x , KM_y , KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.	60
Şekil 3.27	: 27000 monomerden oluşan polimer sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x bileşeni v_{kmx} , y bileşeni v_{kmy} , z bileşeni v_{kmz} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Bu simülasyon 1502681 zaman adımı sürmüştür olup, yukarıda belirtilen nicelikler kütle merkezine göre ölçülmüşlerdir (kütle merkezi hızları hariç).	61
Şekil 3.28	: (a)Ortalama kare yerdeğiştirmenin korelasyon katsayısının ve (b)difüzyon katsayısının zamanla değişimini gösteren grafikler.	66
Şekil 3.29	: Hız vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının ve difüzyon katsayısının (içteki grafik) zamana bağlı değişimini gösteren grafik.	66
Şekil 3.30	: Simülasyon kutusunun orta noktasına göre dizilen ve basit kübik örgü şeklinde kafes noktalarına yerleştirilmiş olan 9680 tane monomerin VMD ile oluşturulan üç boyutlu görüntüsü.	67
Şekil 3.31	: Ortalama kare yerdeğiştirmenin korelasyon katsayısının zamanla değişimini gösteren grafik.	68
Şekil 3.32	: Difüzyon katsayısının zamanla değişimini gösteren grafik.	68
Şekil 3.33	: Basınç tensörünün xy, xz, yz bileşenlerinin zamana bağlı oto-korelasyon katsayılarının zamanla değişim grafikleri.	70
Şekil 3.34	: Yukarıdan aşağıya doğru, kesme viskozite katsayılarının xy, xz, yz bileşenleri η_{xy} , η_{xz} , ve η_{yz} 'in zamanla değişim grafikleri.	71
Şekil 3.35	: Basınç tensörünün xy, xz, yz bileşenlerinin zamana bağlı oto-korelasyon katsayılarının zamanla değişim grafikleri.	72
Şekil 3.36	: Yukarıdan aşağıya doğru, kesme viskozite katsayılarının xy, xz, yz bileşenleri η_{xy} , η_{xz} , ve η_{yz} 'in zamanla değişim grafikleri.	73
Şekil 3.37	: Mikroskobik ısı akı vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının zamanla değişim grafiği.	75
Şekil 3.38	: Isı iletkenliği katsayısının zamana bağlı değişimi grafiği.	75
Şekil 3.39	: Mikroskobik ısı akı vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının zaman ile değişim grafiği.	76
Şekil 3.40	: Isı iletkenlik katsayısının zamanla değişim grafiği.	77

Şekil 3.41	: (a) 30720 tane polimer atomundan oluşan katı dikdörtgenler prizması şeklinde yapı. (b) Yüzey olmadan sıvı haline dönüşmüş dengedeki 30000 atomdan oluşan silindirik polimer damlasının önden görünümünü gösteren MD simülasyon anı.	77
Şekil 3.42	: Yüzey Merkezli Kübik (FCC) Örgü.	78
Şekil 3.43	: Simülasyon Kutusunun Önden Görünümü.	78
Şekil 3.44	: Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.5$ olan $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen katı yüzey (yeşil) üzerinde dengede bulunan $n_{sıvı} = 30000$ atomdan meydana gelen silindirik polimer damlasının (açık mavi) önden görünümünü gösteren MD simülasyon anı.	79
Şekil 3.45	: Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4$ (kırmızı şeritler) ve $C_s = 0.6$ (gri şeritler) ve şerit genişliği her iki tür yüzey için de $w = 3.78\sigma$ olan, $n_{katı} = 11880$ atomlu heterojen katı yüzey üzerinde dengede bulunan 50000 monomerden meydana gelen silindirik polimer damlasının (açık mavi) yandan görünümünü gösteren MD simülasyon anı. Şeklin sol tarafında ise, bir tane buharlaşmış polimer buharı görülmektedir.	81
Şekil 4.1	: Hidrofiliklik parametresi $C_s = 0.5$ olan ve $n_{katı} = 12000$ atomdan oluşan homojen yüzey üzerinde dengede bulunan $n_{sıvı} = 10000$ atomlu polimer damlası için yoğunluk profili grafiği. Damlanın kütle merkezi yüksekliği, doğrusal yaklaştırma kullanılarak $r_z = 12.3\sigma$ bulunmuştur.	85
Şekil 4.2	: Silindirik damla geometrisini anlatan şematik gösterim.	85
Şekil 4.3	: Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.5$ olan ve $n_{katı} = 12000$ atomdan oluşan homojen yüzey üzerinde statik dengede bulunan 5 farklı büyüklükteki: $n_{sıvı} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ polimer damlası için yoğunluk profillerini gösteren grafik.	87
Şekil 4.4	: $C_s = 0.5$ hidrofiliklik katsayısı için, 5 farklı büyüklükteki: $n_{sıvı} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ damla için: (a) damla yükseklikleri H 'nin, damla yarıçapları R ile değişimini gösteren grafik, (b) damlaların kütle merkezi yükseklikleri r_z 'in damla yarıçapları R ile değişimini gösteren grafik. Siyah noktalar MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı kesikli çizgiler ise doğrusal yaklaşımları göstermektedir.	88
Şekil 4.5	: (a) Damlanın yüksekliği H (b) yarıçapı R ve (c) kütle merkezi yüksekliği r_z 'in sıvı atomu miktarı $n_{sıvı}$ ile değişimlerini gösteren grafikler. Semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir.	89
Şekil 4.6	: $C_s = 0.5$ hidrofiliklik katsayısı için, 5 farklı büyüklükteki: $n_{sıvı} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ damlanın denge temas açılarının, damlaların büyüklükleri ile değişimini gösteren grafik. Siyah noktalar MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı düz çizgi ise sabit yaklaştırmayı göstermektedir ve değeri yaklaşık $\theta_d = 137^\circ$ 'ye eşittir.	90
Şekil 4.7	: Hidrofiliklik katsayıları $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ olan ve $n_{katı} = 12000$ atomdan oluşan 5 farklı homojen yüzey üzerinde statik dengede bulunan $n_{sıvı} = 30000$ atomlu polimer damlası için yoğunluk profillerini gösteren grafik.	90

Şekil 4.8	: 30000 sıvı atomu için, 5 farklı katı yüzey-sıvı etkileşim parametresi, $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, için 4000 MD simülasyon anı üzerinden hesaplanmış dengede temas açısı θ_d 'nin C_s ile değişim grafiği (Bkz. Tablo 4.2). Siyah noktalar simülasyonla hesaplanan verilerdir. Kırmızı çizgi ise, bu değerlere 2. dereceden polinom yaklaştırması yapılarak bulunmuştur.	91
Şekil 4.9	: $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, beş farklı hidrofiliklik katsayısı için, $n_{sıvı} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının (a) yarıçapı R, (b) yüksekliği H ve (c) kütle merkezi yüksekliği r_z 'in hidrofiliklik katsayısı C_s ile değişimini gösteren grafikler. Siyah semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir. Oklar damlanın yüzeyden havalandığı C_s değerlerini işaret etmektedir.	92
Şekil 4.10	: $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, 5 farklı hidrofiliklik katsayısı için, $n_{sıvı} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının (a) yarıçapı R, (b) yüksekliği H ve (c) kütle merkezi yüksekliği r_z 'in mikroskopik denge temas açısı θ_d ile değişimini gösteren grafikler. Semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir.	93
Şekil 4.11	: $N = 50000$ atomdan oluşan dengedeki polimer damlasının MD simülasyonu görüntüsü. Şeritli yüzey $C_s = 0.4$ (yeşil) ve $C_s = 0.6$ (mor) hidrofiliklik katsayısına sahip iki farklı tür atomdan oluşmaktadır. Şekildeki iki farklı şerit genişliği birbirine eşit ve $w = 7.56\sigma$ değerine eşittir. Şeklin sol tarafında ise bir tane polimer buharı görülmektedir.	94
Şekil 4.12	: Şekil de $N = 50000$ sıvı atomu için, $C_s = 0.4, 0.6$ iki farklı ıslanma parametresine sahip, 9 farklı şerit genişliği, $w = 1.26, 2.52, 3.78, 5.04, 6.30, 7.56, 8.82, 10.08, 11.34 \sigma$, için (2×10^6) MD simülasyon zaman adımı üzerinden hesaplanarak bulunmuş 9 farklı kontur grafiği bir arada çizdirilerek gösterilmiştir. Bu çalışma boyunca bu iki C_s ıslanma parametresine karşılık gelen şerit genişlikleri, w , birbirine eşittir ve ardışık olarak birbirini takip etmektedir. Yatay eksen x koordinatını, dikey eksen ise z koordinatını göstermektedir.	94
Şekil 4.13	: Dengedeki mikroskopik temas açısı θ_d (Derece) ve makroskopik Cassie-Baxter açısının θ_{CB} (Derece), w_p ile değişim grafikleri.	95
Şekil 4.14	: 9 farklı heterojen yüzey için $N = 50000$ atomdan oluşan damlanın temas çizgilerinin yakından görünümünü gösteren grafik.	96
Şekil 4.15	: Damlanın yüzeye temas eden uzunluğu L'nin, şerit genişliği w'a oranının, w ile değişim grafiği.	97
Şekil 5.1	: Katı yüzey üzerinde: (a) kaymama sınır şartını, (b) kısmi kayma sınır şartını, ve (c) mükemmel kayma sınır şartını anlatan şematik gösterimler.	101
Şekil 5.2	: (a) Homojen yüzeyler için kayma uzunluğunun denge temas açısına bağlı değişimi (b) Kayma uzunluğunun şerit genişliğine bağlı değişimi. Kırmızı düz çizgiler gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir. Siyah semboller ise MD simülasyonlarının sonuçlarıdır.	102

- Şekil 5.3** : Kimyasal olarak homojen ve sırasıyla üç farklı hidrofiliklik derecesine sahip (a) $C_s = 0.4$, $\theta_d = 159^\circ$, (b) $C_s = 0.5$, $\theta_d = 137^\circ$, (c) $C_s = 0.6$, $\theta_d = 110^\circ$, yüzeyler ve atom başına düşen kuvvet $F^* = 0.00001$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenleri $V_{cm}(x)^*$ 'ın simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Kırmızı düz çizgiler sabit yaklaşırtmaları göstermektedir..... 109
- Şekil 5.4** : Kimyasal olarak homojen ve sırasıyla üç farklı hidrofiliklik derecesine sahip (a) $C_s = 0.4$, $\theta_d = 159^\circ$, (b) $C_s = 0.5$, $\theta_d = 137^\circ$, (c) $C_s = 0.6$, $\theta_d = 110^\circ$, yüzeyler için, 50000 monomerden oluşan damlaların zaman-ortalaması alınmış kütle merkezi hızları $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'nın atom başına düşen kuvvet F^* 'ın bir fonksiyonu olarak değişimi. Siyah daireler MD simülasyonlarının sonuçlarını ve kırmızı düz çizgiler ise doğrusal yaklaşırtmaları göstermektedir. Hatalar ise, ortalamaların standart sapmalarına karşılık gelmektedir..... 109
- Şekil 5.5** : Üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$ ve dört farklı dış kuvvet değeri $F^* = 0.00001, 0.00002, 0.00003, 0.00004$ için, 50000 atomdan oluşan damlanın ortalama kütle merkezi hızlarının, denge temas açısı θ_d ile değişim grafikleri..... 110
- Şekil 5.6** : $N=50000$ monomerden oluşan damla, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın yarıçapı R^* ile değişimi grafiği..... 112
- Şekil 5.7** : $N=50000$ monomerden oluşan damla, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın denge temas açısı θ_d ile değişimi grafiği. 112
- Şekil 5.8** : $N=50000$ monomerden oluşan damla, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın yüksekliği H^* ile değişimi grafiği..... 113
- Şekil 5.9** : Denklem 5.27 kullanılarak çizdirilmiş olan, damlanın yüksekliği H^* 'ın denge temas açısı θ_d ile değişim grafiği. 114
- Şekil 5.10** : 50000 atomdan oluşan damlanın, MD simülasyonları ile bulunan yüksekliği H^* 'ın denge temas açısı θ_d ile değişim grafiği..... 114
- Şekil 5.11** : Kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerinde, (a) $w = 3.78 \sigma$ ve (b) $w = 5.04 \sigma$ şerit genişlikleri, ve atom başına düşen dış kuvvet değeri $F^* = 0.00007$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenlerinin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Düz kırmızı çizgiler sabit yaklaşırtmalara karşılık gelmektedir..... 115

- Şekil 5.12** : Kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerinde, (a) $w = 7.56 \sigma$ ve (b) $w = 10.1 \sigma$ şerit genişlikleri, ve atom başına düşen dış kuvvet değeri $F^* = 0.00011$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x -bileşenlerinin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Düz kırmızı çizgiler sabit yaklaşıtırmalara karşılık gelmektedir..... 116
- Şekil 5.13** : Kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerinde, (a) $w = 1.26 - 5.04 \sigma$ ve (b) $w = 7.56 \sigma$ ve $w = 10.1 \sigma$ şerit genişlikleri için, 50000 monomerden oluşan damlaların birimsiz olan, zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızlarının x -bileşenlerinin, aynı yönde uygulanmış olan atom başına düşen kuvvetin bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri. Semboller MD simülasyonlarının sonuçlarına, noktalı çizgiler ise doğrusal yaklaşıtırmalara karşılık gelmektedir. Hatalar, ortalamaların standart sapmalarıdır. Oklar yüzeyden harekete başlama (depinning) kuvvet değerlerini işaret etmektedir..... 117
- Şekil 5.14** : Birimsiz olan, atom başına düşen minimum (depinning) kuvvetin, şerit genişliğine bağlı değişim grafiğı. Siyah daireler MD simülasyonlarının sonuçlarını, düz kırmızı çizgi ise sıfırdan farklı minimum kuvvet değerleri kullanılarak hesaplanan doğrusal yaklaşıtırmayı göstermektedir..... 118
- Şekil 5.15** : Atom başına düşen kuvvet değeri $F = 0.00001 (m\sigma/\tau^2)$ ve üç farklı şerit genişliğı (a) $w = 5.04 \sigma$, (b) $w = 7.56 \sigma$, ve (c) $w = 10.1 \sigma$ için sabitlenmiş (pinned) durumda olan damlaların yoğunluk dalgalanmaları. Kontur profilleri, 2×10^6 simülasyon adımı üzerinden ortalaması alınmış sayı yoğunluk değerlerinin standart sapmalarına karşılık gelmektedir..... 119
- Şekil 5.16** : Üç farklı büyüklükteki şerit genişliğı için , minimum (depinning) iş $+W_s$ 'yi anlatan şematik gösterim. Sabitlenmiş (pinned) durumdaki damla, n tane hidrofobik (kırmızı) ve $n + 1$ tane de hidrofilik (yeşil) şeritle temas halindedir. Dengede, damlanın en soldaki kenarı ile en sağdaki kenarı her zaman hidrofilik şeritlerle temas etmek zorundadır. 120
- Şekil 5.17** : (a) Atom başına düşen yüzey enerjisi S_e^* 'nin kütle merkezi konumunun x bileşeni ile değişim grafiğı. Yüzey enerjisi 10^3 ile çarpılmıştır. (b) Kütle merkezi hızının, kütle merkezi konumunun x bileşeni ile değişim grafiğı. Düz çizgiler sinüsoidal yaklaşıtırmalara karşılık gelmektedir. $w = 3.78 \sigma$ şerit genişliğı için hesaplanan kütle merkezi hızı, daha iyi görünmesi amacıyla 5 ile çarpılmıştır. (c) $w = 10.1 \sigma$ şerit genişliğı için stick-slip hareketi. Kütle merkezi hızının x bileşeninin ve kütle merkezi konumunun x bileşeninin zamanla değişim grafikleri. 123

MİKROSKOBİK KANALLAR ÜZERİNDE GERÇEKLEŞEN ISLANMA DİNAMİKLERİ

ÖZET

Bu çalışmada, şeritli ve şeritsiz yüzeyler üzerinde silindirik polimer damlalarının statik ve dinamik davranışları, kabalaştırılmış moleküler dinamik simülasyon tekniği ile incelenmiştir. Kimyasal olarak homojen ve heterojen olan yüzeylerin atomları, iki katman halinde yüzey merkezli kübik örgü şeklinde dizilmişlerdir. Katı yüzeyin atomları ile polimer damlaları değiştirilmiş Lennard-Jones (12,6) potansiyel enerjisi sayesinde etkileşmektedirler. İlk olarak kimyasal olarak homojen yüzeyler üzerinde polimer damlalarının dengedeki (statik özellikleri) incelenmiştir. Farklı hidrofilitik katsayısı C_s 'e sahip yüzeyler üzerinde bu damlaların denge temas açısı θ_d ölçümleri yapılmıştır. C_s parametresi arttıkça yüzeyin daha hidrofilitik hale geldiği, dolayısıyla mikroskobik temas açısı θ_d 'nin azaldığı bulunmuştur. Aynı zamanda büyüklükleri $N=10000$ ile $N=50000$ arasında değişen polimer damlaları için, θ_d 'nin damlanın büyüklüğünden bağımsız olduğu gösterilmiştir. Daha sonra, hidrofobik ($C_s = 0.4$, $\theta_d = 159^\circ$) ve hidrofilitik ($C_s = 0.6$, $\theta_d = 110^\circ$) olmak üzere farklı ıslanma derecelerine sahip ve birbirini ardışık olarak takip eden iki farklı şeritten oluşan heterojen yüzeyler hazırlanmıştır. Aynı zamanda, bu iki farklı şerit hep aynı genişliğe sahiptir. Daha sonra, farklı kanal genişliklerine sahip heterojen yüzeyler üzerinde damlaların statik özellikleri çalışılmıştır. Küçük şerit genişlikleri için, makroskopik Cassie-Baxter temas açısı, θ_{CB} , bu çalışmada kullandığımız metodla ölçtüğümüz mikroskobik denge temas açısı θ_d değerine yakın sonuçlar vermiştir. Damlanın katı yüzeyle temas eden taban alanının, her zaman, hidrofobik şerit sayısından artı bir fazla hidrofilitik şerit miktarı ile temas edeceği gösterilmiştir, dolayısıyla termodinamik dengede polimer damlasının taban alanı her zaman, toplamda tek sayıda şeritle temas edecektir. Şerit genişliği, damlanın katı yüzeyle temas eden taban uzunluğu ile kıyaslandığında, ihmal edilemez bir değere ulaştığında, sistem her zaman potansiyel enerjisini minimuma indirmek isteyeceği için damlada önemli ölçüde şekil değişikliği meydana gelmiştir. Bu durum, şerit genişliği arttıkça, θ_d değerinde önemli farklılıklar meydana getirmiş ve θ_{CB} ve θ_d değerinde aynı anda azalmaya neden olmuştur. Mikroskobik boyutlara inildiğinde, sıvılar katı yüzeyler üzerinde kayabilirler. MD simülasyonları, bu ara yüzeyler üzerindeki sıvıların mikroskobik davranışlarını detaylı bir şekilde araştırmak için güçlü bir tekniktir. MD simülasyonları kullanılarak, hem homojen hem de heterojen yüzeyler üzerinde kayma uzunlukları hesaplanmıştır. Kimyasal olarak homojen yüzeyler için, kayma uzunluğu δ 'nın denge temas açısı θ_d ile doğrusal olmayan bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber, kimyasal olarak heterojen yüzeyler ve çok küçük şerit genişlikleri için, δ 'nın, şerit genişliği w ile keskin bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Şerit genişliği artarken, kayma uzunluğu azalmaya devam etmiş ve yaklaşık şerit genişliği $w \approx 3.5\sigma$ değerinde $\delta \approx 60\sigma$ değerine yakınsamıştır. Homojen ve homojen olmayan yüzeylerde damlaların dinamiğini inceleyebilmek için, damlalara $\hat{x}$ -birim vektör yönünde çok küçük dış hacim/kütle(body) kuvvetleri uygulanmıştır. Bunun nedeni; damlanın yüzey üzerinde ki hareketi sırasında sahip olduğu dinamik temas açısı ile

termodinamik dengede (statik durumda) sahip olduğu denge temas açısı arasındaki farkı ortalamada mümkün olduğu kadar en aza indirmek, aynı zamanda da denge temas açısı histerezis değeri çok küçük tutmaktır. Diğer bir değışle, simölasyonlar boyunca, damlanın şeklinin statik dengedeki şekline benzemesini sağlamaktır. Bu dış kuvvetler, polimerik damlayı meydana getiren her bir atoma uygulanmıştır. Daha sonra, bu çalışmada türettiğimiz basit mikroskobik bir model ve daha önce türetilmiş makroskopik bir model sayesinde, damlaların bu dış kuvvetlerin etkisi altında kütle merkezi hızlarının nasıl değıştiğini inceledik. Makroskopik model damlanın büyüklüğüne (toplam atom sayısına), kesme vizkozitesine ve kayma uzunluğuna bağlıdır. Mikroskobik model ise, ortalama sönümlenme katsayısı ile damlanın büyüklüğüne bağlıdır. Homojen yüzeyler için, damlanın karalı-hal (steady state) hızının atom başına uygulanan dış kuvvet ile doğru orantılı olduğu bulunmuş olup, bu bulgular analitik modellerle uyumludur. Bununla birlikte, heterojen yüzeyler ve yeteri kadar büyük şerit genişlikleri için, yeteri kadar büyük bir dış kuvvet uygulanana kadar, damlaların yüzey üzerinde sıkışmış/yapışmış (pinned) halde kaldığı gözlemlenmiştir. Bu kritik kuvvetin şerit geişliği ile doğru orantı olarak arttığı gösterilmiştir. Yeteri kadar büyük atom başına düşen kuvvet değeri için, zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızı, dış kuvvet ile lineer olarak değışmektedir, ki bu durum modellerle de açıklanabilmektedir. Ayrıca, yüzey üzerindeki damlaların kütle merkezi hızlarının, kütle merkezi konumlarının x-bileşenlerine sinüsoidal olarak bağlı oldukları gösterilmiştir. Diğer taraftan, kritik kuvvet değeri için, birbirini ardışık olarak izleyen yüzeye tutunma (pinnings) ve yüzeyden ayrılmanın (depinnings) gerçekleştiği karakteristik tutunma-kayma (stick-slip) hareketi gözlemlenmiştir.

WETTING DYNAMICS ON MICROSCOPIC CHANNELS

SUMMARY

What is Microfluidics? It can be defined as the science of fluid flow and transportation phenomenon in microchannels less than or equal to 100nm. Why is it so important? One of the advantages of such systems is low fluid consumption. These devices provide higher analysis and control speed in other words, short diffusion distances, and fast heating respectively. They are also highly portable and with their relatively high surface-to-volume ratios, for instance, they dissipate heat efficiently. Droplets of fluid instead of continuous flow are even more efficient in these miniature devices. The devices use extremely small amounts of liquid volumes that is, ranging from picoliters (10^{-12} L) to nanoliters (10^{-9} L). The wetting behaviors of them is very important to architecture droplet-based miniature microfluidic devices. One can give examples of them such as DNA-chips and Lab On A CDs. As a result, static and dynamic wetting behaviors of liquid drops on chemically smooth and/or rough and/or physically textured surfaces have been investigated for a long time. In this research, we presented the statics and dynamics of cylindrical polymer droplets using the coarse-grained molecular dynamics (MD) simulation technique. By virtue of the coarse-grained mesoscopic polymer model, one can study the universal static and dynamic wetting properties of polymer droplets on patterned and/or smooth solid surfaces. The model includes excluded volume of the beads, the connectivity along the backbone chain of the polymer, and attraction between the beads to make the polymer vapor condense into a liquid phase. In the coarse-grained model, a monomer of a linear homopolymer chain composed of a group of molecules and/or atoms. Polymer melts' vapor pressure is very low, so utilizing them in MD simulations is favorable. Consequently, the number of vapor atoms remains so small that it permits to reduce the computational cost and investigate the larger polymeric liquid systems. We modeled the polymeric liquid without solvent with intermolecular and intramolecular interactions. The intramolecular interactions are between adjacent monomers of a polymer chain and one can model them with the finitely extensible nonlinear elastic (FENE) potential energy with a maximum covalent bond length $R_0 = 1.5\sigma$ and a spring constant $k = 30\epsilon/\sigma^2$. Because of the bonded FENE potential energy, one can obtain the connectivity of the repeating monomeric units along the backbone chain of a polymer. Besides the intramolecular FENE potential energy, there is a 6-12 Lennard-Jones potential energy between each pair of monomers in the liquid system, and also we use the cut-off distance $r_c = 2 \times 2^{1/6}\sigma$. The length, σ , and the energy, ϵ parameters in the (12,6) Lennard-Jones potential energy function set the length and energy scales respectively in this research. The positive (repulsive) term of the (12-6) Lennard-Jones potential energy permits to bring about the excluded volume effects while the negative (attractive) term permits to have the liquid phase. In our mesoscopic model, each polymer chain composes of $N_p = 10$ identical monomeric repeating units with mass m . Both chemically homogeneous and chemically heterogeneous surfaces are composed of two rigid layers of face-centered-cubic (FCC) lattices. We

took the number density of both homogeneous and heterogeneous solid surfaces as $\rho_s = 2.0\sigma^{-3}$, consequently, polymer atoms cannot penetrate the rigid substrates. The immobile atoms of the solid surfaces interact with the polymer liquid with a modified (12-6) Lennard-Jones potential energy with the cut-off distance which is the same as the polymer melt. And we took $\sigma_s = \sigma$ and $\epsilon_s = \epsilon$. The positive dimensionless hydrophobicity coefficient C_s in front of the attractive term in the modified potential energy controls the hydrophilicity of the rigid solid substrates. If one increases the C_s parameter an attractive and as a result, a hydrophilic surface is obtained. Hence, this situation causes to adjust the wetting properties of the solid substrates. Moreover, we prepared the striped surfaces by alternating the two chemically different atoms. We chose the two distinct C_s coefficients for the two types of atoms. All the chemically homogeneous substrates compose of 12000 atoms and have the dimensions $L_x = 251.98429\sigma$ (longitudinal to the flow) and $L_y = 18.89889\sigma$ (transverse to the flow). We used periodic boundary conditions in the x and y directions, while a reflective periodic boundary condition was used on the top of the simulation box in the positive z-direction. We took the height of the simulation box in the z-axis large enough, $L_z = 150.0\sigma$, for the polymer droplet's upper part not to touch the box, so we can obtain a free liquid surface. We integrated Newton's equations of motion with the velocity Verlet algorithm with a time step of $\Delta t = 0.005\tau$. For all the MD simulations, the average temperature of the system is fixed to $k_B T = 1.2\epsilon$ and at this temperature, the number density of the polymer liquid is $\rho_p = 0.788\sigma^{-3}$ and the number density of the polymer vapor is extremely low. The polymer droplets were prepared by first forming a rectangular lattice of polymers. After we equilibrated the different systems, they were placed on the solid surfaces and then equilibrated again. In this research, we utilized a dissipative particle dynamics (DPD) thermostat with a damping coefficient $0.5\tau^{-1}$ to keep the average temperature of the system constant. We first investigated the equilibrium properties of polymer droplets on chemically homogeneous surfaces. The microscopic equilibrium contact angles, θ_d , of the polymeric droplets of different sizes N on the surfaces with the distinct C_s parameters were measured. To investigate the larger liquid systems compared to spherical droplets and to have better statistics, cylindrical droplets were utilized for all our MD simulations. We used droplet sizes $N=10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ monomers and hydrophobicity parameters $C_s = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ to examine the density profiles of the droplets in equilibrium. We obtained the density profiles by counting the number of atoms in two-dimensional bins of sizes 0.1σ in the x and z directions. The contour lines correspond to the arithmetic mean of the number densities of the polymer liquid and its vapor. Because the number density of the polymer vapor is very low, the contour line amounts to a number density of $\rho_p/2 = 0.394\sigma^{-3}$. We measured the microscopic equilibrium contact angle θ_d on different substrates with various hydrophobicity parameter C_s . We showed that increasing the C_s parameter results in a lower θ_d . Increasing the magnitude of the negative attractive term in the potential energy gives rise to a less hydrophobic substrate, and so a lower contact angle. Also, we showed that θ_d is independent of the size of the droplets ranging from $N=10000$ to $N=50000$ atoms. We observed a perfect dewetting of the droplet for a C_s parameter greater than or equal to 0.35 and a complete wetting transition for $C_s > 0.8$ values. We then studied heterogeneous surfaces with two alternating hydrophobic and hydrophilic stripes which have their respective hydrophobicity parameters $C_s = 0.4$ ($\theta_d = 159^\circ$) and $C_s = 0.6$ ($\theta_d = 110^\circ$) with a wettability contrast of 49° . In addition, these two different stripes have equal widths as well. We then investigated the statics of the

droplets on heterogeneous substrates with different channel widths. We measured the contour profiles of the polymeric droplets of $N=50000$ beads on the substrates of varying stripe widths $w=1.26, 2.52, 3.78, 5.04, 6.30, 7.56, 8.82, 10.08, 11.34 \sigma$ in equilibrium. These values amount to the stripe width to droplet length ratios of $w_p=3, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20, 23 \%$. For small stripe widths, macroscopic Cassie-Baxter angle, θ_{CB} , gave close results to microscopic equilibrium contact angles θ_d measured by the method used in this research. The Cassie-Baxter equation gives a continuum (macroscopic) equilibrium contact angle of a droplet on a composite substrate. Then we showed that the base of the droplet accommodate one extra hydrophilic stripe with respect to hydrophobic ones, so at the thermodynamic equilibrium, the base of the polymeric droplet has to contact with an odd number of stripes. While the stripe width became comparable to the base length of the droplet, the droplets had to deform significantly at equilibrium to minimize their potential energies. This situation resulted in relatively large variations of the microscopic equilibrium contact angle θ_d and a decrease in both θ_{CB} and θ_d . At microscopic scales, liquids can slip on the solid interfaces, and the MD simulation technique is a powerful tool for understanding the microscopic behavior of liquids at the interfaces. We measured slip lengths, δ , on both homogenous and heterogeneous surfaces using MD simulations. For the chemically homogeneous substrates, we observed a sharp increase in δ as a function of θ_d . However, for the chemically heterogeneous surfaces for very small stripe widths, there was a sharp decrease in δ as a function of the stripe width w . While the stripe width increased the slip length decreased and rapidly converged to $\delta \approx 60\sigma$ at the stripe width value $w \approx 3.5\sigma$. In order to study the dynamics of the droplets on both homogeneous and heterogeneous surfaces, droplets were driven by a very small external body force in the positive x-direction. We used these forces because to keep contact angle hysteresis to a minimum and to ensure that the droplets do not deform away from equilibrium shapes. We applied the body force to every atom of the droplet. We carried out the calculations for a cylindrical polymeric droplet in the equilibrium of $N=50000$ atoms. We utilized generally five distinct values of the bulk force per monomer, namely, $F=0.00001, 0.00002, 0.00003, 0.00004, 0.00005 \epsilon/\sigma$. After 2×10^6 simulation time steps of equilibration, we obtained a nonequilibrium steady state. And then the time average of the velocity of the center mass in the longitudinal direction, $\langle v_{CM} \rangle$ for a further 2×10^6 simulation time steps was computed. We investigated how the center of mass velocity of the drops changes with the external body force by using a simple macroscopic and a microscopic analytical model which we derived for the homogeneous surfaces in this research. The macroscopic model depends on the droplet size, viscosity, and slip length. The microscopic model depends on the effective damping coefficient and the droplet size. We found that the steady-state velocity of the droplet is proportional to the force per atom for the homogeneous surfaces and these results are consistent with the models. However, for heterogeneous surfaces for sufficiently large stripe widths, we noticed that the droplet becomes pinned until a large enough body force is applied. We showed that the depinning force (the critical force) is proportional to the stripe width. Also, we proposed that the depinning work W_s depends on the difference of the two different surface energies per unit area, Δe , and on the area of liquid to move, wL_y , thus W_s is a function of $wL_y\Delta e$, i.e., $W_s \sim wL_y\Delta e$. For large enough forces the time-averaged center of mass velocity increases linearly with the external body force per atom and it can then be predicted by the models. We showed that the center of mass velocity of the droplet on the surface varies sinusoidally as a function of the x-component of the center of mass position of it. However, we

noticed a characteristic stick-slip motion with successive pinnings and depinnings for external bulk force per atom which is just above the critical force.



1. GİRİŞ

Sıvı damlalarının, değişik yüzeylerde, özellikle mikro boyutta (mikrometre , 10^{-6} m, ve daha küçük boyutlarda olmak şartıyla) akışkanların (microfluidics) kullanımına dayalı araçlarda bulunan mikrokanallar (mikrometre ve daha küçük boyutlarda olmak şartıyla), (microchannels) içerisindeki hareketini anlayabilmek ve kontrol edebilmek, bu aletlerin geliştirilmesinde ve üretilmesinde sonuçları belirleyecek ölçüde öneme sahiptir [2–19]. Bu aletlere örnek olarak; DNA çipleri (DNA chips) [20], Lab-on-a-CD [21] ler ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar [22] gösterilebilir. Bu çalışmada sorduğumuz sorular, mikrokanal içerisindeki katı kanal yüzeyiyle sıvı akışkan nasıl etkileşir? Kanal malzemesinin fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi yüzeyin hidrofobikliğini ve hidrofilikliğini nasıl değiştirir? Bunun sonucu olarak da kanal içindeki akış nasıl etkilenir [3, 23] ? Bu sorulara mikroskobik ölçekte cevap aramak için moleküler dinamik (MD) [24–37] simülasyon tekniğinden yararlanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, değişik katı yüzeylerde, özellikle mikroskobik kanallar üzerinde sıvı polimer damlacıklarının kaymasını MD simülasyon tekniği yardımıyla, mikroskobik boyutlarda incelemek. Bunun sonucunda, kanal yüzeyinin ıslanabilirlik derecesini maksimum seviyeye çıkaracak olan parametreleri belirlemek.

Fiziksel sistemlerin simülasyonları, bilgisayar ortamında gerçekleştirilen sayısal (nümerik) deneylerdir (in silico da denmektedir). Laboratuvar deneylerine göre en büyük avantajı, sistemdeki tüm parametrelerin kontrol edilebilir olmasıdır, örneğin bir sıvı ve yüzey arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi sürekli bir şekilde değiştirilebilir. Simülasyon tekniklerine örnek olarak; MD, Monte Carlo (MC) [30, 31], sürekli yöntemlere örnek olarak Sonlu Elemanlar Yöntemi (Finite Elements Methods), ya da yarı sürekli Lattice Boltzmann (LB) simülasyon tekniği [38–63] gösterilebilir. Bu çalışmada ise MD simülasyon tekniğinden yararlanılmaktadır. MD nin, MC ve diğer sürekli yöntemlere göre avantajı; sistemin dinamik özellikleri, örneğin taşınım katsayılarını (transport coefficients), örnek olarak ısı iletkenliği, kesme viskozitesi (dinamik viskozite), difüzyon katsayısı vb. gibi, ya da kayma uzunluğu (slip length)

gibi yüzey etkileri, etkileşim potansiyel enerjilerinden kaynaklanıyor, oysa ki sürekli yöntemlerde, deneysel olarak bulunmak zorunda olan bu katsayıların parametre olarak verilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, MD simülasyonları yardımıyla polimer damlalarının kimyasal olarak homojen ve heterojen yüzeyler üzerindeki statik ve dinamik özellikleri incelenmiştir. Yüzey ve sıvı arası etkileşimi, yüzeyin geometrik, kimyasal özelliklerini, sıcaklık vb. gibi özellikleri, sürekli bir şekilde değiştirip, yüzey üzerindeki polimer damlalarının statik ve dinamik özelliklerini hesaplayabileceğiz. Yaptığımız hesaplamaları, mikroskopik sonuçları, mevcut empirik modelleri geliştirmek için kullanabileceğiz.

Bu çalışmada, MD simülasyon tekniğinin de temelini oluşturan, Newton Hareket Denklemlerinin, sonlu fark yöntemiyle (finite difference method) yaklaşık olarak, integralleri hesaplanacaktır. Bunun sonucunda sürekli yapıya sahip diferansiyel denklem sistemleri, kesikli (discrete) hale dönüşecektir [24–37].

Mikro-Sistemler Teknolojisi (Microsystems technology, MST), 21. yüzyılın en önemli teknoloji alanlarından biri olarak görülmektedir. Peki Mikro-Sistemler Teknolojisi denilince neyi anlamalıyız? Adından da anlaşılacağı üzere, mikro ölçeğe yapı elemanlarına sahip olan teknik sistemlerin/aletlerin dizaynını, üretilmesini ve mühendislik, tıp gibi çeşitli alanlarda uygulamalarını ifade eder. Neden önemli bir alandır? Çünkü artan bir süratle, günümüzün geleneksel, aşırı büyük, taşınması zor, ve çok pahalı olan makinelerinin, bu teknoloji alanı sayesinde yerini, çok daha küçük, yüksek verimli ve düşük maliyetli, zamandan tasarruf sağlayan cihazlara bırakmasıdır. Bundan dolayı, mikro-kanallar boyunca, hacimleri yaklaşık olarak nano litreyle-piko litreler ($10^{-9} - 10^{-12}$ litre) arasında değişen mikro akışkanlar MST 'de çok önemli bir yere sahiptir [64]. Mikro akışkanların en çok kullanıldığı alan olarak biyoteknoloji, moleküler biyoloji, ve, optik teknolojisinin ve mikro akışkanların bir arada kullanıldığı optik-mikroakışkan (optofluidics) teknolojisi gösterilebilir.

Mikro akışkanların kullanıldığı teknolojik aletler en genel anlamda, sürekli akışların (continuous flow) ve de damlacıkların (droplets) kullanıldığı aletler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Damlacıkların kullanıldığı araçlarda, örneğin; kanın pıhtılaşmasına (blood clotting) yardımcı olan fibrin (biyopolimer olan lifli protein) ağları (fibrin networks) özellikle bu aletlerdeki mikrokanalların duvar yüzeyleriyle etkileşmemeleri hem de doğal yapılarının zarar görmemesi amacıyla, bu çalışmada da incelenen bu mikro boyuttaki damlacıkların içerisinde meydana getirilerek, doğrudan kendi doğal

oluşma ortamlarında (in situ) incelenebilmektedir. [17, 65].

Mikro akışkanların kullanıldığı Lab-on-a-Chip (microfluidic chips) (LOC) teknolojisi, DNA çipleri (DNA-chips) gibi, bir veya birden fazla laboratuvar işlemini aynı anda, çok küçük boyutlarda, örneğin bir kaç cm^2 boyutundaki çok küçük bir alan üzerinde, gerçekleştirebilmektedir. Dolayısıyla günümüz LOC teknolojisi, kolay taşınması, düşük maliyeti, yüksek verimi, ve güvenilirliği açısından oldukça önemli bir yere sahiptir [66].

“Peki bu mikroakışkanların (microfluidics) kullanıldığı teknolojik aletler nelerdir?” sorusuna verilecek en önemli cevaplardan biri yukarıda da bahsedilmiş olan “LOC” adı verilen minyatür aygıtlardır, ki aynı zamanda Micro-Total-Analysis System (μ TAS) olarak da isimlendirilmektedir. Bu çipler, normalde laboratuvar ortamlarında gerçekleştirilen, örneğin; bir sıvı karışımını oluşturan bileşenlerin incelenmesi ve ayrıştırılması gibi birden fazla işlemi, günümüz mikro-işlemcilerine (micro-processors) benzeyen tek ve çok küçük bir alan üzerinde birleştirebilmektedir. Bu çiplerin içinde, yukarıda da bahsettiğimiz gibi, oldukça küçük , örneğin pikolitre boyutlarında, akışkan hacimleri kullanılmaktadır. Bu durum, dolayısıyla laboratuvarlarda kullanılan makroskopik boyuttaki numunelere olan ihtiyacı ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca bu çiplerin bir çok fonksiyonu çok küçük bir alan üzerinde gerçekleştirebiliyor olması; çok düşük maliyetli, yüksek verimli dolayısıyla da zamandan büyük oranda tasarruf sağlayan aygıtlar olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, Lab On A CD [67, 68], LOC, DNA çipleri gibi mikro-akışkanları (microfluidics) kullanan MST, 21. yüzyılın en önemli teknoloji alanlarından birini oluşturmaktadır. Dolayısıyla, günümüzde kullanılan makro-boyutlardaki, son derece büyük, bu nedenle de taşınması çok zor ve çok daha pahalı, verim oranı çok düşük olan ölçüm aygıtları yerini artan bir hızla, son derece küçük, yüksek verim sağlayan, taşınması son derece kolay, çok düşük maliyetli minyatür araçlara bırakmaktadır [64, 66, 69]. Bu nedenle, bu çalışmada MD simülasyonu ile mikroskobik boyutlarda incelenen sıvı polimer damlacıklarının farklı türdeki katı mikrokanal yüzeyleri üzerindeki hareketlerini ayrıntılı bir şekilde anlayabilmek, mikro-akışkanların (microfluidics) kullanıldığı fizik, biyoloji, tıp, ilaç sanayi gibi alanlarda yarar sağlayabilir. Peki burada MD simülasyonunun, sürekli/makroskobik (continuum-scale) yöntemlere kıyasla üstünlüğü/avantajı nedir? MD simülasyonu ile mikroskobik ölçekte, yani gözle görülemeyen her bir atom ve/veya moleküllerin

konum ve hız bileşenlerini kolaylıkla ölçüp, bu parçacıkların konum ve hız bilgisine rahatlıkla ulaşabiliyoruz. MD simülasyonu ile çok kolaylıkla incelenebilen bir diğer olgu temas çizgisinin (contact line) hareketidir. Örneğin temas çizgisinin dinamik hareketi MD simülasyonları ile kolaylıkla incelenebilirken, sürekli yöntemlerin kullanıldığı simülasyonlarda ya da makroskopik dünyadaki laboratuvar ortamında bu incelemelerin ya da hesaplamaların yapılması imkansızdır [70].

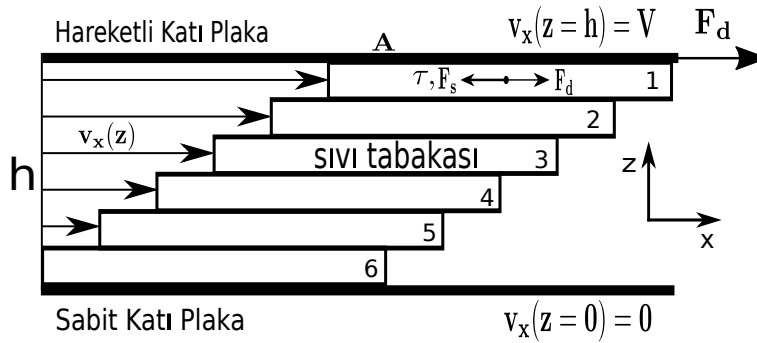
1.1 Literatür Araştırması

1.1.1 Akışkan

Madde en genel anlamda katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere dört farklı fazda bulunur. Doğadaki her madde, atom grupları yani moleküllerden meydana gelir. Belli bir tür madde için, diğer tür maddelerle kıyaslandığında, denge durumundaki atomlar arasındaki ortalama mesafe o maddenin hangi fazda bulunduğuyla ilgili bilgi verir. Sıvı halinde bu mesafe gaz fazına oranla daha kısa, katı fazla kıyaslandığında ise daha uzundur. Sıvı ve gaz durumları aynı zamanda akışkan fazı olarak da adlandırılır. Akabilen, ve içinde bulunduğu kabın şeklini alabilen cisime, akışkan denir [71, 72].

1.1.2 Akışkanlarda viskozite

Bir akışkanın viskozitesi, kendisine uygulanan kesme kuvvetine karşı göstermiş olduğu direncin büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Akışkanı meydana getiren atom ve/veya moleküllerin arasındaki içsel sürtünme, viskoziteye sebep olur. [71, 72].



Şekil 1.1 : Newton tipi laminar Couette akışı.

Viskozite tanımını yapabilmek için, Şekil 1.1 de olduğu gibi, iki boyutta araları sıvı akışkanla dolu olan, sabit h mesafesinde iki tane büyük paralel sert plakanın olduğu, tek boyutta ideal Couette akışını ele alalım. Şekilde en altttaki katı plaka

deney boyunca hareketsizdir. Sistem dengeye gelinceye kadar (yani; Newton'un 1. yasası gereği sisteme, ki burada sistem her bir akışkan tabakasıdır, etki eden bileşke/net kuvvetin sıfır olduğu ve her bir akışkan tabakasının sabit hızla hareket ettiği durumdur), üstteki plakaya zamanla değişen $+\hat{x}$ yönünde bir $\mathbf{F}$ dış kuvvetinin etki ettiğini düşünelim. Sistemin dengeye geldiği andaki kuvvet değeri $\mathbf{F}_d$ dir, ki bu durumda 1.sıvı tabakası üst plakaya yapışarak, plaka ile birlikte sabit V hızı ile hareket etmeye başlamıştır. Bu durumda 1.akışkan tabakasına etki eden bileşke kuvvet sıfırdır ve $\mathbf{F}_d = -\mathbf{F}_s$ dir. $\mathbf{F}_s$, Şekil 1.1'de de gösterilmiş olan, 2. sıvı tabakasının 1.sıvı tabakasına uygulamış olduğu sürtünme/direnç(drag)/kesme kuvvetidir ve $\mathbf{F}_s = \tau \mathbf{A}$ 'ya eşittir, ve burada ki A , sıvı tabakasının üstteki katı plaka ile temas eden yüzey alanı, τ ise 2.sıvı tabakasının 1.sıvı tabakasına uygulamış olduğu $-\hat{x}$ yönündeki kesme gerilmesidir (shear stress). Bu deneyde kaymama (no-slip) sınır şartı kullanıldığı için, üstteki plaka ile temasta olan 1.sıvı tabakası sabit V hızı ile hareket ederken, alttaki hareketsiz plaka ile temastaki 6.akışkan tabakasının hızı sıfırdır. Newton tipi sıvılar için, kesme gerilmesiyle, kesme hızı doğru orantılıdır. Hız gradyanı, $dv_x(z)/dz$, ve kesme gerilmesi (shear stress) , τ , arasındaki ilişki, iki boyutta, aşağıdaki Newton

$$\tau = \eta \frac{dv_x}{dz} \quad (1.1)$$

kanunu ile ifade edilir. Kesme gerilmesinin birimi $\{N/m^2\}$ olup, birim alan başına etkiyen teğetsel kuvveti verir. η , sıvının dinamik viskozitesi olup birimi $\{Pa.s\}$ ' dir. Hız gradyanına, kesme hızı (shear rate) $\dot{\gamma}$ denir ve birimi $\{(m/s)/m\} = \{1/s\}$ dir:

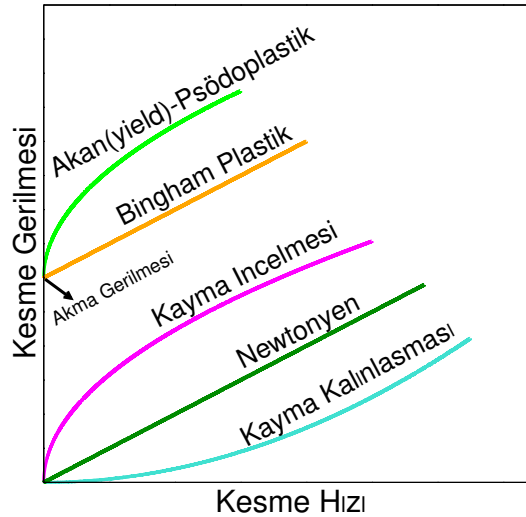
$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dz} \quad (1.2)$$

v_x sıvı katmanının z -doğrultusuna dik olan $+x$ -yönündeki hız bileşenidir (Bkz. Şekil 1.1). Bu tür sıvılar için kesme gerilmesiyle hız gradyanı arasındaki bağıntıyı gösteren grafik doğrusaldır ve grafiğin eğimi her noktada sabit olup, akışkanın viskozitesini verir. Bu durumda denklem 1.1 aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\tau(\dot{\gamma}) = \eta \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

Newton'un viskozite kanununa uymayan sıvılara Newton tipi olmayan sıvılar adı verilir. Bu sıvılar için viskozite sabit değildir, ve kesme gerilmesi ile kesme hızı arasında zamanla değişebilen doğrusal olmayan bir ilişki vardır. Sıvıya uygulanan dış kuvvet veya kesme kuvvetine bağlı olarak, sıvının viskozitesi her an değişiklik

gösterebilir. Kesme gerilmesinin hız gradyanına bağlı değişimini veren eğrinin eğimi sıvının görünür vizkozitesini (apparent viscosity) verir. Newton tipi olmayan sıvılar genel olarak üç sınıfa ayrılabilirler. İlk olarak kesme kalınlaşması (shear thickening) gösteren sıvılardır, ki bunlara dilatant sıvılar da denmektedir. Bu tür akışkanlarda kesme hızı arttıkça sıvının vizkozitesinde artış görülür. Örnek olarak, mısır ununun su ile karıştırılması ile hazırlanan süspansiyondur. Katı parçacıkların sıvı içerisinde heterojen olarak dağılmasıyla oluşan karışıma süspansiyon (katı asıltı) denir, ve bu karışımlara örnek olarak su-kum karışımı, ayran ve Türk kahvesi verilebilir. İkinci olarak, kesme incilmesi (shear thinning) gösteren sıvılardır, ve sanki-plastikler (pseudoplastics) olarak adlandırılırlar. Kesme hızı arttıkça bu sıvıların vizkozitesinde azalma gözlemlenir. Polimer çözeltileri ve yağlı boyalar bu tür sıvılara örnek olarak verilebilir. Son olarak viskoelastik (viscoelastic) sıvılardır. Bu tür sıvılar, kendilerine uygulanan kesme gerilmesi belli bir kritik, τ_k (ki buna akma gerilmesi (yield stress) denilmektedir), değerine ulaşana kadar katı gibi davranırlar. Bu kritik değerden daha büyük kesme gerilmeleri için Newton tipi akış sergileyen sıvılara Bingham plastik (örnek olarak diş macunu) adı verilirken, kayma incilmesi sergileyen sıvılara ise akan-psödoplastikler (yield-pseudoplastic) adı verilir (Örnek olarak kolloid süspansiyonları [73]). Şekil 1.2 'de Newtonyen ve Newtonyen olmayan akışkanların kesme gerilmesi, τ , 'nun kesme hızı, $\dot{\gamma}$, ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.2 : Akışkanların reolojik özellikleri.

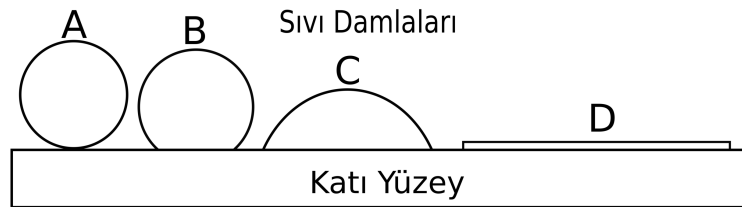
1.1.3 Katı yüzeyin sıvı tarafından ıslatılması (wetting)

Islanma (wetting), bir sıvının bir katı yüzeyle (substrate) bir araya geldiğinde, yani temas ettikleri süre boyunca, sıvının nasıl davrandığının bir ölçüsüdür. Az (düşük) ıslatma kabiliyetine sahip sıvılar genellikle, bulundukları katı yüzey üzerinde, damlacıklar oluşturma eğilimde olurlar. Bununla beraber, yüksek ıslatma yeteneğine sahip sıvılar ise, üzerinde bulundukları katı yüzey üzerinde kendilerini düzgün, ince bir film tabakası şeklinde yayma eğilimindedirler [74–77].

Islanmanın, günlük hayatta pek çok uygulamaları vardır. Bunlardan bazıları şöyledir: Araba camlarının yüzeylerinin, suya karşı hidrofobik davranacak şekilde üretilmesi, araba lastiklerinin ıslak, yağmurlu, ve buzlu yollarda bile sıvı yüzeyine yapışmasını (adhesion) arttıracak şekilde tasarlanmasında, heykel, anıt gibi eserlerin korunması, ve mikro akışkanların kullanıldığı çiplerde (microfluidic chips).

Yüzey ıslanması hakkında “bilgi sahibi olmak, nasıl meydana geldiğini anlayabilmek”, bir sıvının temiz, pürüzsüz bir katı yüzey üzerine neden kolayca yayılırken, farklı tür bir katman üzerinde neden bu yayılmanın olmadığını açıklamamızı sağlar. Yüzey ıslanmasını “kontrol edebilmek” ise bir katının ıslanmaz (non-wettable) yüzey özelliğini, ıslanabilir (wettable) özelliğe sahip olacak şekilde dönüştürmek için, katının yüzeyiyle oynayabilmemize olanak tanır. Ya da tam tersi, ıslanabilir bir katı yüzeyi ıslanmaz şekilde de değiştirebiliriz [74–77].

Farklı ıslanma dereceleri mevcuttur. Mükemmel ıslanma, yüksek oranda ıslanma, düşük ıslanma ve mükemmel derecede ıslanmama (mükemmel kuruma) şeklinde dörde



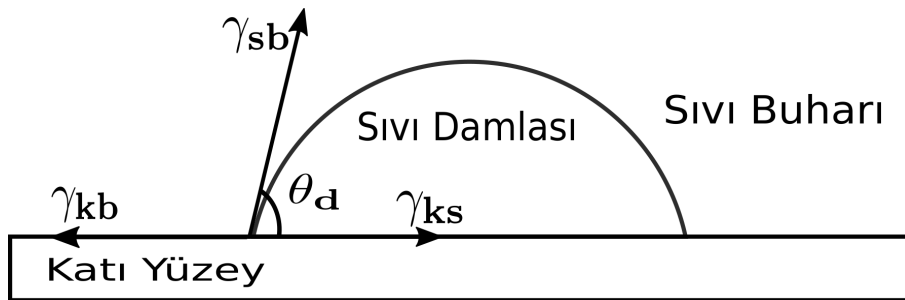
Şekil 1.3 : Farklı türde ki sıvı damlalarının aynı yüzey üzerinde göstermiş oldukları farklı ıslanma dereceleri.

ayırabiliriz. Şekil 1.3 de farklı sıvıların aynı katı yüzeyini farklı şekillerde ıslattıklarını görmekteyiz. A sıvısı mükemmel derecede ıslatmamaya (mükemmel kurumaya) örnek gösterilebilirken, B, C, ve D sıvıları sırasıyla, düşük ıslatma, yüksek oranda ıslatma,

ve mükemmel ıslatmaya örnek olarak gösterilebilir.

Peki bir sıvı, bir katı yüzeyi neden ıslatma veya ıslatmama eğilimindedir? Sıvı neden bir katı yüzeyi ıslatmak ister veya istemez? Bu sorulara yanıt olarak, sıvı, katı yüzey ve içinde bulundukları ortam arasında ki (inter-molecular) etkileşmeler gösterilmektedir. Çekici özellikte olan adhesiv (adhesive) ve koheziv (cohesive) kuvvetler ise ıslanmanın derecesini belirlemektedir. Kısaca adhesiv kuvvetler, farklı türdeki moleküllerin birbirlerine bağlanmasını sağlarken, koheziv kuvvetler aynı tür moleküllerin birbirlerini çekmesinden sorumludur. Örneğin sıvı ve katı yüzeyin molekülleri arasındaki adhesiv kuvvetler, sıvının yüzey boyunca düzgün bir şekilde dağılmasına neden olabilirken, sıvının kendi içindeki kohesiv kuvvetler, sıvı moleküllerini küresel damlacıklar oluşturacak şekilde bir arada tutarak yüzeye dağılmasını engelleyebilir, ve yüzeye temasını en aza indirebilirler. Sıvının bir özelliği olan yüzey gerilimi, bu sıvıyı oluşturan moleküller arasındaki çekici kohesiv kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Yüzey gerilimi, serbest sıvı yüzeylerinin, gergin elastik ince bir zar gibi davranmasını sağlayan çekici bir kuvvettir. Yüzey gerilimi örneğin yerçekimi kuvvetinin sıfır olduğu uzay boşluğunda su damlacıklarının küre şeklini almasını, ya da Lotus bitkisinin [78] süper-hidrofobik yaprakları üzerinde küresel su damlacıklarının oluşmasına neden olmaktadır. Yüzey gerilimi, aynı zamanda yüzey enerjisi (surface energy) olarak da ifade edilmekte olup, birimi $\{N.m/(m.m) = J/m^2\}$ ' dir. Sıvı yüzeyinin alanını, gererek, ΔA birim artırmak için, bu sisteme dışardan yapılması gereken iş miktarını ifade eder , $\gamma_{sb} = \delta W/\Delta A$. Bu yapılan fiziksel işle, sıvının yüzey enerjisinin, $\gamma_{sb}\Delta A$, kadar arttığı söylenir.

1.1.4 Makroskopik denge temas açısı θ_d



Şekil 1.4 : Young denge açısı.

Şekil 1.4’de olduğu gibi, iki boyutta, polimer sıvısı+katı yüzey+sıvı buharının (polimer sıvısının doymuş buharı) bir arada, birbirleriyle dengede olduğu üç-fazlı bir sistem düşünelim. Dengede, sıvı damlasının sıvı-buhar ara yüzeyinin katı yüzeyle yapmış olduğu, yani üçlü faz noktasında ki makroskopik kontak açısı, θ_d , Young denklemiyle hesaplanabilir [2, 5, 23, 77, 79]. Aşağıdaki bu denklem, üçlü faz noktasında, birim uzunluğa etkiyen yataydaki kuvvet bileşenlerinin denge şartını belirler:

$$\gamma_{kb} = \gamma_{ks} + \gamma_{sb}\cos\theta_d \quad (1.4)$$

Denklem 1.4 ’de γ_{kb} , γ_{ks} , ve γ_{sb} sırasıyla, katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar ara yüzeylerinde birim uzunluğa etkiyen yüzey gerilmelerini (surface tension) vermektedir. Yüzey geriliminin birimi $\{N/m\}$ ’ dir. Denklem 1.4; yüzeylere teğet olan yüzey gerilmelerinin yatay bileşenleri arasındaki mekanik kuvvet dengesini ifade ederken, aynı zamanda bu yüzey gerilmeleri ile makroskopik temas açısı arasındaki ilişkiyi gösterir. θ_d , termodinamik olarak dengede olan makroskopik bir sistemin özelliği olup [18], üçlü faz noktasında damlanın buhar-sıvı ara yüzeyine teğet olan yüzey gerilimi kuvvetinin, γ_{sb} , yatay da katı yüzeyle yapmış olduğu açı şeklinde de tanımlanabilir. Tablo 1.1’de farklı makroskopik kontak açısı değerlerinin, hangi tür ıslanma derecelerine karşılık geldiği görülmektedir (Bkz. Şekil 1.3) :

Çizelge 1.1 : Farklı denge temas açlarına karşılık gelen ıslanma dereceleri.

Dengedeki Kontak Açısı θ_d (Equilibrium Contact Angle)	Islanma Derecesi (Degree of Wetting)
$\theta_d = 0^\circ$	Mükemmel Islanma
$0^\circ < \theta_d < 90^\circ$	Yüksek Islanma
$90^\circ \leq \theta_d < 180^\circ$	Düşük Islanma
$\theta_d = 180^\circ$	Mükemmel Islanmama (Kuruma)

1.1.5 Yüzeye tutunma-kayma (stick-slip) hareketi

Sıvı damlalarının katı bir yüzey üzerindeki hareket davranışları üzerine günümüze kadar yapılmış olan deneysel [80–86], nümerik ve teorik [16, 87–99] pek çok bilimsel araştırma, bu damlaların tutunma-kayma (stick-slip) türünde hareket yaptığını göstermektedir. Literatürde yer alan bu çalışmalar kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir. Wang ve arkadaşları [100] yüzey üzerindeki ve mikrobeyutlarda ki (100nm’den küçük olan) nano-balonların/kabarcıkların (nano-bubble) tutunma-kayma (stick-slip) hareketini, yüzey plazmon rezonans mikroskobu (surface plasmon

resonance mikroskobu) yardımı ile deneysel olarak incelediler. Bu nano-balonların çözünmeleri (dissolution) sırasında, tutunma-kayma (stick-slip) hareketi yaptıklarını gözlemlediler. Schäffer and Wong [80] cam kılcal boruların iç yüzeylerinin pürüzlü olup olmamasının, suyun, bu yüzeyler üzerinde sabitlenmesinde (pinning) önemli etkisi olduğunu gösterdiler. Léopoldès ve Bucknall [81] damlaların yayılmasını (spreading), kimyasal olarak heterojen ve şeritli yüzeyler üzerinde incelediler. Damlacıkların, farklı ıslanma derecesine sahip iki komşu şerit sınırını geçerken tutunma-kayma (stick-slip) hareketi yaptığını gözlemlediler. Tavana ve arkadaşları [82] iki farklı polimerik film üzerinde, farklı organik sıvı damlalarını incelediler. Kısa zincirli organik bileşiklere sahip sıvı damlalarının, heterojen polimerik filmler üzerinde tutunma-kayma (stick-slip) hareketi yaptığını gözlemlediler. Shanahan [87] buharlaşan sıvı damlasının serbest enerjisini (excess free energy) hesapladı. Önerdiği model, homojen yüzeylerde damlaların yarıçapının sürekli bir şekilde azaldığını, heterojen yüzeylerde ise, üç-fazlı temas çizgisinin (contact line) tutunma-kayma (stick-slip) hareketi yapabileceğini söylemektedir. Sbragaglia ve çalışma arkadaşları [95, 96], değişik ıslanma derecelerine sahip paralel şeritlerden oluşan katı yüzeyler üzerinde kayan sıvı damlalarının periyodik tutunma-kayma (stick-slip) hareketi yaptıklarını, iki boyutta hem deneysel hem de sayısal(nümerik) olarak gözlemlediler. Son zamanlarda paternli yüzeyler üzerindeki damlaların buharlaşması üzerine yapılmış olan MD simülasyonları da temas çizgisinin (contact line) tutunma-kayma (stick-slip) hareketi yaptığını öne sürmektedir [97].

2. MD MODEL

Bu çalışmada genel anlamda; Newton'un Hareket Yasalarının kullanıldığı, parçacık temelli, ve kabalaştırılmış (coarse-grained) genel bir model olan MD simülasyon tekniği yardımıyla, mikroskobik boyutlarda, polimer sıvı damlalarının, farklı ıslanma derecelerine sahip katı yüzeyleri (substrate) ıslatması incelenmektedir. Kabalaştırılmış bu genel MD simülasyon tekniğinde, doğadaki gerçek sistemi oluşturan belirli sayıdaki atom ve/veya molekül topluluğu, tek bir yapı ve etkileşim noktası olarak ele alınır. Bundan dolayı da, bu çalışmadaki MD simülasyon hesaplamalarında, polimer sıvı damlasını oluşturan her bir monomer ile yüzey atomları, noktasal, herhangi bir içsel yapıya sahip olmayan atomlar/parçacıklar olarak ele alınmaktadır.

Kabalaştırılmış genel modelin en büyük avantajı, yalnızca belirli, özel bir tür polimere değil, her çeşit polimere uygulanabilmesidir. Böylece polimer sıvısının evrensel özellikleri modellenabilmektedir. Genel olarak, simülasyonla oluşturulan sistem katı yüzey + polimer sıvısı + çok az miktarda polimer sıvısının buharından oluşmaktadır [2,3,23,101].

MD kabalaştırılmış simülasyon modeli ile parçacıkların konum ve hız bilgisine rahatlıkla sahip olabiliriz. Mikro ölçekte ki bu bilgileri kullanarak, sistemin dinamik özelliklerini belirleyen nicelikleri hesaplayabiliriz. Bu niceliklerden en önemlisi taşınım katsayılarıdır. Taşınım katsayılarına örnek olarak, difüzyon, kesme vizkozite, ve ısı iletkenliği katsayısı örnek verilebilir. Sonlu elemanlar (finite elements) gibi sürekli yöntemlerde, taşınım katsayıları doğrudan ölçülemezler. Makroskopik dünyada ki laboratuvar ortamında, deneysel olarak ölçülen bu taşınım katsayıları, sürekli yöntemlerde kullanılan denklemlere dışardan sabit parametre olarak eklenmek zorundadır. Bundan dolayı MD modeli, sürekli yöntemlerden daha üstündür, çünkü bu taşınım katsayıları, mikroskobik etkileşimlerin doğrudan bir sonucu olarak ortaya çıkmakta olup, MD modeli ile kolaylıkla elde edilebilmektedir.

2.1 Newton Hareket Denklemleri

Bu araştırmada da olduğu gibi, klasik bir yöntem olan MD simülasyonunda esas yapılan şey, sıvıyı oluşturan her bir monomer için Newton'un hareket denklemlerinin

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

zlmesidir. Burada, m_i i. atomun kütlesi, $\mathbf{r}_i$ i. atomun konum vektörü, ve $\mathbf{F}_i$ ise i. atoma etki eden toplam kuvvettir. Bir sonlu fark yöntemi olan Velocity Verlet algoritması [102, 103] ile bu denklemlerin integralleri hesaplanır. Bu algoritma ile Newton Hareket Denklemlerine merkezi-fark bölümü yaklaştırımı (central difference

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \approx \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)(\Delta t)^2 \quad (2.3)$$

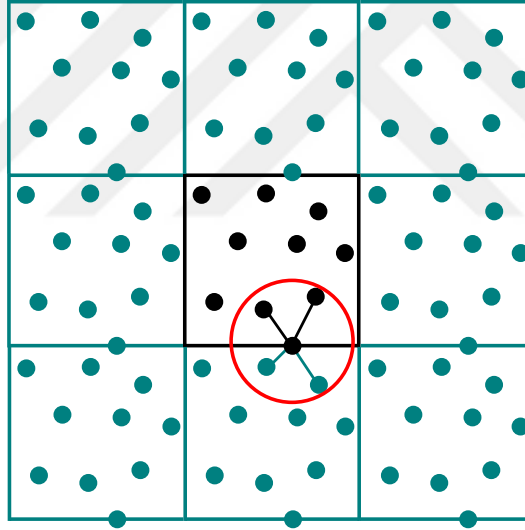
$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.4)$$

quotient approximation) uygulanır. i indisli her bir sıvı atomunun, t anındaki sırasıyla ivme, hız ve konum değerleri $\mathbf{a}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$, $\mathbf{r}_i(t)$, denklem 2.3 ve 2.4 de yerine yazılarak, $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$, $\mathbf{a}_i(t + \Delta t)$, $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$, konum, ivme ve hız vektör bileşenlerinin aynı anda ki yani, $t + \Delta t$ 'de ki değerleri elde edilir.

2.2 Periyodik Sınır Koşulları

Günümüz bilgisayarlarının hız ve depolama kapasiteleri düşünüldüğünde, MD simülasyonlarında, genellikle 500000 ve daha az paracıkdan oluşan sonlu (finite) sistemler incelenabilmektedir. Bu miktar makroskopik, yani sonsuz (infinite) sistem boyutlarıyla kıyaslandığında, örneğin: 1 mol deki madde miktarı olan Avogadro sayısından $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ son derece küçüktür. Peki bilgisayar simülasyonlarında eldeki bu kısıtlı parçacık miktarlarını kullanarak, örneğin; makroskopik boyutlarda olmak şartıyla, içinde bulundukları kabın yüzey etkilerinden bağımsız (bulk) akışkan sistemlerine karşılık gelmesini istediğimiz sonuçları nasıl elde edeceğiz ? Yüzey etkilerinden doğabilecek sonuçları ortadan kaldırabilmek için periyodik sınır koşullarından yararlanılır. Bu sınır koşulunun uygulanması şu şekilde yapılır: MD hesaplamaları sırasında, simülasyon kutusundan ayrılan her bir atom tespit edildikten

sonra, dışarı çıkmış olan bu esas atomlara karşılık gelen ve merkezi kutu içerisinde olan periyodik imajlarının yeri bulunur. Bundan sonra ise esas atomun kendisi yerine görüntüsü (imajı) ile işlem yapılmaya devam edilir . Ayrıca, ilk olarak Metropolis, N. ve çalışma arkadaşları [104] tarafından 1953 de kullanılmış olan, "en az görüntü (imaj) kuralı (minimum image convention)" uygulanarak, bir atomun kendisine "en yakın uzaklıkta" bulunan komşu imajlar ve/veya gerçek atomlarla etkileşmesi sağlanır (Bkz. Şekil 2.1). Bu "en yakın uzaklık", periyodik sınır şartından kaynaklanan nedenlerle kutu boyutunun yarısından küçük olmalıdır. [27] Şekil 2.1’de periyodik sınır koşulunun iki boyutta şematik gösterimi verilmiştir. Şekilde, ortadaki siyah kutu, simülasyonun gerçekleştiği yerdir. Etrafındaki 8 tane renkli özdeş kutu ise, bu siyah kutunun periyodik görüntüleridir. Aslında bu kopya görüntüler uzayda sonsuz bir örgü(lattice) yapısı oluşturmaktadır. Burada kolaylık açısından, yalnızca iki boyutta ki 8 tane kopya görüntü gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : İki boyutta periyodik sınır koşulunun şematik gösterimi.

2.3 Etkileşimler

Katı yüzey + polimer sıvısı + polimer sıvısının buharından oluşan sistemi modelleyebilmek için kullanılan toplam enerji fonksiyonu (Hamiltonyen) aşağıdaki

$$H = H_{ps} + (U_{LJ})_{ps/ky} \quad (2.5)$$

$$= \underbrace{(U_{LJ} + U_{FENE})_{ps}}_{H_{ps}} + T_{ps} + (U_{LJ})_{ps/ky} \quad (2.6)$$

gibi özetlenebilir. Yukarıdaki denklem 2.5’de , H_{ps} , polimer sıvısının Hamiltonyenidir: Üç farklı terimden oluşmaktadır. İlk iki terimi, $(U_{LJ} + U_{FENE})_{ps}$, sırasıyla, polimerleri

oluşturan monomer çiftleri arasındaki etkileşimi sağlayan 12-6 Lennard-Jones (LJ) potansiyel enerjisi (Bkz. Denk. 2.8 ve Denk. 2.9) ile her bir polimer zincirindeki en yakın komşu monomerler arasındaki etkileşimi sağlayan FENE (Finitely Extensible Nonlinear Elastic) potansiyel enerji [2, 3, 105–109] terimidir (Bkz. Denk. 2.7) , son terim ise, T_{ps} , kinetik enerjiyi göstermektedir. Denklem 2.6’da ki $(U_{LJ})_{ps/ky}$ son terimi ise , polimer sıvısını oluşturan monomerler ile katı yüzeyin atomları arasındaki etkileşimi sağlayan, değiştirilmiş 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisini (Bkz. Denk. 2.10) göstermektedir. Tüm potansiyel enerjiler küresel simetrik olup, çiftli toplanabilir (pairwise additive) dir. Bu son yaklaşımla anlatılmak istenen şey; herhangi iki parçacık çifti arasındaki etkileşimin, geriye kalan diğer tüm parçacıklardan etkilenmemesidir.

2.3.1 Polimer sıvısının kendi içinde etkileşimi

Bu çalışmada kullanılan akışkan nötr, solvent içermeyen, makromoleküllerden meydana gelmiş doğrusal polimer zincirlerinden oluşan bir sıvıdır [101]. Bu kullandığımız sıvının buhar basıncı çok düşük olduğu için, simülasyon kutusunda, buharlaşan monomer sayısı çok azdır. Bunun faydası hesaplamalarda kolaylık sağlayarak buharlaşmadan kaynaklanan etkilerin en aza indirilmesidir. Bundan dolayı; tüm hesaplamalar boyunca sistemin sıcaklığı $k_B T = 1.2\epsilon$ da tutulmuştur. Bu sıcaklık değerinde akışkanın sayı yoğunluğu $\rho\sigma^3 = 0.788$ ’e eşittir [110, 111].

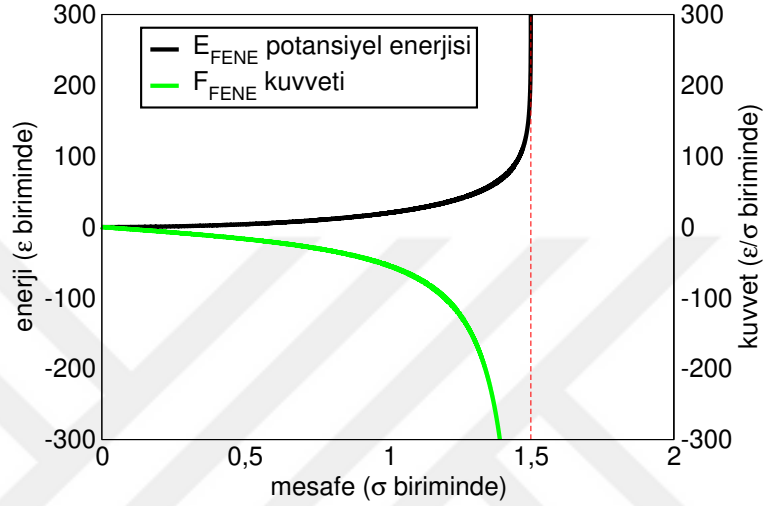
Tüm özellikleri önceden bilindiği için (örneğin; faz diyagramları, viskozitesi ve yüzey gerilimi) her bir polimer zinciri türdeş olan toplamda $N_p = 10$ monomerden oluşmaktadır. Sıvı polimeri oluşturabilmek için en fazla 50000 monomer kullanılmıştır.

Tek bir polimer zincirinde bulunan en yakın komşu monomer çiftleri arasındaki

$$U_{ij}^{FENE} = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] & r_{ij} < R_0 \\ \infty & r_{ij} \geq R_0 \end{cases} \quad (2.7)$$

etkileşme potansiyel enerjisi FENE [105,106], yukarıdaki gibidir. Yukarıda ki denklem 2.7 de, r_{ij} , en yakın komşu monomer çiftini oluşturan monomerlerin merkezleri arasındaki mesafedir. R_0 parametresi ise, komşu monomerler arasındaki maksimum kovalent bağ uzunluğunu vermekte olup, değeri $R_0 = 1.5\sigma$ ’ ya eşittir. k yay sabitidir

ve değeri $k\sigma^2/\varepsilon = 30$ 'a eşittir. Grest ve Kremer [105, 106] yaptıkları çalışmada, k ve R_0 için seçilen bu sayısal değerlerin, bir polimer zincirinin kendi kendini veya diğer polimer zincirlerini kesmesini engellediğini belirtmişlerdir. FENE potansiyel enerjisi polimer zincirindeki atomlar arasındaki bağların kopmasına izin veren bir potansiyel değildir. Şekil 2.2 'de, yukarıda verilmiş olan k ve R_0 parametreleri için, FENE potansiyel enerjisi ile FENE kuvvet fonksiyonlarının iki atom arasındaki mesafe ile



Şekil 2.2 : $k\sigma^2/\varepsilon = 30$ ve $R_0 = 1.5\sigma$ parametreleri için FENE potansiyel enerjisi ve FENE kuvvet fonksiyonunun iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.

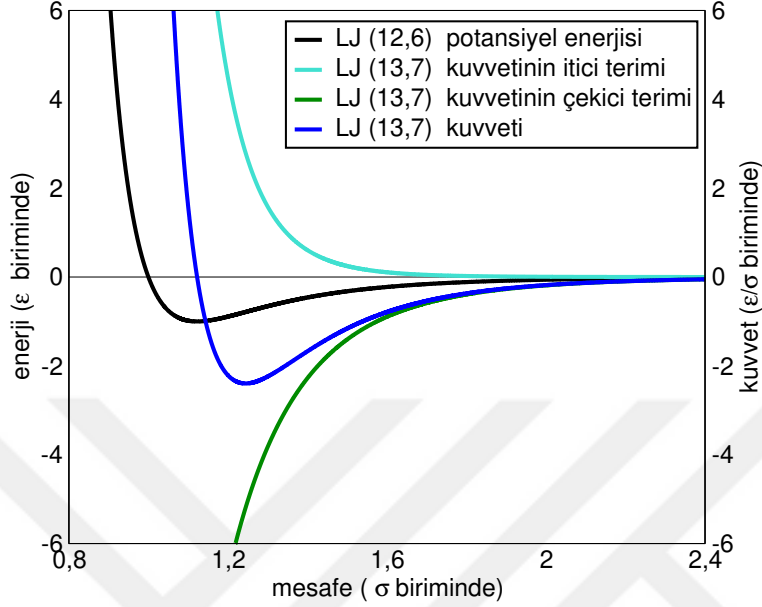
değişim grafikleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere; $0 < r_{ij} < 1.5\sigma$ aralığında FENE kuvveti çekici bir kuvvet olup atomlar arası mesafe $r_{ij} \rightarrow 1.5\sigma$ 'ya yaklaştıkça, sonsuza yakınsayan bir fonksiyondur.

Nötr atom ve/veya molekül çiftleri arasında tanımlanan 12-6 Lennard-Jones potansiyel

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

enerjisinin genel şekli ise yukarıdaki gibidir. Bu denklemde ε potansiyel kuyusunun derinliğidir, σ ise, iki atom arasındaki potansiyel enerjinin sıfır olduğu mesafe olup ortalama atom çapı olarak da düşünülebilir. Ve $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 'de iki atom arasındaki mesafedir. Lennard-Jones potansiyel enerjisinin pozitif terimi, Pauli dışlama etkisinden kaynaklanan etkileşimleri anlatır. Bu terim sayesinde birbirine çok yaklaşan atom ve/veya moleküller arasında şiddetli itme kuvveti meydana gelir. Negatif terim yani çekici terim ise, atomlar arasındaki en zayıf kuvvet türü olan Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimleri ifade eder. Uzak mesafelerdeki atomların birbirlerini çekerek, örneğin gaz fazında olan bir sistemin sıvı fazına

yoğuşmasını sağlar. Şekil 2.3 'de 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisi, 13-7 Lennard-Jones kuvvet fonksiyonu, ve bu kuvvet fonksiyonunun çekici terimi ile itici terimlerinin, iki atom arasındaki uzaklık ile değişim grafikleri görülmektedir.

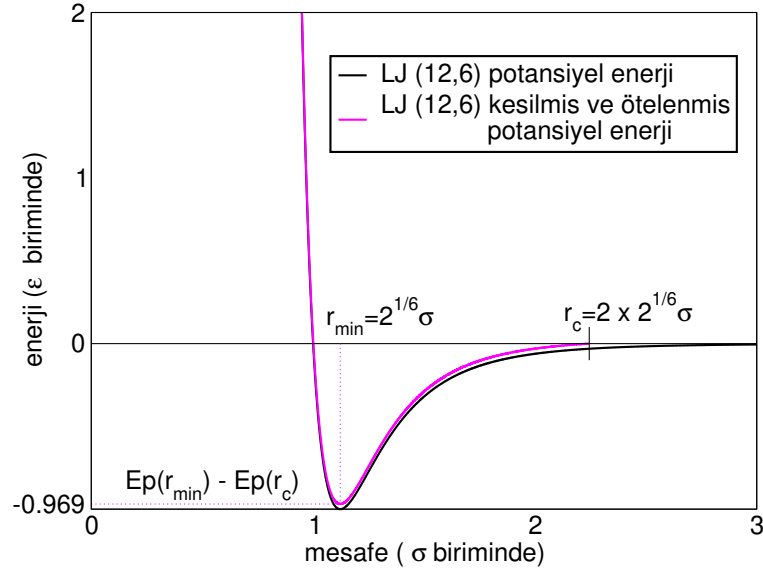


Şekil 2.3 : LJ(12,6) potansiyel enerjisi, LJ(13,7) kuvvet fonksiyonu, ve bu kuvvet fonksiyonunu oluşturan terimlerin iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.

Polimer sıvısını oluşturan monomer çiftleri (aynı zincirde olsunlar veya olmasınlar) belirli bir mesafe r_c 'de kesilmiş ve ötelenmiş 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisi sayesinde etkileşmektedir. Bu kesme mesafesi r_c (cut-off distance), bu çalışmadaki hesaplamalar boyunca, $r_c = 2 \times 2^{1/6}\sigma$ 'ya eşit alınmıştır. Bu uzaklık MD simülasyonlarında uzak mesafelerde bulunan atomlarla gereksiz etkileşimleri hesaba katmamak, dolayısıyla da hesaplama zamanını kısaltmak için kullanılan bir kolaylaştırmadır. $r_{ij} \geq r_c$ değerleri için atomlar arası etkileşimler dikkate alınmaz, ve $r_{ij} < r_c$ için potansiyelin, her bir noktaki değeri, $U_{ij}^{LJ}(r_c)$ kadar ötelenir, bu sayede r_c kesme mesafesinde potansiyel enerji sürekli hale getirilmiş olur. Kesme mesafesi $r_c = 2 \times 2^{1/6}\sigma$ 'da kesilmiş ve ötelenmiş 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisi

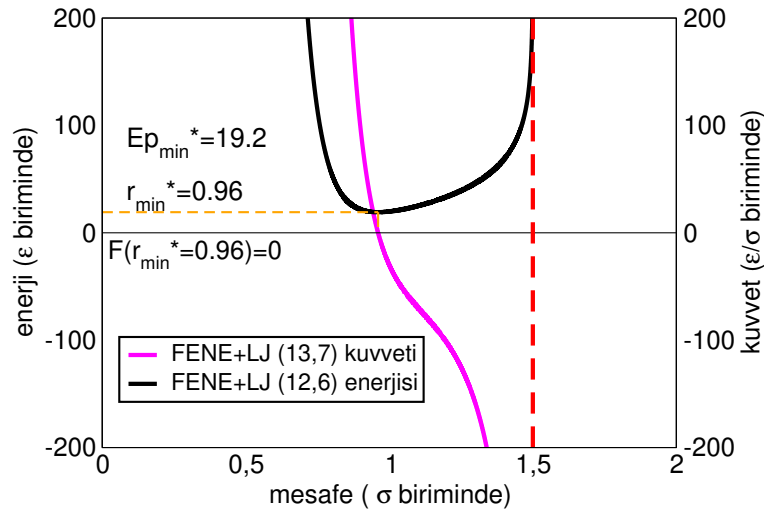
$$U_{ij}^{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + 0.031\epsilon & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2.9)$$

yukarıdaki gibidir (Bakınız Şekil 2.4). Şekil 2.4'de $r_c = 2 \times 2^{1/6}\sigma$ mesafesinde ikili etkileşimler dikkate alınmadığı için potansiyel enerji $U_{ij}^{LJ} = 0$ 'dır. r_{min} 'da ise



Şekil 2.4 : LJ(12,6) potansiyel enerjisi ve $r_c = 2 \times 2^{1/6} \sigma$ 'da kesilmiş ve ötelenmiş LJ(12,6) potansiyel enerjisinin iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.

potansiyel enerji $U_{ij}^{LJ}(r_{min}) = -0.969\epsilon$ 'a eşittir. Bu çalışmada aynı zamanda, bir polimer zincirindeki yan yana olan iki komşu monomer çifti arasındaki etkileşim kuvveti; FENE kuvveti ile LJ(13,7) kuvvet fonksiyonlarının toplamı kadardır. Şekil 2.5'de FENE potansiyel enerjisi ile LJ(12,6) potansiyel enerjisinin toplamının ve FENE kuvvet fonksiyonu ile LJ(13,7) kuvvet fonksiyonunun toplamının iki atom arasındaki mesafe ile nasıl değiştiklerini gösteren grafikler verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere; toplam potansiyel enerjinin minimum olduğu mesafe $r_{min} = 0.96\sigma$ 'ya eşittir. Bu çalışmada, simülasyonların en başında, polimer zincirlerindeki atomlara ilk konum bileşenleri atanırken bu r_{min} değerleri dikkate alınmıştır.



Şekil 2.5 : FENE potansiyel enerjisi ile LJ(12,6) potansiyel enerjisinin toplamının ve FENE kuvvet fonksiyonu ile LJ(13,7) kuvvet fonksiyonunun toplamının iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.

Bu çalışmadaki dinamik özellikleri incelenen polimer sıvısı, katı yüzeyi çok yavaş bir şekilde ıslatmaktadır. Bu nedenden dolayı, ele alınan akış türü Newtonyendir, dolayısıyla simülasyon boyunca polimer sıvısı sabit vizkoziteye sahiptir [102,103,107, 108,112–134].

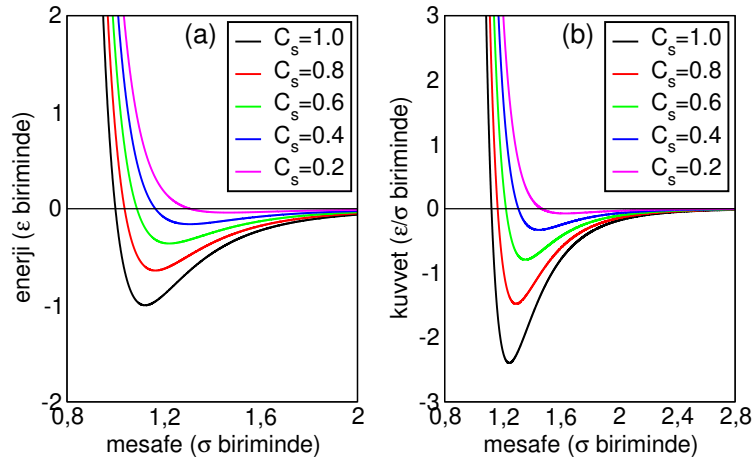
2.3.2 Polimer sıvısı ile homojen katı yüzeyin etkileşimi

Bu çalışmada genel anlamda, kimyasal olarak homojen ve heterojen olan iki farklı yüzey üzerinde çalışılmıştır. Kimyasal anlamda homojenlik; yüzeyi oluşturan bütün atomların aynı tür olmasıdır. Kimyasal olarak homojen olan katı yüzeyin sayı yoğunluğu $\rho_{sub}\sigma^3 = 2$ 'ye eşittir, ve yüzeyi oluşturan atomlar, iki katman halinde yüzey-merkezli-kübik örgü şeklinde dizilmişlerdir [2]. Katı yüzeyin hareketsiz atomları, polimer sıvısını oluşturan monomerlerle değiştirilmiş Lennard-Jones potansiyeli (Bkz. Denklem 2.10) ile etkileşmektedir. Yüzeyi oluşturan atomların türlerini değiştirerek, ıslanmanın derecesi değiştirilebilir, böylece istenilen tarzda farklı katı yüzeyler oluşturulabilir.

Yüzeyi oluşturan sabit atomlarla, polimer sıvısını oluşturan monomerler arasındaki etkileşimi sağlayan, ve bunun için de uygun şekilde değiştirilmiş olan yukarda da bahsi geçen 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisi [2, 135] aşağıdaki gibidir:

$$(U_{LJ})_{ps/ky} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - C_s \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2.10)$$

Değişiklik olarak boyutsuz C_s sabiti eklenmiştir. Bu parametre katı yüzeyin hidrofobikliğinin bir ölçüsüdür, dolayısıyla bu değeri değiştirerek katı yüzeyin hidrofobisitesi kontrol edilebilir. Kesme mesafesi $r_c = 2 \times 2^{1/6}\sigma$ olup, polimer sıvısıyla aynıdır. Şekil 2.6 (a) ve (b)'de, beş farklı hidrofilitik katsayısı $C_s = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ için, sırasıyla, LJ(12,6) yüzey potansiyel enerjisi ile LJ(13,7) yüzey kuvvet fonksiyonunun iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri verilmiştir.



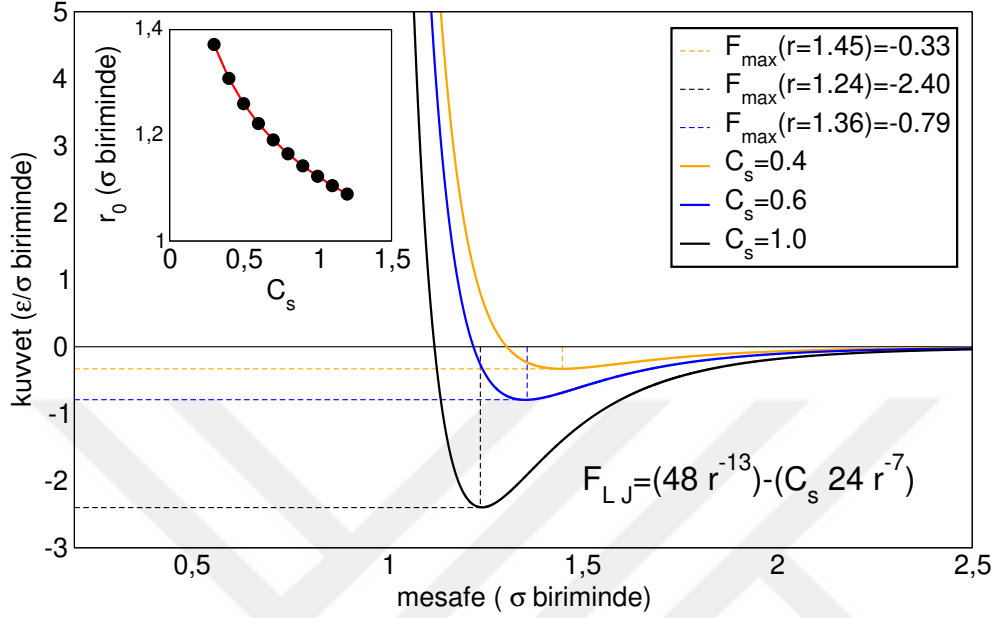
Şekil 2.6 : Beş farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ için; **(a)** LJ(12,6) yüzey potansiyel enerjisi ile **(b)** LJ(13,7) yüzey kuvvet fonksiyonunun iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri.

2.3.3 Polimer sıvısı ile heterojen katı yüzeyin etkileşimi

Kimyasal olarak heterojen olan yüzeyin sayı yoğunluğu, homojen (tek tip atomdan oluşan) yüzeyinki ile aynı değere eşit olup, $\rho_{sub} \sigma^3 = 2$ olarak alınmıştır. Seçtiğimiz heterojen yüzey, toplamda iki farklı ıslanma derecesine sahip olup, kimyasal olarak farklı olan iki tür atomdan oluşmaktadır. Birinci tip atomun hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4$ 'e, ikinci tip atomun hidrofiliklik katsayısı ise $C_s = 0.6$ 'ya eşittir. Şeritli yüzeyler, aynen homojen yüzeylerde olduğu gibi, yüzey-merkezli-kübik örgüye sahip iki katman halinde dizilmişlerdir. Yüzey her iki tip atom için de eşit genişlikte, w , olan şeritlere ayrılmıştır. Bu 9 farklı şerit genişliği sırasıyla $w = 1.26, 2.52, 3.78, 5.04, 6.30, 7.56, 8.82, 10.08, 11.34\sigma$. Bu araştırma boyunca, tüm hesaplamalarda x ve y eksenleri boyunca periyodik sınır şartları kullanıldığı için, katı yüzeyler (şeritli ve şeritsiz) kutu sınırlarında da periyodik olacak şekilde ayarlanmıştır. Bundan dolayı, şeritli yüzeyler her bir şerit genişliği için farklı miktarlarda atom sayısına sahiptir. Ayrıca silindirik damlalar oluşturabilmek için (şeritli ve şeritsiz yüzeyler dahil), y -ekseni doğrultusunda kutunun uzunluğu diğer iki eksenle kıyaslandığında çok kısa olup, tüm tez boyunca değeri $L_y = 18.89889\sigma$ ya eşittir.

Polimer sıvısı ile heterojen yüzeyin atomları, aynen homojen yüzeyde olduğu gibi, değiştirilmiş 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisi (Bkz. Denk.2.10) ile etkileşmektedir [2, 135]. Ayrıca, şeritsiz yüzeylerde olduğu gibi, aynı kesme mesafesi kullanılmıştır. Şekil 2.7'de, değiştirilmiş LJ(12,6) yüzey kuvvet fonksiyonunun, üç

farklı hidrofilitik katsayısı $C_s = 0.4, 0.6, 1.0$ için, iki atom arasındaki uzaklıkla nasıl değiştikleri verilmiştir. Şekil 2.7'deki küçük grafikte ise, yüzey kuvvetinin sıfıra eşit olduğu r_0 değerlerinin C_s parametresi ile nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Değiştirilmiş LJ(12,6) yüzey kuvvet fonksiyonunun, üç farklı hidrofilitik katsayısı $C_s = 0.4, 0.6, 1.0$ için, iki atom arasındaki uzaklıkla değişim grafikleri. İçteki küçük grafikte ise, yüzey kuvvetinin sıfıra eşit olduğu r_0 değerinin C_s değeriyle nasıl değiştiği verilmiştir.

2.4 İndirgenmiş MD Birimleri

Bu çalışmada ki tüm hesaplamalar boyunca, temel boyutları içeren ölçeklendirme parametreleri (scaling parameters) olarak; 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisindeki (Bkz. Denk. 2.8 ve Denk. 2.9) uzunluk σ ve enerji ϵ , bir sıvı polimer atomunun kütlesi m ve sıcaklık T seçilmiş ve bu boyutlu sabitler bire eşitlenmek suretiyle boyutlu denklemler boyutsuz hale dönüştürülmüştür. Tablo 2.1 boyutlu sabitleri gösterirken, Tablo 2.2 ise bu sabitler kullanılarak bulunmuş olan indirgenmiş büyüklükleri göstermektedir.

Çizelge 2.1 : Lennard-Jones Akışkanı İçin Boyutlu Sabitler.

Temel Fiziksel Boyutlar	Boyutlu Sabitler
Zaman	$\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$
Uzunluk	σ
Kütle	m
Sıcaklık	$T = \epsilon/k_B$
$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J}/(\text{K.mol})$	

Çizelge 2.2 : Lennard-Jones Akışkanı İçin Boyutsuz Fiziksel Formlar.

Fiziksel Nicelik	Boyutsuz (İndirgenmiş) Form *
Zaman	$t^* = t/\tau$
Uzunluk	$r^* = r/\sigma$
Hız	$v^* = v\tau/\sigma$
İvme	$a^* = a\tau^2/\sigma$
Sıcaklık	$T^* = k_B T/\epsilon$
Kuvvet	$F^* = F\sigma/\epsilon$
Enerji	$E^* = E/\epsilon$
Basınç	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$
Sayı Yoğunluğu	$\rho^* = \rho\sigma^3$
Yüzey Gerilimi	$\gamma^* = \gamma\sigma^2/\epsilon$
Dinamik(Shear, Absolute) Vizkozite	$\eta^* = \eta\sigma^2/\sqrt{m\epsilon}$

Yukarda bahsedilen bu boyutsuzlaştırma işlemi önemli kolaylıklar sağlar. Birincisi, atom ölçeğinde son derece küçük büyüklüklerle çalışıldığından, örneğin; 10^{-10} – 10^{-27} gibi, bu ölçeklendirme işlemi ile bilgisayarlarda temsil edilebilen sayıların dışına çıkılmamış olur. İkincisi, tek bir model problemi çözmek aslında, bütün bir model sınıfının çözülmüş olması anlamına gelir. Bir diğer sağladığı kolaylık ise; denklemlerdeki boyutlu sabitlerin miktarını azaltarak daha az parametre ile çalışılmasını sağlamaktır [24, 72].

2.5 Termostat

MD simülasyonunda ele alınan sistemin dinamiğini çalışabilmek için, örneğin başlangıçta durgun olan bir sisteme, dışardan bir hacim kuvveti uygulamak gerekebilir. Bu durumda, sisteme etki eden net dış kuvvet sıfırdan farklı olacağı için sistemin kütle merkezinin, hız ve ivme vektörü sıfırdan farklı olur. Sistemin kütle merkezi, etki eden net dış kuvvet yönünde hareket etmeye başlar. Sabit dış kuvvet etkisi ile sistem üzerinde bir iş yapılmış olur. Bu yapılan iş sistemin kinetik enerjisini değiştirir.

Bu durumda kinetik enerjisi artan sistemin sıcaklığında artma gözlenir. Sıcaklığın artmasının en önemli nedeni şudur: Sistem üzerinde yapılan iş nedeniyle, sıvıyı meydana getiren akışkan tabakaları arasında kesme gerilmesi oluşur. Birim yüzeye etkiyen bu vizkoz sürtünme kuvvetleri lokal olarak sistemin sıcaklığının artmasına neden olur. Ayrıca katı yüzeyin varlığı durumunda, bu yüzeyin sıvıya uygulayacağı sürtünme kuvvetinden dolayı, mekanik enerjinin bir kısmı ısı enerjisine dönüşecek ve sistemin sıcaklığı artacaktır. İşte bu durumda DPD termostat devreye girer. Yükselen sıcaklığı düşürerek, sistemin ortalama sıcaklığının istenilen değerde kalmasını sağlar. Bu çalışmada, yalnızca korunumlu kuvvetleri içeren model sistemimize DPD [2, 3, 136–140] (Dissipative Particle Dynamics) termostat eklenmiştir. DPD aslında kabalaştırılmış (coarse-grained) MD simülasyonudur [141–151]. Atom boyutu ile makroskopik boyutlar arasına karşılık gelen mezoskopik (mesoscopic) seviyede yer alan kompleks akışkanların, örneğin; kolloit süspansiyonları [149] vb., modellemesini yapabilmek için geliştirilmiştir. Geleneksel MD 'de gerekli olan parçacık sayısından *çok daha azı* kullanılarak istenilen hidrodinamik davranışın elde edilmesi sağlanır. Bunu yapmak için, bir akışkanı temsil eden içindeki moleküller/atomlar artık ayrı ayrı dikkate alınmazlar. Bunun yerine uygun miktarda atom/molekül kümesi bir DPD nokta parçacığı olarak hesaba katılır. Bu durum artık mezoskopik seviyeye geçildiğini ima eder. Akışkanı oluşturan her bir DPD parçacığı, etkileşimlerini sağlayan *korunumlu* Lennard-Jones 12-6 ve FENE kuvvetlerinin yanısıra aynı zamanda, korunumsuz Disipatif Brownian Sönümleyicilerin (Dashpots) etkisi altında birlikte hareket ederler. Hareketleri Newton'nun İkincisi Yasasına uyar. DPD içindeki her kuvvet çifti etki-tepki yasasına uyduğundan dolayı, parçacıklar arasındaki her çarpışmada momentum lokal (local) olarak korunmuş olur. DPD sistemini oluşturmak için Newton hareket denklemlerine, $\mathbf{F}_{ij}^D$ ve $\mathbf{F}_{ij}^R$ olmak üzere fazladan iki yeni

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (2.11)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -m_i \gamma \omega_D(r_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = m_i \zeta \omega_R(r_{ij}) \Delta t^{-1} \theta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (2.13)$$

kuvvet daha eklenir. Eşitlik 2.11 deki $\ddot{\mathbf{r}}_i$ i. parçacığın ivmesi, $\mathbf{F}_{ij}^C$ ise j. parçacığın i. parçacığa uyguladığı korunumlu kuvvettir. Denklem 2.11 ve 2.12 deki $\mathbf{F}_{ij}^D$; j. parçacığın i. parçacığa uyguladığı Disipatif (Dissipative, Drag, Frictional) Kuvvettir. Sistemin sahip olduğu vizkoz etkileri temsil eder; parçacıkların birbirlerine göre olan

hızlarını azaltarak sistemin sıcaklığını düşürür. Bu sürtünme kuvveti $\mathbf{F}_{ij}^D$, sistemden sürekli ısı çekerek sıcaklığı düşürdüğünden dolayı sistemi *soğutucu (Heat Sink)* terim olarak düşünülebilir.

Denklem 2.11, 2.12 ve 2.13'deki m_i i. parçacığın kütlesidir. $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ j. parçacıktan i. parçacığa doğru yönelmiş birim vektördür. $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ bağıl hız, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ise j den bakan gözlemciye göre i. parçacığın konum vektörüdür. r_{ij} i ve j arasındaki mesafedir. γ sönümlenme (Damping) katsayısıdır, sürtünme kuvvetinin büyüklüğünü kontrol eder. Hesaplamalar boyunca $\gamma^* = 0.5$ olarak alınmıştır. Δt , integral alınırken de kullanılan zaman aralığı olup, tüm hesaplamalar boyunca $\Delta t = 0.005\tau$ 'ya eşittir. $\omega_D(r_{ij})$ birimsiz, pozitif, r_{ij} uzaklığına bağlı, ağırlık fonksiyonudur. Denklem 2.13'deki θ_{ij} aritmetik ortalaması sıfır ve varyansı bir olan Gaussian rastlantısal değişkeni

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (2.14)$$

$$\langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \quad (2.15)$$

temsil eder. Ayrıca $\theta_{ij}(t) = \theta_{ji}(t)$ simetri özelliğine sahip olması momentumun korunmasına yardımcı olur. Bu çalışmada θ rastlantısal değişkeni için, aynı sonuçları vermesi sebebiyle Gaussian yerine üniform(uniform) dağılım kullanılmıştır [2, 3, 152]. Denklem 2.11 ve 2.13'deki $\mathbf{F}_{ij}^R$ kuvveti ise, rastlantısal (Random, Stochastic, Fluctuating) Kuvvet olarak adlandırılır. Sistemdeki termal (ısı) veya titreşimsel enerjiyi temsil eder. Sisteme sürekli ısı vererek ortamın sıcaklığını yükseltir. Bundan dolayı *ısıtıcı, ısı kaynağı (Heat Source)* terimi olarak adlandırılabilir.

Denklem 2.13'de $\omega_R(r_{ij})$ birimsiz, sıfırdan büyük, parçacıklar arasındaki mesafeye bağlı olan ağırlık fonksiyonudur. ζ gürültü (Noise) terimidir; rastlantısal kuvvetin büyüklüğünü belirler.

Ağırlık fonksiyonları $\omega_D(r_{ij})$ ve $\omega_R(r_{ij})$ aşağıdaki gibi tanımlanmış olup kesme mesafesi (cutoff distance) $r_c = 2 \times 2^{1/6} \sigma$ alınmıştır.

$$\omega_R^2(r_{ij}) = \omega_D(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - r_{ij}/r_c)^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2.16)$$

Yukarıda bahsedilen $\mathbf{F}_{ij}^D$ ve $\mathbf{F}_{ij}^R$ kuvvetlerinin ikisi birden aynı anda sistemin sıcaklığını ayarlayan aygıt yani termostat işlevini yerine getirirler. Bu iki kuvvetin aynı anda birbirine bağlı olma şartı dalgalanma-yitim (Fluctuation-Dissipation Teoremi)

teorimi tarafından verilir. Bu teorem sayesinde disipatif kuvvet ile rastlantısal kuvvet, aşağıdaki bağıntılar sayesinde birbirleriyle ilişkilendirilmiş olur [153–156] :

$$\omega_R^2 = \omega_D \quad \text{ve} \quad \zeta^2 = \frac{2k_B T \gamma}{m} \quad (2.17)$$

3. MOLEKÜLER DİNAMİK PROGRAMI

Bu çalışmada, farklı sayıda monomerlerden oluşan polimer damlalarının kimyasal olarak homojen ve heterojen katı yüzeylerin üzerindeki statik (dengedeki) ve dinamik (bir dış kuvvet etki ettiği durumda ki) davranışlarını incelemek için, Fortran programlama dili ile yazılan Moleküler Dinamik programı kullanılmıştır [2, 3]. Bu çapta büyük programlar çok sayıda dahili alt program (internal subroutines) barındırır, sonuç olarak da, tek bir dosya içerisinde alt alta yazılmış, çok uzun, oldukça karmaşık yapılar oluşabilir. Bu durum, programdaki hataların da güçlüklerle bulunmasına neden olabilmektedir. Çare olarak ana program küçük, bir çok harici alt program (external subprograms) ünitelerine ayrılır. Böylelikle, daha kolay anlaşılır ve hataların kolaylıkla bulunabildiği, dahili alt programların harici alt programlar olarak ayrı ayrı dosyalara yazıldığı MD programı oluşturulmuş olur.

3.1 MD Programının Genel Yapısı

MD Fortran programını oluşturan ana program dosyası genel olarak aşağıdaki gibidir:

```
*program ana_program
*use global_degiskenler
*implicit none
*call parametrelerin_okutulması
*call sistemin_baslatılması
*call dengeleme
*call olcme_islemi
*end program ana_program
```

Yukarıda da görüldüğü gibi MD ana program dosyası beş temel komuttan oluşabilir. Bu komutların gerçekleştirdiği işlemler sırasıyla, global (ortak) degiskenlerin tanımlanması, sistem parametrelerinin okutulması, sistemin başlatılması, sistemin termodinamik dengeye getirilmesi, ve termodinamik degiskenlerin ölçülmesi işlemleridir. Yukarıda görülen "use" komutu "*.f90" uzantılı ayrı bir dosyaya yazılmış olan Module

ünitesini çağırırken, "call" komutu benzer şekilde "*.f90" uzantılı ayrı dosyalara yazılmış olan, harici alt program ünitelerini çağırılmaktadır. Bu beş farklı komutla, hangi işlemlerin gerçekleştirildiği, kısaca aşağıdaki şekilde anlatılabilir:

3.1.1 Global değişkenlerin modül alt programında (module subprogram) tanımlanması

Ortak değişkenler, Modül ünitesinde ayrı bir alt program olarak tanımlanırlar. Bu sayede, MD Fortran programında kullanılan global değişkenlere, ana program ve tüm harici alt programlardan kolaylıkla ulaşılabilme olanağı sağlanmış olur. Böylelikle program daha derli toplu ve kısa olmuş olur.

3.1.2 Sistem parametrelerinin harici alt program vasıtasıyla okutulması

Simülasyonun toplam kaç adım süreceği, sistemin ortalama sıcaklığı, polimer sıvısının sayı yoğunluğu, katı yüzeyin sayı yoğunluğu, zamana bağlı integrallerin nümerik olarak hesaplanabilmesi için gerekli olan zaman adımı miktarı, bir polimer zincirindeki toplam monomer sayısı miktarı gibi bir simülasyon boyunca değişmeyecek olan parametreler, bu harici alt program sayesinde tanımlanmış olur.

3.1.3 Simülasyonun başlaması için sistemin hazır hale getirilmesi

Örneğin parçacıkların ilk hızlarının tanımlanması ve ilk konumlarının okutulması, simülasyonun gerçekleştiği hacmin tanımlanması, komşu listelerinin hazır hale getirilmesi gibi işlemler bu alt programda gerçekleştirilir.

3.1.4 Sistemin dengeye getirilmesi

Burada amaç, model sistemimizin özelliklerinin (sıcaklık, toplam enerji, basınç, vb.) ortalama değerlerinin zamanla değişmemesini sağlamak, böylelikle sistemin termodinamik değişkenlerini ölçebilmektir. Peki dengeleme ne zaman gereklidir? Başlangıçta hazırladığımız sistem termodinamik dengede değilse gerek duyulur. Örneğin sistemin ortalama sıcaklığı istenilen değerde değilse, parçacıkların anlık hız değerleri ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Bu durumda hızlar nasıl ayarlanır? Sıcaklığın mikroskobik yorumunu kullanarak hızları şu şekilde ayarlayabiliriz: Üç boyutta, parçacıkların öteleme kinetik enerjilerinin parçacık sayısı üzerinden

ortalaması, sistemin anlık sıcaklığıyla doğru orantılıdır:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.1)$$

Sıcaklığın bu mikroskobik tanımı, sistemimizin üç boyutta ki anlık sıcaklığını

$$T(t) = \frac{2}{3k_B N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i(t)^2 \quad (3.2)$$

tanımlamada kullanılır. Burada N toplam parçacık miktarı, m_i i. molekülün kütlesi, v_i i. molekülün anlık hız vektörü, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ (J/(K mol))}$ Boltzmann sabitidir. Anlık sıcaklığın bu tanımı kullanılarak, simülasyon sırasında hesaplanan hızlar aşağıdaki şekilde ölçeklendirilir:

$$v'_{ij} = \left[\frac{T}{T(t)} \right]^{1/2} v_{ij}(t), \quad i = 1, \dots, N, \quad j = x, y, z \quad (3.3)$$

Burada i indisi kaçınıcı molekül olduğunu gösterirken, j indisi ise uzayın boyutunu vermektedir. T istenilen ortalama sistem sıcaklığı, v'_{ij} i. parçacığın arzu edilen anlık hız vektörünün j bileşeni, T(t) anlık hesaplanan sistem sıcaklığı ve $v_{ij}(t)$ ise i. parçacığın anlık hız vektörünün j bileşenidir. Dengeleme alt programı içinde Denklem 3.3 kullanılarak, arzu edilen ortalama sistem sıcaklık değeri elde edilene kadar, her bir parçacığın hız bileşeni değerleri ayarlanmaya devam edilir.

3.1.5 Ölçme işlemi

Ölçme işlemi, MD dengeleme simülasyonu bittikten sonra, veri toplanması simülasyonu sırasında gerçekleştirilir. Aynen laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi, veri toplanması aşaması da aslında bir ölçme işlemidir. Gerekli termodinamik değişkenler, her bir integral adımında, kütle merkezine göre hesaplanarak ölçülmüş olurlar. Fakat simülasyon sırasında parçacıkların anlık konum, ivme ve hız bileşenleri uzayda sabit duran simülasyon kutusunun orta noktasına göre ölçülmektedir, çünkü bu nokta, Newton Hareket yasalarının geçerli olduğu eylemsiz (ivmesiz) bir referans noktasıdır. Ancak sistemin anlık sıcaklık değeri, sistemin anlık basıncı, sistemin anlık toplam iç enerjisi ve diğer ölçülebilen nicelikler, tanımları gereği, sistemin kütle merkezine göre hesaplanmaları gerekmektedir. Dolayısıyla sistemi oluşturan parçacıkların, uzayda sabit duran simülasyon kutusunun orta noktasına göre ölçülen hız ve konum bileşenleri ile sistemin kütle merkezi noktasından ölçülen hız ve konum bileşenleri arasında Galile dönüşümleri yapılır. Zaman ise bu

iki eylemsiz referans sistemi arasında değişmeden kalır, çünkü Galile dönüşümlerinde zaman mutlaktır, görelidir. Bu iki farklı referans sisteminde aynı anda ölçülen hız ve konum bileşenleri arasındaki Galile dönüşümleri aşağıdaki gibidir:

$$v_{ij} = v'_{ij} - V_{kmj} \quad (3.4)$$

$$r_{ij} = r'_{ij} - R_{kmj} \quad (3.5)$$

Bu son iki denklemde $i = 1, \dots, N$, $j = x, y, z$ olup, i indisi kaçınıcı parçacık olduğunu işaret etmektedir. N toplam parçacık sayısı, j ise üç boyutlu uzayın bileşenleridir. v'_{ij} ve r'_{ij} simülasyon kutusunun ortasına göre ölçülen i . parçacığın sırasıyla, hız vektörünün ve konum vektörünün j bileşenini vermektedir. V_{kmj} kutunun ortasına göre ölçülmüş olan sistemin kütle merkezi hızının j bileşenidir. R_{kmj} aynı şekilde uzayda hareketsiz duran simülasyon kutusunun orta noktasına göre ölçülmüş olan kütle merkezi konumunun j bileşenidir. v_{ij} ve r_{ij} ise sırasıyla i . atomun sistemin kütle merkezinden ölçülmüş olan hız ve konum vektörlerinin j bileşenleridir. Eğer sistemimize dışardan etki eden net kuvvet sıfırda sistemimizin kütle merkezi noktası başlangıçta duruyorsa durmaya devam eder, hareket halinde ise de sabit hızlı düzgün doğrusal hareket yapmak zorundadır. Eğer bir simülasyon boyunca sisteme dışardan etki eden net kuvvet sıfırda, kütle merkezi noktasından ölçülen konum, hız ve ivme bileşenlerini kullanarak da Newton hareket denklemlerinin integralini alabiliriz, çünkü kütle merkezi de bu durumda eylemsiz bir referans noktası olacaktır. Sıcaklığın mikroskobik yorumu kullanılarak anlık sistem sıcaklığı T , aşağıdaki formül yardımıyla

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \langle E_{kToplam} \rangle \quad (3.6)$$

hesaplanır. $E_{kToplam}$, N atomdan oluşan sistemin anlık toplam kinetik enerjisidir. Yalnız bu ölçülen kinetik enerji, kütle merkezine göre ölçülen kinetik enerji olmak zorundadır. Bizse MD simülasyonu sırasında sistemin kütle merkezine göre değil, uzayda hareketsiz duran simülasyon kutusunun ortasına göre ölçülmüş konum, hız ve ivme bileşenleriyle işlem yapmaktayız. Dolayısıyla sıcaklığı hesaplayabilmemiz için kütle merkezi referans sistemine geçmemiz gerekmektedir, bunun için de Denklem 3.4 de hız için verilen Galile dönüşümlerini kullanmamız gerekmektedir. Bu dönüşümleri yaptığımızda, aşağıdaki sıcaklık için olan formülü elde ederiz:

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \langle E'_{kToplam,x} - T_{km,x} + E'_{kToplam,y} - T_{km,y} + E'_{kToplam,z} - T_{km,z} \rangle \quad (3.7)$$

Burada $E'_{k_{\text{Toplam},x}}, E'_{k_{\text{Toplam},y}}, E'_{k_{\text{Toplam},z}}$ simülasyon kutusunun ortasına göre ölçülmüş olan hızların sırasıyla x,y,z bileşenleri için olan anlık toplam kinetik enerji terimleridir. $T_{km,x}, T_{km,y}, T_{km,z}$ simülasyon kutusunun ortasına göre ölçülmüş olan kütle merkezi hızlarının sırasıyla x,y,z bileşenleri için olan kütle merkezinin anlık toplam kinetik enerji terimleridir. Denklem 3.7'nin sağ tarafındaki parçacık sayısı üzerinden aritmetik ortalamayı ifade eden $\langle \dots \rangle$ bu parantezin içindeki toplam terimi şu şekilde elde edebiliriz: Öncelikle anlık toplam kinetik enerjinin hızın x,y,z bileşenlerine bağlı olan terimlerinde yer alan ve kütle merkezine göre ölçülmüş hız bileşenleri v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} , Galile dönüşümleri kullanılarak, simülasyon kutusunun ortasına göre ölçülmüş olan hız bileşenleri ve kütle merkezi hızının bileşenleri cinsinden yazılır. Böylelikle, kütle merkezi referans sistemi yerine, simülasyon kutusunun ortasındaki referans sisteminden ölçülmüş olan nicelikler cinsinden kinetik enerjileri tanımlamış oluruz:

$$E_{k_{\text{Toplam},x}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_{ix}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v'_{ix} - V_{km,x})^2 \quad (3.8)$$

$$E_{k_{\text{Toplam},y}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_{iy}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v'_{iy} - V_{km,y})^2 \quad (3.9)$$

$$E_{k_{\text{Toplam},z}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_{iz}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v'_{iz} - V_{km,z})^2 \quad (3.10)$$

Denklem 3.8 , 3.9 ,ve 3.10' da en sağda ki toplam terimlerinin içerisinde yer alan

$$E_{k_{\text{Toplam},x}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v_{ix}'^2 - 2v_{ix}' V_{km,x} + V_{km,x}^2) \quad (3.11)$$

$$E_{k_{\text{Toplam},y}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v_{iy}'^2 - 2v_{iy}' V_{km,y} + V_{km,y}^2) \quad (3.12)$$

$$E_{k_{\text{Toplam},z}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v_{iz}'^2 - 2v_{iz}' V_{km,z} + V_{km,z}^2) \quad (3.13)$$

parantezlerin karesini aldığımızda, Denklem 3.11 , 3.12 ve 3.13 'ü elde ederiz. Bu üç denklemde yer alan toplam ifadelerini parantez içlerine dağıtırsak eğer,

$$E_{k_{\text{Toplam},x}} = E'_{k_{\text{Toplam},x}} - V_{km,x} \sum_{i=1}^N m_i v'_{ix} + \frac{1}{2} V_{km,x}^2 \sum_{i=1}^N m_i \quad (3.14)$$

$$E_{k_{\text{Toplam},y}} = E'_{k_{\text{Toplam},y}} - V_{km,y} \sum_{i=1}^N m_i v'_{iy} + \frac{1}{2} V_{km,y}^2 \sum_{i=1}^N m_i \quad (3.15)$$

$$E_{k_{\text{Toplam},z}} = E'_{k_{\text{Toplam},z}} - V_{km,z} \sum_{i=1}^N m_i v'_{iz} + \frac{1}{2} V_{km,z}^2 \sum_{i=1}^N m_i \quad (3.16)$$

Denklem 3.14 , 3.15, ve 3.16 'yı elde ederiz.

$$\sum_{i=1}^N m_i v'_{ix} = MV_{km,x} \quad (3.17)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i v'_{iy} = MV_{km,y} \quad (3.18)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i v'_{iz} = MV_{km,z} \quad (3.19)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i = M \quad (3.20)$$

Denklem 3.17, 3.18,3.19, ve 3.20, Denklem 3.14, 3.15,3.16 'da yerlerine yazıldığında

$$E_{kToplam,x} = E'_{kToplam,x} - \frac{1}{2}MV_{km,x}^2 \quad (3.21)$$

$$E_{kToplam,y} = E'_{kToplam,y} - \frac{1}{2}MV_{km,y}^2 \quad (3.22)$$

$$E_{kToplam,z} = E'_{kToplam,z} - \frac{1}{2}MV_{km,z}^2 \quad (3.23)$$

Denklem 3.21, 3.22, ve 3.23'ü bulmuş oluruz. M burada, N tane parçacıktan oluşan sistemin toplam kütesidir. Kütle merkezinin toplam anlık öteleme kinetik enerjisi

$$T_{km,j} = \frac{1}{2}MV_{km,j}^2, \quad j = x, y, z \quad (3.24)$$

eşittir. Denklem 3.21, 3.22,3.23'ü alt alta topladığımızda

$$E_{kToplam,x} + E_{kToplam,y} + E_{kToplam,z} = E'_{kToplam,x} - T_{km,x} + E'_{kToplam,y} - T_{km,y} + E'_{kToplam,z} - T_{km,z} \quad (3.25)$$

eşitliğini elde ederiz. Böylelikle, Denklem 3.7'deki $\langle \dots \rangle$ parantezin içerisindeki toplam terimi elde etmiş oluruz. Denklem 3.25 de eşitliğin sol tarafı, sistemin kütle merkezinden bakan gözlemciye göre ölçülen, anlık toplam öteleme kinetik enerjisi $E_{kToplam}$ 'dır. Eşitliğin sağ tarafında ise, sistemin simülasyon kutusunun ortasından ölçülen anlık toplam öteleme kinetik enerjisi ile, gene bu noktadan ölçülen sistemin kütle merkezinin anlık toplam öteleme kinetik enerjisinin farkı verilmiştir.

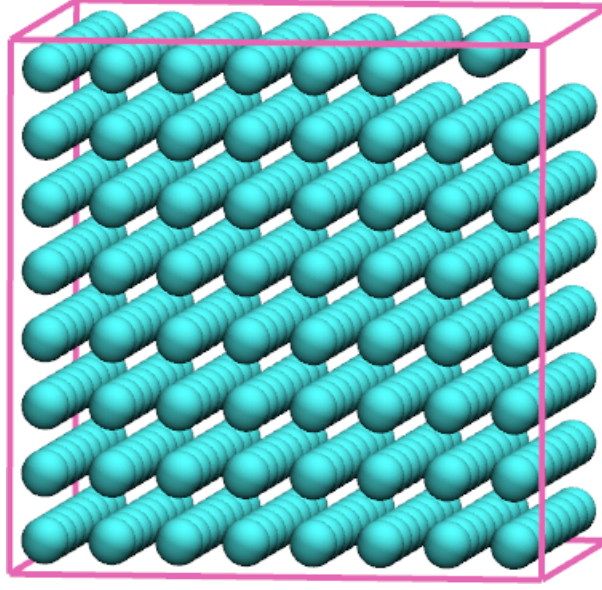
Basınç, P, ise aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanır:

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (3.26)$$

Denklem 3.26’da eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terim virial katsayısı olarak adlandırılır ve MD simülasyonlarında kuvvetlerin hesaplandığı alt program içerisinde kolaylıkla hesaplanabilir. Basıncın da sıcaklık gibi kütle merkezi referans sisteminden ölçülmesi gerekir. Virial katsayısı ise, hangi eylemsiz referans sisteminden ölçtüğümüzden bağımsızdır. Dolayısıyla, eylemsiz bir referans sistemi olan simülasyon kutusunun orta noktasına göre ölçülen konum bileşenlerini kullanarak kuvvet $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ ve iki atom arasındaki bağıl uzaklık vektörü $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ terimlerini rahatlıkla hesaplayabiliriz. Dikkat edilirse eğer, hem $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ hem de $\mathbf{r}_{ij}$ iki nokta arasındaki uzaklığa bağlıdır, ve uzaklık aynen zaman ve kütlede olduğu gibi Galile dönüşümlerinde, hangi eylemsiz referans sisteminden ölçtüğümüzden bağımsızdır.

3.2 Katı Bulk Sistemin Hazırlanması

Bir MD simülasyonunu başlatmadan önce, iki önemli konu vardır: Birincisi bulk sistemi oluşturan atomlara başlangıç konumları nasıl verilir ? İkinci konu ise bu atomların ilk hızları nasıl belirlenir? Birincisinden başlarsak eğer, simülasyona ilk defa başlıyorsak en yaygın metot, en baştaki sistemi kristal katı şeklinde düşünüp, atomları basit kübik örgü (SC), yüzey merkezli kübik örgü (FCC) ya da hacim merkezli kübik örgü (BCC) şeklinde kafes (lattice) noktalarına yerleştirmektir. Örneğin biz bu bölümde, 500 atomdan oluşan sistemi basit kübik örgü şeklinde yerleştirdik. Bunun için de öncelikle, bir kristal örgünün (crystal lattice) en küçük yapı birimi olan birim hücresinin (unit cell) bir kenarının uzunluğunu bulduk. Çalışmak istediğimiz 500 atomlu sistemin dengedeki ortalama sıcaklığı $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ olup, sistemimizin bu sıcaklıkta ki sayı yoğunluğu $\rho = 0.8442 \text{ } \sigma^{-3}$ ’dür, simülasyon kutusunun hacmi ise yaklaşık $V = 592\sigma^3$ dür. Bu yoğunluk değerini kullanarak, ve basit kübik örgünün birim hücresinde toplamda bir atom olduğunu göz önünde bulundurarak, yalnızca bir atomun kapladığı kübik hacmi hesaplarız. $a = (1/\rho)^{1/3}$ buradaki a bize, birim kübik hücrenin bir kenarının uzunluğunu verecektir. Bulunan bu a değeri kullanılarak, atomlar, aralarında a mesafesi olacak şekilde simülasyon kutusunun ortasına göre yerleştirilirler. Örneğin aşağıdaki Şekil 3.1 ’de, $V = 592\sigma^3$ hacme sahip ve bir kenarının uzunluğu yaklaşık $L = 8\sigma$ olan simülasyon kutusunun 3 boyutlu önden görünümü verilmiştir. Kutu içerisinde toplam da 500 atom bulunmaktadır.



Şekil 3.1 : 500 atomdan oluşan basit kübik örgü şeklinde dizilmiş kristal katı yapının VMD [1] ile oluşturulmuş önden görünümü. Küp şeklindeki simülasyon kutusunun (pembe) bir kenarının uzunluğu yaklaşık $L = 8\sigma$ 'dır.

Bu katı sistem 300000 adımlık bir dengeleme neticesinde istenilen ortalama sıcaklık değeri $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ 'de sıvı hale dönüşmektedir. Sistem dengeye geldikten sonra artık veri toplanması aşamasına geçilebilir. Bunun için simülasyon tekrar başlatılır, işte bu başlangıç aşamasında, dengelemenin en sonunda hesaplatılan konum ve hızlar, veri toplanması için gerçekleştirilen simülasyonumuzun, başlangıç konum ve hızları olarak kullanılabilir. Bu da ikinci bir tür olarak, atomlara başlangıç konumlarının atanması şeklidir.

Peki atomlara ilk hızları nasıl verilir? Bunun için Maxwell-Boltzmann olasılık dağılımından yararlanılır. Bunun nedeni klasik mekanikte, termodinamik dengede bir sistemi oluşturan parçacıkların hızları daima, bu olasılık dağılımına göre bir dağılım gösterirler. Üç boyutta olasılık dağılımı aşağıdaki gibidir:

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T} \quad (3.27)$$

Burada v_x, v_y, v_z bir sistemi oluşturan atomların sahip olabilecekleri hız bileşenleri, m , özdeş atomlardan oluşan bu sistemdeki parçacıkların toplam kütlesi, k_B Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Üç boyutta hız vektörü

$$\mathbf{v} = v_x \hat{x} + v_y \hat{y} + v_z \hat{z} \quad (3.28)$$

şeklinde verildiğinde, hız vektörünün büyüklüğü

$$v \equiv |\mathbf{v}| \equiv \sqrt{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}} \equiv \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (3.29)$$

eşittir, dolayısıyla hız vektörünün büyüklüğünün karesi aşağıdaki ifadeye eşittir:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3.30)$$

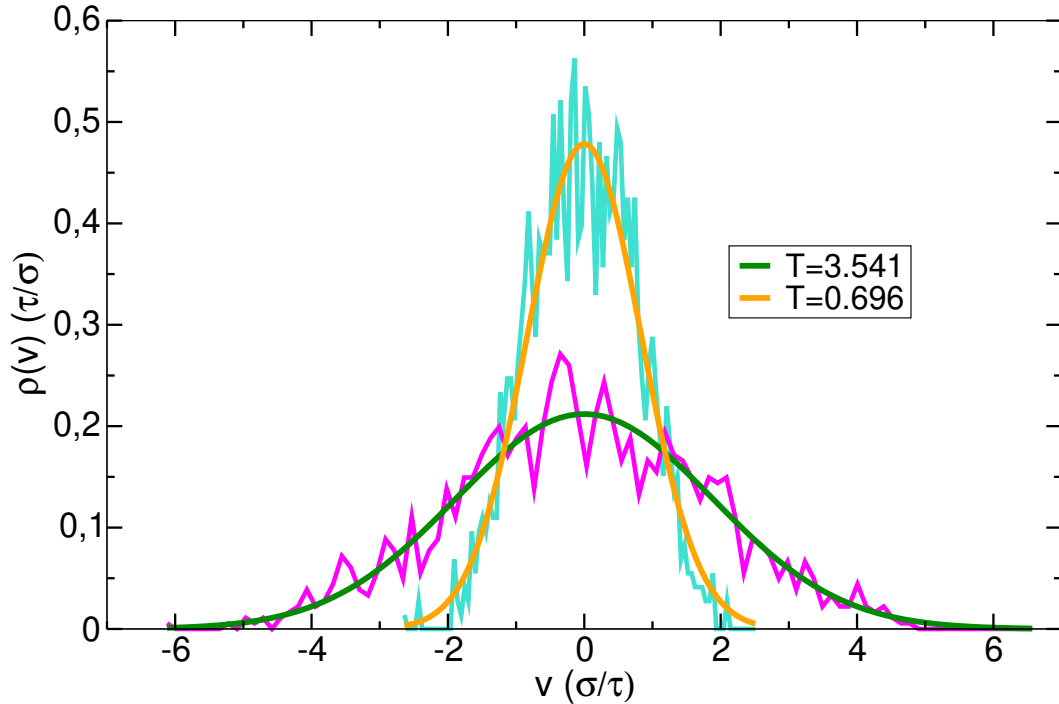
Böylelikle, üç boyuttaki olasılık dağılımı, hız vektörünün büyüklüğü cinsinden

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (3.31)$$

yukarıdaki şekilde de yazılabilir. Tek boyut da Maxwell Boltzmann dağılımı ise

$$\rho(v_\alpha) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_\alpha^2/2k_B T}, \quad \alpha = x, y, z \quad (3.32)$$

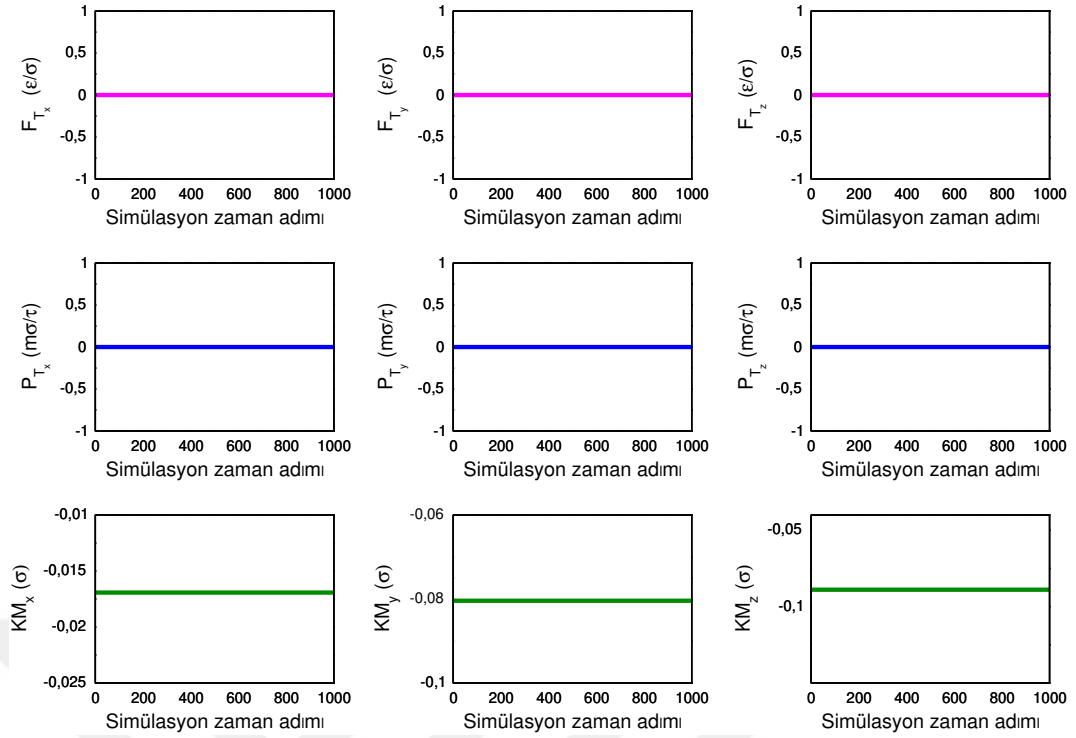
yukarıdaki şekilde verilir. Denklem 3.32 aslında ortalaması $\mu = 0$ ve varyansı (ikinci momenti) $\sigma^2 = k_B T/m$ olan Gaussian dağılımdır. Örneğin Şekil 3.2’de iki farklı sistem sıcaklık değeri $T = 3.5 \text{ } \varepsilon/k_B$ ve $T = 0.7 \text{ } \varepsilon/k_B$ için, 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminin Maxwell Boltzmann hız dağılımları verilmiştir. Bu grafikte pembe ve turkuvaz zikzaklı çizgiler, MD veri toplama simülasyonu bittikten sonra ki aşamada (post-processing) ayrı bir Fortran programı yazılarak bulunmuş olan eğrilerdir. Turuncu ve yeşil düz çizgiler ise sırasıyla turkuvaz ve pembe zikzak çizgili eğrilere Gaussian fit yapılarak bulunmuş grafikler olup, fitin sonucunda hesaplanan sıcaklık değerleri $T = 3.541 \text{ } \varepsilon/k_B$ ve $T = 0.696 \text{ } \varepsilon/k_B$ eşittir.



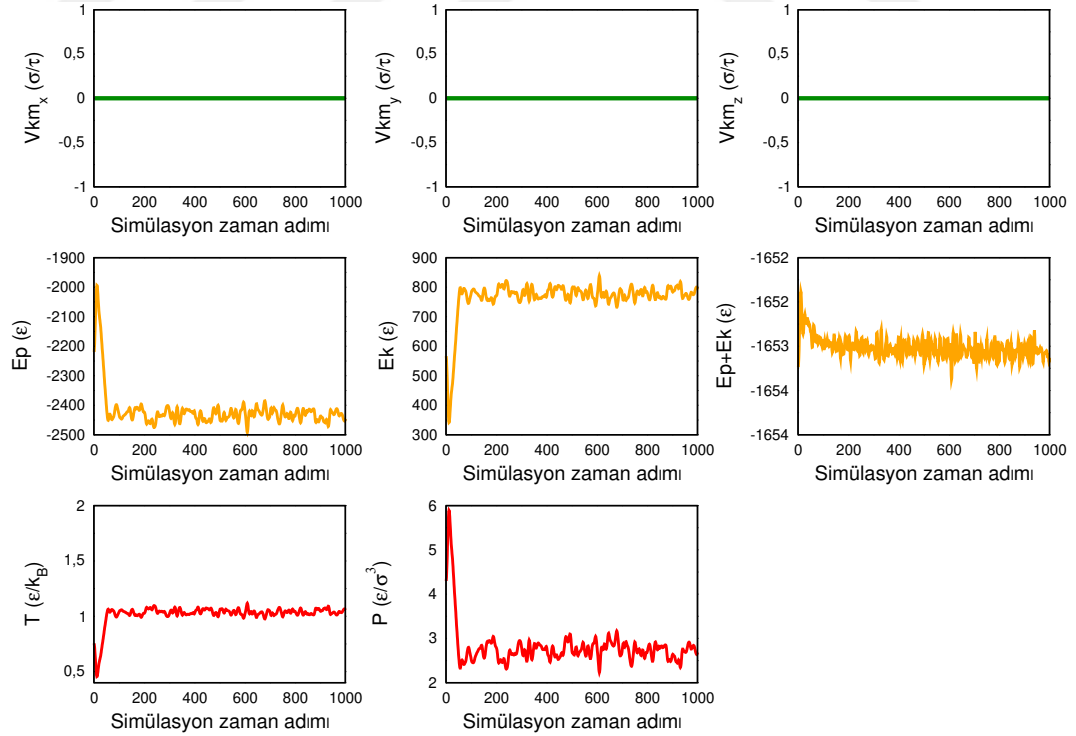
Şekil 3.2 : $T = 3.5 \text{ } \varepsilon/k_B$ ve $T = 0.7 \text{ } \varepsilon/k_B$ iki farklı sistem sıcaklığında dengeye getirilmiş, 500 atomdan oluşan iki farklı Lennard Jones sistemi için hızla bağlı olasılık yoğunluk fonksiyonlarının hızla değişimini gösteren grafikler.

3.3 Katı Sistemin Dengeye Getirilmesi

Bir MD simülasyonunda aslında her koşulda sistem dengeye getirilebilir. Biz sistemimizin ortalama sistem sıcaklığı $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ ve $\rho = 0.8442 \text{ } \sigma^{-3}$ sayı yoğunluğunda (yani birim hacimdeki parçacık sayısında/miktarında) dengeye gelmesini istiyoruz. Sistemi istenilen sıcaklıkta dengeye getirebilmek için, belli aralıklarda parçacıkların hız bileşenleri istenilen sıcaklık değerine göre ayarlanır (velocity scaling). Bu işlem için Denklem 3.3 kullanılır. Örneğin 300000 simülasyon adımı dengeleme yapılıyorsa her 10 adımda bir Denklem 3.3 kullanılarak hız bileşenleri istenilen sıcaklık değerine göre ayarlanır. Böylelikle, hızlar ayarlanarak, sistemin ortalama sıcaklığı istenilen değerde sabitlenmiş olur. Eğer dengeleme yeteri kadar uzun yapılırsa, sistem istenilen koşullarda tam olarak termodinamik dengeye gelmiş olur. Termodinamik dengede ise, artık sistemimizin sıcaklık, basınç, iç enerji gibi termodinamik değişkenlerinin ortalama değerleri zamanla değişmeyecektir. İlk hızlar simülasyona başlarken bir kereliğine $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ sıcaklık değerindeki Maxwell-Boltzmann dağılımına göre verilip, daha sonra ki simülasyon adımlarında hızlar bu ortalama sıcaklığa göre ayarlanmazsa eğer, yani dengeleme yapılmadan 500 atomdan oluşan katı sistem kendi haline bırakılırsa, örneğin 1000 adımlık bir simülasyon neticesinde şu nicelikleri ölçebiliriz: Sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$, sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z , sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri $V_{km_x}, V_{km_y}, V_{km_z}$, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p , sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k , sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$, sistemin anlık sıcaklığı T ve son olarak sistemin anlık basıncı P . Şekil 3.3 ve 3.4 de 500 atomdan oluşan bu sistem için ölçülen yukarıda bahsi geçen on yedi tane niceliğin grafiği görülmektedir.

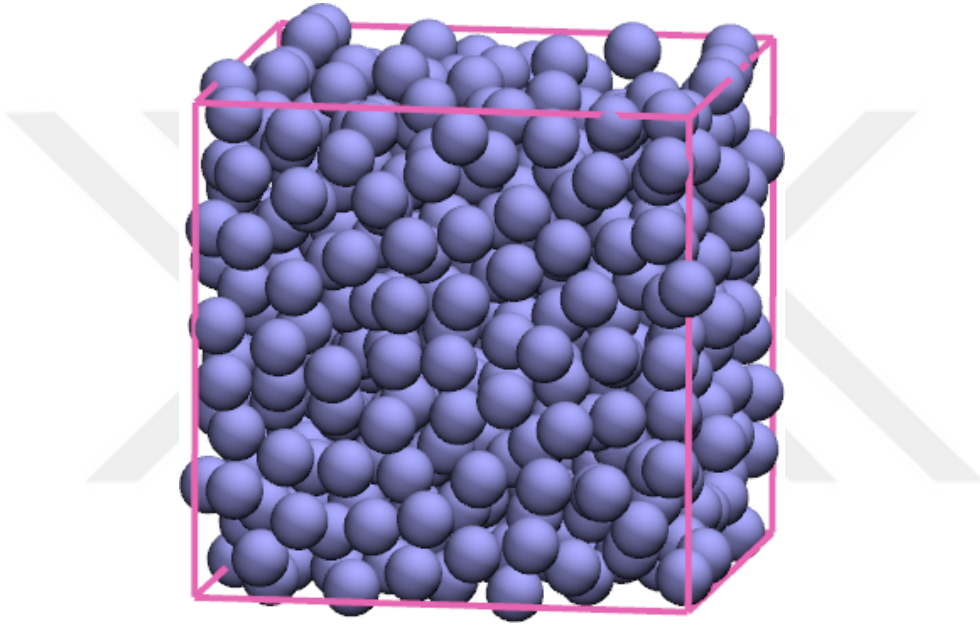


Şekil 3.3 : 500 atomdan oluşan sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{T_x} , F_{T_y} , F_{T_z} 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{T_x} , P_{T_y} , P_{T_z} 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x , KM_y , KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.



Şekil 3.4 : 500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri V_{km_x} , V_{km_y} , V_{km_z} 'nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

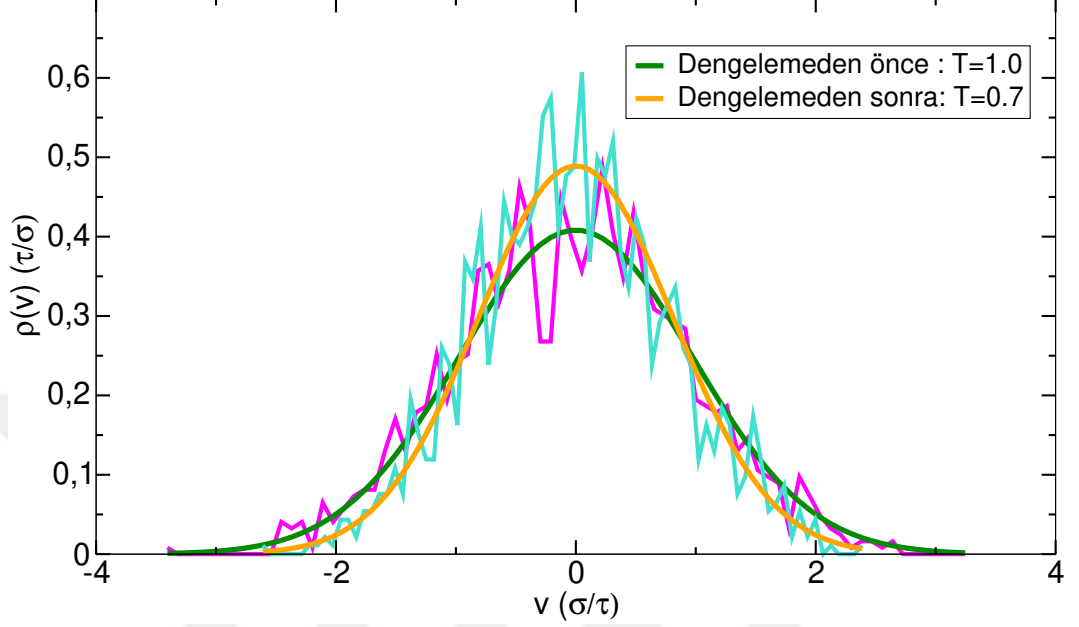
Şekil 3.4 incelendiğinde sistemin ortalama sıcaklığının $T = 1 \text{ } \epsilon/k_B$ 'de sabitlendiği görülmektedir. Biz ise sistemin ortalama sıcaklığının $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ olmasını istiyoruz. Bu nedenle 10 adımda bir hızlar Denklem 3.3 'e göre ayarlanarak sistemin sıcaklığı $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ değerine getirilir. 300000 adım süren dengeleme boyunca toplam da 300000 defa, hızlar istenilen sıcaklığa göre yeniden ölçeklendirilmiştir. Termodinamik dengeye getirilen sistemin anlık simülasyon görüntüsü Şekil 3.5'deki gibidir. Şekilde 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvısı (buz mavisi) ve $V = 592\sigma^3$ hacmindeki simülasyon kutusu (pembe) görülmektedir.



Şekil 3.5 : Ortalama $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ sıcaklığındaki 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvısının (buz mavisi) ve $V = 592\sigma^3$ hacime sahip simülasyon kutusunun (pembe) VMD ile oluşturulmuş anlık simülasyon görüntüsü.

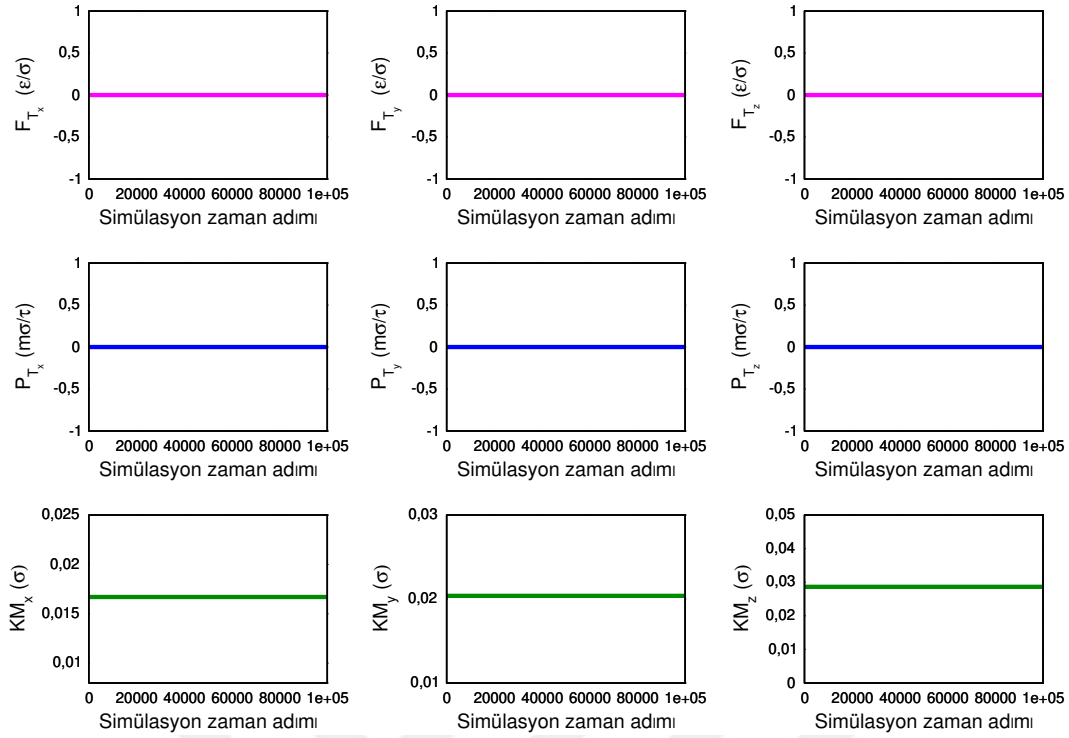
Bir sistemin termodinamik dengede olup olmadığını anlayabilmek için, her hangi bir simülasyon anına ait hız dağılım fonksiyonunu hesaplayabiliriz. Eğer sistemimiz istenilen sıcaklıkta termodinamik dengeye ulaşmış ise hız dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann hız dağılımına benzeyecektir. Şekil 3.6 'da dengelemeden önce ve dengelemeden sonra hesaplanmış iki tane hız dağılım fonksiyonunun hızla değişim grafiği verilmiştir. Şekilde ki birinci grafik dengelemeden önce sistem sıcaklığı $T = 1.0 \text{ } \epsilon/k_B$ iken ölçülen dağılım fonksiyonudur (turkuvaz zikzaklı çizgi). Turuncu grafik, bu dağılım fonksiyonuna yapılmış olan Gaussian yaklaştırma ile bulunan eğridir. Benzer şekilde ikinci dağılım fonksiyonumuz (pembe zikzaklı çizgi) dengelemeden sonra ölçülen ve $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ ortalama sistem sıcaklığına ait dağılım

fonksiyonudur. Yeşil grafik bu dağılım fonksiyonuna yapılan Gaussian fitle bulunan eğridir. Gaussian fitle bulunan dengelemeden önceki ve sonraki sıcaklık değerleri ise sırasıyla $T = 1.0 \epsilon/k_B$ ve $T = 0.7 \epsilon/k_B$ 'dir.

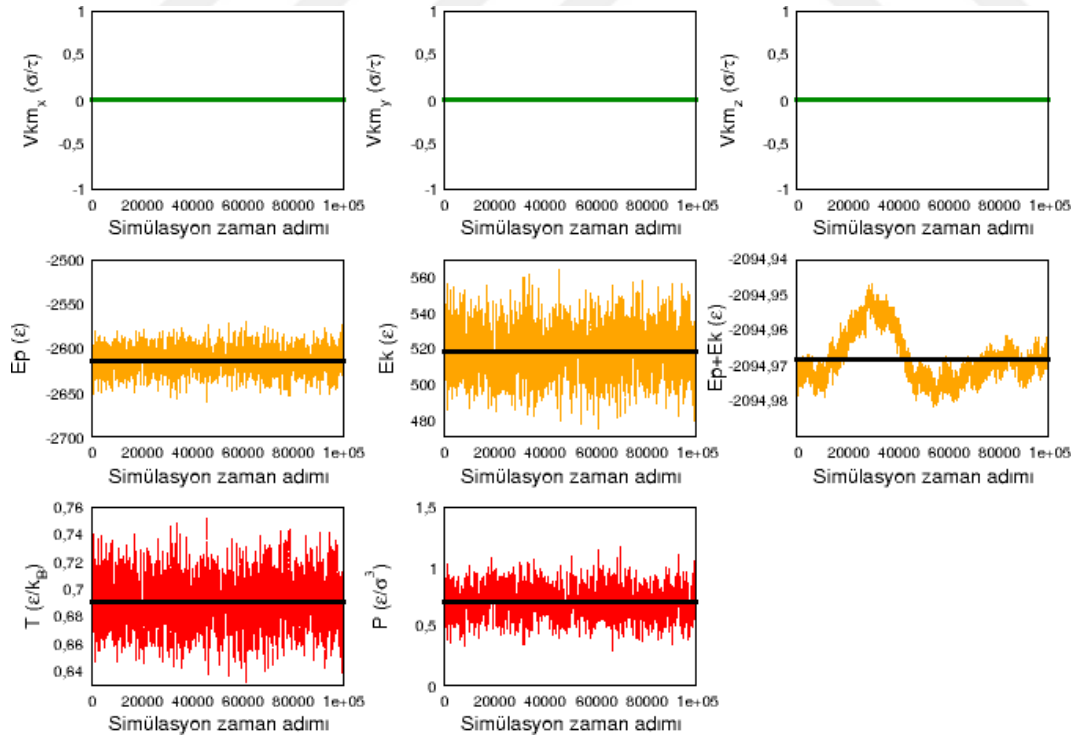


Şekil 3.6 : 500 atomdan oluşan Lennard Jones sıvı sisteminin dengelemeden önce $T = 1.0 \epsilon/k_B$ ve dengelemeden sonra $T = 0.722 \epsilon/k_B$ iki farklı sistem sıcaklığı için, hıza bağlı olasılık yoğunluk fonksiyonlarının hızla değişimini gösteren grafikler.

Dengeleme aşamasından sonra, 100000 adım veri toplanması simülasyonu yapılmıştır. Yukarda bahsi geçen on yedi nicelik ölçülerek her integral adımında ayrı ayrı dosyalara yazdırılmıştır. Şekil 3.7 ve 3.8’de bu on yedi nicelik gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : $T = 0.722 \epsilon/k_B$ sıcaklıktaki $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan Lennard-Jones sistemine etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$ 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$ 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.



Şekil 3.8 : $T = 0.722 \epsilon/k_B$ sıcaklıktaki $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri $V_{km_x}, V_{km_y}, V_{km_z}$ 'nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

Tablo 3.1’de veri toplanması aşamasında ölçülen bu on yedi niceliğin 100000 simülasyon anı üzerinden alınan aritmetik ortalamaları ve ortalamaların standart sapma değerleri (hatalar) verilmiştir.

Çizelge 3.1 : $T = 0.722 \epsilon/k_B$ sıcaklıktaki $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan Lennard-Jones sistemi için ölçülen niceliklerin 100000 simülasyon anı üzerinden aritmetik ortalamaları $\langle \dots \rangle$ ve ortalamaların standart sapma değerleri, yani hatalar, σ , verilmiştir.

ölçülebilir	$\langle \text{ölçülebilir} \rangle$	$\sigma(\text{ölçülebilir})$
KM_x	0.016706	0
KM_y	0.020372	0
KM_z	0.02863	0
Vkm_x	0	0
Vkm_y	0	0
Vkm_z	0	0
P_{T_x}	0	0
P_{T_y}	0	0
P_{T_z}	0	0
F_{T_x}	0	0
F_{T_y}	0	0
F_{T_z}	0	0
E_k	518.638137	9.989531
E_p	-2613.606065	22.419134
E_k+E_p	-2094.967928	1.006530
T	0.691518	0.013319
P	0.702131	0.036869

3.4 MD Programının Test Edilmesi

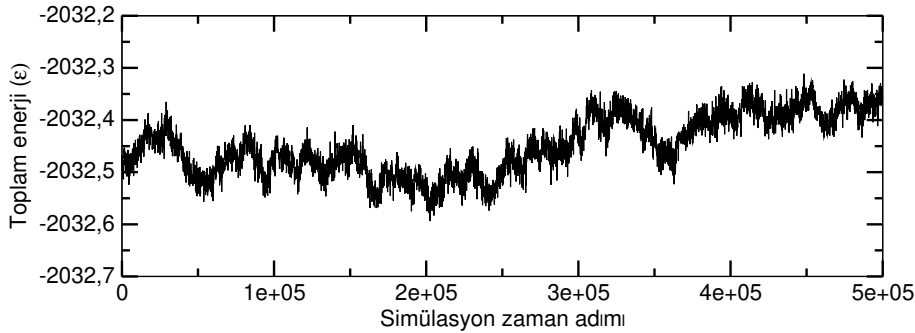
Bu bölümde öncelikle 500 atomdan oluşan küçük katı bir sistem hazırlanmıştır. Daha sonra, çalışılan ortamın sıcaklığı $T^* = 0.722$ olacak şekilde sistem dengeye getirilmiştir. Dengeye gelmiş sistem üzerinde ölçme işlemini gerçekleştirelebilmek amacıyla, MD Fortran programı kullanılarak 100000 simülasyon adımı veri(data) toplanması sağlanmıştır. MD programının doğru çalışıp çalışmadığını test etmek için, sistemin toplam enerjisi ve toplam momentumunun zamanla değişip değişmediği veri toplanması sırasında kontrol edilmelidir. Eğer bu iki nicelik zamanla değişmiyorsa, MD kodunun doğru çalıştığı söylenebilir. Eğer MD programımız doğru bir şekilde çalışıyorsa, veri toplanması simülasyonu sırasında sıcaklık, basınç, toplam kinetik enerji gibi sistemin termodinamik değişkenlerini ölçebiliriz.

3.4.1 Toplam enerji ve toplam momentum testi

Sistemin anlık toplam enerjisi, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi ile sistemin anlık toplam potansiyel enerjisinin toplamına eşittir. Her simülasyon adımında kütle merkezine göre hesaplanan toplam enerji aşağıdaki gibidir:

$$\text{Sistemin Anlık Toplam Enerjisi} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^d \frac{1}{2} m_i v_{ik}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (3.33)$$

Burada m_i i. atomun kütlesi, v_{ik} i. atomun hızının k bileşeni, U_{ij} i. ve j. atom arasındaki potansiyel enerji, r_{ij} i. atom ile j. atom arasındaki uzaklık vektörü, N toplam atom sayısı, d ise uzayın boyutudur, d=1,2,3 . Anlık toplam enerji, simülasyon sırasında Δt zaman aralıklarında ölçülür. Δt burada, Newton hareket denklemlerini çözmek için kullandığımız zaman integrali algoritmasında kullanılan zaman adımıdır. Anlık toplam enerji aynı zamanda, çalıştığımız sistemin termodinamik bir değişkeni olan iç enerjisidir. Makroskopik, yani gözle görebildiğimiz dünyada, laboratuvar ortamında yapılan deneylerle ölçülemeyecek olan bu nicelik, MD simülasyonu ile kolaylıkla ölçülebilmektedir.



Şekil 3.9 : 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin anlık toplam iç enerjisinin simülasyon zaman adımı ile değişim grafiği.

Şekil 3.9 'da $\Delta t = 0.003\tau$ zaman integrasyonu adımı ve 500000 simülasyon adımı için hesaplanmış sistemin toplam iç enerjisinin, simülasyon zaman adımı ile değişimi görülmektedir. İzole bir sistem için, yani sisteme dışardan etki eden herhangi bir dış kuvvet yoksa, ya da net dış kuvvet sıfırsa, bu sistemin toplam momentumu korunur, yani zamanla değişmez. Momentumun korunumu ilkesi, parçacıklardan oluşan bir sistemin kütle merkezi tanımı kullanılarak ifade edilebilir. Örneğin bu bölümde incelediğimiz nsıvı=500 atomdan oluşan izole sistemimizin üç boyuttaki kütle merkezi

koordinatları aşağıdaki formüllerle (N yerine 500 yazarak) şu şekilde bulunur:

$$x_{km} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \cdots + m_N x_N}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i x_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.34)$$

$$y_{km} = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2 + \cdots + m_N y_N}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i y_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.35)$$

$$z_{km} = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2 + \cdots + m_N z_N}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i z_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.36)$$

Kütle merkezinin konum vektörü $\mathbf{r}_{km}$ aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mathbf{r}_{km} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 + \cdots + m_N \mathbf{r}_N}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.37)$$

Denklem 3.34, 3.35 ve 3.36 'nın zamana göre birinci türevleri, $\frac{dx_{km}}{dt}$, $\frac{dy_{km}}{dt}$, $\frac{dz_{km}}{dt}$ şeklinde alınarak, 500 parçacıktan oluşan sistemimizin kütle merkezi hızlarını bulabiliriz. Kütle merkezinin hareket miktarına momentum denir. Parçacıklardan oluşan bir sisteminin toplam momentumu, kütle merkezinin hızı ile sistemi oluşturan parçacıkların toplam kütlelerinin çarpımına eşittir. Örneğin bizim simülasyonunu yaptığımız nsıvı=500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y ve z bileşenleri aşağıdaki gibi

$$v_{km,x} = \frac{m_1 v_{1x} + m_2 v_{2x} + \cdots + m_N v_{Nx}}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{ix}}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.38)$$

$$v_{km,y} = \frac{m_1 v_{1y} + m_2 v_{2y} + \cdots + m_N v_{Ny}}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{iy}}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.39)$$

$$v_{km,z} = \frac{m_1 v_{1z} + m_2 v_{2z} + \cdots + m_N v_{Nz}}{m_1 + m_2 + \cdots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{iz}}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.40)$$

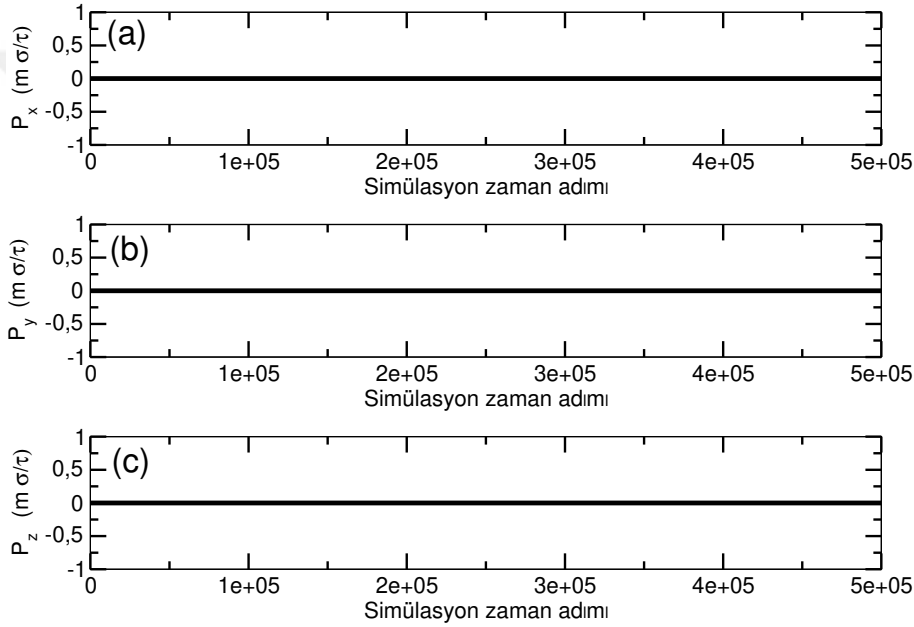
hesaplanır. Kütle merkezi hızı tek bir vektörel denklem şeklinde aşağıdaki gibi

$$\mathbf{v}_{km} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 + \dots + m_N \mathbf{v}_N}{m_1 + m_2 + \dots + m_N} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.41)$$

yazılabilir. Toplam kütle $M_T = m_1 + m_2 + \dots + m_N$ 'ye eşit alınırsa Denklem 3.41

$$\mathbf{P} = M_T \mathbf{v}_{km} = m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 + \dots + m_N \mathbf{v}_N \quad (3.42)$$

yukarıdaki gibi yazılabilir. Sistemin toplam momentumu da bir hareket sabiti olup, simülasyon boyunca zamanla değişmemelidir.



Şekil 3.10 : 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin anlık toplam momentumunun x,y, ve z bileşenleri: (a) P_x , (b) P_y , (c) P_z 'in simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

Şekil 3.10'da $n_{sıvı}=500$ atomdan oluşan sıvı sisteminin 500000 simülasyon zaman adımı boyunca toplam momentumunun x,y ve z bileşenleri olan sırasıyla, P_x , P_y , P_z 'in simülasyon zaman adımı ile değişmediği görülmektedir. Dolayısıyla MD programının doğru bir şekilde çalıştığı söylenebilir.

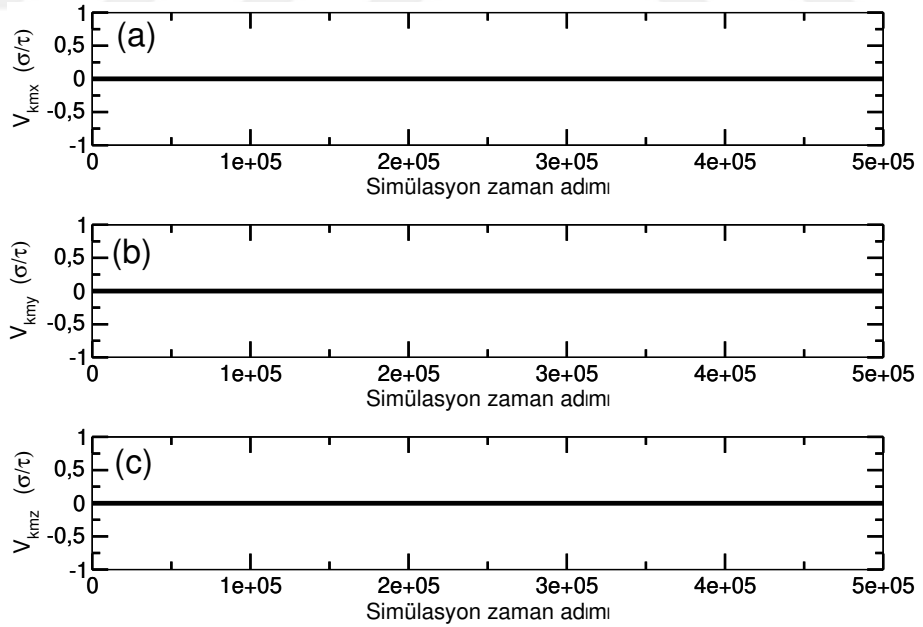
Sisteme etki eden kuvvet türlerini iki kısma ayırabiliriz. Birincisi iç kuvvetler, ikincisi ise dış kuvvetlerdir. İzole sistemlerde sisteme etki eden net dış kuvvet sıfırdır. Ve sisteme etki eden kuvvet türü yalnızca iç kuvvetlerdir. Newton'un 3.Yasası olan etki-tepki kanunu gereği, iç kuvvetler çiftler halinde oluşur, ve bu kuvvet çiftlerini oluşturan iki kuvvet, birbirine eşit büyüklükte ve zıt yönlüdür. Örneğin i.atomun,

komşusu olan j.atoma uyguladığı kuvvet $\mathbf{F}_{ji}$ ise, j. atomun i.atoma uyguladığı kuvvet etki-tepki yasasından dolayı $\mathbf{F}_{ij}$ olup, $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ eşittir. Bu iki kuvvetin toplamı sıfır olacağı için, parçacıklardan oluşan sisteme etki eden toplam iç kuvvet sıfırdır. Sisteme etki eden dış kuvvet de sıfır olduğu için, sisteme etki eden bileşke(net) kuvvet sıfıra

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{i,iç} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{i,dış} = 0 \quad (3.43)$$

$$\mathbf{F}_{net} = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 + \dots + \mathbf{F}_N = 0 \quad (3.44)$$

eşittir. Eğer sistemin kütle merkezi hızı başlangıçta sıfırsa ve bu sisteme etki eden net kuvvet de sıfırsa, bu sistemin kütle merkezi hızı zamanla değişmez, hep sıfıra eşit olmak zorundadır. Örneğin 500 atomlu katı sistemimizi oluşturan atomlara ilk hızları Maxwell Boltzmann dağılımına göre verildikten sonra, bu hızlardan kütle merkezi hızı çıkartılır, ki böylelikle sistemin kütle merkezi hızı sıfırlanmış, ve sistem statik dengede kalmış olur. Şekil 3.11’de 500000 adım süren simülasyon boyunca 500 atomlu sıvı sistemin kütle merkezi hızının sıfır olduğu, yani kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri v_{kmx} , v_{kmy} , v_{kmz} ’nin aynı anda sıfır olduğu ve zamanla değişmediği görülmektedir.

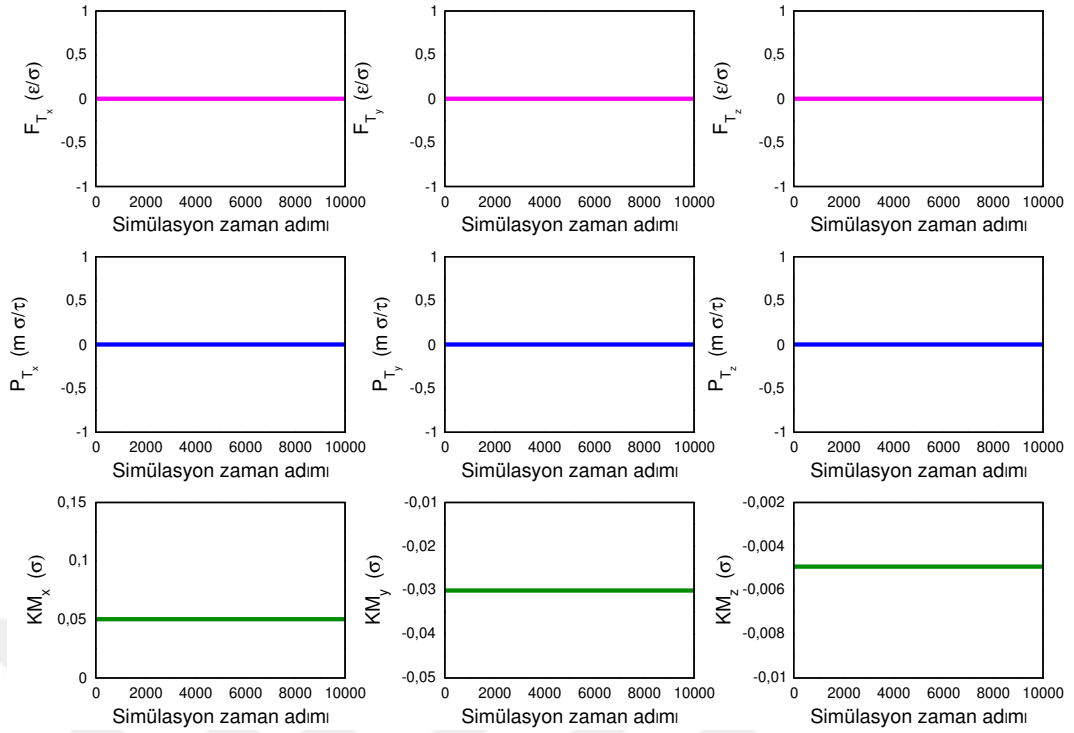


Şekil 3.11 : 500 atomlu Lennard-Jones sıvı sisteminin anlık kütle merkezi hızının sırasıyla x,y,z bileşenleri: (a) v_{kmx} , (b) v_{kmy} , (c) v_{kmz} ’nin simülasyon zaman adımı ile değişimi grafikleri.

3.4.2 DPD termostat etkisi

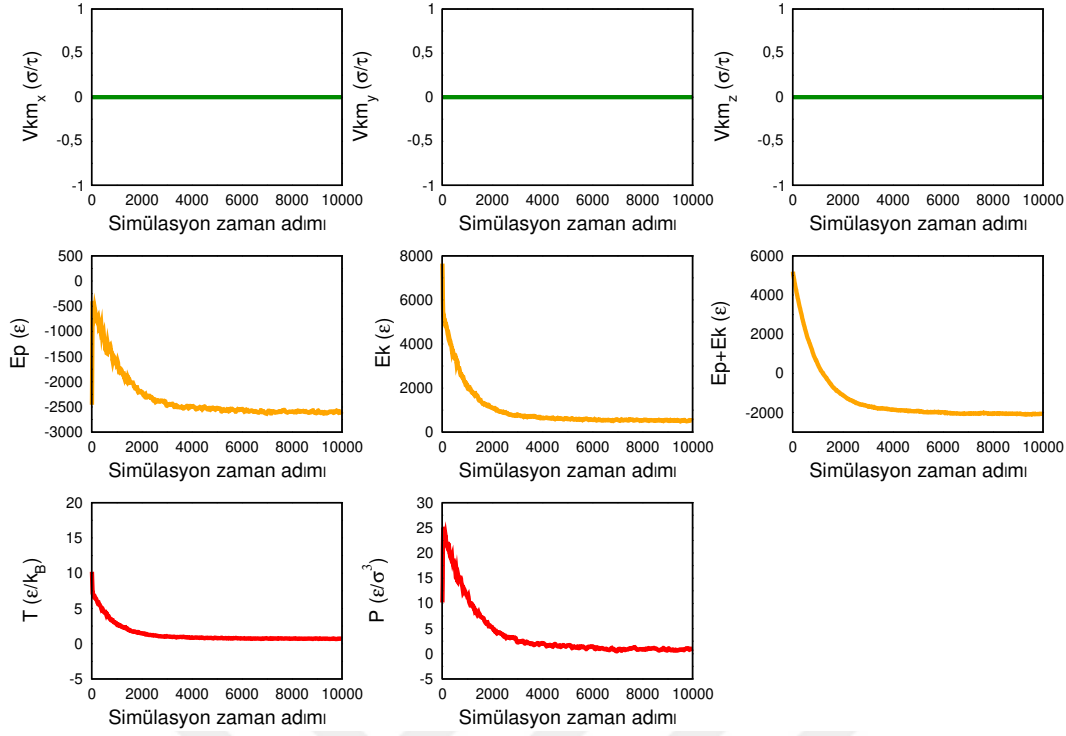
DPD (Dissipative Particle Dynamics), MD 'de kullanılan Lennard-Jones (12,6) potansiyel enerjisinden türetilen korunumlu Lennard-Jones (13,7) kuvvetine iki tane yeni korunumsuz kuvvetin eklenmesiyle elde edilir. Bundan dolayı aslında DPD bir MD simülasyonudur [141]. DPD termostat da, her parçacık, birlikte hareket eden atom ve/veya molekül topluluğunu temsil eder. Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan MD modeli gibi kabalaştırılmış (coarse-grained) bir modeldir. DPD termostatın en önemli özelliği, sistemin toplam momentumunun korunmasına neden olmasıdır. Bunun da nedeni, aynen MD de olduğu gibi, DPD de kullanılan rastlantısal $\mathbf{F}_R$ (random force) ve sürtünme kuvvetleri $\mathbf{F}_D$ (dissipative force)'nin Newton'un hareket yasalarına uyan çiftli/ikili toplanabilir kuvvetler olmalarıdır. Parçacıklar arası her çarpışmada yani her kuvvet etkileşmesi sırasında, momentum korunur, ki bu durum momentumun lokal olarak korunduğu anlamına gelir. Momentumun yanında sıcaklık ve kütle de korunur, bundan dolayı $\mathbf{F}_R$ ve $\mathbf{F}_D$ sistemin hidrodinamik davranışını doğru bir şekilde tarif ederken, korunumlu kuvvetler sistemin termodinamik davranışından sorumludur.

DPD termostatın etkisini test etmek için, 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvısı kullanılmıştır. İlk test olarak bu sistemin ilk sıcaklığı $T = 10\varepsilon/k_B$ gibi yüksek bir değere ayarlanmıştır. Daha sonra ise DPD termostat etkisi ile ortalama sistem sıcaklığının $T = 0.722\varepsilon/k_B$ gibi daha düşük bir değere düşmesi sağlanmıştır. Şekil 3.12'de sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$, sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişimi verilmiştir.



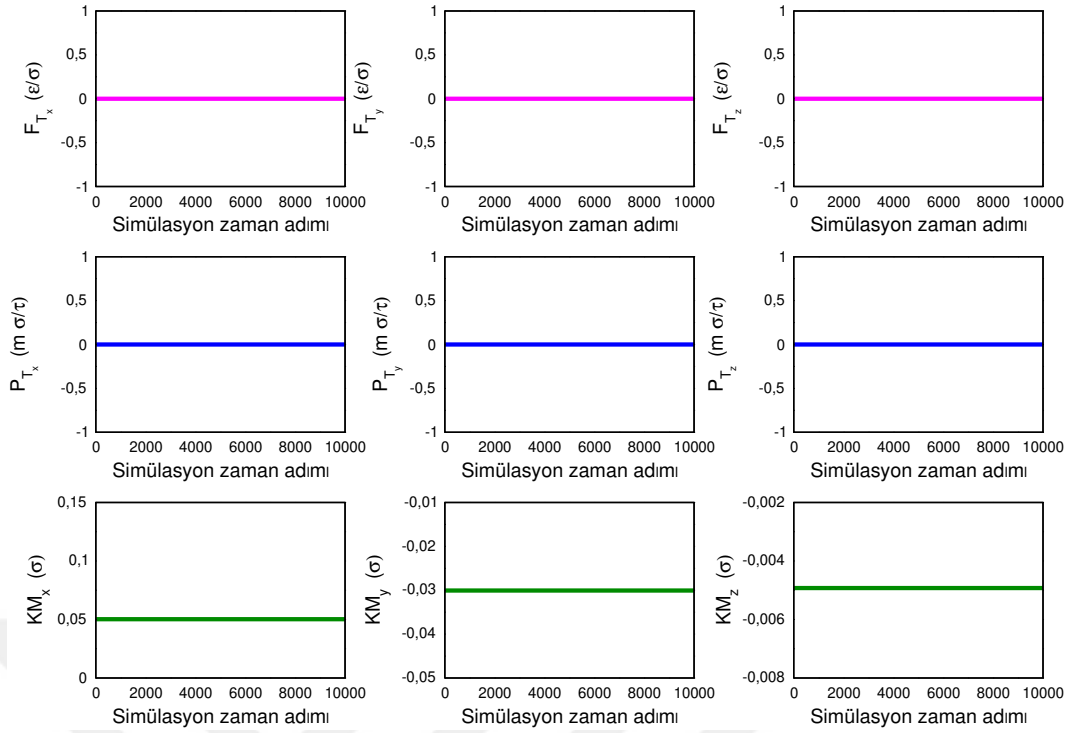
Şekil 3.12 : 500 atomdan oluşan sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{T_x} , F_{T_y} , F_{T_z} 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{T_x} , P_{T_y} , P_{T_z} 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x , KM_y , KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

Şekil 3.13'de sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri V_{km_x} , V_{km_y} , V_{km_z} , sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p , sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k , sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$, sistemin anlık sıcaklığı T ve son olarak sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişimi verilmiştir.



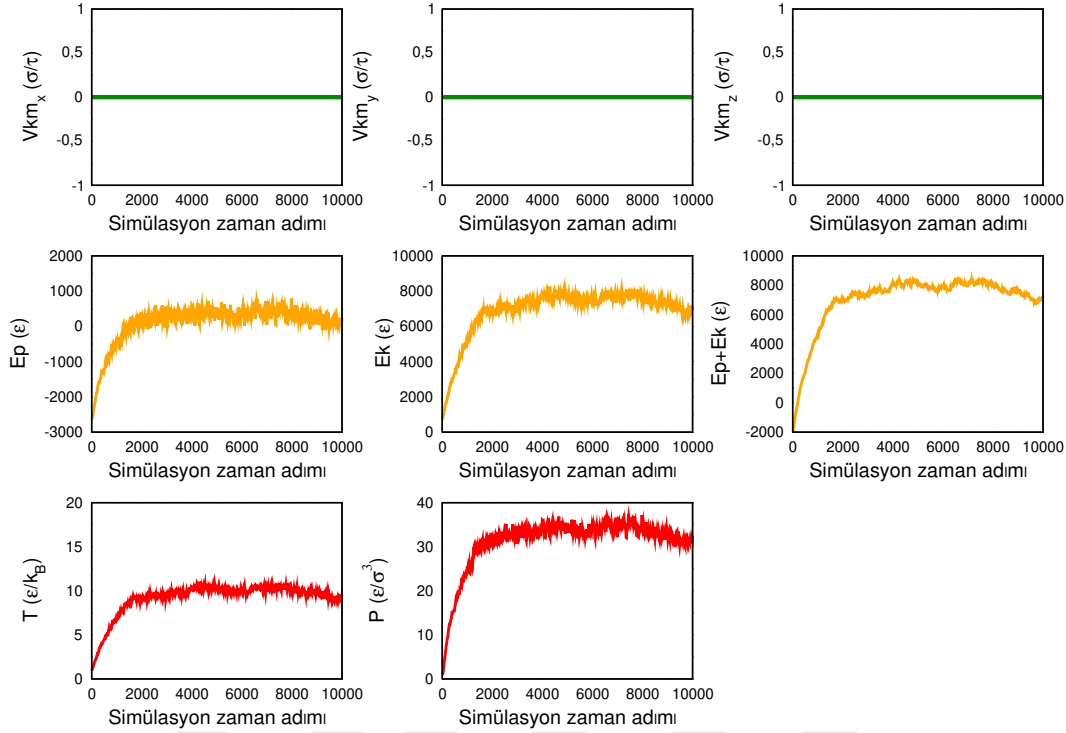
Şekil 3.13 : 500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri V_{km_x} , V_{km_y} , V_{km_z} nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p ’ nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k ’ nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ ’ nin, sistemin anlık sıcaklığı T ’ nin ve sistemin anlık basıncı P ’ nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

İkinci test olarak 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sistemin ilk sıcaklığı $T = 0.722\epsilon/k_B$ gibi çok düşük bir değere ayarlanmıştır. Daha sonra ise DPD termostat etkisi ile ortalama sistem sıcaklığının $T = 10\epsilon/k_B$ gibi daha yüksek bir değere yükselmesi sağlanmıştır. Şekil 3.14’de sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri $F_{T_x}, F_{T_y}, F_{T_z}$, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri $P_{T_x}, P_{T_y}, P_{T_z}$, sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x, KM_y, KM_z ’nin simülasyon zaman adımı ile değişimi verilmiştir.



Şekil 3.14 : 500 atomdan oluşan sisteme etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{T_x} , F_{T_y} , F_{T_z} 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{T_x} , P_{T_y} , P_{T_z} 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x , KM_y , KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

Şekil 3.15'de sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri V_{km_x} , V_{km_y} , V_{km_z} , sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p , sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k , sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$, sistemin anlık sıcaklığı T ve son olarak sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişimi verilmiştir.



Şekil 3.15 : 500 atomdan oluşan sistemin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri V_{km_x} , V_{km_y} , V_{km_z} nin, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p ’ nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k ’ nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ ’ nin, sistemin anlık sıcaklığı T ’ nin ve sistemin anlık basıncı P ’ nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

3.4.3 Basıncı, yoğunluk, sıcaklık testi

Makroskopik veya MD simülasyonunda ele alınan bir sistemi tanımlamak için gerekli olan fiziksel büyüklüklere termodinamik değişkenler adı verilir. Termodinamik değişkenlere örnek olarak sistemin anlık basıncı, anlık sıcaklığı, anlık toplam iç enerjisi, hacmi, ve yoğunluğu örnek verilebilir. Ele alınan bir sistemin termodinamik değişkenlerindeki her değişiklik bir süreçtir. Örneğin sistemin yoğunluğunu, ya da sıcaklığını değiştirmek gibi. Bu süreçleri kolayca ve görsel olarak, genel adı (P-V) olan faz diyagramlarıyla gösterebiliriz.

3.4.3.1 Lennard-Jones sıvısı

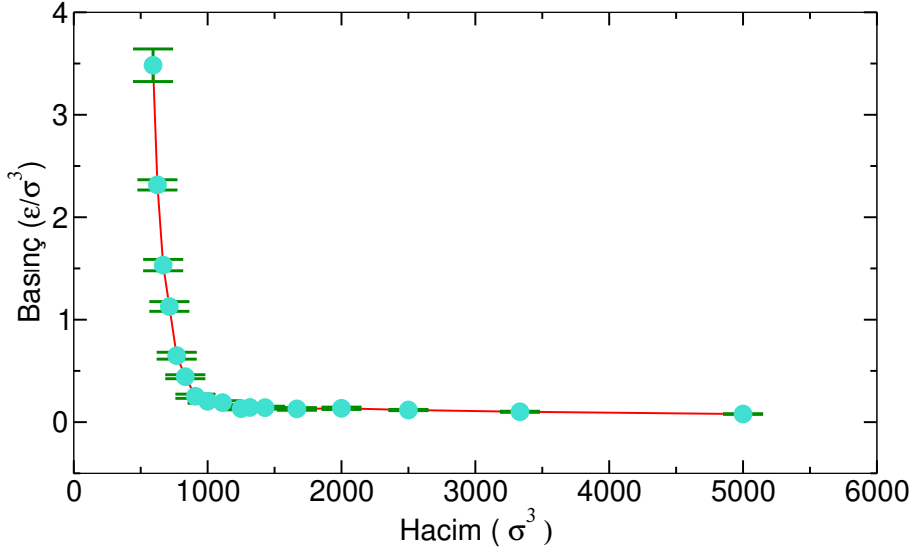
Bu bölümde öncelikle sabit sıcaklıkta (izotermal) ve sabit hacimde (izokorik) süreçler çalışılmıştır, ve bu süreçlere ait sırasıyla (P-V) ve (P-T) faz diyagramları çıkarılmıştır. İzotermal süreç için, 500 atomdan oluşan bulk sıvısının simülasyonu ortalama sistem sıcaklığı $T = 1.15 \text{ } \epsilon/k_B$ için, mikrokronik kümede (NVE sabit) çalışılmıştır. Önceden $T = 0.722 \text{ } \epsilon/k_B$ sıcaklığında dengeye getirilmiş nsıvı = 500 atomdan

meydana gelen Lennard-Jones sıvısından oluşan bir sistem hazırlanmıştı. Bu sistemin $T = 1.15 \epsilon/k_B$ sıcaklığındaki P-V faz diagramını çıkartmak için 17 farklı sayı yoğunluk değeri seçildi. Bu 17 farklı sistemin her biri istenilen sıcaklık ve yoğunluk değeri için termodinamik dengeye getirildi. Dengeleme süresi her bir sistem için 100000 adım olarak seçildi. Dengelemeden sonra veri toplama aşaması başladı, ve 17 sistemin her biri için toplam da 100000 adım ölçüm yapıldı. Toplamda, her biri 100000 adım süren, 34 farklı simülasyon gerçekleştirilmiş oldu. Veri toplanması aşaması bittiğinde 100000 simülasyon anı üzerinden ortalama basınç değerleri hesaplandı. Bu 17 farklı hacim (yoğunluk) değerleri ve bu değerlere karşılık gelen ortalama basınç değerleri ve ortalamaların standart sapmaları (hatalar) Tablo 3.2 de verilmiştir. Sabit $T = 1.15 \epsilon/k_B$ sıcaklığındaki (P-V) faz diyagramı ise Şekil 3.16’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : $T = 1.15 \epsilon/k_B$ ortalama sistem sıcaklığına sahip 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminde, 17 farklı yoğunluk (hacim) değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapma değerleri σ (hatalar).

Yoğunluk (σ^{-3})	Hacim (σ^3)	<Basınç> $\pm \sigma$ (ϵ/σ^3)
0.84	592	3.484 ± 0.159
0.80	625	2.316 ± 0.045
0.75	668	1.533 ± 0.055
0.70	714	1.129 ± 0.048
0.65	769	0.648 ± 0.033
0.60	833	0.443 ± 0.019
0.55	909	0.252 ± 0.021
0.50	1000	0.203 ± 0.019
0.45	1111	0.190 ± 0.019
0.40	1250	0.132 ± 0.012
0.38	1316	0.143 ± 0.014
0.35	1429	0.141 ± 0.014
0.30	1667	0.129 ± 0.013
0.25	2000	0.135 ± 0.011
0.20	2500	0.118 ± 0.006
0.15	3333	0.101 ± 0.005
0.10	5000	0.079 ± 0.003

Şekil 3.16’de de görüldüğü üzere, sistemdeki parçacık sayısı sabit iken, sistemin hacmi arttıkça yani sayı yoğunluğu azaldıkça sistemin basıncında azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 3.16 : $T = 1.15 \epsilon/k_B$ sistem sıcaklığına sahip 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminin basıncının hacimle değişim grafiği.

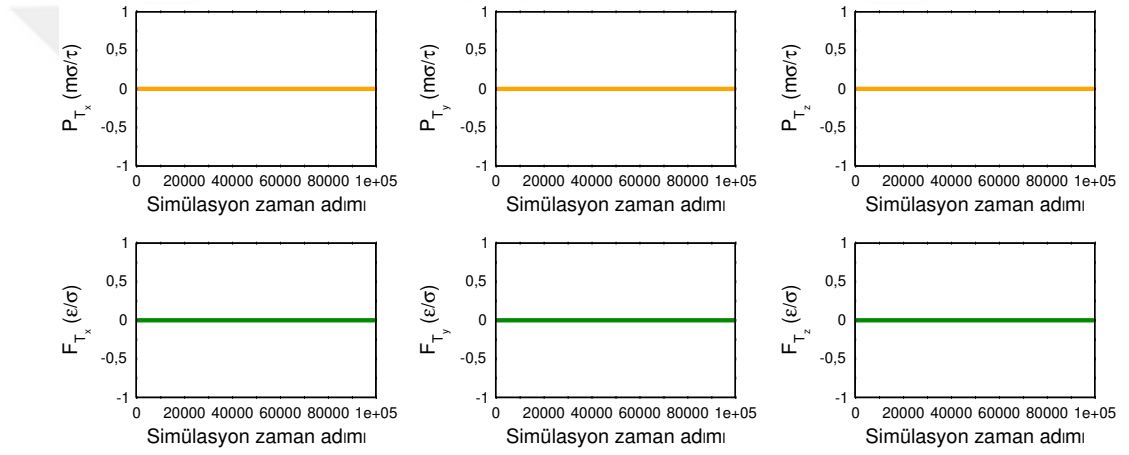
Şekil 3.17 'de ve Tablo 3.3'de ise sayı yoğunluğu $\rho = 0.1 \sigma^{-3}$ için mikrokanonik

Çizelge 3.3 : 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri v_{kmx} , v_{kmy} , v_{kmz} 'in, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{Tx} , P_{Ty} , P_{Tz} 'nin, sisteme etki eden net kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{Tx} , F_{Ty} , F_{Tz} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin toplam anlık iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin 100000 simülasyon zaman adımı üzerinden aritmetik ortalamaları $\langle \dots \rangle$ ve bu ortalama değerlerin standart sapmaları, σ .

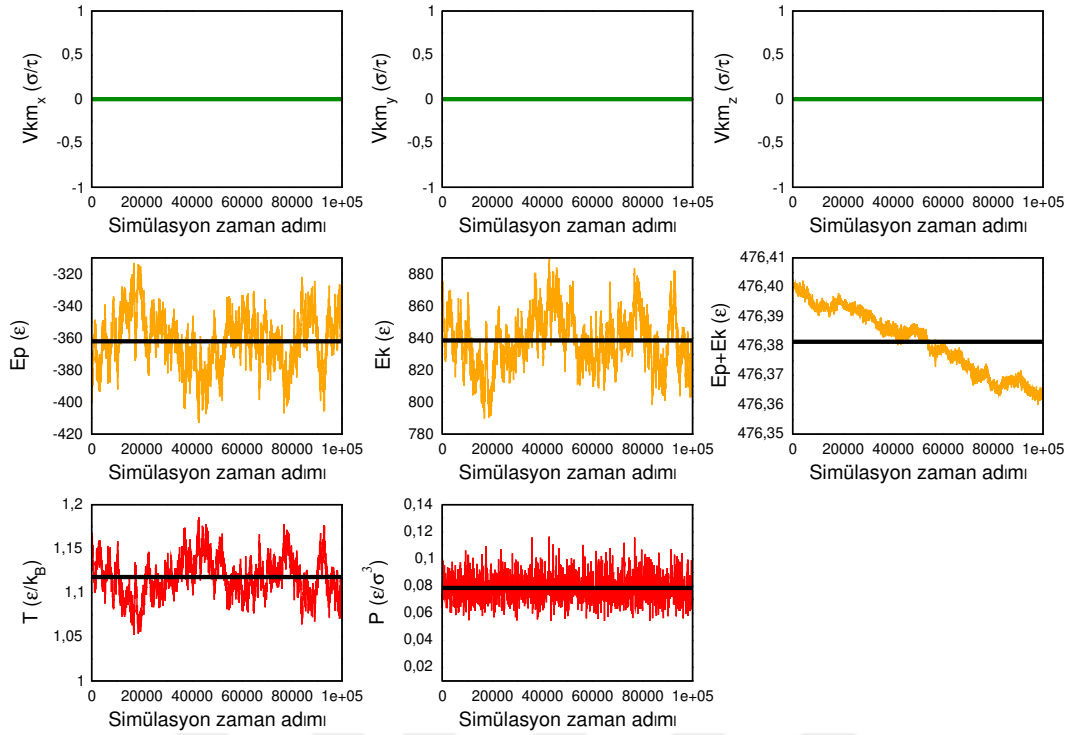
ölçülebilir	$\langle \text{ölçülebilir} \rangle$	$\sigma(\text{ölçülebilir})$
V_{kmx}	0	0
V_{kmy}	0	0
V_{kmz}	0	0
P_{Tx}	0	0
P_{Ty}	0	0
P_{Tz}	0	0
F_{Tx}	0	0
F_{Ty}	0	0
F_{Tz}	0	0
E_k	838.468326	32.513799
E_p	-362.086882	21.406575
$E_k + E_p$	476.381444	0.291099
T	1.117958	0.043352
P	0.078586	0.003112

kümede, 500 atomdan oluşan bulk sistemin, $T = 1.15 \epsilon/k_B$ sıcaklığındaki, toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{Tx} , P_{Ty} , P_{Tz} 'nin ve sisteme etki eden bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{Tx} , F_{Ty} , F_{Tz} 'nin 100000 simülasyon zaman adımı ile

değişimi grafikleri, ortalama değerleri ve bu ortalama değerlerin standart sapmaları (hatalar) verilmiştir. Şekil 3.18’de ve Tablo 3.3’ de ise aynı sistem için, 100000 simülasyon adımı boyunca, termodinamik değişkenler: anlık sıcaklık, anlık basınç, anlık toplam enerjinin (iç enerji) ve de anlık toplam kinetik enerjinin ,anlık toplam potansiyel enerjinin ve kütle merkezi hızının x,y,z bileşenlerinin zamanla nasıl değiştiği, ortalama değerleri ve bu ortalama değerlerin standart sapmaları (hatalar) verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere mikrokantonik kümede çalışıldığı için toplam enerji çok az dalgalanma göstermektedir, daha önce de belirtildiği üzere bunlar fiziksel dalgalanmalar olmayıp, kullanılan integrasyon algoritmasından kaynaklanan nümerik hatalardır.



Şekil 3.17 : Sistemin toplam momentumun x,y,z bileşenleri P_{Tx} , P_{Ty} , P_{Tz} 'nin ve sisteme etki eden toplam net kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{Tx} , F_{Ty} , F_{Tz} 'nin 100000 simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.



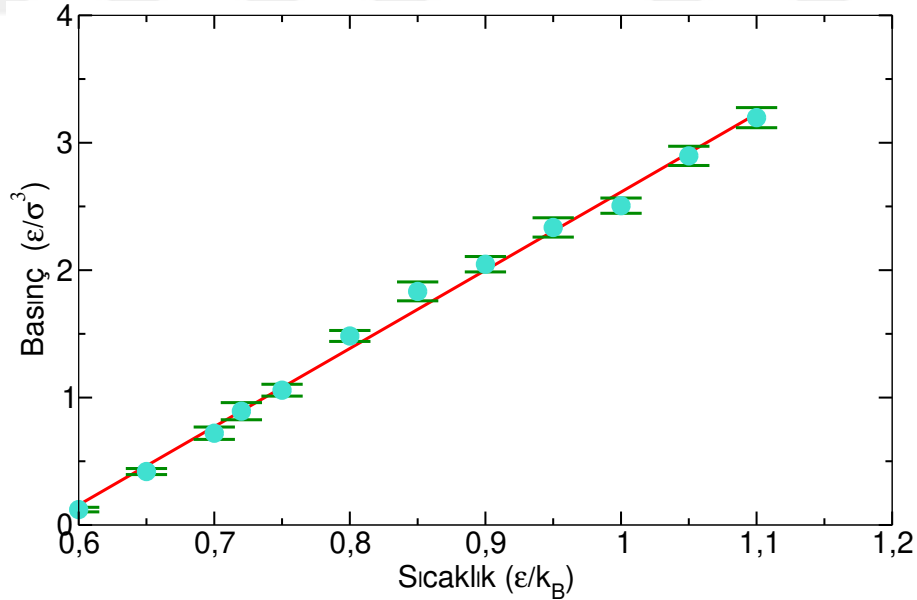
Şekil 3.18 : 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x bileşeni v_{kmx} , y bileşeni v_{kmy} , z bileşeni v_{kmz} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin toplam anlık iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

Bu çalışmada ise, sabit hacimdeki (izokorik) süreçler çalışılmıştır, ve bu süreçlere ait (P-T) faz diyagramı çıkarılmıştır. İzokorik süreçler için, 500 atomdan oluşan bulk sıvısının simülasyonu, sayı yoğunluğu $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ için, mikrokronik kümede (NVE sabit) çalışılmıştır. Bu sistemin sabit hacim $V = 592\sigma^3$ 'de, P-T faz diagramını çıkartmak için, 12 farklı sıcaklık değeri seçildi. Bu 12 farklı sistemin her biri, istenilen sabit yoğunluk ve 12 farklı sıcaklık değeri için termodinamik dengeye getirildi. Dengeleme süresi her bir sistem için 100000 adım olarak seçildi. Dengelemeden sonra veri toplama aşaması başladı, ve 12 sistemin her biri için toplam da 100000 adım ölçüm yapıldı. Toplamda, her biri 100000 adım süren, 24 farklı simülasyon gerçekleştirilmiş oldu. Veri toplanması aşaması bittiğinde 100000 simülasyon anı üzerinden ortalama basınç değerleri hesaplandı. Bu 12 farklı sıcaklık değeri, bu değerlere karşılık gelen ortalama basınç değerleri ve bu ortalama değerlerin standart sapmaları (hatalar) Tablo 3.4'de verilmiştir. Sabit hacim $V = 592\sigma^3$ 'de, (P-T) faz diyagramı ise

Çizelge 3.4 : $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğuna sahip 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sisteminde, 12 farklı sıcaklık değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapma değerleri σ (hatalar).

Sıcaklık (ϵ/k_B)	$\langle \text{Basınç} \rangle \pm \sigma$ (ϵ/σ^3)
0.60	0.121 ± 0.018
0.65	0.420 ± 0.024
0.70	0.720 ± 0.049
0.72	0.893 ± 0.067
0.75	1.058 ± 0.047
0.80	1.484 ± 0.043
0.85	1.833 ± 0.074
0.90	2.047 ± 0.060
0.95	2.335 ± 0.076
1.00	2.506 ± 0.060
1.05	2.897 ± 0.076
1.10	3.197 ± 0.079

Şekil 3.19’de verilmiştir. Şekil 3.19’de ve Tablo 3.4’de de görüldüğü üzere, sistemin sayı yoğunluğu sabit iken, diğer bir değişle hacmi sabit iken, sistemin sıcaklığı arttıkça, sistemin basıncında artma olduğu gözlemlenmiştir.

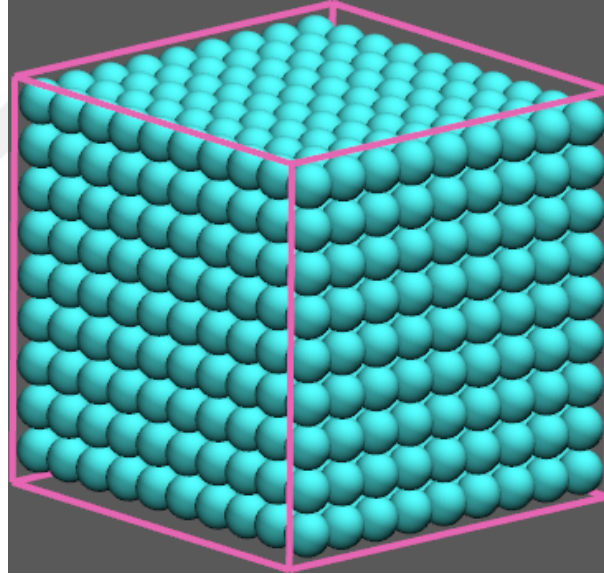


Şekil 3.19 : Sabit sayı yoğunluğu $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ ve hacime $V = 592\sigma^3$ sahip, 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvı sisteminin basıncının sıcaklıkla değişim grafiği.

3.4.3.2 Polimer sıvısı

Polimer sıvısının PVT testi için öncelikle 810 monomer, basit kübik örgü şeklinde olan kristal katı yapısının kafes noktalarına simülasyon kutusunun orta noktasına göre

yerleştirildi. Atomlar arası mesafe belirlenirken, basit kübik örgünün birim kübik hücresinin bir kenarının uzunluğu bulundu. Bu değeri bulabilmek için $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğu seçildi. Başka sayı yoğunlukları da seçebiliriz. Önemli olan, burada ilk defa simülasyonunu gerçekleştireceğimiz polimer sıvısını oluşturacak olan zincirlere ya da monomerlere ilk konum değerlerini verebilmektir. Bu sayı yoğunluğunda, simülasyon kutusunun hacmi ise $V = 1028\sigma^3$ 'dür. Bu yoğunluk değerini kullanarak bulduğumuz bir atomun kapladığı kübik hacim yaklaşık $1.27\sigma^3$ 'dür. Bu değeri kullanarak atomlar arası mesafeyi bulabiliriz, ki bu da yaklaşık $a = 1.1\sigma$ çıkar. a daha önce de belirtildiği üzere, birim kübik hücrenin bir kenarının uzunluğunu verecektir. Her bir monomer, aralarında a mesafesi olacak şekilde simülasyon kutusunun ortasına göre yerleştirilirler. Örneğin Şekil 3.20 'de, $V = 1028\sigma^3$ hacime sahip, bir kenarının uzunluğu yaklaşık $L = 10\sigma$ olan simülasyon kutusunun 3 boyutlu görünümü verilmiştir. Kutu içerisinde toplam da 810 atom bulunmaktadır.

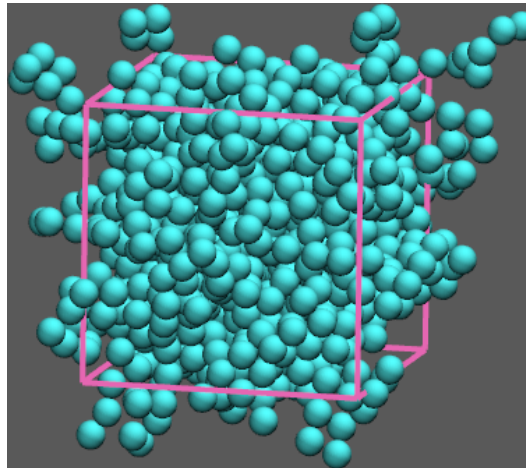


Şekil 3.20 : 810 monomerden oluşan ve basit kübik örgü şeklinde dizilmiş kristal katı yapının VMD ile oluşturulmuş anlık görüntüsü. Küp şeklindeki simülasyon kutusunun (pembe) bir kenarının uzunluğu yaklaşık $L = 10\sigma$ 'dır.

İlk test, sabit bir sıcaklıkta, simülasyon kutusunun hacmini değiştirerek, sistemin basıncının nasıl değiştiğini ölçmektir. Çalışmak istediğimiz sistemin termodinamik dengedeki ortalama sıcaklığı $T = 1.2\varepsilon/k_B$ 'dir. $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğunda ki bu sistemi, önce bu sıcaklık değerinde termodinamik dengeye getirdik. Dengeleme yaklaşık 300000 adım sürdü. Dengeleme aşamasından sonra, 100000 adım veri toplandı, ve bu aşama sırasında her 10 adımda bir, bu veriler ayrı ayrı dosyalara

yazdırıldı. $\rho = 0.788, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 1.10 \sigma^{-3}$ şeklinde 8 farklı yoğunluk değeri için, 8 ayrı sistemin simülasyonu yapıldı. Yoğunluğu değiştirerek aslında simülasyon kutusunun hacmini değiştirmiş oluyoruz, çünkü $\rho = N/V$, N burada parçacık sayısı (ki simülasyon boyunca değeri sabittir), V ise simülasyon kutusunun ya da bulk sıvının hacmidir. Bu yoğunluklara karşılık gelen hacim değerleri ise sırasıyla $V = 1028, 1013, 953, 900, 853, 810, 771, 736 \sigma^3$ dür. Her bir sistem ayrı ayrı, bu 8 farklı hacim değerinde dengeye getirildi. Her bir dengeleme simülasyonu 300000 adım sürdü. Veri toplanması için gerçekleştirilen simülasyonların her biri ise 100000 adım sürdü, ve simülasyon sırasında ölçülen nicelikler 10 adımda bir dosyaya yazdırıldı. Yani toplamda 16 farklı simülasyon gerçekleştirildi.

Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir konu şudur: Bu çalışmada yaptığımız gibi ilk çalışılan sistem $\rho = 1.00\sigma^{-3}$ yoğunluklu yani hacmi $V = 810\sigma^3$ olan bir sistemdi. Diyelim ki yoğunluğu biraz artırdınız ve $\rho = 1.05\sigma^{-3}$ yoğunlukta, yani $V = 771\sigma^3$ hacmindeki sistemin basıncını ölçmek istiyorsunuz. Ve bunun içinde $\rho = 1.00\sigma^{-3}$ yoğunluklu sistemin dengedeki koordinat ve hızlarını başlangıç koşulu olarak kullandınız. Hacminiz küçüldüğü için simülasyonu başlatırken polimer zincirlerinizi eski simülasyon kutusunun boyutlarını kullanarak açmanız (unwrap) gereklidir, yoksa sorunla karşılaşabilirsiniz. Şekil 3.21’de $V = 810\sigma^3$ hacmine ait kutu boyutları kullanılarak açılmış ve kutu dışına çıkmış polimer zincirleri görülmektedir.

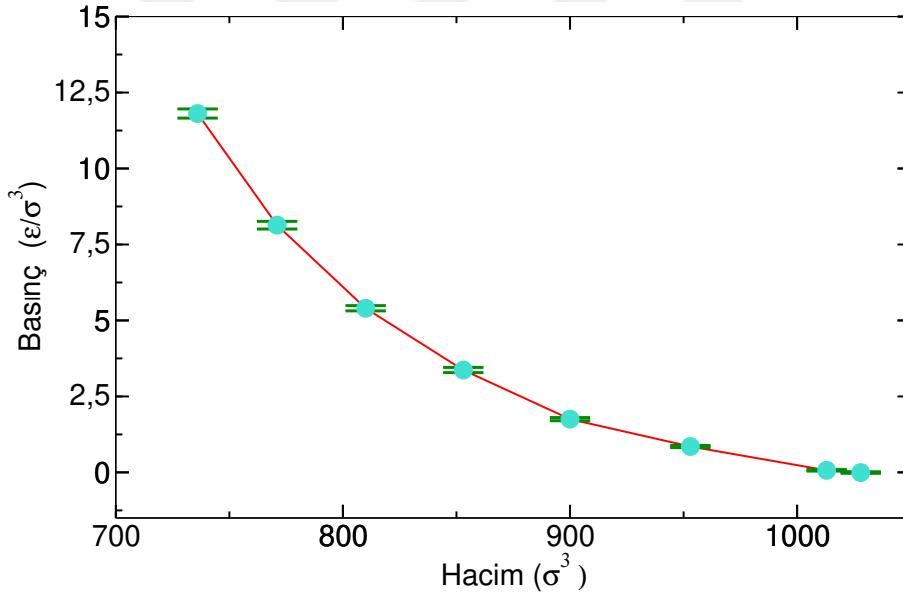


Şekil 3.21 : Küp şeklinde $V = 810\sigma^3$ hacmine ait kutu boyutları, $L_x = L_y = L_z = 9\sigma$, kullanılarak açılmış (unwrap) ve kutu (pembe) dışına çıkmış polimer zincirleri gösteren VMD görüntüsü.

Şekil 3.22 ve Tablo 3.5’de de görüldüğü üzere, ortalama sabit $T = 1.2\epsilon/k_B$ sistem sıcaklığında, sistemdeki parçacık sayısı sabit iken, sistemin hacmi azaldıkça yani sayı yoğunluğu arttıkça sistemin basıncında artma olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.5 : $T = 1.2\epsilon/k_B$ sistem sıcaklığına sahip 810 monomerden oluşan sistemde, 8 farklı yoğunluk (hacim) değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapmaları σ (hatalar).

Yoğunluk(σ^{-3})	Hacim (σ^3)	<Basınç> $\pm \sigma$ (ϵ/σ^3)
0.788	1028	-0.00531 $\pm$ 0.024886
0.80	1013	0.06821 $\pm$ 0.025078
0.85	953	0.85183 $\pm$ 0.034638
0.90	900	1.75269 $\pm$ 0.051964
0.95	853	3.36859 $\pm$ 0.085538
1.00	810	5.40122 $\pm$ 0.085857
1.05	771	8.13475 $\pm$ 0.125744
1.10	736	11.80891 $\pm$ 0.149937



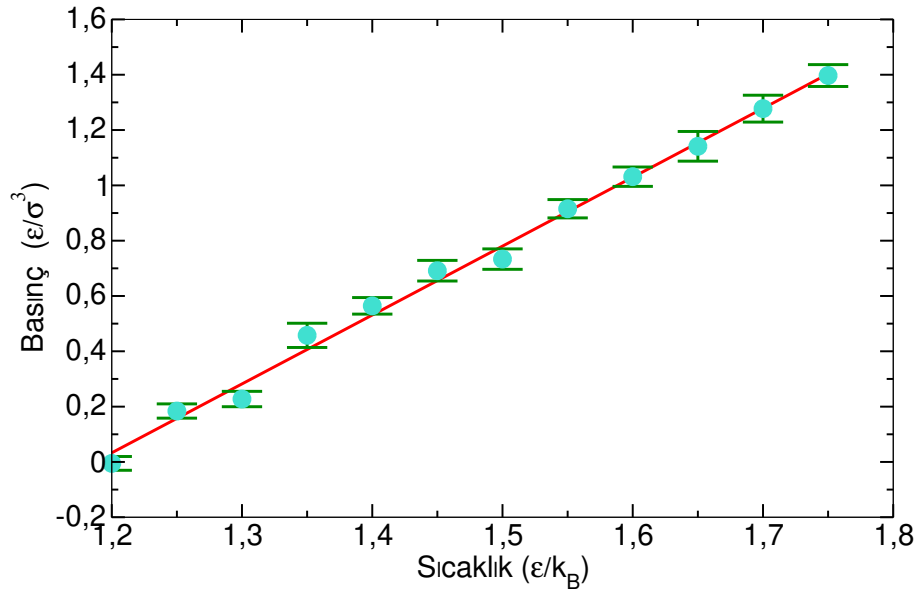
Şekil 3.22 : $T = 1.2\epsilon/k_B$ ortalama sistem sıcaklığına sahip 810 atomdan oluşan sistemin basıncının hacimle değişim grafiği.

İkinci test ise, sabit bir sayı yoğunluğunda diğer bir değişle, simülasyon kutusunun hacmini belli bir değerde sabit tutarak, sistemin ortalama sıcaklığını değiştirip, sistemin basıncının nasıl değiştiğini ölçmektir. Çalışmak istediğimiz sistemin termodinamik dengedeki sayı yoğunluğu $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ olup, bu yoğunlukta ki simülasyon hacmi $V = 1028\sigma^3$ 'dür. $T = 1.20, 1.25, 1.30, 1.35, 1.40, 1.45, 1.50, 1.55, 1.60, 1.65, 1.70, 1.75$ ϵ/k_B şeklinde 12 farklı sıcaklık değeri için, 12 ayrı sistemin simülasyonu yapıldı. Her bir sistem ayrı

ayrı, bu 12 farklı sıcaklık değerinde dengeye getirildi. Her bir dengeleme simülasyonu 300000 adım sürdü. Veri toplanması için gerçekleştirilen simülasyonların her biri ise 100000 adım sürdü, ve bu simülasyonlar sırasında ölçülen nicelikler 10 adımda bir ayrı ayrı dosyalara yazdırıldı. Toplam da 24 farklı simülasyon gerçekleştirilmiş oldu. Şekil 3.23 ve Tablo 3.6'da da görüldüğü üzere, sistemin sayı yoğunluğu $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sabit iken, sistemin sıcaklığı azaldıkça sistemin basıncında da azalma olduğu gözlemlenmiştir. Şekilden de anlaşılabacağı üzere, basınç ile sıcaklık arasında doğru orantı olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.6 : $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğuna sahip 810 monomerden oluşan sistemde, 12 farklı sıcaklık değeri için ölçülen ortalama basınç değerleri ve bu ortalamaların standart sapmaları σ .

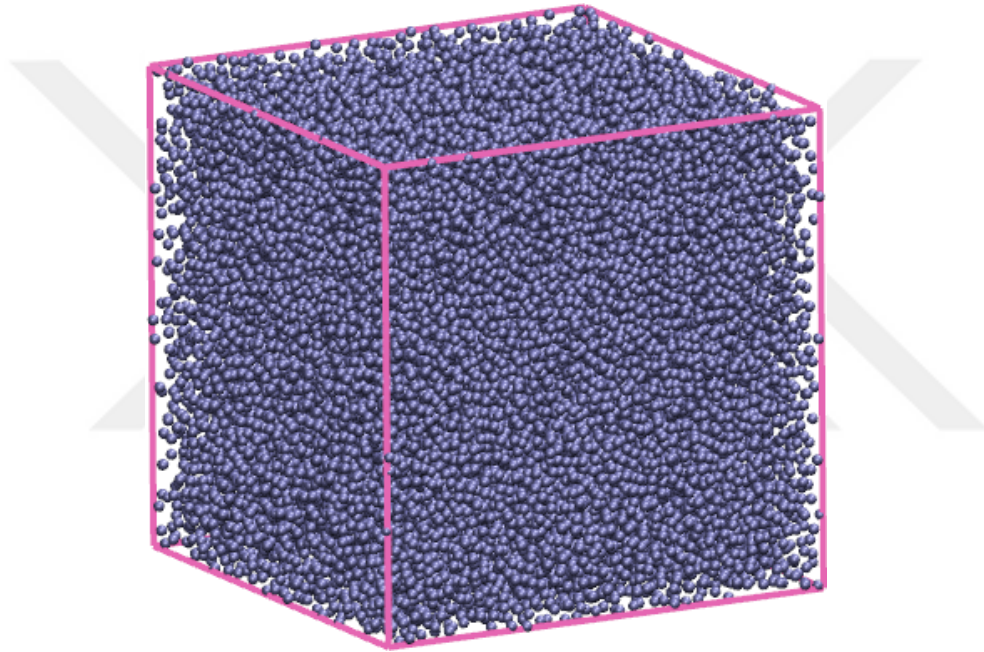
Sıcaklık (ϵ/k_B)	$\langle \text{Basınç} \rangle \pm \sigma$ (ϵ/σ^3)
1.20	-0.005311 $\pm$ 0.024886
1.25	0.184076 $\pm$ 0.025787
1.30	0.227452 $\pm$ 0.027845
1.35	0.457706 $\pm$ 0.043746
1.40	0.564406 $\pm$ 0.029830
1.45	0.691391 $\pm$ 0.037233
1.50	0.733440 $\pm$ 0.036894
1.55	0.915471 $\pm$ 0.033083
1.60	1.031433 $\pm$ 0.035006
1.65	1.141275 $\pm$ 0.053629
1.70	1.277451 $\pm$ 0.048512
1.75	1.397109 $\pm$ 0.039487



Şekil 3.23 : $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğuna sahip 810 monomerden oluşan sistemin basıncının sıcaklıkla değişim grafiği.

3.5 Bulk Sıvının Yüzey Geriliminin Hesaplanması

Katı yüzeyin etkilerinden bağımsız yığın (bulk) sıvının yüzey gerilimini hesaplamak için 27000 atomdan oluşan sistem öncelikle dengeye getirildi: Her 500 simülasyon adımında bir, hızlar Denklem 3.3 kullanılarak $T = 1.2\varepsilon/k_B$ sıcaklığına göre normalize edildi. Dengeye gelmiş bu polimer sıvısının anlık simülasyon görüntüsü Şekil 3.24'deki gibidir. Küp şeklinde ki simülasyon kutusunun boyutları yaklaşık $32\sigma \times 32\sigma \times 32\sigma$ dır.



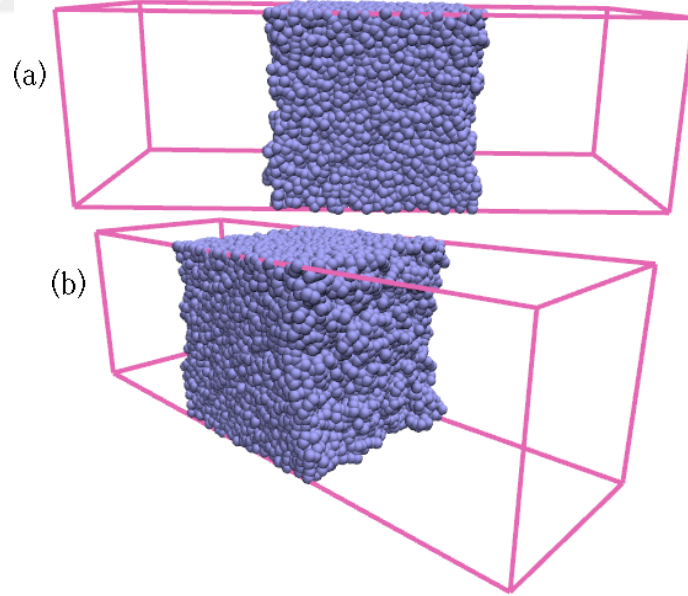
Şekil 3.24 : Yaklaşık $32\sigma \times 32\sigma \times 32\sigma$ boyutlarına sahip simülasyon kutusu içerisindeki, $T = 1.2\varepsilon/k_B$ sistem sıcaklığında dengeye getirilmiş, 2700 polimer zincirinden oluşan bulk sıvısının, 100000. simülasyon zaman anındaki VMD görüntüsü.

100000 adım süren dengelemenin, en sonunda hesaplanmış olan konum ve hız bileşenleri, veri toplanması aşamasının başlangıç koşulları olarak kullanılmıştır. Yüzey gerilimini ölçmek için, dilim (slab) geometri kullanılmalıdır, bunun nedeni, yüzey gerilimi ölçülecek olan serbest sıvı-buhar yüzeyleri oluşturabilmektir. Dilim geometri için kutu boyutları yaklaşık olarak $L_z = L_y = 32\sigma$ ve $L_x = 100\sigma$ 'e eşit alınmıştır. x,y,z yönlerinde periyodik sınır koşulları kullanılmıştır. x doğrultusunda ki kutu boyutu değiştiği için, dengelemenin sonundaki atomların konum bileşenleri yalnızca x-doğrultusundaki eski kutu boyutu $L_x = 32\sigma$ 'ya göre açılmıştır (unwrap). Daha

sonra periyodik sınır koşulları kullanılarak konumlar yeni kutu boyutu $L_x = 100\sigma$ 'ya göre tekrar kutu içerisine alınmıştır. Veri toplanması için gerçekleştirilen simülasyon toplam da 1502681 adım sürmüştür. Yüzey gerilimi

$$\gamma = \frac{V}{2L_y L_z} \left[\langle P_{xx} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{yy} \rangle + \langle P_{zz} \rangle) \right] \quad (3.45)$$

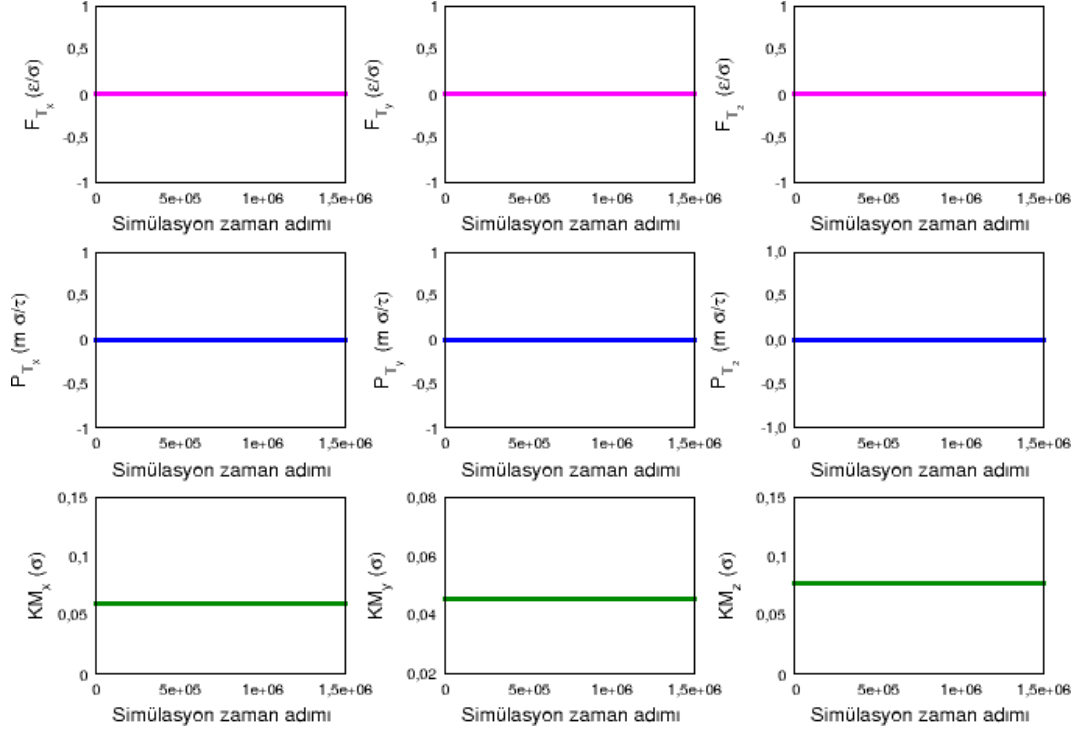
şeklinde basınç tensörü $P_{\alpha\beta}$ 'nın yöne bağımlı olması özelliğinden (anisotropy) yararlanılarak bulunmuştur, $\alpha, \beta = x, y, z$ [157, 158]. Bu denklemde, V simülasyon kutusunun hacmi olup, yaklaşık $V = L_x \times L_y \times L_z = 102400$ 'eşittir. $\langle \dots \rangle$ ise küme (ensemble) ortalamasını ifade etmektedir. Bu çalışmada yz-düzlemine paralel olan sıvı-buhar ara yüzeyindeki yüzey gerilimi ölçülmüştür. Bunun için MD programında gerekli değişiklikler yapılmıştır. Veri toplanması aşaması toplamda 1502681 zaman adımı sürmüştür. Her adımda bir yüzey gerilimi hesaplatılmıştır. Toplam da $t = 7513\tau$ süren bu simülasyonun sonunda, bu zaman dilimi üzerinden aritmetik ortalaması alınarak bulunmuş olan yüzey gerilimi yaklaşık $\gamma = 0.50 \pm 0.01\epsilon/\sigma^2$ çıkmıştır [2, 6]. Şekil 3.25 (a) ve (b)'de polimer sıvısının 1502681. simülasyon zaman anındaki VMD görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.25 : Yaklaşık $100\sigma \times 32\sigma \times 32\sigma$ boyutlarına sahip simülasyon kutusu içerisindeki, 27000 monomerden oluşan polimer sıvısının 1502681. simülasyon zaman anındaki (a) önden alınan (b) yandan alınan VMD görüntüsü. Pozitif z-ekseni yukarıya doğru, pozitif x-ekseni ise sağa doğrudur.

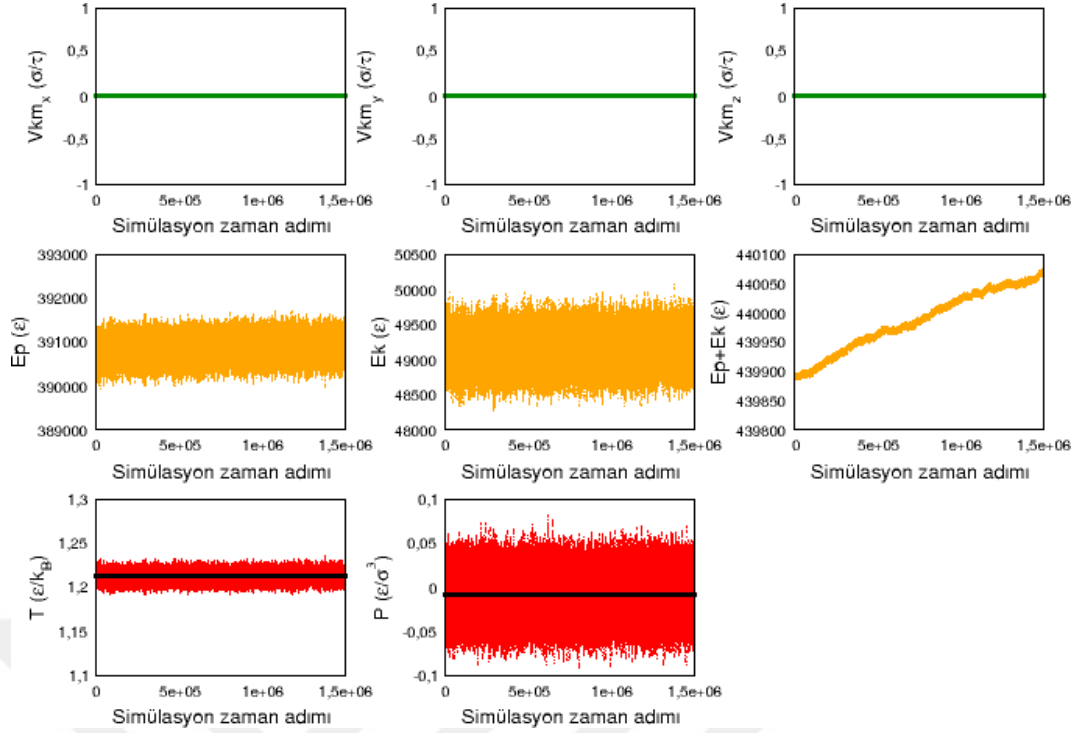
27000 monomerden oluşan polimer sıvı sistemine etki eden, 1502681 adım süren simülasyon boyunca her bir integral zaman adımında, ayrı ayrı dosyalara yazdırılan

toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{T_x} , F_{T_y} , F_{T_z} 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{T_x} , P_{T_y} , P_{T_z} 'nin, ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x , KM_y , KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



Şekil 3.26 : 27000 atomdan oluşan polimer sıvı sistemine etki eden toplam bileşke kuvvetin x,y,z bileşenleri F_{T_x} , F_{T_y} , F_{T_z} 'nin, sistemin toplam momentumunun x,y,z bileşenleri P_{T_x} , P_{T_y} , P_{T_z} 'nin ve sistemin kütle merkezinin konumunun x,y,z bileşenleri KM_x , KM_y , KM_z 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri.

27000 monomerden oluşan polimer sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x,y,z bileşenleri v_{kmx} , v_{kmy} , v_{kmz} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri ise Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27 : 27000 monomerden oluşan polimer sıvı sisteminin kütle merkezi hızının x bileşeni v_{kmx} , y bileşeni v_{kmy} , z bileşeni v_{kmz} 'in, sistemin anlık toplam potansiyel enerjisi E_p 'nin, sistemin anlık toplam kinetik enerjisi E_k 'nin, sistemin anlık toplam iç enerjisi $E_k + E_p$ 'nin, sistemin anlık sıcaklığı T 'nin, ve sistemin anlık basıncı P 'nin simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Bu simülasyon 1502681 zaman adımı sürmüş olup, yukarıda belirtilen nicelikler kütle merkezine göre ölçülmüşlerdir (kütle merkezi hızları hariç).

3.6 Bulk Sıvının Taşınım Katsayıları

3.6.1 Difüzyon katsayısı

Difüzyon katsayısı deneysel Fick Yasası ile ifade edilir:

$$\mathbf{j}_D = -D\nabla\rho \quad (3.46)$$

burada $\rho(\mathbf{r}, t)$ birim hacimdeki lokal kütle yoğunluğudur ve birimi $\{\text{kg}/\text{m}^3\}$ 'e eşittir. $\mathbf{j}_D$ kütle akısıdır $\mathbf{j}_D = \rho\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 'ye eşittir, birimi $\{\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})\}$ dir. Biriminden de anlaşılacağı üzere birim zamanda, birim yüzeyden geçen toplam kütle miktarını temsil eder. $\mathbf{v}$ akışkanın hızıdır. D ise difüzyon katsayısıdır, birimi $\{(\text{m}^2/\text{s})\}$ 'dir. Aşağıdaki

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.47)$$

süreklilik denkleminde, $\rho\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ çarpanı yerine, $-D\nabla\rho$ ifadesi yazıldığında 3 boyutlu

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\nabla^2\rho \quad (3.48)$$

difüzyon denklemi elde edilmiş olur. Bu eşitlik yalnızca difüzyonun olduğu ve difüzyon katsayısının sabit olduğu durumlar için türetilmiştir. Bir boyutlu difüzyon denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (3.49)$$

Denklem Fourier transformu ile çözülebilir. Denklemin her iki tarafının Fourier transformu alınırsa eğer, aşağıdaki eşitliği elde etmiş oluruz:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.50)$$

$\rho(x,t)$ 'nin Fourier transformu ise aşağıdaki ifadeye eşittir:

$$\tilde{\rho}(k,t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \rho(x,t) dx \quad (3.51)$$

Denklem 3.51'in her iki tarafının zamana göre kısmi türevi alınırsa eğer

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial t} e^{-ikx} \rho(x,t) \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) \quad (3.53)$$

Denklem 3.53 elde edilmiş olur. Daha sonra , Denklem 3.51'in konuma göre kısmi türevi alınır:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial x} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial x} (e^{-ikx} \rho(x,t)) \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial x} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[-ike^{-ikx} \rho(x,t) + e^{-ikx} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \right] \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial x} = -ik \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \rho(x,t) + \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \quad (3.56)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial x} = -ik \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \rho(x,t) \right) + \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \quad (3.57)$$

Böylelikle $\tilde{\rho}(k,t)$ 'nin konuma göre kısmi türevi Denklem 3.57'e eşit çıkar. Bu eşitliğin sağ tarafındaki ilk terimde yer alan parantezin içi $\rho(x,t)$ 'nin Fourier transformu $\tilde{\rho}(k,t)$ 'ye eşittir. $\tilde{\rho}(k,t)$ 'nin konuma göre kısmi türevi sıfır olduğu için

$$ik \tilde{\rho}(k,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \quad (3.58)$$

eşitliği bulunmuş olur. Denklem 3.57'in bir kez daha konuma göre kısmi türevi alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{\rho}(k,t)}{\partial x^2} &= -k^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \rho(x,t) \right) \\ &\quad - 2ik \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \right) + \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Denklem 3.59’de ki konuma göre ikinci kısmi türev de sıfıra eşit olduğu için

$$-k^2\tilde{\rho}(k,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.60)$$

ifadesi elde edilmiş olur. Böylece Denklem 3.50 aşağıdaki forma dönüşür:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k,t)}{\partial t} = -Dk^2\tilde{\rho}(k,t) \quad (3.61)$$

Birinci dereceden zamana bağlı bu kısmi diferansiyel denklemin çözümü aşağıdaki gibidir:

$$\tilde{\rho}(k,t) = \tilde{\rho}(k,0)e^{-k^2Dt} \quad (3.62)$$

Bu ifadenin ters Fourier transformu ise

$$\rho(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(k,0)e^{-k^2Dt}e^{ikx}dk \quad (3.63)$$

şeklindedir. Eğer başlangıç koşulu olarak $t = 0$ anındaki yoğunluk dağılımını

$$\rho(x,0) = n_0\delta(x) \quad (3.64)$$

eşit alıp, bunun da Ters Fourier dönüşümü alınır

$$\tilde{\rho}(k,0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} n_0\delta(x) \quad (3.65)$$

eşitliği elde edilir. Denklem 3.65’un sağ tarafındaki integrali alabilmek için Dirac delta fonksiyonunun aşağıdaki özelliğinden yararlanılır:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0) \quad (3.66)$$

Bu durumda Denklem 3.65 aşağıdaki şekilde bulunur:

$$\tilde{\rho}(k,0) = n_0 \quad (3.67)$$

Denklem 3.67 ’i eşitlik 3.63 ’de yerine yazdığımızda $\rho(x,t)$ ’nin Ters Fourier transformu aşağıdaki son şeklini almış olur:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} n_0 e^{-Dt(k^2 - \frac{ikx}{Dt})} dk \quad (3.68)$$

Denklem 3.68’ de ki üstel fonksiyon da yer alan parantez içindeki toplam terim, tam kare ifade şekline getirilir:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} n_0 e^{-Dt\left(k^2 - \frac{ikx}{Dt} + \frac{x^2}{4(Dt)^2}\right)} dk \quad (3.69)$$

Denklem 3.69'de $k - \frac{ix}{2Dt} = u$ dönüşümü yapılır, ve aşağıdaki Gaussian integral formülü kullanılırsa:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2n)!}{n! 2^{2n}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}, \quad n \geq 0, n \in \mathbb{N} \quad (3.70)$$

sonuç olarak Denklem 3.69'ün integrali aşağıdaki ifadeye eşit olur:

$$\rho(x, t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (3.71)$$

Denklem 3.71, bir boyutlu, zamana bağlı ikinci dereceden kısmi diferansiyel denklem olan difüzyon denkleminin (Bkz.3.49) çözümü olan, t anında x konumunda yer alan lokal kütle yoğunluğunu vermektedir. Belirli bir t anında, bu çözüm bize, maksimumu $t = 0$ 'da olan, varyansı ise $\sigma^2 = 2Dt$ eşit Gaussyen bir fonksiyon verir.

Difüzyon, vizkozite, ısı iletkenliği gibi taşınım/transport özellikleri, sırasıyla difüzyon denklemi, Navier-Stokes denklemleri, ve ısı denklemlerinde yer alan ve bu özelliklere karşılık gelen taşınım katsayıları ile karakterize edilirler. Taşınım/transport katsayıları, α , Helfand momentleri G_α [159] ya da mikroskobik akılar $j_\alpha = dG_\alpha/dt$ yardımı ile tanımlanabilirler. Helfand momentinin zamana göre birinci türevi mikroskobik akıyı vermektedir. Transport katsayıları, bu transport katsayıları ile ilgili/bağlantılı olan mikroskobik akıların, zamana bağlı oto-korelasyon fonksiyonlarının integrali şeklinde yazılabilirler. Bu formüllere Green-Kubo bağıntıları adı verilir [160–163]. Ya da bu transport katsayıları, α , Green-Kubo bağıntılarına denk olan; yani Helfand momentlerinin varyansının doğrusal büyüme hızı olarak da ifade edilebilirler:

$$\alpha = \int_0^\infty \langle j_\alpha(0) j_\alpha(t) \rangle dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [G_\alpha(t) - G_\alpha(0)]^2 \rangle}{2t} \quad (3.72)$$

Difüzyonda taşınan nicelik parçacığın konum vektörüdür. Helfand moment vektörü

$$\mathbf{G}_D(t) = \mathbf{r}(t) \quad (3.73)$$

eşittir. Difüzyon katsayısı Helfand momentinin varyansının zamanla büyüme hızına eşittir:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (3.74)$$

N parçacıktan oluşan bir sistem için ise difüzyon katsayısı aşağıdaki gibidir:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle}{6Nt} \quad (3.75)$$

Zamana bağlı difüzyon katsayısı $D(t) = Dt$ 'nin zamana göre birinci türevi ise

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \frac{\langle \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle}{6N} \quad (3.76)$$

eşittir. Mikroskobik akı ise parçacığın hızına eşittir:

$$\mathbf{j}_D(t) = \frac{d\mathbf{G}_D(t)}{dt} = \mathbf{v}(t) \quad (3.77)$$

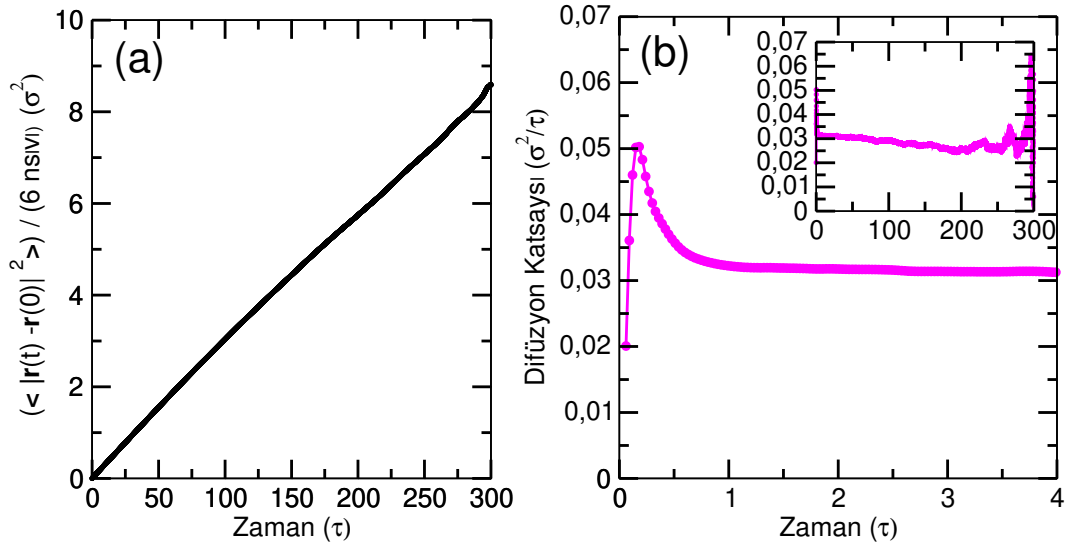
Bu durumda üç boyutta Difüzyon katsayısını veren Green Kubo bağıntısı aşağıdaki

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle dt \quad (3.78)$$

gibi olur. $\langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle$ bu ifade hız vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısıdır.

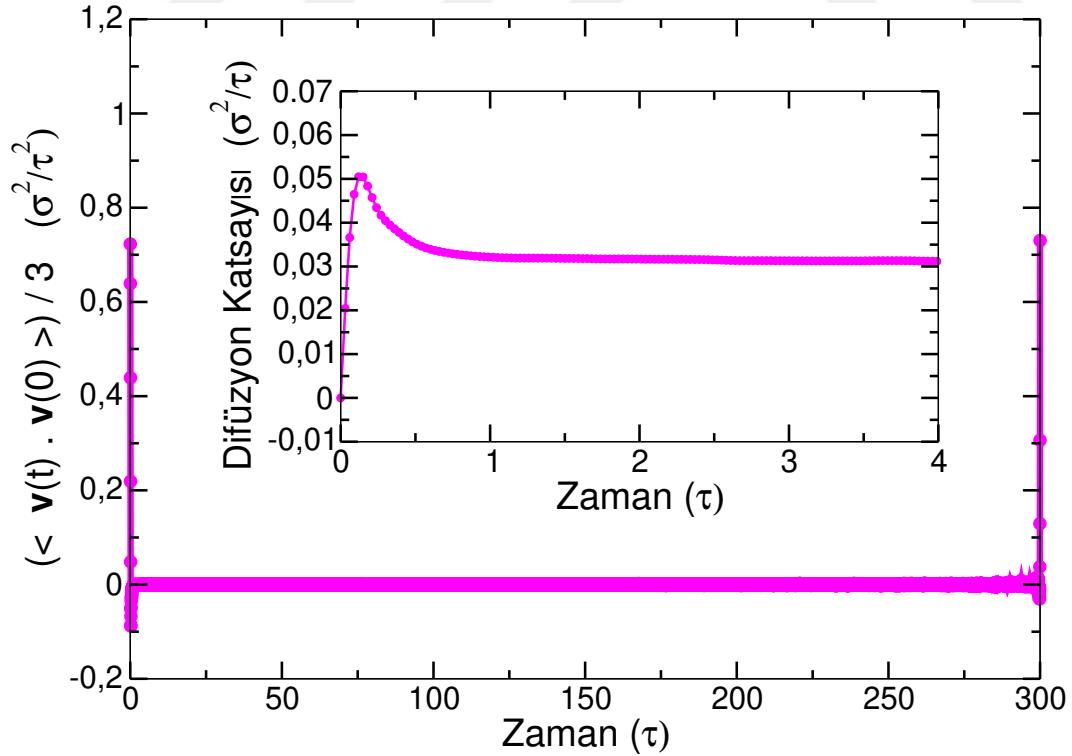
3.6.1.1 Lennard-Jones sıvısı

Difüzyon katsayısını, MD simülasyonu ile hesaplabilmek için öncelikle sistemimizde x,y,z doğrultularında kullanılan periyodik sınır koşullarının kullanılmaması gerekmektedir. Diğer bir değişle, parçacıkların simülasyon sırasındaki gerçek konum vektörlerine ihtiyacımız vardır. Örneğin bu bölümde difüzyon katsayısını hesapladığımız, 500 atomlu Lennard-Jones sıvısı için kullanılan simülasyon ortamını oluşturan küp şeklindeki sıvı hacminin boyutları yaklaşık $8\sigma \times 8\sigma \times 8\sigma$ dır. Dolayısıyla MD sırasında, her bir parçacığın konum bileşeni $-4 \leq x_i \leq 4$, $-4 \leq y_i \leq 4$, $-4 \leq z_i \leq 4$ aralıklarıyla sınırlıdır. Difüzyon katsayısının hesaplanabilmesi için, bu sınırlar dışına çıkan ama periyodik sınır koşulları nedeniyle tekrar kutu içine alınan parçacıkların, kutu dışına çıkmış olan bu gerçek konum bileşenlerine ihtiyacımız vardır. Bunun için, MD programında periyodik sınır koşullarının uygulandığı alt programda gereken değişiklikler yapıldıktan sonra, parçacıkların gerçek konum bileşenleri ayrı bir dizide saklanır ve veri toplanması sırasında her bir integral zaman adımında, bir dosyaya yazdırılır. Difüzyon katsayısını hesaplattığımız sistem 500 atomdan oluşan Lennard-Jones sıvısıdır. Bulk sıvının hacmi $V = 592\sigma^3$, sistemin ortalama sıcaklığı $T = 0.722\epsilon/k_B$ olup, bu sıcaklıkta ki sistemin sayı yoğunluğu ise $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ 'dür. 300000 adım dengeleme aşaması sürmüştür. Veri toplanması aşaması ise toplam da 100000 simülasyon zaman adımıdır. Şekil 3.28(a)'da ortalama kare yerdeğiştirmenin korelasyon katsayısının zamanla değişimi verilmiştir. Bu grafiğin zamana göre türevini aldığımızda Şekil 3.28(b)'deki Difüzyon katsayısının zamanla değişimini elde etmiş oluruz.



Şekil 3.28 : (a)Ortalama kare yerdeğiştirmenin korelasyon katsayısının ve (b)difüzyon katsayısının zamanla değişimini gösteren grafikler.

Difüzyon katsayısı çabuk yakınsayan bir taşıyım katsayısıdır. Şekil 3.28(b)'den bulunan Difüzyon katsayısı $D = 0.032\sigma^2/\tau$ 'dur. Şekil 3.29' de ise, $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$ hız vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının zamanla değişimi, içteki grafikte ise Green-Kubo bağıntısı ile hesaplanan difüzyon katsayısı görölmektedir.

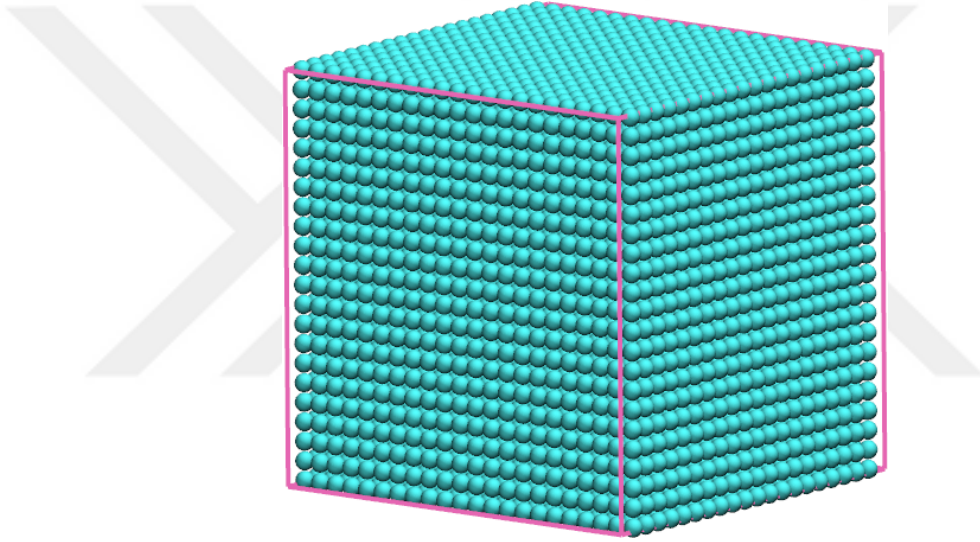


Şekil 3.29 : Hız vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının ve difüzyon katsayısının (içteki grafik) zamana bağlı değişimini gösteren grafik.

Helfand momenti ile hesaplanan difüzyon katsayısı ile Green-Kubo bağıntısı ile hesaplanan difüzyon katsayısı birbirine eşit olmak zorundadır. Dolayısıyla aynı D katsayısı bulunmuştur.

3.6.1.2 Polimer sıvısı

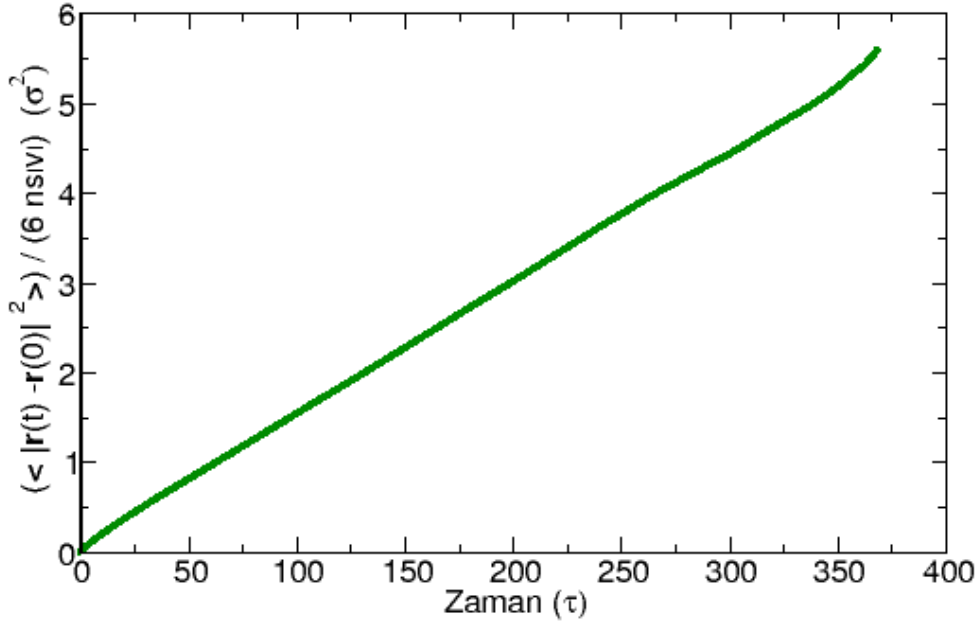
Polimer sıvısı olarak; termodinamik dengedeki ortalama sıcaklığı $T = 1.2\epsilon/k_B$, sayı yoğunluğu $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ olan ve her bir zincirin 10 monomerden meydana geldiği, toplamda 9680 atomdan oluşan bir sistem seçilmiştir. Şekil 3.30'de, simülasyon kutusunun orta noktasına göre ve basit kübik örgü şeklinde kafes noktalarına dizilmiş olan, 9680 tane atomun VMD ile oluşturulan görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.30 : Simülasyon kutusunun orta noktasına göre dizilen ve basit kübik örgü şeklinde kafes noktalarına yerleştirilmiş olan 9680 tane monomerin VMD ile oluşturulan üç boyutlu görüntüsü.

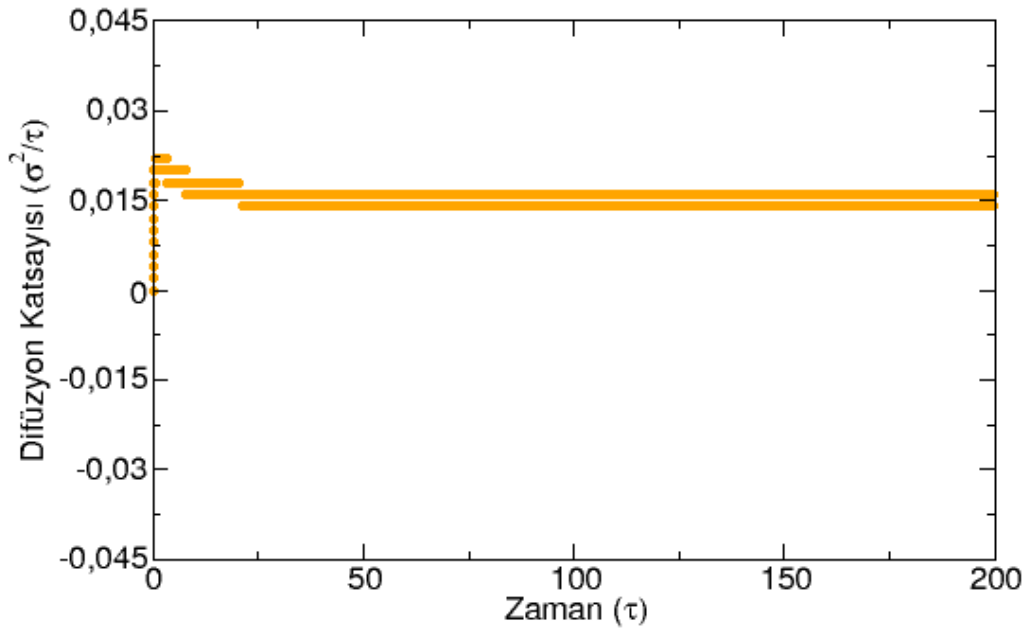
Dengeleme toplam da 300000 simülasyon zaman adımı sürmüştür. Veri toplanması aşaması ise yaklaşık olarak toplam da 74000 simülasyon zaman adımından oluşmaktadır. Veri toplanması sırasında, aynen 500 atomlu Lennard-Jones sıvısında yaptığımız gibi, her bir atomun simülasyon kutusunun dışına çıkmış gerçek konum bileşenleri, her bir simülasyon zaman adımında bir dosyaya yazdırılmıştır. Veri toplanması aşaması tamamlandıktan sonra, difüzyon katsayısını Helfand momenti yöntemi ile hesaplamak için ortalama kare yerdeğiştirme hesaplanırken, Lennard-Jones sıvısından farklı olarak, atomların tek tek konumları yerine, her bir polimer zincirinin kütle merkezi konumları hesaplanmış ve bu konum değerleri ile işlem yapılmıştır. Şekil

3.31’de ortalama kare yer değiştirmenin zamansal oto-korelasyon fonksiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 3.31 : Ortalama kare yerdeğiştirmenin korelasyon katsayısının zamanla değişimini gösteren grafik.

Şekil 3.31’deki korelasyon katsayısının zamana göre birinci türevini aldığımızda, Şekil 3.32’da da gösterildiği üzere, zamana bağlı difüzyon katsayısını elde etmiş oluruz. Difüzyon katsayısı ortalamada $D = 0.015\sigma^2/\tau$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.32 : Difüzyon katsayısının zamanla değişimini gösteren grafik.

3.6.2 Kesme vizkozite katsayısı

Kesme vizkozite (shear viscosity) katsayısı, bir akışkan içerisinde momentumun ne kadar hızlı taşındığının bir ölçüsüdür. Örneğin bal gibi yüksek vizkozite katsayısına sahip bir sıvıda momentum, sıvı katmanları arasında daha hızlı transfer edilir. Newton tipi Couette tarzı ve üç boyutta ki akışlar için momentum akısı j_{xz} (kesme stresi τ_{xz}) ile hız gradyenti arasındaki ilişki Newton Yasası ile verilmektedir:

$$j_{xz} = \tau_{xz} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (3.79)$$

Burada j_{xz} momentum akı tensörünün xz bileşenidir, aynı zamanda kesme stres tensörü olarak da ifade edilebilir. Burada momentumun x-bileşeninin akısı $-\hat{z}$ birim vektör yönündedir, diğer bir deyişle hız gradyentine zıt yönde oluşmaktadır. Taşınım katsayısı vizkozite olduğunda taşınan nicelik momentumdur, ve momentumun ağırlıklı ortalaması, yani Helfand moment tensörünün xz bileşeni

$$G_{\eta_{xz}} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N z_i m \dot{x}_i \quad (3.80)$$

şeklinde verilir. Mikroskobik momentum akı tensorunun xz bileşeni ise

$$j_{xz} = \frac{dG_{\eta_{xz}}}{dt} \quad (3.81)$$

ifadesine eşittir. Kesme vizkozite katsayısı, Helfand momentinin ortalama kare yer değiştirmesine bağlı olarak yazılabilir:

$$\eta_{xz} = \frac{V}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [G_{\eta_{xz}}(t) - G_{\eta_{xz}}(0)]^2 \rangle}{2t} \quad (3.82)$$

Kesme vizkozite katsayısı için Green-Kubo bağıntısı ise aşağıdaki gibidir:

$$\eta_{xz} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty d\tau \langle j_{xz}(\tau) j_{xz}(0) \rangle \quad (3.83)$$

Çalışılan sistem izotropik yani yönden bağımsız olduğu zaman, kesme vizkozite katsayısı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

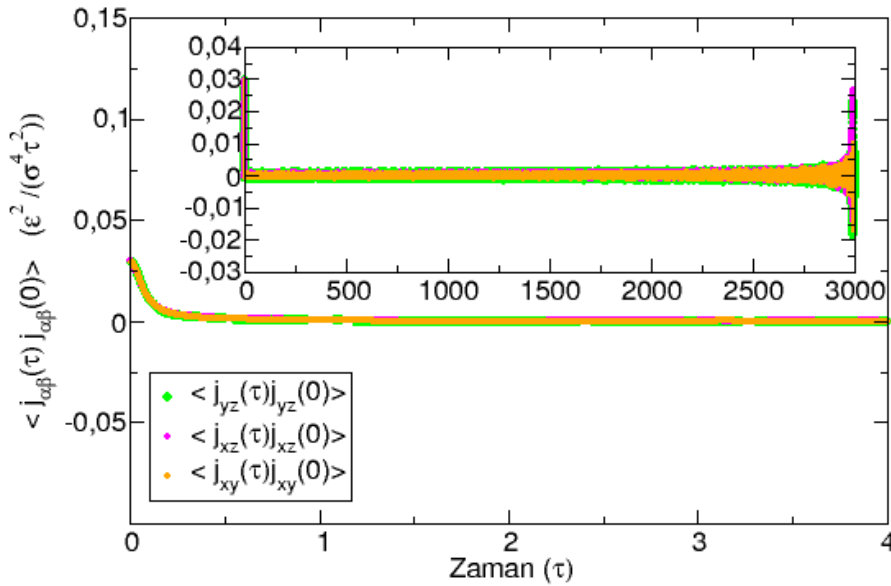
$$\eta = \frac{1}{3} (\eta_{xy} + \eta_{xz} + \eta_{yz}) \quad (3.84)$$

$\eta_{\alpha\beta} = \eta_{\beta\alpha}$ olduğu için ($\alpha, \beta = x, y, z$), vizkozite katsayısını hesaplarken diğer bileşenler, yani $\eta_{yx}, \eta_{zx}, \eta_{zy}$, istatistiği daha iyi bir hale getiremeyeceği için

kullanılmasına gerek yoktur. Bu bölümde, iki farklı tür sıvının kesme vizkozite katsayısı hesaplatılmıştır. İlk olarak 500 atomlu Lennard-Jones sıvısı daha sonra ise, bu çalışmada da kullanılan 27000 monomerden oluşan polimer sıvısı için kesme vizkozite katsayısı hesabı yapılmıştır.

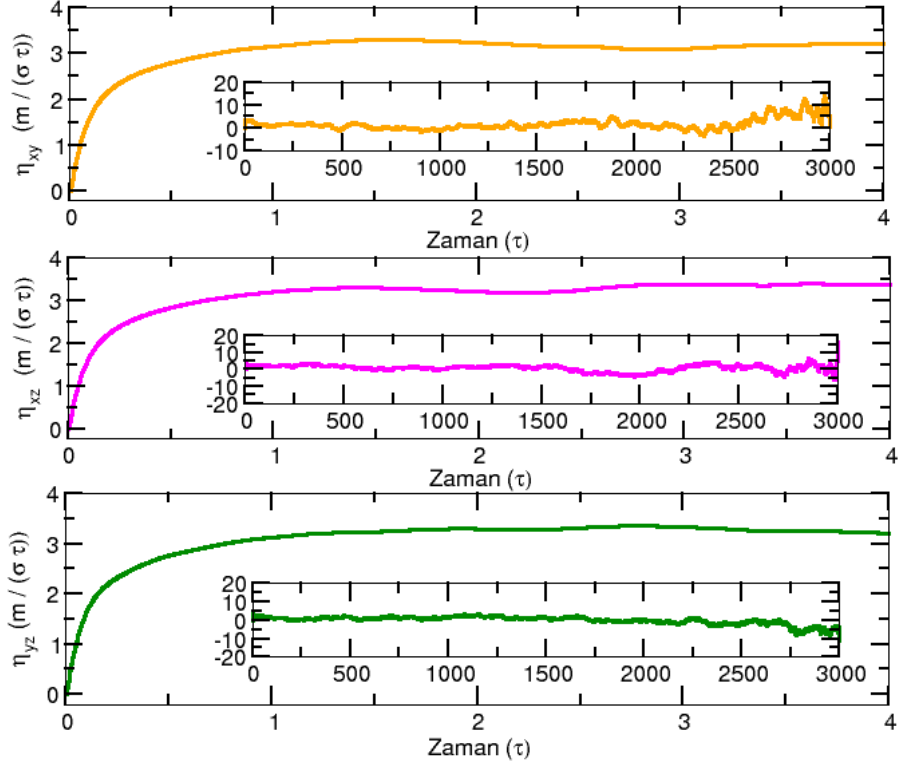
3.6.2.1 Lennard-Jones sıvısı

Öncelikle 500 atomdan oluşan Lenard Jones sıvısı için kesme vizkozite katsayısını ölçtük. Bunun için sıcaklık $T = 0.722\epsilon/k_B$ ve sayı yoğunluğu $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ 'da ki sistem her zaman olduğu gibi bu sıcaklık ve yoğunluk değerinde dengeye getirildi. Dengeleme toplam da 300000 simülasyon zaman adımı sürdü. Bu taşınım katsayısını hesaplayabilmek için, basınç tensörünün dokuz bileşenini de bulacak şekilde MD Fortran programına eklemeler yapıldı. Dengelemeden sonra, 1000000 adım veri toplanması aşaması gerçekleştirildi. Veri toplanması sırasında her bir zaman integrali adımında, mikroskobik momentum akı tensorunun dokuz bileşeni de dahil olmak üzere, ölçülen nicelikler ayrı ayrı dosyalara yazdırıldı. Veri toplanması için gerçekleştirilen bu simülasyon tamamlandıktan sonra, kesme vizkozite katsayısını bulmak için ayrı bir Fortran programı yazıldı. Bu program vasıtasıyla, basınç tensörünün xy, xz, yz bileşenlerinin zamana bağlı oto-korelasyon katsayıları bulundu. Şekil 3.33 'de bu üç korelasyon katsayısının zamana bağlı değişimi bir arada verilmiştir.



Şekil 3.33 : Basınç tensörünün xy, xz, yz bileşenlerinin zamana bağlı oto-korelasyon katsayılarının zamanla değişim grafikleri.

Şekil 3.34’de ise, Şekil 3.33 ’de ki bu üç korelasyon katsayısının zamana bağlı integralleri alınarak bulunmuş kesme vizkozite katsayılarının xy, xz, yz bileşenlerinin zamanla değişim grafikleri verilmiştir.



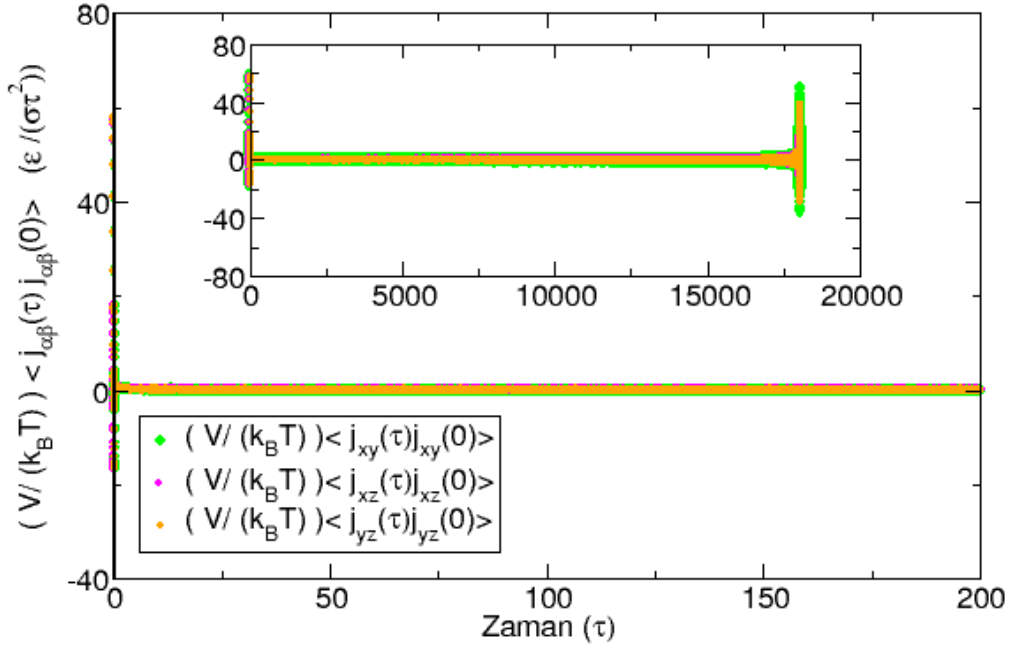
Şekil 3.34 : Yukarıdan aşağıya doğru, kesme vizkozite katsayılarının xy, xz, yz bileşenleri η_{xy} , η_{xz} , ve η_{yz} ’in zamanla değişim grafikleri.

Bu grafikler yardımıyla hesaplanan kesme vizkozite katsayıları, sırasıyla , $\eta_{xy} = 3.193(m/(\sigma\tau))$, $\eta_{xz} = 3.298(m/(\sigma\tau))$, ve $\eta_{yz} = 3.280(m/(\sigma\tau))$ eşittir. Sistem izotropik olduğu için, kesme vizkozite katsayısı bu üç bileşenin aritmetik ortalamasına eşit olup, $\eta = 3.257(m/(\sigma\tau))$ olarak hesaplanmıştır.

3.6.2.2 Polimer sıvısı

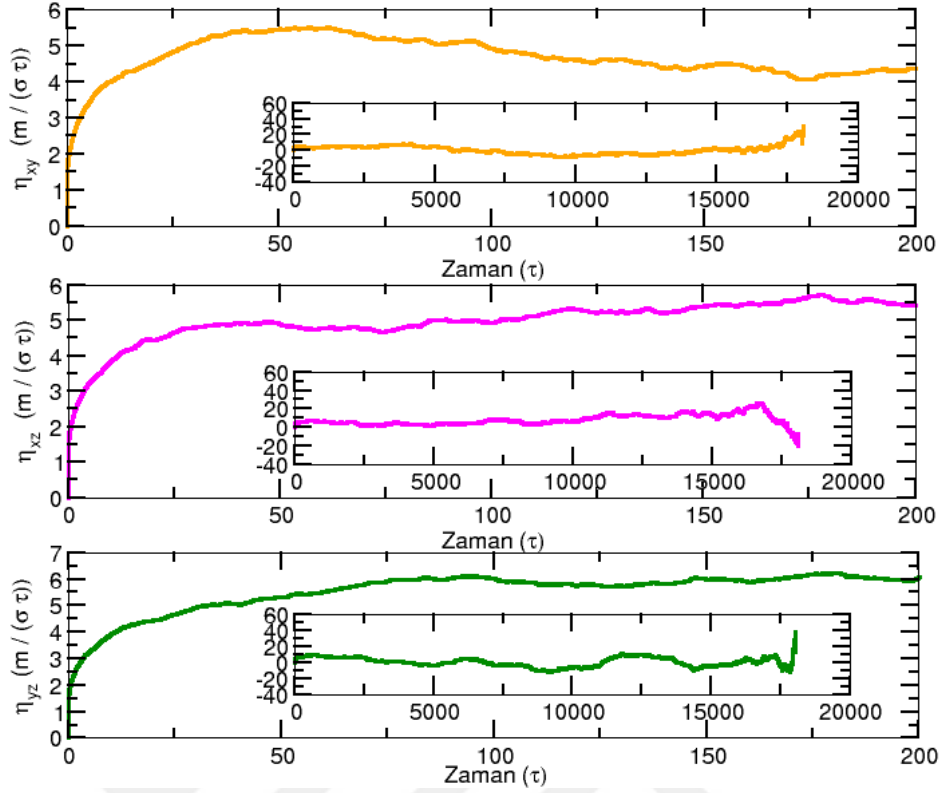
27000 monomerden oluşan polimer sıvısı için kesme vizkozite katsayısını ölçtük. Bunun için ortalama sistem sıcaklığı $T = 1.2\epsilon/k_B$ ve sayı yoğunluğu $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ olacak şekilde polimer sıvı sistemi dengeye getirildi. Dengeleme toplamda 300000 adım sürdü. Bu taşınım katsayısını hesaplayabilmek için, basınç tensörünün dokuz bileşenini de bulacak şekilde MD Fortran programı değiştirildi. Lennard-Jones sıvısından farklı olarak, polimer zincirleri içerisinde FENE etkileşimleri olduğu için MD Fortran programına gerekli eklemeler yapıldı. Dengelemeden sonra, 3610722 adım veri toplanması aşaması gerçekleştirildi. Veri toplanması sırasında

her bir zaman integrali adımında, mikroskobik momentum akı tensörünün xy, xz, yz bileşenleri bir dosyaya yazdırıldı. Veri toplanması için gerçekleştirilen bu simülasyon tamamlandıktan sonra, kesme vizkozite katsayısını bulmak için ayrı bir Fortran programı yazılmıştı. Bu program vasıtasıyla, basınç tensörünün xy, xz, yz bileşenlerinin zamana bağlı oto-korelasyon katsayıları bulundu. Şekil 3.35 'de, bu üç korelasyon katsayısının zamana bağlı değişimi bir arada verilmiştir.



Şekil 3.35 : Basınç tensörünün xy, xz, yz bileşenlerinin zamana bağlı oto-korelasyon katsayılarının zamanla değişim grafikleri.

Şekil 3.36'da ise, Şekil 3.35 'deki bu üç korelasyon katsayısının zamana bağlı integralleri alınarak bulunmuş olan kesme vizkozite katsayılarının xy, xz, yz bileşenlerinin, zamanla değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.36 : Yukarıdan aşağıya doğru, kesme vizkozite katsayılarının xy, xz, yz bileşenleri η_{xy} , η_{xz} , ve η_{yz} 'in zamanla değişim grafikleri.

Bu grafikler yardımıyla hesaplanan kesme vizkozite katsayıları, sırasıyla , $\eta_{xy} = 4.7074(m/(\sigma\tau))$, $\eta_{xz} = 5.1961(m/(\sigma\tau))$, ve $\eta_{yz} = 5.9102(m/(\sigma\tau))$ eşittir. Kesme vizkozitesi bu üç bileşenin aritmetik ortalamasına eşit olup, $\eta = 5.271(m/(\sigma\tau))$ olarak bulunmuştur.

3.6.3 Isı iletkenliği katsayısı

Isı iletkenliği katsayısı λ , Fourier Kanunu ile verilir:

$$\mathbf{J}_\lambda = -\lambda \nabla T \quad (3.85)$$

Fourier Kanunu makroskopik ısı akısı $\mathbf{J}_\lambda = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt}$ 'yı, sıcaklık gradyenti, ∇T , ile ilişkilendirir. Orantı sabiti λ , ısı iletkenliği katsayısını verir. SI birim sisteminde ki birimi $\{\lambda\} = \{W/mK\} = \{J/mKs\}$ dir. Bu katsayı bir sistem içerisinde ısı dalgalanmalar yoluyla ısıнын nasıl taşındığını ifade eder. Dengedeki moleküler dinamik simülasyonlarını kullanarak ısı iletkenliğini hesaplayabilmek için, Helfand momenti tekniğini kullanabiliriz. Isı iletkenliğinde taşınan nicelik ısıdır, diğer bir değişle

enerjidir. Bu durumda, enerji ile ilgili Helfand moment vektörü aşağıdaki gibi verilir:

$$\mathbf{G}_\lambda = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i (E_i - \langle E_i \rangle) \quad (3.86)$$

Burada V sistemin toplam hacmi, $\mathbf{r}_i$ sistemi oluşturan i . parçacığın konum vektörü, E_i i . parçacığın toplam enerjisi, $\langle E_i \rangle$ ise i .atomun ortalama enerjisidir. E_i i .atomun enerjisi aşağıdaki gibi verilir:

$$E_i = \frac{1}{2} m |\mathbf{v}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}) \quad (3.87)$$

Isı iletkenliği katsayısı Helfand momentinin ortalama kare yerdeğirtmesi sayesinde bulunabilir:

$$\lambda = \frac{V}{k_B T^2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{G}_\lambda(t) - \mathbf{G}_\lambda(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (3.88)$$

Burada t zaman, T sistemin mutlak sıcaklığı, V sistemin hacmi, k_B Boltzmann sabitidir. $\mathbf{G}_\lambda(t)$ ve $\mathbf{G}_\lambda(0)$ sırasıyla t ve başlangıç anındaki Helfand moment vektörleridir. Ortalama kare yerdeğiştirmeyi, mikroskobik ısı akısının zamana bağlı oto-korelasyon katsayısı ile ilişkilendiren Green-Kubo bağıntısını kullanarak

$$\int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{j}_\lambda(\tau) \mathbf{j}_\lambda(0) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{G}_\lambda(t) - \mathbf{G}_\lambda(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (3.89)$$

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{j}_\lambda(\tau) \mathbf{j}_\lambda(0) \rangle \quad (3.90)$$

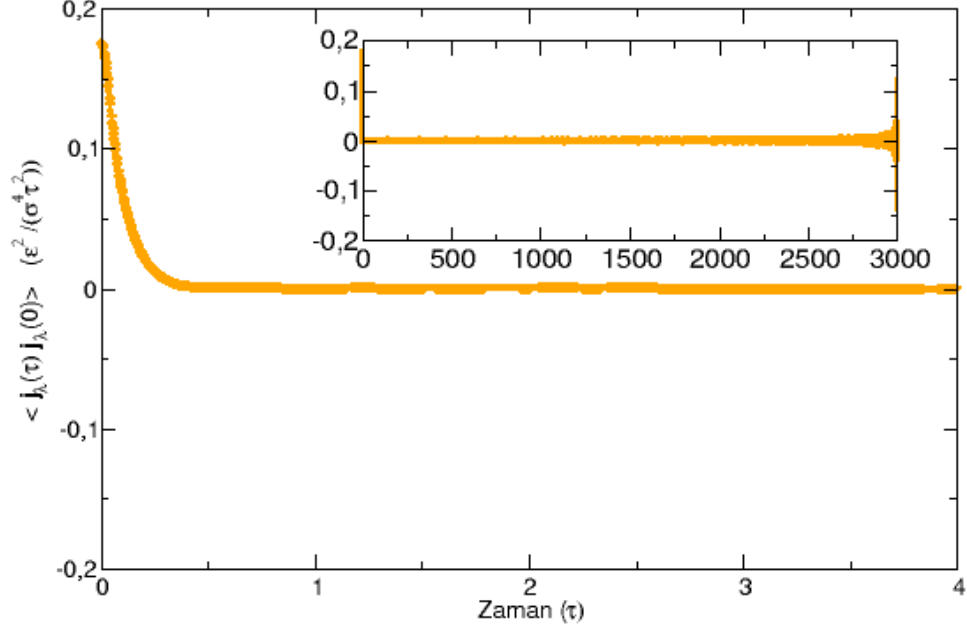
ısı iletkenliği katsayısını elde edebiliriz. Burada, ısı iletkenliği katsayısı λ 'ya ait olan Helfand moment vektörü $\mathbf{G}_\lambda$ 'nın zamana göre birinci türevi mikroskobik ısı akı vektörünü vermektedir:

$$\mathbf{j}_\lambda = \frac{d\mathbf{G}_\lambda}{dt} \quad (3.91)$$

3.6.3.1 Lennard-Jones sıvısı

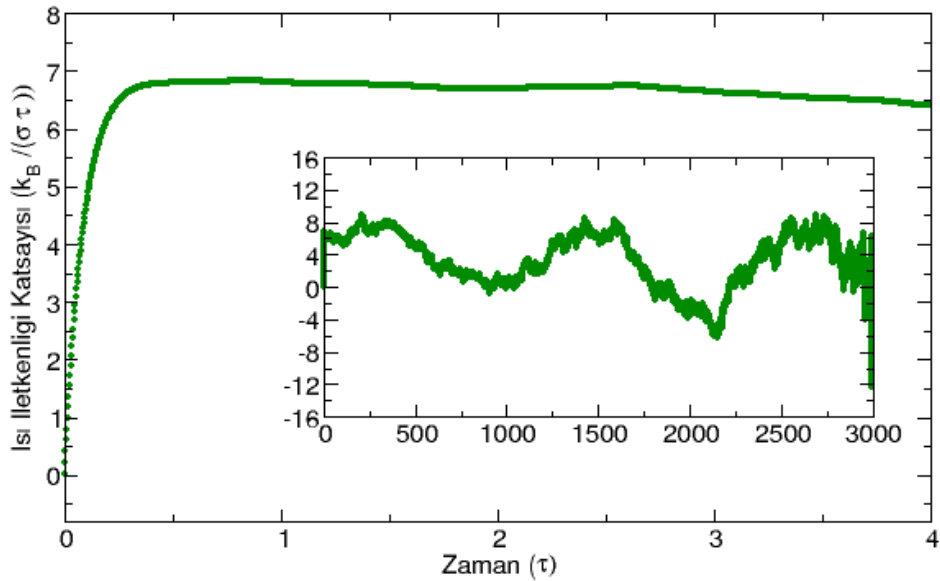
Öncelikle 500 atomdan oluşan Lenard-Jones sıvısı için ısı iletkenliği katsayısı λ 'yı ölçtük. Bunun için, sistemin ortalama sıcaklığı $T = 0.722\epsilon/k_B$ ve sayı yoğunluğu $\rho = 0.8442\sigma^{-3}$ olacak şekilde, sıvı sistemimiz dengeye getirildi. Dengeleme toplam da 300000 adım sürdü. Isı iletkenliği katsayısını bulmak için, mikroskobik ısı akı vektörü $\mathbf{j}_\lambda$ 'yı bulacak şekilde MD Fortran programında değişiklikler yapıldı. Dengelemeden sonra, 1000000 adım veri toplanması aşaması gerçekleştirildi. Veri toplanması sırasında, her bir zaman integrali adımı, mikroskobik ısı akısı vektörü de dahil olmak üzere, ölçülen nicelikler ayrı ayrı dosyalara yazdırıldı. Veri toplanması

için gerçekleştirilen bu simülasyon tamamlandıktan sonra, ısı iletkenliği katsayısını bulmak için ayrı bir Fortran programı yazıldı. Bu program vasıtasıyla, mikroskobik ısı akısı vektörünün oto-korelasyon katsayısı bulundu. Şekil 3.37 'de bu korelasyon katsayısının zamana bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 3.37 : Mikroskobik ısı akı vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının zamanla değişim grafiği.

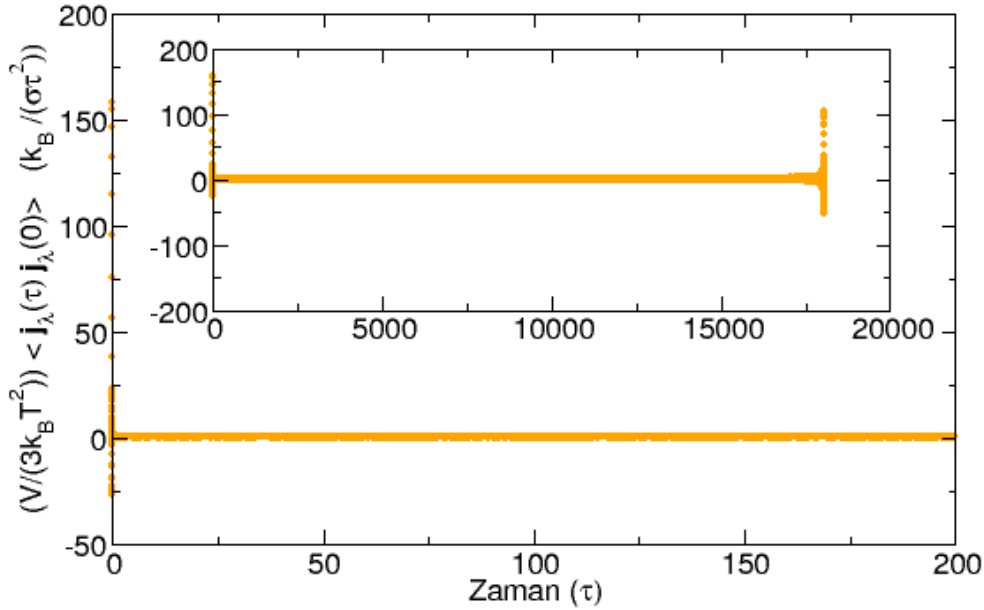
Daha sonra Şekil 3.37'deki eğrinin zamana bağlı integrali alındığında 3.38'deki ısı iletkenliği katsayısının zamana bağlı değişimini elde etmiş olduk. Isı iletkenliği katsayısı yaklaşık olarak $\lambda = 6.68 (k_B / (\sigma \tau))$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.38 : Isı iletkenliği katsayısının zamana bağlı değişimi grafiği.

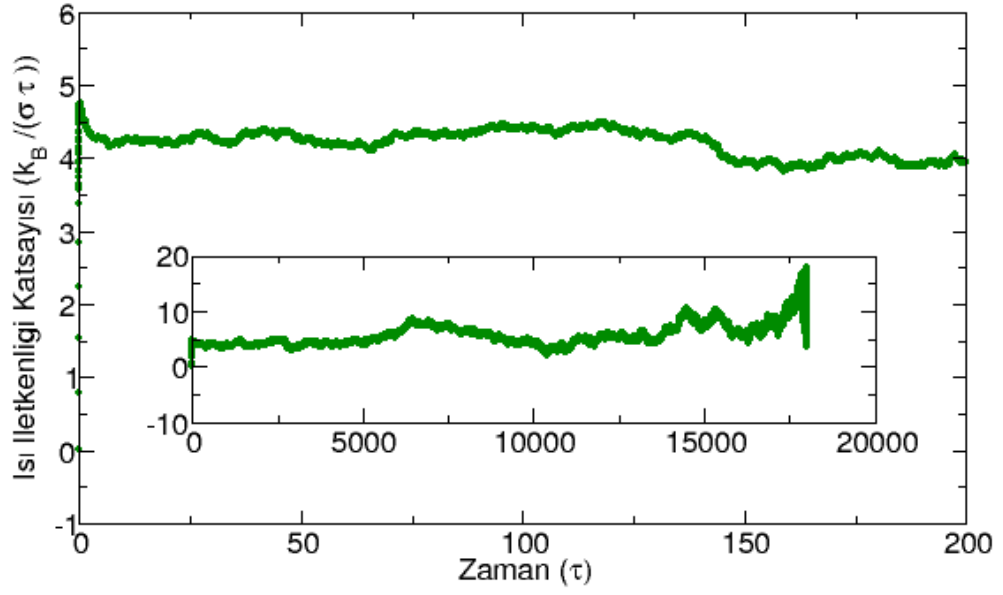
3.6.3.2 Polimer sıvısı

Isı iletkenliği katsayısını, bu çalışmada da kullandığımız polimer sıvısı için ölçtük. Bunun için 27000 monomerden oluşan, yani 2700 polimer zincirinden meydana gelen polimer sıvısını kullandık. Çalışılan sistem $T = 1.2\varepsilon/k_B$ sıcaklık ve $\rho = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğunda dengeye getirildi. Dengeleme 300000 adım sürdü. Bu arada, her zaman dengeleme yapmak zorunda değiliz, eğer daha önceden hazırlanmış ve sıcaklık, yoğunluk, basınç gibi istenilen koşullarda dengeye getirilmiş bir sistemimiz varsa o sistemin koordinat ve hızlarını kullanarak, doğrudan veri toplanması aşamasına da geçebiliriz. Veri toplanması aşaması 3610722 adım sürmüştür. Bu aşama sırasında, her bir integral zaman adımında, mikroskobik ısı akı vektörü, bir dosyaya kaydedildi. Veri toplanması aşaması bittikten sonra ki aşamada (post-processing), önceden yazılan Fortran programı sayesinde bu veriler kullanılarak, korelasyon katsayısı hesaplandı. Şekil 3.39’de, mikroskobik ısı akı vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının zaman ile değişimi görülmektedir.



Şekil 3.39 : Mikroskobik ısı akı vektörünün zamana bağlı oto-korelasyon katsayısının zaman ile değişim grafiği.

Şekil 3.40 'da ise bu katsayının zamana bağlı integrali görülmektedir. 18054 τ süren MD simülasyonu sonucunda hesaplanan ısı iletkenlik katsayısı yaklaşık olarak $\lambda = 4.184 (k_B/(\sigma\tau))$ olarak bulunmuştur.

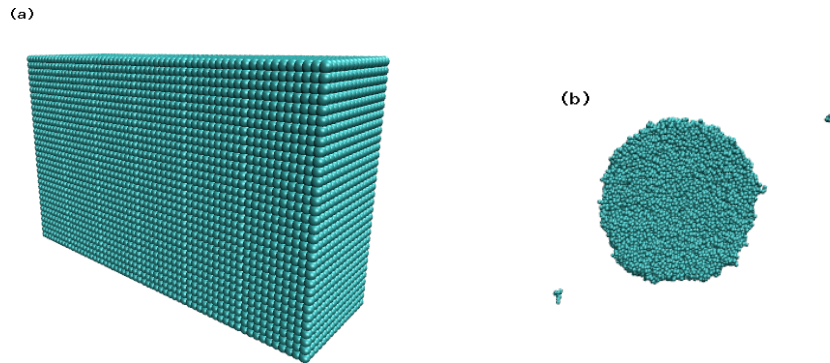


Şekil 3.40 : Isı iletkenlik katsayısının zamanla değişim grafiği.

3.7 Simülasyonun Gerçekleştiği Hacmin Hazır Hale Getirilmesi

3.7.1 Polimer damlalarının hazırlanması

Yüzey olmadan, x, y, ve z doğrultularında periyodik sınır koşulları uygulanarak ve y doğrultusundaki kutu uzunluğu çok kısa tutulmak kaydıyla hazırlanan dikdörtgenler prizması şeklindeki katı örgü sistemlerinin, 2×10^6 MD simülasyon adımı süren dengeleme süresince, sıvı hale gelmesi sağlanmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.41 (a)' da polimer zincirlerinden oluşan katı örgü yapısı görülmektedir. Şekil 3.41 (b)' de ise, dengelemeden sonra sıvı haline dönüşmüş silindirik polimer damlası ile iki tane polimer sıvısının buharı görülmektedir.

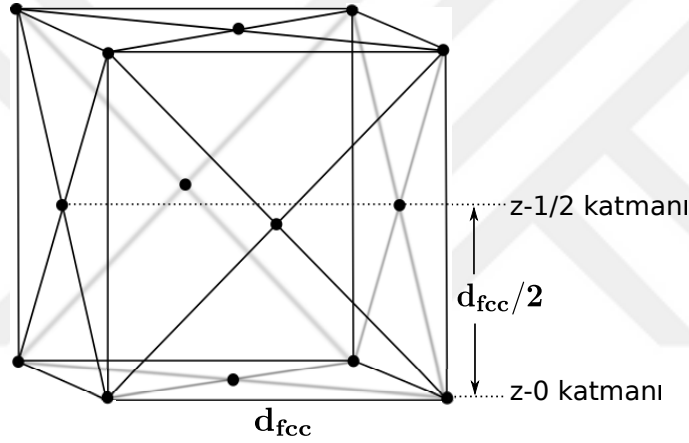


Şekil 3.41 : (a) 30720 tane polimer atomundan oluşan katı dikdörtgenler prizması şeklinde yapı. (b) Yüzey olmadan sıvı haline dönüşmüş dengedeki 30000 atomdan oluşan silindirik polimer damlasının önden görünümünü gösteren MD simülasyon anı.

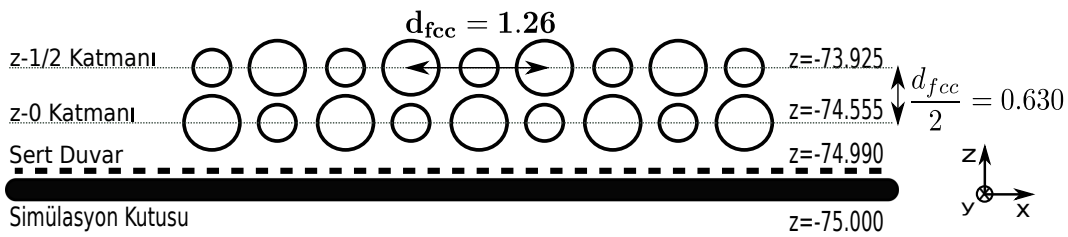
3.7.2 Katı yüzeyin hazırlanması

Bu çalışma boyunca, şeritli ve şeritsiz yüzeyler için, simülasyonun geçtiği bölge dikdörtgenler prizması şeklindedir ve simülasyon kutusunun bir boyutu çok küçük, yani $L_y = 18.89889\sigma$ 'ya eşit alınmıştır. Bu şekilde amaçlanan şey silindir şeklinde damlacıklar oluşturabilmektir. Ve ayrıca bu çalışmadaki tüm hesaplamalarda $L_z = 150.0\sigma$ 'ya eşit alınmıştır. Bu şekilde amaçlanan şey, z-ekseni doğrultusunda, serbest yüzeye sahip sıvı damlacıkları oluşturabilmektir.

Yüzeyler (şeritli ve şeritsiz olmak üzere) sayı yoğunluğu $\rho_{\text{sub}} = 2.0\sigma^{-3}$ olan, iki katmanlı yüzey merkezli kübik örgü (FCC) şeklindedir [2, 23]. En alttaki katman z_0 , onun üstündeki ise $z_{1/2}$ katmanıdır (Bakınız: Şekil 3.42 ve 3.43).



Şekil 3.42 : Yüzey Merkezli Kübik (FCC) Örgü.

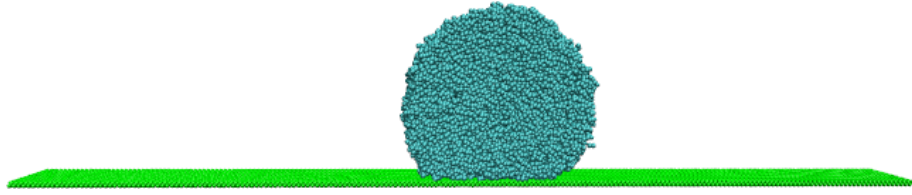


Şekil 3.43 : Simülasyon Kutusunun Önden Görünümü.

FCC birim kübik hacmin bir kenarının uzunluğu yüzeyin sayı yoğunluğu dikkate alındığında $d_{\text{fcc}} \approx 1.26\sigma$, bir atom yarıçapı ise yaklaşık olarak $r_{\text{fcc}} \approx 0.445\sigma$ çıkmaktadır. Dolayısıyla yüzey atomları, z_0 ve $z_{1/2}$ katmanlarında eşit sayıda olmak üzere, iki katman şeklinde bu değerler dikkate alınarak yerleştirilmiştir.

Şekil 3.43'de yer alan simülasyon kutusunun önden görüntüsünde: $-L_z/2 = -75\sigma$ 'da, simülasyon kutusunun sınırı (siyah kalın çizgi), $-75.000 + 0.010 = -74.990\sigma$ 'da

ise sert duvar (siyah kesikli çizgi) görülmektedir. $z = -74.555\sigma$ 'de z_0 katmanı yer alırken, $z=1/2$ katmanı $z = -73.925\sigma$ 'da yer almaktadır. Yüzeyin ortası ise $z = -74.240\sigma$ 'dan geçmektedir (Bu konum bileşenleri simülasyon kutusunun orta noktasına göre ölçülen değerlerdir). Şekil 3.43'de gösterilmiş olan, büyük ve küçük içi boş siyah daireler, yüzey atomlarını temsil etmektedir. Küçük dairelerle büyük daireler aslında aynı büyüklükte dirler. Önden bakıldığında küçükler daha içerde kaldıkları için daha ufak çizilmiştir. Bu çalışmada ki simülasyon hesaplamaları boyunca, homojen (bantsız) yüzeyler için yüzey atom miktarı 12000 'e eşit olup, simülasyon kutusunun x-doğrultusundaki uzunluğu $L_x = 251.98429\sigma$ olarak sabitlenmiştir. x ve y doğrultularında periyodik sınır koşulu uygulanmaya devam edilirken, z yönünde sert duvarlar konulmuştur. Dengeye gelen silindir şeklindeki polimer sıvıları, önceden hazırlanan, 12000 sabit atomdan oluşan, kimyasal olarak homojen olan şeritsiz yüzeylerin üzerine yerleştirilmiştir. Polimer damlası ve katı yüzeyden oluşan bu sistemlerin, toplamda 2×10^6 MD simülasyon zaman adımı sonunda dengeye gelmesi sağlanmıştır. Şekil 3.44'de, $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen katı yüzey (yeşil) üzerinde dengede bulunan 3000 polimer zincirinden oluşan silindirik sıvı damlasının (açık mavi) önden görünümü verilmektedir. Bu çalışmada kullandığımız polimer sıvısının buharının sayı yoğunluğu çok çok düşük olduğu için, örneğin Şekil 3.44' de gösterilen anlık MD simülasyon görüntüsünde hiç bir polimer buharı görülmemektedir.



Şekil 3.44 : Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.5$ olan $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen katı yüzey (yeşil) üzerinde dengede bulunan $n_{sıvı} = 30000$ atomdan meydana gelen silindirik polimer damlasının (açık mavi) önden görünümünü gösteren MD simülasyon anı.

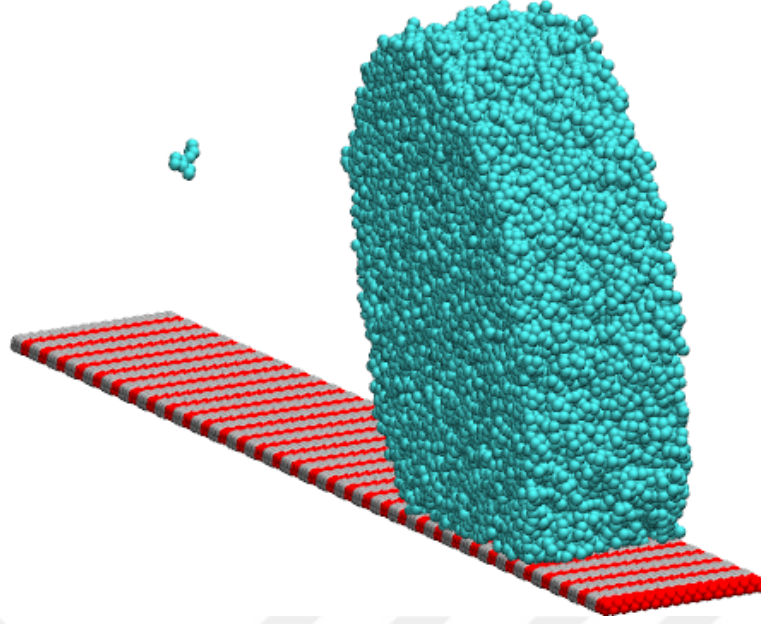
Heterojen sistemlerin statik ve dinamik incelenmesinde kullanılan katı yüzeyler için 9 farklı şerit genişliği kullanılmıştır. Tablo 3.7 ' de bu 9 farklı şerit genişliği, bu genişliklerin damlanın temas uzunluğuna oranlarının yüzdesel değerleri w_p , bu değerlere karşılık gelen yüzey atomu miktarları ve simülasyon kutusunun x-ekseni boyunca olan uzunlukları verilmiştir.

Çizelge 3.7 : $C_s = 0.4, 0.6$ olmak üzere iki farklı ıslanma derecesine sahip 9 farklı şerit genişliği, w , bu genişliklerin damlanın temas uzunluğuna oranlarının yüzdesel değerleri w_p , bu sistemler için yüzey atomu miktarları, $n_{katı}$, ve bu yüzeylere karşılık gelen x doğrultusundaki simülasyon kutusunun uzunlukları gösterilmiştir. Bu her bir heterojen sistem için tez boyunca yapılan tüm hesaplamalarda sıvı damlası 50000 monomerden oluşmakta olup, y boyunca kutu uzunluğu $L_y = 18.89889\sigma$ 'ya, z boyunca kutu uzunluğu ise $L_z = 150.0\sigma$ 'ya eşit alınmıştır.

$w(\sigma)$	$w_p(\%)$	$n_{katı}$	$L_x(\sigma)$
1.26	3	11400	239.38501
2.52	5	12000	251.98429
3.78	8	11880	249.46439
5.04	10	12000	251.98429
6.30	13	11400	239.38501
7.56	15	11520	241.90489
8.82	18	11760	246.94456
10.08	20	11520	241.90489
11.34	23	11880	249.46439

Bu çalışmada yapılan tüm hesaplamalarda, bu 9 farklı heterojen yüzeyden oluşan sistemlerde kullanılan sıvı damlaları $n_{sivi} = 50000$ monomerden oluşmakta olup, bu bölümün başında da belirtildiği üzere, y -ekseni boyunca kutu uzunluğu $L_y = 18.89889\sigma$ 'ya, z -ekseni boyunca kutu uzunluğu ise $L_z = 150.0\sigma$ 'ya eşit alınmıştır. z -ekseni boyunca kutu boyutunun çok büyük olmasının nedeni sıvı damlalarının (homojen ya da heterojen sistem olsun) tepe noktalarının $+L_z/2 \hat{z}$ 'deki sert duvarla temas etmemesini sağlamaktır, ki bunun da nedeni serbest sıvı yüzeyi elde edebilmektir. Dengede bulunan ve 50000 monomerden oluşan silindirik damlanın, bu 9 farklı yüzey için x -ekseni boyunca yüzeye temas eden uzunluğu yaklaşık $L_d = 50\sigma$ alınmıştır.

Şekil 3.45'da, hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4$ ve $C_s = 0.6$ ve şerit genişliği her iki tür yüzey için de $w = 3.78\sigma$ olan, 11880 atomdan oluşan heterojen şeritli katı yüzey üzerinde dengede bulunan 5000 polimer zincirinden meydana gelmiş silindirik sıvı damlasının, yandan görünümü verilmektedir. Ayrıca, şekildeki anlık MD simülasyon görüntüsünün sol tarafında da bir tane polimer buharı görülmektedir.



Şekil 3.45 : Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4$ (kırmızı şeritler) ve $C_s = 0.6$ (gri şeritler) ve şerit genişliği her iki tür yüzey için de $w = 3.78\sigma$ olan, $n_{\text{katı}} = 11880$ atomlu heterojen katı yüzey üzerinde dengede bulunan 50000 monomerden meydana gelen silindirik polimer damlasının (açık mavi) yandan görünümünü gösteren MD simülasyon anı. Şeklin sol tarafında ise, bir tane buharlaşmış polimer buharı görülmektedir.



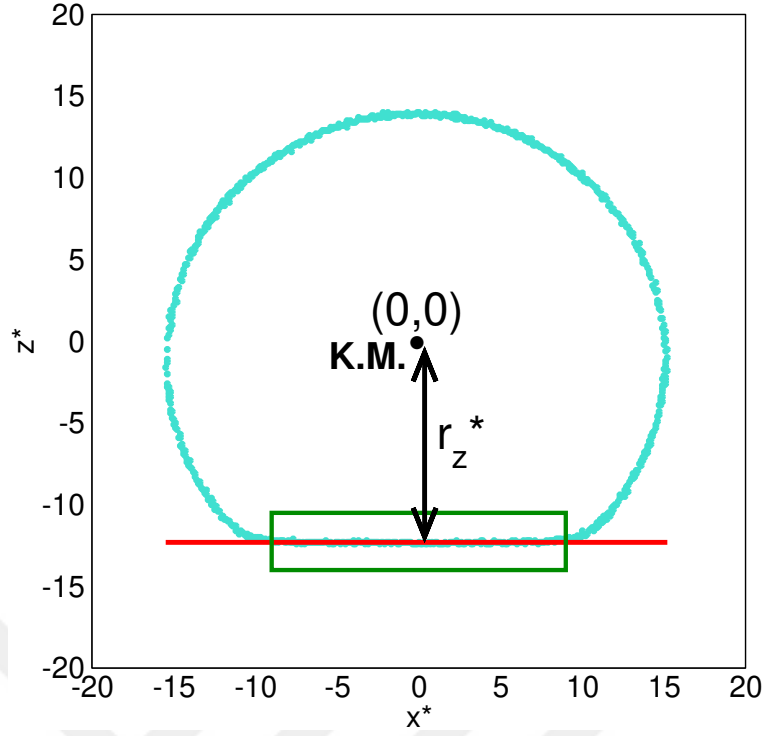
4. DENGİ TEMAS AÇILARI θ_d

4.1 Denge Temas Açısı Hesabı

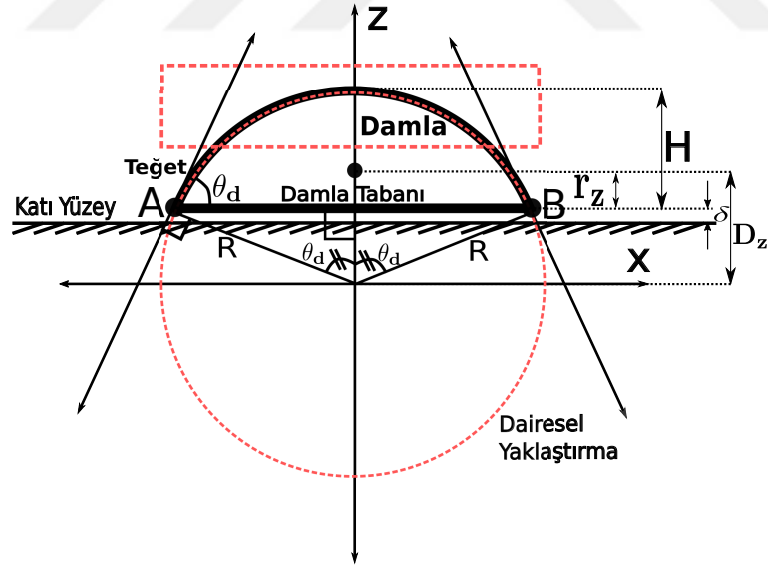
Bu çalışmada silindirik damlalarla çalışılmıştır. Küresel damlalarla kıyaslandığında, silindirik damlalarla çalışmanın avantajı, daha büyük sistemlerin çalışılabilmesidir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Aynı sayı yoğunluğuna sahip, aynı parçacık sayısına sahip ve aynı türdeki, bir silindirik bir de küresel iki polimerik damlanın, denge temas açısı $\theta_d = 90^\circ$ olan katı bir yüzey üzerine konulduğunu düşünelim. Termodinamik dengede, bu iki damlacığın temas çizgisi yarıçapları (contact line radius), R , birbirine eşit olup, bu değer büyük çemberin (great circle) değerine eşit olmalıdır. Ayrıca, damlaların, katı yüzey üzerinde dururlarken, yerçekimi kuvvetinden etkilenmeden, serbest sıvı yüzeylerinin küresel şekillerini korumaları için, yarıçaplarının (katı yüzey üzerine bırakılmadan önceki) kapiler/kılcal uzunluğundan (capillary length) $L_c = (\gamma/\rho_m g)^{1/2}$ küçük olduğunu düşünelim. Burada γ , sıvının yüzey gerilimi, g , yerçekimi ivmesi, ρ_m , ise sıvının kütle yoğunluğudur. MD simülasyonlarında silindirik damlalar oluşturabilmek için, örneğin y-doğrultusundaki kutu uzunluğu, h , yeteri kadar büyük alınmalıdır. Örneğin h , $2R$ 'den küçük olmalıdır, çünkü $h \geq 2R$ olduğunda damla yarı-küresel şekil alacaktır. h , $(4/3)R$ ye eşit ve daha küçük alındığında, aynı sayı yoğunluğu için, silindirik damlada ki atom sayısı, yarı-küresel damlada ki atom sayısına eşit yada daha küçük olacaktır, dolayısıyla h uzunluğu çok aşırı da küçük olmamalıdır. Bundan dolayı, h , $(4/3)R < h < 2R$ arasında alınmalıdır, aynı sayı yoğunluğunda olmak şartı ile, silindirik damlalarla daha büyük sistemleri çalışabilelim. Örneğin: $h=1.9 R$ alınırsa, küresel sistemde 10000 atomla çalışılırken, silindirik sistemde aynı yoğunlukta, 14250 atomla çalışılmış olur. Ayrıca bu çalışmada polimerleri meydana getiren atom sayıları çok küçük olduğu için, yerçekimi kuvvetinin bu nano ölçekteki damlalar üzerinde herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

Homojen ve heterojen yüzeyler üzerinde dengeye gelen silindir şeklinde ki polimer sıvı sistemlerinin her biri için, toplam da 2×10^6 MD simülasyon zaman adımı veri toplanması sağlanmıştır. Veri toplanması işlemi tamamlandıktan sonraki

aşamada, dengeye getirilmiş ve farklı büyüklükteki polimer damlalarından oluşan sistemlerin yoğunluk profili grafikleri çizdirilmiştir. Mikroskobik denge temas açısını ölçebilmek için gerekli olan bu yoğunluk profilleri şu şekilde hesaplanmıştır: Veri toplanması aşamasında, her 500 adım da bir damlaların konum bileşenleri bir dosyaya yazdırılmıştır. Simülasyonlar bittikten sonraki aşamada, bu konum verileri kullanılarak, damlaların kütle merkezleri hesaplanmıştır. Ve her bir damlanın kütle merkezine göre yeni konum bileşenleri bulunmuştur. Daha sonra, simülasyonun geçtiği bölge, x- ve z- eksenleri boyunca $dx = dz = 0.1\sigma$ birimlik küçük kare alanlara (mesh, bin) ayrılmıştır. Bu her bir küçük alandaki toplam parçacık sayısı bulunarak, her bir kutudaki sayı yoğunluğu bulunmuştur. Daha sonra, 4000 MD simülasyon anı üzerinden (frame) zaman ortalamaları alınmış bu yoğunluk değerleri içinden, istenilen yoğunluğa karşılık gelen değer bulunmuştur. Bu çalışmada, bu yoğunluk değeri, polimer sıvısı ile polimer sıvısının buharının yoğunluklarının aritmetik ortalaması olarak seçilmiştir. Sıvı buharının sayı yoğunluğu çok küçük olduğu için bu değer $\rho_p/2 = 0.394\sigma^{-3}$ 'e eşittir. Daha sonra bu seçilen yoğunluk değerinin bulunduğu kutulara (x, z) koordinat değerleri atanarak damlaların iki boyutta yoğunluk profilleri çizdirilmiştir. Bu yoğunluk profilleri kullanılarak damlaların r_z kütle merkezi yükseklikleri bulunmuştur. Örneğin Şekil 4.1 'de 10000 atomlu sıvı damlası için r_z ' in nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere, konturun en alt taban kısmından uygun görülen yerden veri seçilerek (yeşil dikdörtgenin içi), doğrusal yaklaştırma (kırmızı düz çizgi) yapılır. Ve, buradan kütle merkezi yüksekliği yaklaşık $r_z = 12.3\sigma$ bulunmuş olur. Bu yöntem kullanılarak her bir damlanın kütle merkezi yüksekliği hesaplanır. Şekilde ki orijin noktası (0,0), aynı zamanda damlanın kütle merkezi (K.M.) 'nin yerini işaret etmektedir, ve kütle merkezinin geometrik yeri nereden ölçüm yapıldığından bağımsızdır. Ayrıca kütle merkezi noktası ile kütle merkezi yüksekliği r_z farklı niceliklerdir. Birincisi yani kütle merkezi noktası, simülasyon kutusunun orta noktasına göre ölçülen konum bileşenleri Denklem 3.34, 3.35 ve 3.36 'de yerlerine yazılarak hesaplanır. Kütle merkezi yüksekliği ise damla tabanı ile kütle merkezi noktası arasındaki mesafedir.



Şekil 4.1 : Hidrofiliklik parametresi $C_s = 0.5$ olan ve $n_{katı} = 12000$ atomdan oluşan homojen yüzey üzerinde dengede bulunan $n_{sıvı} = 10000$ atomlu polimer damlası için yoğunluk profili grafiği. Damlanın kütle merkezi yüksekliği, doğrusal yaklaşım kullanılarak $r_z = 12.3\sigma$ bulunmuştur.



Şekil 4.2 : Silindirik damla geometrisini anlatan şematik gösterim.

Daha sonraki aşamada ise Şekil 4.2’de de gösterildiği üzere, damla konturunun üst tarafından en uygun şekilde (kırmızı kesikli dikdörtgen) veri seçilir, ve bu veriler kullanılarak dairesel yaklaşım (kırmızı kesikli çember) yapılır, ve buradan damlanın yarıçapı, R , bulunmuş olur.

Şekil 4.2’de dairesel yaklaştırma ile bulunan kırmızı kesikli çemberin orta noktası, şekilde gösterilen iki boyuttaki (x, z) koordinat ekseninin merkezinden geçmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere, denge temas açısı, θ_d , A noktasında kırmızı kesikli çembere, aynı zamanda damla kontur çizgisine (siyah kalın çizgi), çizilen teğetle, damla tabanı, yani $\overline{AB}$ doğru parçası arasındaki açıdır. Çünkü mikroskobik açıdan bakıldığında damla ile yüzey arasında belli bir mesafe bulunmaktadır ve, bu aralıkta herhangi bir madde bulunmamaktadır (Bkz. Şekil 4.2’de ki δ mesafesi). Eğer, katı yüzeyle yapmış olduğu açı şeklinde tanımlanmış olsaydı, Şekil 4.2’de ki δ mesafesinde herhangi bir madde olmadığı için aşağıda ki

$$V = \frac{R^2}{2} (2\theta_d - \sin 2\theta_d) L_y \quad (4.1)$$

$$H = R(1 - \cos \theta_d) \quad (4.2)$$

$$A = 2R \sin \theta_d L_y \quad (4.3)$$

$$r_z = R \left(\frac{4}{3} \frac{\sin^3 \theta_d}{2\theta_d - \sin 2\theta_d} - \cos \theta_d \right) \quad (4.4)$$

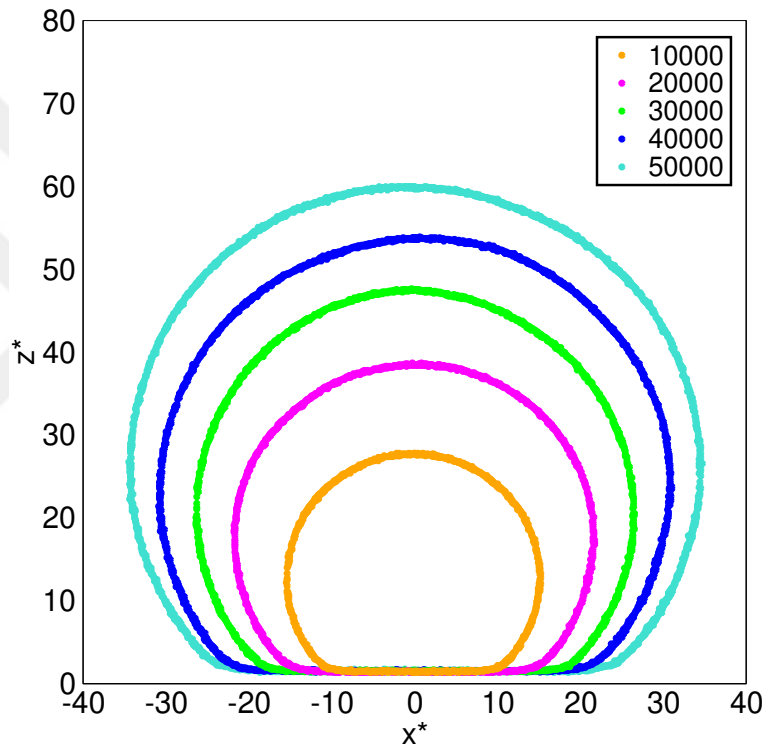
$$D_z = R \left(\frac{4}{3} \frac{\sin^3 \theta_d}{2\theta_d - \sin 2\theta_d} \right) \quad (4.5)$$

dengedeki silindirik damla geometrisine ait denklemlerin kullanılması hatalı olurdu (Burada V, H, A, ve r_z sırasıyla dengedeki polimer damlasının hacmi, yüksekliği, katı yüzeyle temas eden yüzey alanı ve kütle merkezinin yüksekliğidir.). Örneğin r_z ’i veren denklem 4.4, A ve B teget noktalarından geçen $\overline{AB}$ doğru parçasının yukarısında madde olduğunu varsaymaktadır. Denklem 4.4’de r_z formülünde R’yi parantez içine dağıttıktan sonra, parantez içindeki ikinci terimi eşitliğin sol tarafına aldığımızda Denklem 4.5’i, yani $r_z + R \cos \theta_d = D_z$ ’i elde ederiz, diğer bir değişle; dairesel yaklaştırma ile bulunan çemberin merkezinden damlanın kütle merkezi noktasına (K.M.) olan mesafeyi elde ederiz (Bkz. Şekil 4.2). Bu nedenle, damla konturundan seçilen verilerle oluşturulan kırmızı çemberin, Şekil 4.2’ de de gösterildiği üzere, damla tabanının A ve B noktalarından geçmesine dikkat edilmelidir. Bulunan çemberin biraz daha büyük, yani A ve B noktalarını içine alarak, ya da , biraz daha küçük , diğer bir değişle A ve B noktalarını dışarda bırakacak şekilde bulunması yukarıda verilmiş olan silindirik geometriye ait Denk. 4.5’in kullanılmasına engel olur. Yoğunluk profilleri yardımı ile bulunan kütle merkezi yüksekliği, r_z , ve yarıçap, R,

değerleri, Denklem 4.4'de yerine yazılır, ve bu denklem nümerik olarak çözülür. mikroskobik denge temas açısı θ_d hesaplanmış olur.

4.2 Homojen Yüzey

Homojen yüzeylerdeki denge temas açısı sonuçları şunlardır: Şekil 4.3' de içten dışarıya doğru $n_{siv1} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$, atom için, homojen yüzeyin hidrofilitik katsayısı $C_s = 0.5$ alınarak hesaplanan 5 farklı kontur grafiği görülmektedir.



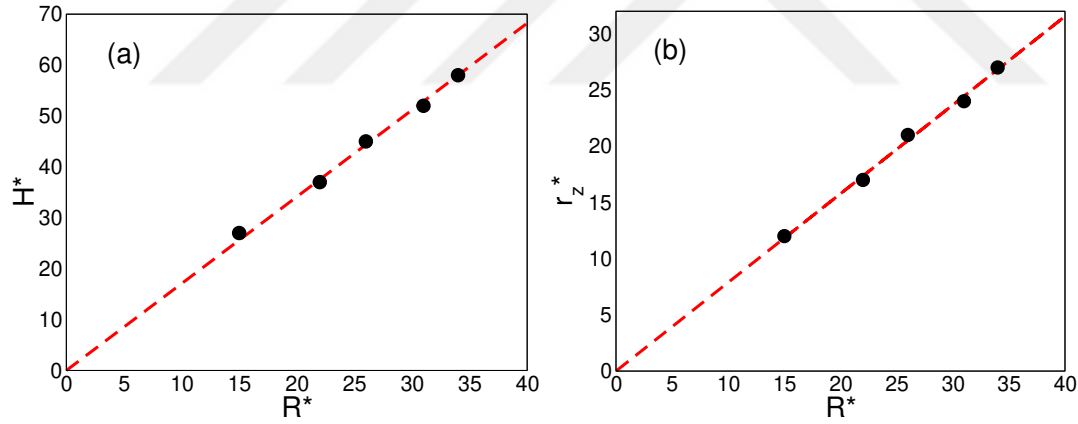
Şekil 4.3 : Hidrofilitik katsayısı $C_s = 0.5$ olan ve $n_{katı} = 12000$ atomdan oluşan homojen yüzey üzerinde statik dengede bulunan 5 farklı büyüklükteki: $n_{siv1} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ polimer damlası için yoğunluk profillerini gösteren grafik.

Şekil 4.3' de , $n_{katı} = 12000$ tane sabit atomdan oluşan katı yüzeyin orta noktası $z = 0$ dan geçmektedir. Tablo 4.1 ise, damlaların yükseklikleri H 'yi, yarıçapları R 'yi, kütle merkezi yükseklikleri r_z 'i, ve denge temas açıları, θ_d 'yi, göstermektedir.

Çizelge 4.1 : Hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.5$ için, $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen yüzey üzerinde dengede olan, 5 farklı büyüklükteki polimer damlasını meydana getiren atom miktarı $n_{sıvı}$ 'yı, damlanın yüksekliği H 'yi, yarıçapı R 'yi, kütle merkezi yüksekliği r_z 'i ve denge temas açısı θ_d 'yi gösteren tablo.

$C_s = 0.5, n_{katı} = 12000$				
$n_{sıvı}$	$H(\sigma)$	$R(\sigma)$	$r_z(\sigma)$	θ_d [Derece]
10000	27	15	12	137.5
20000	37	22	17	136.6
30000	45	26	21	137.4
40000	52	31	24	135.4
50000	58	34	27	135.7

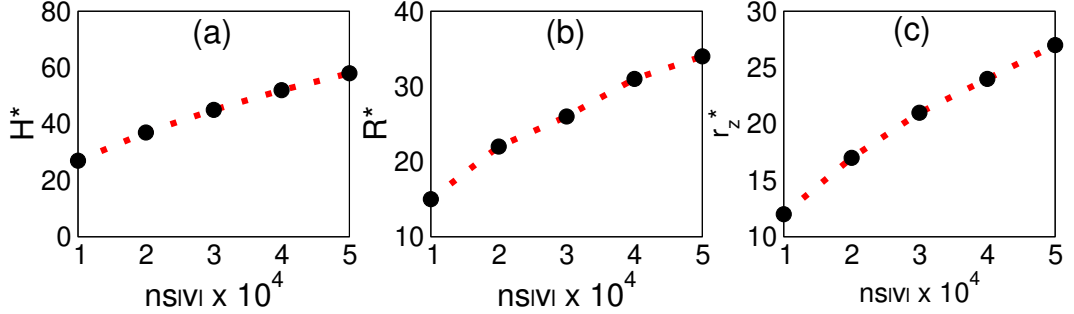
Denklem 4.2 incelendiğinde; damla yüksekliği H , damlanın yarıçapı R ile doğru orantılı olarak değişmelidir ve orantı katsayısı da $(1 - \cos\theta_d)$ 'ya eşit olmalıdır. Tablo 4.1' deki H ve R değerleri kullanılarak çizilen grafik Şekil 4.4 (a)'daki gibidir. Bu grafik yardımı ile hesaplanan ortalama denge temas açısı değeri $\theta_d = 135^\circ$ bulunmuştur.



Şekil 4.4 : $C_s = 0.5$ hidrofiliklik katsayısı için, 5 farklı büyüklükteki: $n_{sıvı} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ damla için: **(a)** damla yükseklikleri H 'nin, damla yarıçapları R ile değişimini gösteren grafik, **(b)** damlaların kütle merkezi yükseklikleri r_z 'in damla yarıçapları R ile değişimini gösteren grafik. Siyah noktalar MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı kesikli çizgiler ise doğrusal yaklaşımları göstermektedir.

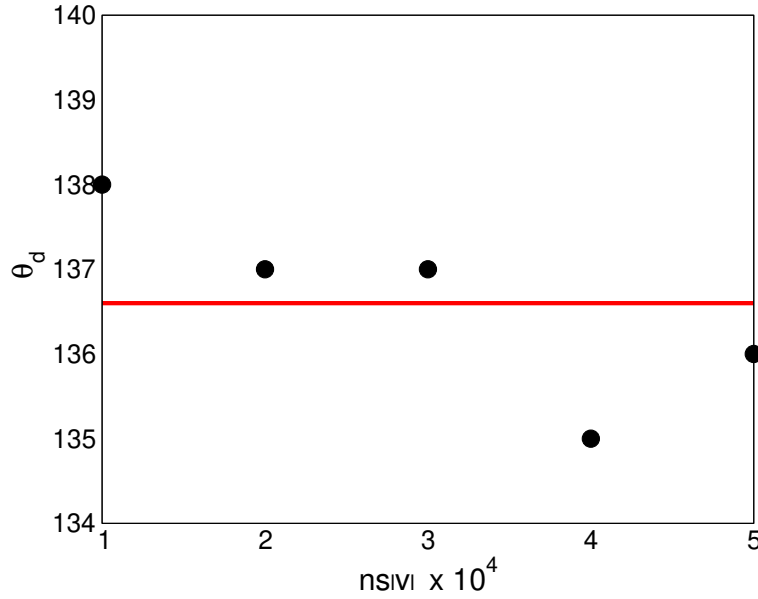
Benzer şekilde, Denklem 4.4'de farklı büyüklükteki damlalar için r_z/R oranı hep aynı sabite eşit olmalıdır. Geçekten de, Şekil 4.4 (b) incelendiğinde r_z ile R arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu grafiğin eğimi kullanılarak bulunan ortalama denge temas açısı değeri yaklaşık $\theta_d = 135^\circ$ çıkmıştır [2]. Şekil 4.5 (a), (b) ve (c) 'de sırasıyla, Tablo 4.1'de de verilmiş olan damlanın yüksekliği H , yarıçapı R , ve

kütle merkezi yüksekliği r_z 'in sıvı atomu miktarı $ns_{\text{svı}}$ ile nasıl değiştiği gösterilmiştir. Üç şekil de incelendiğinde, H, R, ve r_z 'in, sıvı atomu miktarı ile arttığı görülmektedir.

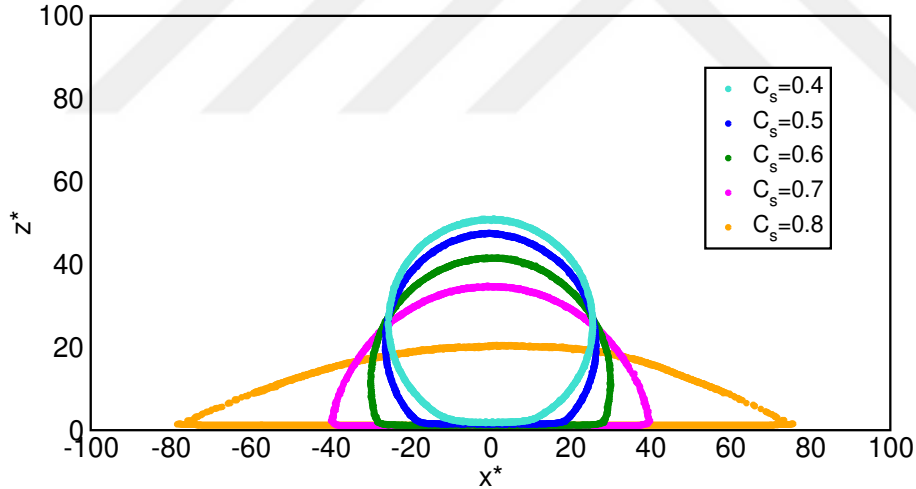


Şekil 4.5 : (a) Damlanın yüksekliği H (b) yarıçapı R ve (c) kütle merkezi yüksekliği r_z 'in sıvı atomu miktarı $ns_{\text{svı}}$ ile değişimlerini gösteren grafikler. Semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir.

Şekil 4.6'da denge temas açısının sıvı atom sayısı ile nasıl değiştiği gösterilmiştir. Şekil 4.3, 4.6 ve Tablo 4.1 incelendiğinde bu çalışmada kullandığımız yöntemle ölçülen mikroskobik denge temas açısının damlanın büyüklüğünden, yani $ns_{\text{svı}}$ atom sayısından bağımsız olduğunu görmekteyiz. Becker ve çalışma arkadaşları da [164] yaklaşık $ns_{\text{svı}} = 10000$ atomdan büyük sıvı damlaları için denge temas açısının atom sayısına bağlı olmadığını gösterdiler. Bu nedenle, Tablo 4.1'deki farklı büyüklükteki damlaların denge temas açılarının aritmetik ortalamasını alabiliriz: $C_s = 0.5$ parametresi için, denge temas açısının 5 farklı büyüklükteki damla üzerinden alınan aritmetik ortalaması yaklaşık olarak $\theta_d = 137^\circ \pm 1^\circ$ 'ye eşittir. Bu mikroskobik denge temas açısı dikkate alındığında, $C_s = 0.5$ parametre değerine karşılık gelen atomlu ve bantsız yüzey hidrofobik olup, düşük ıslanma özelliği göstermektedir [117].



Şekil 4.6 : $C_s = 0.5$ hidrofiliklik katsayısı için, 5 farklı büyüklükteki: $n_{sıvı} = 10000, 20000, 30000, 40000, 50000$ damlanın denge temas açılarının, damlaların büyüklükleri ile değişimini gösteren grafik. Siyah noktalar MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı düz çizgi ise sabit yaklaştırmayı göstermektedir ve değeri yaklaşık $\theta_d = 137^\circ$ 'ye eşittir.



Şekil 4.7 : Hidrofiliklik katsayıları $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ olan ve $n_{katı} = 12000$ atomdan oluşan 5 farklı homojen yüzey üzerinde statik dengede bulunan $n_{sıvı} = 30000$ atomlu polimer damlası için yoğunluk profillerini gösteren grafik.

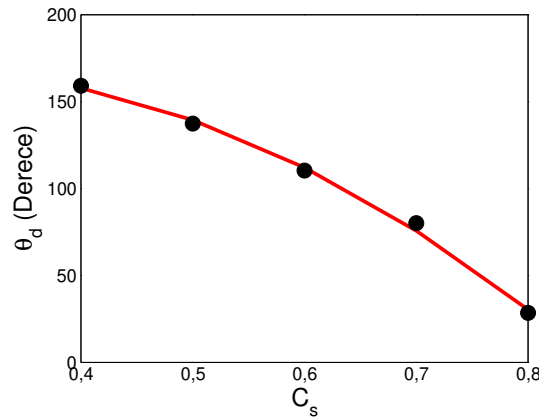
Daha sonra, $C_s = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, yedi farklı C_s değeri için, $n_{sıvı} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlalarının homojen yüzeylerle yapmış oldukları mikroskobik denge kontak açıları, 4000 MD simülasyon anı (frame) üzerinden ölçülmüştür. Şekil 4.7' de, $n_{sıvı} = 30000$ sıvı atomu ve $n_{katı} = 12000$ yüzey atomundan oluşan beş ayrı sistem için, farklı hidrofiliklik dereceleri C_s 'e, karşılık gelen yoğunluk profili grafikleri görülmektedir. Şekil 4.7'de katı yüzeyin orta

noktası $z = 0\sigma$ 'dan geçmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere, C_s değeri arttıkça yüzeyin hidrofilikliği artmaktadır. $C_s = 0.35$ ' e esit ve daha küçük parametreler için damla yüzeyden havalanmıştır, diğer bir deyişle mükemmel ıslanmama (mükemmel kuruma=Dewetting) olayı gözlemlenmiştir. Tablo 4.2'de farklı ıslanma derecelerine sahip bu 7 farklı yüzey üzerinde ölçülen polimer damlalarının yüksekliği H , yarıçapı R , kütle merkezi yüksekliği r_z , denge temas açısı θ_d , ve C_s değerleri verilmiştir.

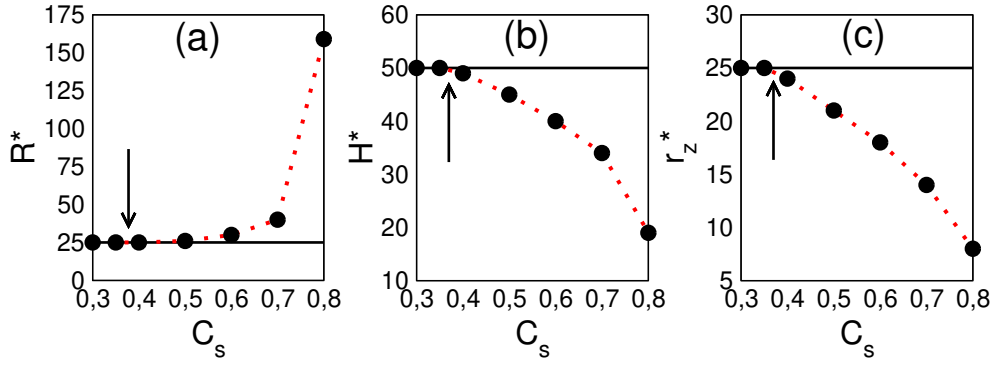
Çizelge 4.2 : 7 farklı hidrofiliklik katsayısı C_s için, $n_{katı} = 12000$ atomlu homojen yüzey üzerinde dengede olan, $n_{sıvı} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının, yarıçapı R 'yi, kütle merkezi yüksekliği r_z 'i ve denge temas açısı θ_d 'yi gösteren tablo. Tabloda M.I. : Mükemmel ıslanmama (Mükemmel Kuruma=Dewetting) anlamına gelmektedir, çünkü damla yüzeyden havalanmıştır.

$n_{sıvı} = 30000, n_{katı} = 12000$				
C_s (Birimsiz)	$H(\sigma)$	$R(\sigma)$	$r_z(\sigma)$	θ_d (Derece)
0.3	50	25	25	M.I.
0.35	50	25	25	M.I.
0.4	49	25	24	159.2
0.5	45	26	21	137.4
0.6	40	30	18	110.4
0.7	34	40	14	80.1
0.8	19	159	8	28.5

Şekil 4.8'de ise, Tablo 4.2'deki değerler kullanılarak çizdirilmiş olan, denge temas açısının hidrofiliklik parametresi ile değişim grafiği görülmektedir. Şekil 4.8' de de görüldüğü üzere; C_s parametresi arttıkça denge temas açısı, θ_d ' nin azaldığı, yüzeyin daha sıvı sever, yani daha hidrofilik hale geldiği görülmektedir.

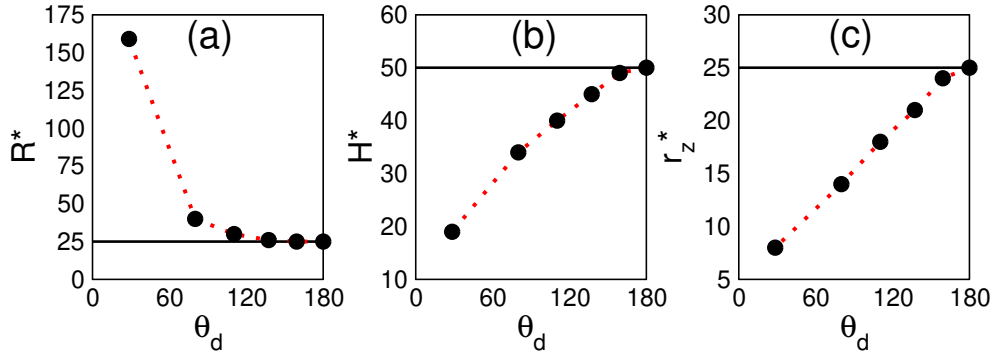


Şekil 4.8 : 30000 sıvı atomu için, 5 farklı katı yüzey-sıvı etkileşim parametresi, $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, için 4000 MD simülasyon anı üzerinden hesaplanmış dengede temas açısı θ_d 'nin C_s ile değişim grafiği (Bkz. Tablo 4.2). Siyah noktalar simülasyonla hesaplanan verilerdir. Kırmızı çizgi ise, bu değerlere 2. dereceden polinom yaklaştırmaları yapılarak bulunmuştur.



Şekil 4.9 : $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, beş farklı hidrofiliklik katsayısı için, $n_{siv1} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının (a) yarıçapı R , (b) yüksekliği H ve (c) kütle merkezi yüksekliği r_z 'in hidrofiliklik katsayısı C_s ile değişimini gösteren grafikler. Siyah semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir. Oklar damlanın yüzeyden havalandığı C_s değerlerini işaret etmektedir.

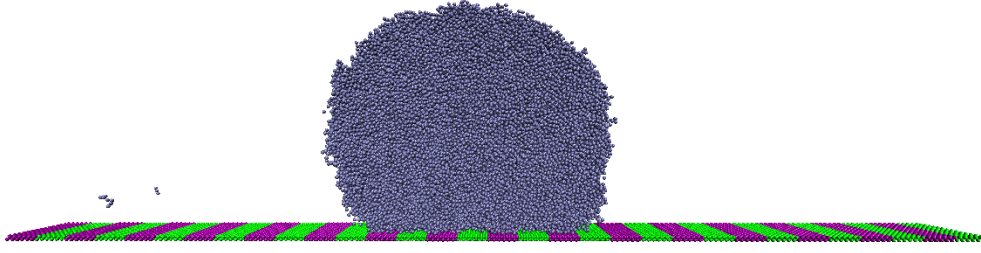
Şekil 4.9 (a), (b), ve (c)'de, Tablo 4.2'deki veriler kullanılarak çizilmiş olan, sırasıyla, damlanın yarıçapı R , yüksekliği H ve kütle merkezi yüksekliği r_z 'in hidrofiliklik katsayısı C_s ile değişimini gösteren üç farklı grafik görülmektedir. Siyah semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir. Yüzeyin hidrofilikliği arttıkça, damlanın yüksekliği ile kütle merkezi yüksekliğinin azaldığı, dengedeki yarıçapının giderek arttığı görülmektedir. Yüzeyin hidrofilikliği azaldıkça, hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4$ 'den küçük olan değerler için, damlanın yarıçapı, yüksekliği, ve kütle merkezi yüksekliği, yüzey etkilerinden bağımsız (bulk) değerlerine yakınsamalıdır. Bu çalışmada $n_{siv1} = 30000$ atomlu damla ve $\rho_p = 0.788\sigma^{-3}$ sayı yoğunluğu için bu değerler; yarıçap ve kütle merkezi yüksekliği için $R = 25\sigma$, $r_z = 25\sigma$ 'ya, damlanın yüksekliği için ise $H = 50\sigma$ 'ya eşittir. Şekil 4.10(a), (b), ve (c)'de ise sırasıyla; $n_{siv1} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının yarıçapı R , yüksekliği H ve kütle merkezi yüksekliği r_z 'in mikroskobik denge temas açısı θ_d ile değişimi verilmiştir. Siyah semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, kırmızı noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir. Denge temas açısı $\theta_d \rightarrow 180^\circ$ 'ye yakınsadıkça yarıçap ve kütle merkezi yüksekliğinin $R \rightarrow 25\sigma$, $r_z \rightarrow 25\sigma$ 'ya, damlanın yüksekliğinin ise $H \rightarrow 50\sigma$ değerine yakınsadığı görülmektedir.



Şekil 4.10 : $C_s = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 5$ farklı hidrofiliklik katsayısı için, $n_{siv1} = 30000$ atomdan oluşan polimer damlasının (a) yarıçapı R , (b) yüksekliği H ve (c) kütle merkezi yüksekliği r_z 'in mikroskobik denge temas açısı θ_d ile değişimini gösteren grafikler. Semboller MD simülasyonlarının sonuçlarını, noktalı çizgiler ise gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir.

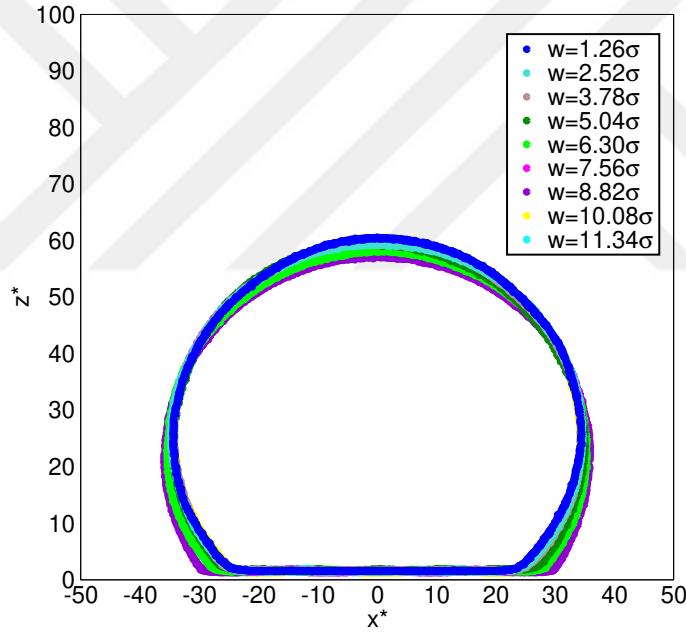
4.3 Heterojen yüzey

Şekil 4.11' de görüldüğü üzere, yüzeyler kimyasal olarak farklı iki tipte kanallara (bantlara, şeritlere) ayrılmıştır. Dokuz farklı şerit genişliği, $w = 1.26, 2.52, 3.78, 5.04, 6.30, 7.56, 8.82, 10.08, 11.34 \sigma$, için dokuz farklı yüzey üzerinde çalışılmıştır. Bu 9 farklı yüzeyin herbiri; kanal genişlikleri, w , birbirine eşit ve ardışık olarak birbirini takip eden, $C_s = 0.4$ (Hidrofobik, $\theta_d = 159^\circ$) ve $C_s = 0.6$ (Hidrofilik, $\theta_d = 110^\circ$) olmak üzere iki tür ıslanma derecesine sahip şeritlere ayrılmıştır. Bu durum 49° 'lik ıslanabilirlik farkına (wettability contrast) karşılık gelmektedir, ki bu fark Zhang ve çalışma arkadaşlarının [98] inceledikleri 48° 'lik ıslanabilirlik farkına sahip şeritli yüzeylerle kıyaslanabilir durumdadır. Yaptıkları çalışmada, inceledikleri heterojen yüzeyler kimyasal olarak iki farklı; hidrofobik ($\theta_d = 115^\circ$) ve hidrofilik ($\theta_d = 67^\circ$) kanaldan oluşmakta olup, daha küçük denge temas açısına sahip heterojen yüzeylerle çalışmışlardır. Şekil 4.11' de kanal genişliği $w = 7.56\sigma$ olan şeritli yüzey üzerindeki $N = 50000$ atomdan oluşan polimer damlasının dengedeki anlık görüntüsü (frame) gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : $N = 50000$ atomdan oluşan dengedeki polimer damlasının MD simülasyonu görüntüsü. Şeritli yüzey $C_s = 0.4$ (yeşil) ve $C_s = 0.6$ (mor) hidrofiliklik katsayısına sahip iki farklı tür atomdan oluşmaktadır. Şekildeki iki farklı şerit genişliği birbirine eşit ve $w = 7.56\sigma$ değerine eşittir. Şeklin sol tarafında ise bir tane polimer buharı görülmektedir.

$N = 50000$ atomun, toplam iki milyon MD simülasyon zaman adımı üzerinden hesaplanarak bulunmuş kontur grafikleri Şekil 4.12’ de gösterilmiştir. Kontur grafikleri, homojen sistemde kullanılan aynı yöntemle hesaplanmıştır (Bkz. 4.1).



Şekil 4.12 : Şekil de $N = 50000$ sıvı atomu için, $C_s = 0.4, 0.6$ iki farklı ıslanma parametresine sahip, 9 farklı şerit genişliği , $w = 1.26, 2.52, 3.78, 5.04, 6.30, 7.56, 8.82, 10.08, 11.34 \sigma$, için (2×10^6) MD simülasyon zaman adımı üzerinden hesaplanarak bulunmuş 9 farklı kontur grafiği bir arada çizdirilerek gösterilmiştir. Bu çalışma boyunca bu iki C_s ıslanma parametresine karşılık gelen şerit genişlikleri, w , birbirine eşittir ve ardışık olarak birbirini takip etmektedir. Yatay eksen x koordinatını, dikey eksen ise z koordinatını göstermektedir.

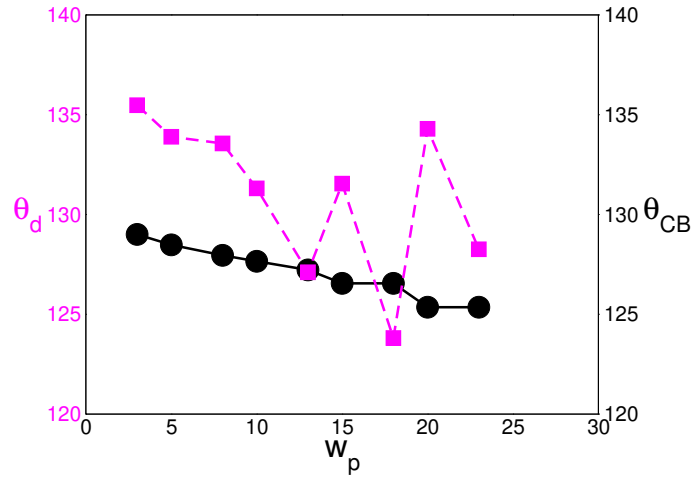
Pürüzsüz (smooth) ve iki farklı tür atomdan oluşan kimyasal olarak heterojen olan yüzeylerde denge durumunda ki temas açısı Cassie-Baxter Denklemi [95, 96, 165] ile açıklanabilmektedir:

$$\cos\theta_{CB} = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (4.6)$$

Bu denklemde f_1 ve f_2 sırasıyla, 1. ve 2. tür yüzeylerin genişlikleri w 'nin damlanın katı yüzeyle temas eden toplam taban uzunluğuna olan oranlarının yüzdesel değerlerini temsil etmektedir, ve $f_1 = f_2 = 0.5$ alınmıştır (Bkz. Tablo 3.7). θ_1 ve θ_2 ise sıvı damlasının sırasıyla, 1. ve 2. tür homojen yüzeyler üzerinde ayrı ayrı sahip olacağı denge temas açılarıdır (Young Açısı Bakınız Denk. 1.4). θ_{CB} ise sıvı damlasının bu heterojen (kompozit) yüzey üzerinde sahip olacağı makroskopik (continuum) denge temas açısıdır. Kontur grafikleri vasıtasıyla bulunan denge temas açıları, θ_d , ve Cassie-Baxter açı değerleri, θ_{CB} , Tablo 4.3 ve Şekil 4.13'deki gibidir. 9 şerit genişliği üzerinden aritmetik ortalaması alınmış mikroskobik dengede temas açısı ile Cassie-Baxter açısı sırasıyla, $\theta_d = 131^\circ \pm 4^\circ$, $\theta_{CB} = 127^\circ \pm 1^\circ$ bulunmuş olup, bu değerler birbirine oldukça yakındır.

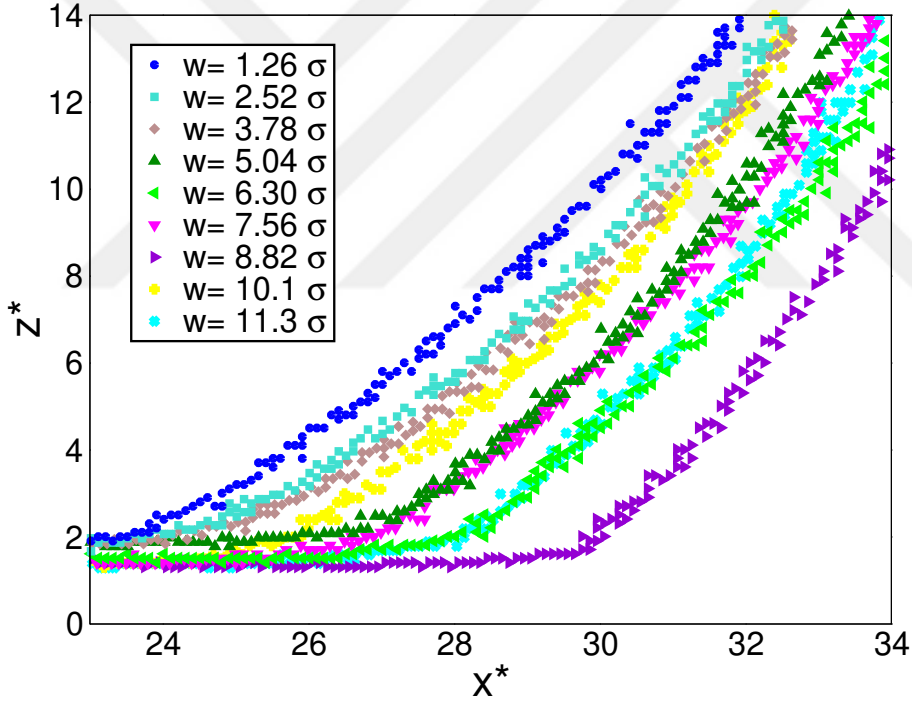
Çizelge 4.3 : $C_s = 0.4, 0.6$ olmak üzere iki farklı ıslanma derecesine sahip 9 farklı şerit genişliği, w , bu sistemler için bu çalışmada kullanılan yöntemle ölçülen mikroskobik denge temas açısı, θ_d , ve makroskopik Cassie-Baxter açısı θ_{CB} değerlerini veren tablo.

$C_s = 0.4, C_s = 0.6, N = 50000$		
Şerit Genişliği, w (σ)	θ_d [Derece]	Cassie Baxter Açısı, θ_{CB} , [Derece]
1.26	135.5	129.0
2.52	133.9	128.5
3.78	133.6	128.0
5.04	131.3	127.7
6.30	127.1	127.2
7.56	131.5	126.6
8.82	123.8	126.6
10.08	134.3	125.4
11.34	128.3	125.4

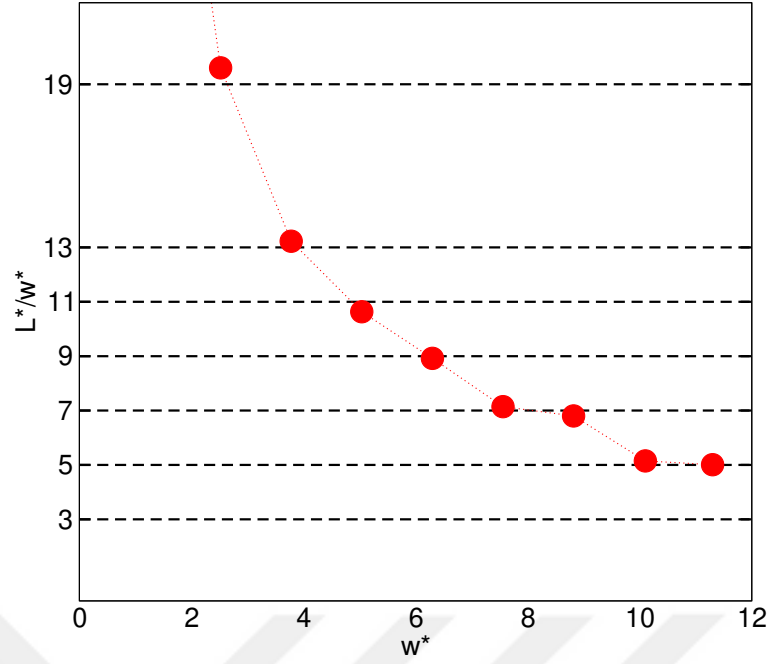


Şekil 4.13 : Dengedeki mikroskobik temas açısı θ_d (Derece) ve makroskopik Cassie-Baxter açısının θ_{CB} (Derece), w_p ile değişim grafikleri.

Şekil 4.13 incelendiğinde bu çalışmada kullandığımız yöntemle bulunan dengedeki temas açısı θ_d 'nin ve Cassie-Baxter açısı θ_{CB} 'nin şerit genişliği arttıkça, azaldığı görülmektedir. Büyük şerit genişliklerinde ise, θ_d açısındaki bu değişim daha büyük olmaktadır. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir: Denge durumunda, sistemin serbest enerjisinin minimum olması için, damlalar hidrofilik şeritlerle olan temas alanlarını mümkün olduğunca maksimumda tutmak isterler. Damlalar bunu başarabilmek için, yüzeyde kapladıkları hidrofobik şerit sayısından artı bir fazla miktarda hidrofilik şerit kaplayacak şekilde deforme olurlar. Bu durumda damlanın katı yüzeyle temas eden tabanlarının, tek sayıda şeritle temas etmesi gerekmektedir. Şerit genişliği arttıkça, damlalar tek sayıda şerit miktarı ile temas etmek için, önemli ölçüde deforme olurlar, bu durum damlaların mikroskobik denge temas açısında daha büyük değişimlere neden olur.



Şekil 4.14 : 9 farklı heterojen yüzey için $N = 50000$ atomdan oluşan damlanın temas çizgilerinin yakından görünümünü gösteren grafik.



Şekil 4.15 : Damlanın yüzeye temas eden uzunluğu L 'nin, şerit genişliği w 'a oranının, w ile değişim grafiği.

Şekil 4.14 ' de bu bilimsel incelemede çalışılan tüm şeritli yüzeyler için, damlaların bu yüzeyler üzerinde dengede sahip oldukları temas çizgilerinin yakından görünümü gösterilmektedir. Şekil 4.15'de ise damlanın yüzeye temas eden uzunluğunun şerit genişliğine oranının, yani toplam şerit sayısının, şerit genişliğiyle nasıl değiştiği gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere, damlanın uzunluğunun, şerit uzunluğunun tek sayı katları olarak değiştiği görülmektedir. Her zaman, hidrofilik şerit miktarının hidrofobik şerit miktarından fazla olması gerçeği, katı yüzeyi gerçekte daha hidrofilik hale getirecektir. Bundan dolayı da damlalar daha küçük temas açısına sahip olacaklardır. Şerit genişliği arttıkça, bu etki daha da baskın hale gelecek, ve temas açısı, şerit genişliği w ile azalacaktır. Bu durum, Şekil 4.13 'de gösterilmiş olan Cassie-Baxter açısı hesaplanırken de dikkate alınmıştır.



5. DAMLA DİNAMİKLERİ

5.1 Homojen ve Heterojen Yüzeyler İçin Kayma Sınır Şartı

Mikroskobik boyutlardaki hacimleri/geometrileri oluşturan iç yüzeylerle, temas halinde bulunan/etkileşen, gazların ve/veya sıvıların, akış hareketlerini anlamak, günümüzün aktif çalışma alanlarından birini oluşturmaktadır. Mikro veya nano boyutlardaki hacimlere inildiğinde, sıvının kapladığı yüzey alanı, hacmine nazaran çok daha fazla önem kazanmaya başlar. Örneğin, 10^{24} atomdan oluşan, x,y,z kenarlarında eşit sayıda, yani $N = 10^8$ atom olan, ve $N \times N \times N = 10^8 \times 10^8 \times 10^8$ şeklinde küp biçiminde dizilmiş, makroskopik bir polimer sıvısı düşünelim (polimer sıvısına örnek olarak oyun hamuru (silly putty) verilebilir.). Bu sıvının da, küp şeklinde bir kabın içinde olduğunu varsayalım. Kabın hacmi, sıvının hacmine eşit olsun. Yüzeydeki toplam sıvı atomu sayısı $N_{\text{yüzey}} = 6N^2 - 12N + 8$ ($N \in \mathbb{Z}^+$, $N \geq 2$) 'e eşit olup, yaklaşık $N_{\text{yüzey}} = 10^{16}$ çıkar. Yüzeydeki atom sayısının, toplam atom sayısına oranı $N_{\text{yüzey}}/N_{\text{toplam}} = 1/10^8$ 'e eşittir, diğer bir deyişle her 10^8 atomdan yalnızca bir tanesi yüzey atomudur. Peki küple birlikte içindeki sıvı atomu miktarını azaltırsak ne olur? Örneğin 512 tane atomun $8 \times 8 \times 8$ şeklinde küp bir kabın içine yerleştirildiğini düşünelim. Bu durumda, yüzeydeki toplam atom miktarı tam tamına $N_{\text{yüzey}} = 296$ 'dır. Böylelikle, yüzeydeki atomların toplam atom miktarına oranı yaklaşık $N_{\text{yüzey}}/N_{\text{toplam}} = 0.58$ 'e eşittir, yani toplam atom miktarının yaklaşık %58'i yüzeyde bulunmaktadır. Bu yüzde oran, yukardaki makroskopik örnekte %0.000001 'e eşittir. Dolayısıyla mikroskobik boyutlara inildiğinde katı yüzey etkileri çok önemli olmaya başlamaktadır. Çünkü yukardaki örnekte de görüldüğü üzere, sıvı miktarı azaldıkça, yüzeydeki atom miktarı, toplam hacimdeki atom miktarıyla kıyaslandığında, çok fazla artış göstermektedir. Diğer bir deyişle, mikroskobik boyutlara inildiğinde yüzeydeki atomların miktarı, yüzey dışında kalan iç kısımlardaki atomlara kıyasla çok fazla artmaktadır. Dolayısıyla, sıvı hacmi küçüldükçe, yüzey atomlarının artması demek, doğal olarak bu yüzey atomlarının dış çevreden dolayı maruz kalacağı sürtünme

kuvvetlerinin etkisinin de, hacim içerisindeki etkileşmelere kıyasla, artması ve önemli hale gelmesi demektir.

Çok küçük hacimlerde akışkanların kullanıldığı küçük aygıtlarda, sıvıların katı yüzeyler üzerinde kayma (slippage, slip, boundary slip) hareketi yapıp yapmamasının, az veya çok kaymasının, akışkanların hareketi/dinamiği üzerinde önemli etkileri olmaktadır. Bu etkilerden en önemlisi şöyle açıklanabilir: Örneğin kaymanın fazla olması demek, akışkanın yüzey üzerindeki kütle merkezi hızının da fazla olması anlamına gelebilmektedir. Bu durum katı yüzeyin, akışkana uygulamış olduğu sürtünme kuvveti , aynı şekilde, Newton' un 3. yasasından dolayı, sıvının da katı yüzeye uygulamış olduğu hidrodinamik sürtünme kuvveti (drag force) ile ilişkilidir.

Kayma miktarı, kayma uzunluğu (slip/slipping length), δ , denilen nicelik sayesinde ölçülür. Bu noktada sınır şartları işin içine girmektedir. Sınır şartları bize, akışkan ile katı yüzeyin birleştiği ara yüzeylerde, sınır noktalarında, neler olduğunu anlatacaktır. Bu sınırlarda ki kayma uzunluğu miktarı, Navier Kayma Sınır Şartı sayesinde

$$\left. \frac{dv_x(z)}{dz} \right|_{z=z_b} = \frac{1}{\delta} v_x(z) \Big|_{z=z_b} = \frac{\lambda}{\eta} v_b \Big|_{z=z_b} \quad (5.1)$$

hesaplanabilmektedir [166]. Denklem 5.1'de z_b hidrodinamik sınırın konumu, λ , $z = z_b$ sınır noktasında ki sürtünmenin miktarını belirleyecek olan sönümlenme katsayısı, v_b bu noktada ki akışkanın teğetsel hızı olup, kayma hızı (slip velocity) da denmektedir , ve η , dinamik (kesme) vizkozitesidir. Kayma uzunluğu bir taşınım katsayısı olup, her taşınım katsayısında olduğu gibi, bulk akışkanın içsel (intrinsic) özelliğini verir. Kayma uzunluğu, Denklem 5.1 'den de anlaşılacağı üzere aşağıdaki gibi verilmektedir,

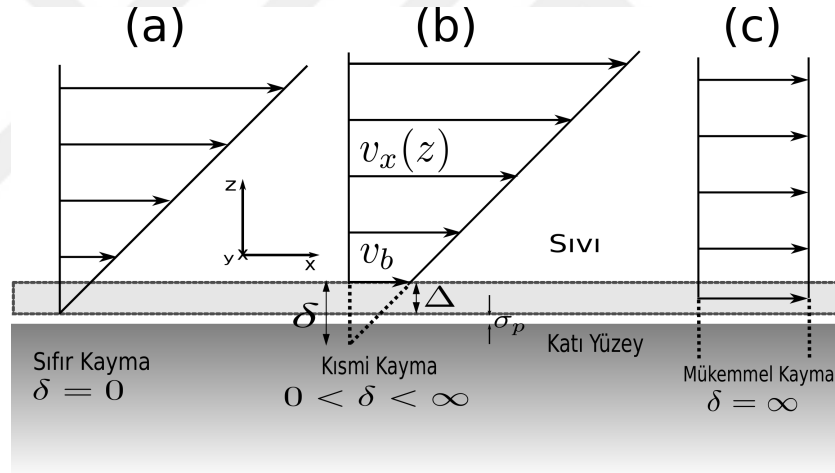
$$\delta = \frac{\eta}{\lambda} \quad (5.2)$$

Bu sınır şartı xz-düzleminde ki iki boyutlu uzayda, daimi(steady) tek boyuttaki akış için yazılmış olup, akışkan içindeki ($z > z_b$) teğetsel vizkoz (kesme) kuvveti F_t ile katı yüzeyin akışkana uygulamış olduğu ve $z = z_b$ noktasında lokalize olmuş sürtünme kuvvetinin büyüklüklerinin birbirine eşit ve zıt yönlü olduğunu ifade eder:

$$A\eta \left. \frac{dv_x(z)}{dz} \right|_{z=z_b} = F_t = -\lambda A v_b \quad (5.3)$$

burada A , akışkan ile katı yüzey arasındaki temas alanıdır. Denk.5.1 kayma uzunluğu, δ , ve bu sınır şartının uygulandığı z_b konumu olmak üzere yalnızca iki tane fenomenolojik parametreye bağlıdır. Bu parametrelerin fenomenolojik

olarak adlandırılmalarının nedeni; makroskopik boyutlarda, katı yüzey ile sıvının ara yüzeyinin konumu $z = z_b$ noktası iken, mikroskopik boyutlara inildiğinde, ara yüzeyin belli bir kalınlığa sahip olmasıdır [167, 168]. Şekil 5.1(b)' de de görüleceği üzere mikroskopik açıdan bakıldığında, kısmi kaymanı varlığı durumunda, hidrodinamik sınırın konumu Δ kadar belirsizdir. Uzunluk boyutunda olan bu Δ kadar dalgalanma, sıvının katı yüzeyle olan etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. σ_p uzunluğu ise çok kısa mesafelerde, atomlar/moleküller arasındaki dışlanmış hacim etkilerinden (excluded volume effects) kaynaklanmaktadır. Aslında bu etkileşmelerin de temeli Pauli dışarlama etkisinden kaynaklanmakta olup, MD simülasyonlarında bu etki, 12-6 Lennard-Jones potansiyel enerjisindeki pozitif terim (Bakınız Denklem 2.10) sayesinde oluşturulmaktadır. Şekil 5.1(a) ve (c)'de sırasıyla sıfır kayma ve mükemmel kayma sınır şartı gösterilmiştir. Mükemmel kayma sınır şartı genellikle ideal ve pürüzsüz yüzeylerde görülmektedir.



Şekil 5.1 : Katı yüzey üzerinde: (a) kaymama sınır şartını, (b) kısmi kayma sınır şartını, ve (c) mükemmel kayma sınır şartını anlatan şematik gösterimler.

Kayma uzunluğunu hesaplayabilmek için kesme vizkozite katsayısı η ve sürtünme katsayısı λ ' ya gerek vardır. Kesme vizkozite katsayısı η ve sönümlenme katsayısı λ aşağıdaki Green-Kubo bağıntıları sayesinde hesaplanabilmektedir:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \tau_{\alpha\beta}(t) \tau_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (5.4)$$

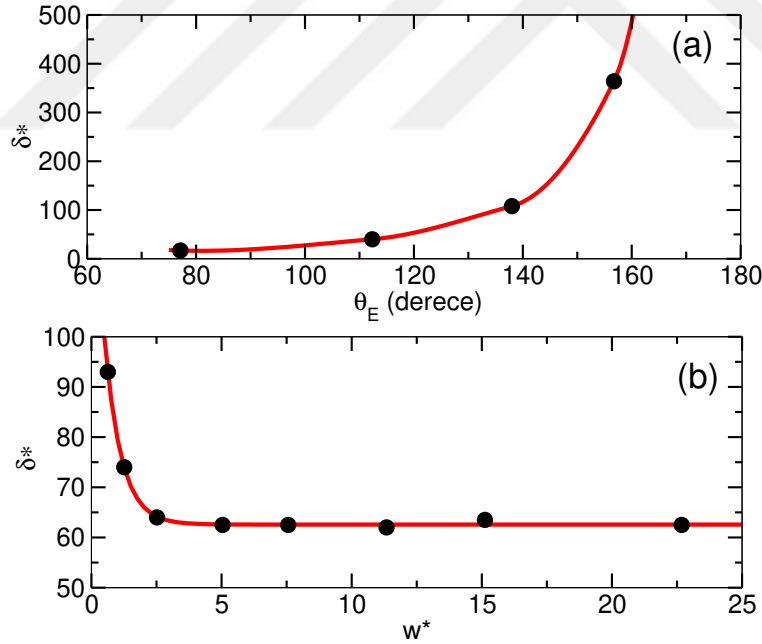
$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^\alpha p_i^\beta}{m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \right) \quad (5.5)$$

Denklem 5.4'de, $\tau_{\alpha\beta}$ stres tensörüdür, ve denklem 5.5' e eşittir. Burada $\alpha, \beta \in (x, y, z)$ kartezyen koordinat bileşenleridir. $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, yerdeğiştirme vektörünün

büyükliktir, ve $f_{ij} = -\partial U_{ij}/\partial r_{ij}$, f_{ij} , j. atomun i. atoma uygulamış olduğu kuvvet vektörünün büyüklüğü, U_{ij} , i. ile j. atom arasındaki potansiyel enerjidir. Sönümlenme katsayısını veren Green-Kubo bağıntısı ise aşağıdaki gibidir [27, 167, 168],

$$\lambda = \frac{1}{k_B T A} \int_0^\infty dt \langle F_s(t) F_s(0) \rangle \quad (5.6)$$

burada, F_s akışkan üzerine katı yüzey tarafından uygulanan teğetsel kuvvet, ve A temas alanıdır. δ 'yı hesaplamak için $N = 50000$ monomerden oluşan akışkan $L_x = 90.7\sigma$ ve $L_y = 18.9\sigma$ uzunluklarına sahip iki yüzey arasına sıkıştırılmıştır. Duvarlardan uzakta ki sınır etkilerinden bağımsız (bulk) sıvı yoğunluğunu elde edebilmek için, bu yüzeyler arasındaki mesafe uygun şekilde ayarlanmıştır. Sistem dengeye geldikten sonra, 4×10^6 zaman adımı için , katı yüzeyin akışkana uygulamış olduğu toplam enine kuvvet hesaplanmış ve bu kuvvete ait zamansal oto-korelasyon katsayısı bulunmuştur. Son olarak, Denk. 5.6 ve 5.2 kullanılarak kayma uzunluğu hesaplanmıştır. Sonuçlar Şek. 5.2 ' de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 : (a) Homojen yüzeyler için kayma uzunluğunun denge temas açısına bağlı değişimi (b) Kayma uzunluğunun şerit genişliğine bağlı değişimi. Kırmızı düz çizgiler gözler için kılavuz olması amacıyla çizilmiştir. Siyah semboller ise MD simülasyonlarının sonuçlarıdır.

Şek. 5.2 (a) incelendiğinde, homojen yüzeyler için kayma uzunluğu δ ' da, bağımsız değişken olan denge temas açısı θ_d ' ye bağlı olarak keskin bir artış gözlenmektedir. Yüzeyin hidrofiliği azaldıkça, diğer bir değişle denge temas açısı

arttıkça, kayma uzunluğu artmaktadır, yani damlanın katı yüzey sınırındaki kayma hızında (slip velocity) bir artış beklenmektedir. Ayrıca bu sonuç, bu çalışmada kullandığımız $\sigma_r = \sigma_s/\sigma$ bağıl atom boyutu dikkate alındığında Voronov ve çalışma arkadaşlarının [169, 170] bulduğu sonuçlarla tutarlı çıkmıştır. Her bir θ_d için bulunan kayma uzunluğu miktarı, damlanın x,y, ve z-ekseni doğrultusundaki boyutlarıyla kıyaslandığında büyük çıkmıştır, sonuç olarak homojen yüzeyler üzerinde kaymanın önemli enerji yitimi (dissipation), yani mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüşmesini sağlayan mekanizmalarından biri olması beklenmektedir. Heterojen yüzeyler için, Şekil 5.2 (b) incelendiğinde, şerit genişliği w arttıkça kayma uzunluğunda hızlı bir azalma gözlenmektedir. $w = 2.52\sigma$ şerit genişliğinden büyük değerler için kayma uzunluğundaki bu azalma son bulmakta ve sabit bir değere yakınsamaktadır. Çok küçük şerit genişlikleri için, heterojen sistemde ölçülen kayma uzunluğu değerleri homojen yüzeylerde ölçülen değerlerle benzer sonuç vermektedir. Örneğin, heterojen sistemde ölçülen ve yaklaşık $\delta \approx 90 \sigma$ olan kayma uzunluğu, homojen sistemde ölçülen ve yaklaşık $\theta_d \approx 130^\circ$ olan denge temas açısına karşılık gelmektedir. Şekil 5.2 (b) 'de de görüldüğü üzere, yaklaşık olarak $w = 3.5\sigma$ şerit genişliğinde, kayma uzunluğu yaklaşık olarak $\delta \approx 60 \sigma$ değerini alıp plato değerine ulaşmaktadır, ki bu şerit genişliği yaklaşık olarak polimerlerin ortalama büyüklüğüne eşittir. Gerçekten de dengedeki MD simülasyonu kullanılarak, bir polimer zinciri için karekök-ortalama-kare uçtan uca (root-mean-square end-to-end distance) mesafesinin $R_{ee} = \sqrt{\langle R_{ee}^2 \rangle} = 3.447 \sigma$ olduğu bulunmuştur. Şerit genişliği w , bir polimer zincirinin ortalama büyüklüğünden daha geniş olur olmaz, artan enerji yitimi şeritler arasındaki sınırlarda yerleşmiş olarak kalır, ve bu sayede platoya ulaşılmış olur. Şerit genişliği artarken, polimerler iki farklı yüzeyle etkileşmeye başlarlar, ki bu durum şerit sınırlarında artan kuvvet dalgalanmalarına, ve sonuç olarak artan sürtünme katsayısı λ ' ya , bundan dolayı da azalan kayma uzunluğu δ ' ya yol açar. Diğer taraftan, çok küçük şerit genişlikleri için, polimer zincirleri, Cassie-Baxter bağıntısına karşılık gelen bir denge temas açısına sahip ortalama bir yüzey oluşturacak şekilde bir düzen oluştururlar. Burada dikkat edilmesi gereken konu, kayma uzunluğunun hem homojen hem de heterojen yüzeyler için önemli olmasıdır, ki bunun da nedeni; şeritli yüzeylerin kimyasal olarak heterojen olmalarına rağmen, hala çok pürüzsüz olmalarıdır.

5.2 Homojen Yüzey

5.2.1 Model

Bir akışın laminar ya da türbülanslı olup olmadığını boyutsuz Reynolds sayısı belirler ve eylemsizlik kuvvetlerinin vizkoz kuvvetlerine oranına eşittir. Büyük Reynolds sayısına sahip sistemlerde, diğer bir değişle, ihmal edilebilir net vizkoz kuvvetlere sahip akış bölgelerinde geçerli olan denkleme Euler denklemi adı verilir [171]:

$$\rho_m \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho_m \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = \sum \mathbf{F}_{\text{Toplam}} = \mathbf{f}_b - \nabla P \quad (5.7)$$

Bu denklem Newton 'un ikinci hareket yasasının birim hacimde tanımlanarak sürekli hale getirilmiş şeklidir. Burada ρ_m sıvının kütle yoğunluğu, $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$ akışkan elemanın üç-boyutlu hız alan vektörü, $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$ maddesel (toplam türev) operatörü, $\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{a}(x, y, z, t)$ akışkan elemanın ivme alan vektörü, $\nabla = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z}$ üç-boyutta nabra (del, gradyan) operatörü, $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ akışkan elemanın lokal ivme vektörü olup daimi (steady) akışlar için sıfıra eşittir, yalnızca daimi olmayan akışlar (unsteady flows) için sıfırdan farklıdır. $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ bu terime ise advectif (bazen de konvektif) ivme adı verilir, daimi akışlar (steady flows) için sıfırdan farklı değer alabilir. Akışkanın birim hacmine etki eden net toplam kuvvet iki kısma ayrılabilir: $\sum \mathbf{F}_{\text{Toplam}} = \sum \mathbf{F}_{\text{Yüzey}} + \sum \mathbf{F}_{\text{Kütle}}$ biri yüzey (temas) kuvvetleri, örnek olarak; basınç kuvvetleri, vizkoz/sürtünme kuvvetleri gibi, diğeri ise cisim/kütle kuvvetleridir (yerçekimi, elektriksel , ve manyetik kuvvetler gibi). $\mathbf{f}_b$ birim hacime etki eden cisim/kütle kuvveti (body force) dir, kuvvet yoğunluğu da denir. Birim hacime etki eden net yüzey kuvveti olan $-\nabla P$ terimi basınç gradyentini ifade eder. Akışın yüksek basınçtan düşük basınca doğru hızlanacağını bize anlatır. Sıkıştırılamayan akışkanlar (incompressible fluids, $\rho_m = \text{sabit}$) için, P için bir durum denklemi (equation of state) yazılamaz, bundan dolayı P artık termodinamik basınç olarak değil, mekanik basınç P_m olarak tanımlanır, ve şu denkleme eşit olur: $P_m = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$. Burada $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ ikinci mertebeden tensör olan stres tensorü σ_{ij} ' nin diagonal elemanlarıdır, (i,j = x,y,z). Bu tanımdan dolayı, mekanik basınç, ortalama normal (dik) stres (ortalama basınç da denmektedir) olarak da ifade edilmektedir. Aynen termodinamik basınçta (hidrostatik basınç) olduğu gibi, her zaman, herhangi bir akışkan elemanın yüzeyine dik ve içeriye doğrudur. Stres tensorü, σ_{ij} hareket

halindeki akışkanlar için aşağıdaki gibidir:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_m & 0 & 0 \\ 0 & -P_m & 0 \\ 0 & 0 & -P_m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Ayrıca stres tensörü, köşegen elemanları etrafında ayna simetrisine sahiptir, bundan dolayı $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ olup toplamda 6 tane bilinmeyen bileşene sahiptir. Denklem 5.8' de τ_{ij} vizkoz stres tensörü ya da deviatorik stres tensoru olarak adlandırılır. Durgun ve sıkıştırılabilir (compressible) sıvılar için $\tau_{ij} = 0$ 'a eşit olup ($i, j = 1, 2, 3$), stres tensörü aşağıdaki formuna indirgenir:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

Burada P termodinamik basınçtır. Sıkıştırılamaz ve sabit dinamik ve kinematik vizkoziteye sahip Newtonyen akışkanlar için vizkoz stres tensörü $\tau_{ij} = 2\eta\epsilon_{ij}$ ' ye eşittir, yani stres ile deformasyon hız (strain rate) tensörü ϵ_{ij} doğru orantılıdır. Bu durumda kartezyen koordinatlarda, vizkoz stres tensörü

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x} & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} & \eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

eşittir, ve stres tensörü Denklem 5.8 aşağıdaki son şeklini almış olur:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -P_m + 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x} & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & -P_m + 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} & \eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & -P_m + 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Sabit vizkoziteye sahip (Newtonyen) ve sıkıştırılamayan akışkanların akış hareketleri, akışkanlar dinamiğinde Navier-Stokes denklemleri ile ifade edilir. Euler denkleminde ki (Bknz. Denklem 5.7) birim hacime etki eden toplam kuvvet terimine fazladan net yüzey kuvveti terimi $\eta \nabla^2 \mathbf{v}$ (vizkozite terimi) eklenmesi ile elde edilir:

$$\rho_m \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho_m \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = \mathbf{f}_b - \nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (5.12)$$

Burada $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ üç-boyutta Laplace operatörüdür. η dinamik (mutlak) vizkozitedir. $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v}$ eşittir (İkinci mertebeden tensörün diverjansı bize vektör verir.) [171].

Sıkıştırılmaz vizkoz polimerik damlanın içindeki akış hareketi daimi(kararlı)-hal (steady-state) Navier Stokes denklemleri ile tarif edilebilir. Küçük Reynolds sayısına sahip sistemlerde, yani akışın laminar, ve vizkoz kuvvetlerin eylemsizlik kuvvetlerinden çok daha büyük olduğu sistemlerde, Navier Stokes denklemleri, bir boyutlu akışda (çünkü akış yönü yalnızca pozitif x-ekseni yönündedir.), aşağıdaki basit

$$\frac{d^2 v_x(z)}{dz^2} = -\frac{\rho_m F}{\eta m} \quad (5.13)$$

formuna indirgenir. Bu denklemde m akışkan elemanın kütlesi, F ise akışkan elemanına etki eden dış kuvvettir. Bu denklem, eğer damlanın sahip olduğu kütle merkezi hızı yeteri kadar küçükse doğrudur. Yapılan yaklaşımlardan kaynaklı hatalar ise iki kısma ayrılabilir; birincisi, Denk. 5.13 aslında ince akışkan tabakası (lubrication) yaklaşımı [172] kullanılarak türetildiği için, yalnızca çok büyük olmayan denge temas açıları için geçerlidir, ikinci olarak da, Denk. 5.2 kullanarak kayma uzunluğunu hesaplamak için, lokal vizkoziteye, yani katı yüzey üzerindeki vizkoziteye ihtiyaç duyulur. Akışkan atomlarının hareket kabiliyeti, katı yüzeyin uyguladığı sürtünme kuvvetinden ve bunun sonucunda oluşacak olan damlanın vizkozitesinden etkilenmektedir [3].

Denklem 5.13'ü çözmek için, her iki tarafın z'ye göre belirsiz integralini alırsak

$$\int \frac{d}{dz} \left(\frac{dv_x}{dz} \right) dz = -\frac{\rho_m F}{\eta m} \int dz \quad (5.14)$$

$$\frac{dv_x}{dz} = -\frac{\rho_m F}{\eta m} z + A \quad (5.15)$$

elde ederiz. Denklem 5.15'in bir kez daha z'ye göre belirsiz integralini alırsak eğer

$$\int \left(\frac{dv_x}{dz} \right) dz = -\frac{\rho_m F}{\eta m} \int z dz + A \int dz \quad (5.16)$$

$$v_x(z) = -\frac{\rho_m F}{\eta m} \frac{z^2}{2} + Az + B \quad (5.17)$$

Denklem 5.17'yi elde ederiz. Bu denklemde A ve B olmak üzere iki tane bilinmeyen vardır. Bu bilinmeyen katsayıları bulmak için iki tane sınır koşuluna ihtiyacımız vardır. Bunlardan birincisi; kullandığımız sıvı polimerin buharı oldukça düşük yoğunluk ve vizkoziteye sahip olduğu için, $z = H$ 'de, yani damlanın tepe noktasında polimer buharından kaynaklı teğetsel stresin sıfır olması gerekmektedir:

$$\tau_{xz} = \eta \frac{dv_x(z)}{dz} \Big|_{z=H} = 0 \quad (5.18)$$

Bu sınır koşulunu Denklem 5.15’de kullanılarak,

$$A = \frac{\rho_m F}{\eta m} H \quad (5.19)$$

şeklinde A katsayısını elde etmiş oluruz. Denklem 5.17’de ki ikinci bilinmeyen katsayı B’yi bulmak için ise, katı yüzey üzerinde Navier Kayma Sınır Şartı kullanılır (Bkz.5.1). Ayrıca z-ekseninin orijini $z = z_b = 0$ olacak şekilde ayarlandığında:

$$v_x(z) \Big|_{z_b=0} = \delta \frac{dv_x(z)}{dz} \Big|_{z_b=0} \quad (5.20)$$

Denklem 5.17’de z yerine $z_b = 0$ yazıldığında $v_x(0) = B$ elde edilir. Denklem 5.15’de aynı şekilde z yerine $z_b = 0$ yazıldığında $\frac{dv_x(z)}{dz} \Big|_{z_b=0} = A$, yani kayma hızı A ’ya eşit olur. $v_x(0)$ ve $z_b = 0$ deki kayma hızı değeri, Denklem 5.20’de yerine yazıldığında $B = \delta A$ olur. Buradan da B katsayısı aşağıdaki

$$B = \frac{\rho_m F}{\eta m} \delta H \quad (5.21)$$

gibi çıkar. A ve B katsayıları, Denklem 5.17’de yerine yazılıp, gerekli düzenlemeler yapıldığında, silindirik damlaların içindeki hız profilinin x-bileşeni aşağıdaki

$$v_x(z) = \frac{\rho_m}{\eta} \left[\left(H - \frac{z}{2} \right) z + \delta H \right] \frac{F}{m} \quad (5.22)$$

son şeklini almış olur [2]. Bu formül kullanılarak z yerine kütle merkezi yüksekliğinin değeri r_z , ve bu noktadaki hız değeri yani kütle merkezi hızı, $v_x(r_z) = v_{CM}$, yazıldığında aşağıdaki denklem elde edilmiş olur,

$$v_{CM} = \frac{\rho_m}{\eta} \left[\left(H - \frac{r_z}{2} \right) r_z + \delta H \right] \frac{F}{m} \quad (5.23)$$

Bu denklem damlaların şeklinin deforme olmadığı durumlarda, yani denge temas açısı histerezis değerinin $(\Delta(\cos\theta))_{r,a} = \cos\theta_r - \cos\theta_a$) çok küçük olduğu, laminar akış profiline sahip çok küçük hızlarda ve katı yüzey üzerinde kaymanın varlığı durumunda geçerliliğini korumaktadır. Bundan dolayı kütle merkezi hızı, kuvvet ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Hem MD simülasyonunu kullanarak Denk.5.23 ’ün doğruluğunu kanıtlayabilmek hem de bu denklemde kütle merkezi hızının, kuvvet ile doğru orantılı olarak değişmesinden dolayı, bu hızın aşağıdaki kararlı(daimi)-hal hareket denklemini sağladığı varsayılmıştır,

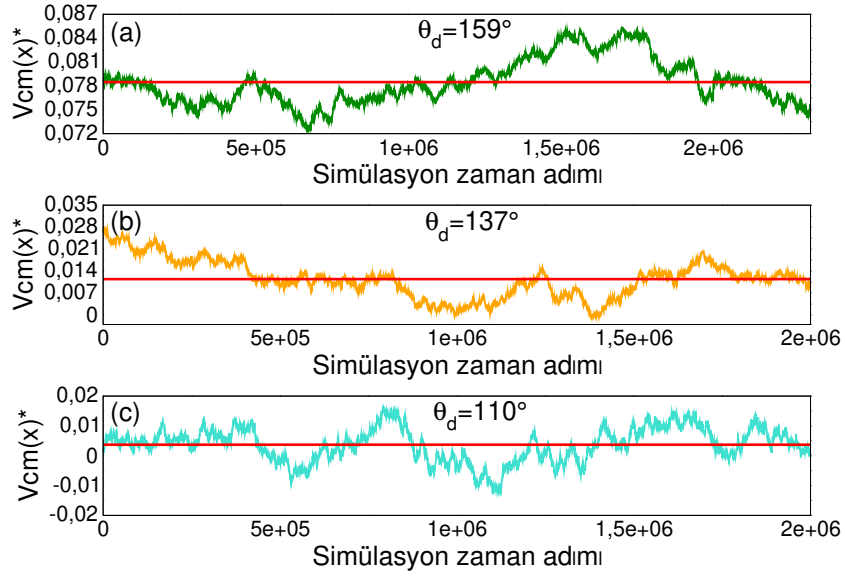
$$m_{CM} \frac{dv_{CM}}{dt} = -\gamma_{MD} v_{CM} + m_{CM} \frac{F}{m} = 0 \quad (5.24)$$

burada γ_{MD} , simülasyonla hesaplanan ortalama sönümlenme katsayısı, m_{CM} polimer damlasının toplam kütlesi, m bir monomerin kütlesi, v_{CM} damlanın $+x$ birim vektör yönündeki zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızı, F ise bir monomere etkiyen dış kuvvettir. γ_{MD} , polimer damlası içerisinde oluşabilecek bütün farklı enerji yitimi türlerini içinde barındırmaktadır. Bunlar sırasıyla; damla hacmi içerisinde oluşan vizkoziteden kaynaklı enerji yitimi, damlanın katı yüzeyle arasındaki sürtünmeden kaynaklı mekanik enerji kaybı, ve son olarak da damlanın kontak çizgisinde oluşacak enerji yitimidir. Böylelikle, kararlı-hal (steady-state) durumunda, sisteme etki eden net kuvvet sıfır olacağı için, damlanın kütle merkezi hızının zamansal-ortalama değeri şu şekilde yazılabilir :

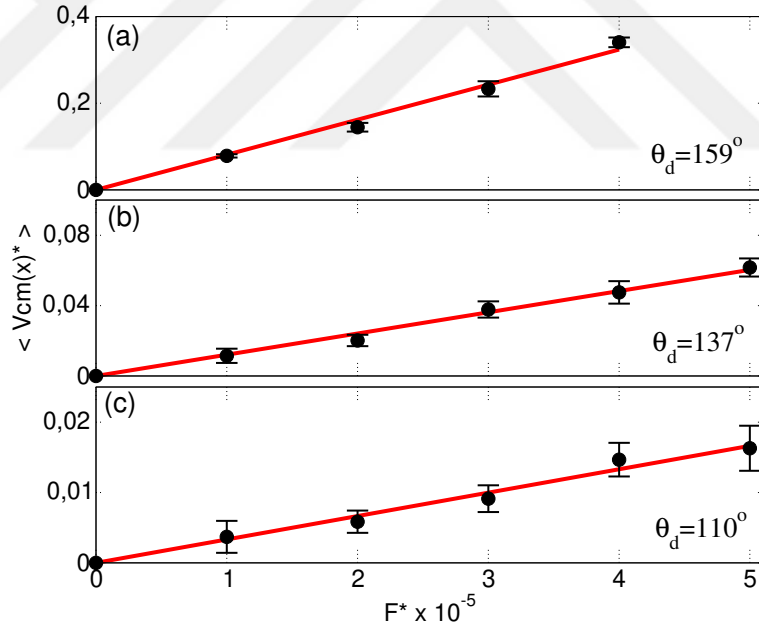
$$v_{CM} = \frac{\rho_m V}{\gamma_{MD}} \frac{F}{m}. \quad (5.25)$$

5.2.2 MD sonuçları

Homojen yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen damla dinamiği çalışmaları neticesinde bulunan MD sonuçları şu şekildedir: Öncelikle üç farklı hidrofiliklik katsayısı C_s 'e sahip yüzey üzerinde 50000 atomdan oluşan damlaların dinamiği incelenmiş olup, bu C_s değerleri ve bunlara karşılık gelen denge temas açıları θ_d sırasıyla: $C_s = 0.4(\theta_d = 159^\circ)$, $C_s = 0.5(\theta_d = 137^\circ)$, $C_s = 0.6(\theta_d = 110^\circ)$ eşittir. Şekil 5.3'de kimyasal olarak homojen ve sırasıyla üç farklı hidrofiliklik derecesine sahip yüzeyler ve atom başına düşen kuvvet $F^* = 0.00001$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x -bileşenleri $V_{cm}(x)^*$ 'ın simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri verilmiştir. Kırmızı düz çizgiler sabit yaklaşırmaları göstermektedir. Bu fitlerle bulunan ortalama hız bileşeni değerleri, $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$ için yaklaşık olarak sırasıyla, $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.078$, $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.011$, ve $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.004$ e eşittir. (NOT: $v_{CM} = \langle v_{CM} \rangle = \langle V_{cm}(x)^* \rangle$)



Şekil 5.3 : Kimyasal olarak homojen ve sırasıyla üç farklı hidrofiliklik derecesine sahip (a) $C_s = 0.4$, $\theta_d = 159^\circ$, (b) $C_s = 0.5$, $\theta_d = 137^\circ$, (c) $C_s = 0.6$, $\theta_d = 110^\circ$, yüzeyler ve atom başına düşen kuvvet $F^* = 0.00001$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenleri $V_{cm}(x)^*$ 'ın simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Kırmızı düz çizgiler sabit yaklaşımları göstermektedir.



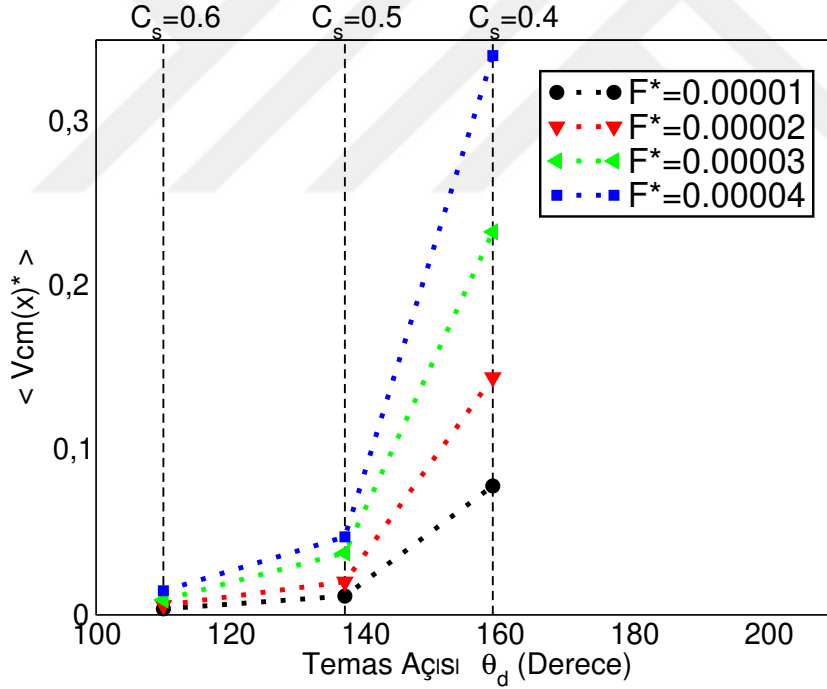
Şekil 5.4 : Kimyasal olarak homojen ve sırasıyla üç farklı hidrofiliklik derecesine sahip (a) $C_s = 0.4$, $\theta_d = 159^\circ$, (b) $C_s = 0.5$, $\theta_d = 137^\circ$, (c) $C_s = 0.6$, $\theta_d = 110^\circ$, yüzeyler için, 50000 monomerden oluşan damlaların zaman-ortalaması alınmış kütle merkezi hızları $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'nın atom başına düşen kuvvet F^* 'ın bir fonksiyonu olarak değişimi. Siyah daireler MD simülasyonlarının sonuçlarını ve kırmızı düz çizgiler ise doğrusal yaklaşımları göstermektedir. Hatalar ise, ortalamaların standart sapmalarına karşılık gelmektedir.

Şekil 5.4 (a), (b), ve (c)'de gösterilen MD simülasyonu ile bulunan üç farklı grafiğe doğrusal yaklaşım yapıldığında bulunan eğim değerleri N/γ_{MD} 'yi verecektir,

burada N toplam parçacık sayısıdır. Böylelikle, Denklem 5.23 ile hesaplanan sönümlenme katsayısı $\gamma = m_{CM} \{ (\rho_m / \eta) [(H - \frac{r_z}{2}) r_z + \delta H] \}^{-1}$ ile MD simülasyonu sayesinde bulunan γ_{MD} kıyaslanabilmektedir. Lineer yaklaşımların sonuçları ile Denklem 5.23 kullanılarak hesaplanan ortalama sönümlenme katsayısı değerleri Tablo 5.1’ de verilmektedir.

Çizelge 5.1 : Üç farklı ıslanabilirlik derecesi, C_s ’ e sahip ve kimyasal olarak homojen olan yüzeyler üzerindeki $N = 50000$ atomlu polimer damlaları için moleküler dinamik simülasyon sonuçları. γ analitik olarak hesaplanan ortalama sönümlenme katsayısına, γ_{MD} ise simülasyonla ölçülen değere karşılık gelmektedir.

C_s	θ_E	$R(\sigma)$	$r_z(\sigma)$	$H(\sigma)$	$\delta(\sigma)$	$\gamma (m/\tau)$	$\gamma_{MD} (m/\tau)$
0.4	159°	33	31	63	364	14	6
0.5	137°	34	27	58	108	45	41
0.6	110°	38	23	52	40	112	150

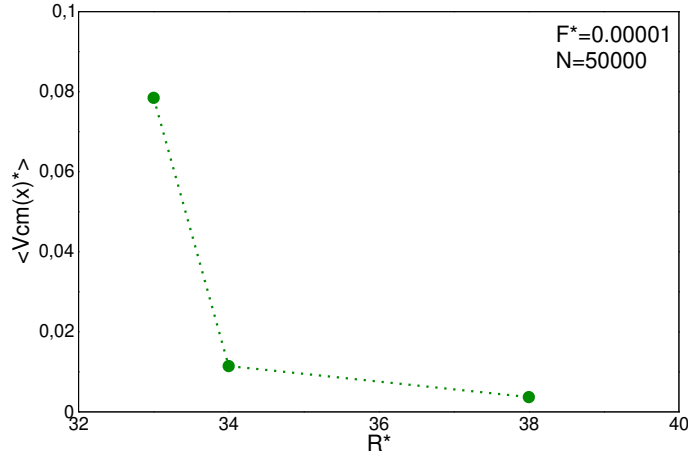


Şekil 5.5 : Üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$ ve dört farklı dış kuvvet değeri $F^* = 0.00001, 0.00002, 0.00003, 0.00004$ için, 50000 atomdan oluşan damlanın ortalama kütle merkezi hızlarının, denge temas açısı θ_d ile değişim grafikleri.

Şekil 5.5’de üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$ ve dört farklı dış kuvvet değeri $F^* = 0.00001, 0.00002, 0.00003, 0.00004$ için, $n_{siv} = 50000$ atomdan oluşan damlanın ortalama kütle merkezi hızlarının, denge temas açısı θ_d ile değişim grafikleri gösterilmektedir. Şekil 5.4 ve 5.5 incelendiğinde, aynı denge temas açısı θ_d ve

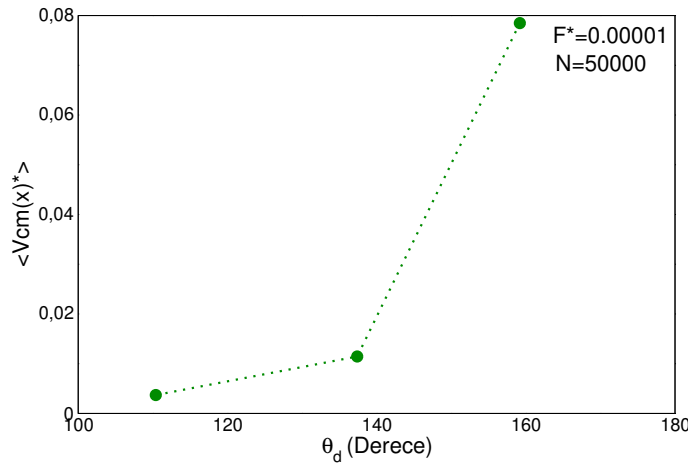
hidrofiliklik katsayısı C_s için, dış kuvvet F arttıkça damlanın kütle merkezi hızında artış olduğu görülmektedir. Bu artış, C_s parametresi azaldıkça, yani denge temas açısı arttıkça, daha belirgin hale gelmektedir. Bu artışın sebebi şu şekilde açıklanabilir: Hidrofiliklik katsayısı çok büyüdüğü zaman yüzey daha sıvı sever hale gelmektedir, ve yüzeyle sıvı arasındaki adhesiv kuvvetler artmaktadır. Dolayısıyla, diğer daha küçük hidrofiliklik katsayısına sahip yüzeylerle kıyaslandığında, damlanın kütle merkezi hızı çok daha küçük olacaktır.

Tablo 5.1 incelendiğinde, C_s hidrofiliklik katsayısı arttıkça, denge temas açısında azalma olduğu görülmektedir, diğer bir değişle yüzey daha hidrofilik hale gelmektedir. Bununla birlikte, C_s parametresi azaldıkça, damlanın kütle merkezi yüksekliği r_z , damlanın yüksekliği H , ve kayma uzunluğu δ 'da da benzer şekilde azalma olduğu görülmektedir. Tablo 5.1 incelendiğinde, $C_s = 0.4$ için olan değerler hariç, Denklem 5.23, sönümlenme katsayısı için oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Daha önceden, kararlı-haldeki hızın damlanın büyüklüğüne nasıl bağlı olduğu incelenmiştir [2]. Küçük damlalar için, baskın olan enerji yitimi mekanizması katı yüzeyden kaynaklı olan ve damlanın katı yüzeyle temas eden yüzey alanı içinde oluşan sürtünmedir, ki bu durumda yaklaşık olarak kütle merkezi hızı, yarıçapın bir fonksiyonudur: $v_{CM} \sim R$. Diğer taraftan, büyük damlalar için, baskın olan mekanizma, damla hacmi içerisinde gerçekleşen vizkoz enerji yitimidir, bu durumda yaklaşık olarak kütle merkezi hızı, yarıçapın karesine bağlı olarak değişmektedir: $v_{CM} \sim R^2$. Genel duruma bakıldığında, damlanın yarıçapı arttıkça, damlanın kütle merkezi hızının azaldığı görülmektedir. Örneğin Şekil 5.6'da bu durum açıkça görülmektedir: Bu grafik, 50000 atomdan oluşan polimer damlası, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve atom başına düşen dış kuvvet $F^* = 0.00001$ değeri için çizilmiştir. Hidrofiliklik katsayısı arttıkça, yani yüzey daha sıvı sever hale geldikçe, damlanın yarıçapı R^* artmaktadır. Artan C_s katsayısı ve artan yarıçap R^* ile birlikte, damlanın kütle merkezi hızında doğrusal olmayan bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca, $\langle v_{cm}(x)^* \rangle$ 'nin yaklaşık olarak, R^{*2} 'ye bağlı olacak şekilde değiştiği görülmektedir: $\langle v_{cm}(x)^* \rangle \sim R^{*2}$.



Şekil 5.6 : N=50000 monomerden oluşan damla, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın yarıçapı R^* ile değişimi grafiği.

Şekil 5.7'de ise N=50000 monomerden oluşan polimer damlası, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın denge temas açısı θ_d ile değişimi grafiği verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere, damlanın denge temas açısı arttıkça, yani hidrofiliklik katsayısı azaldıkça yüzey ile sıvı arasındaki adhesiv kuvvetler azalmakta ve dolayısıyla damlanın kütle merkezi hızında lineer olmayan bir artış gözlemlenmektedir. Ayrıca, grafik incelendiğinde, $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın yaklaşık olarak, θ_d^2 'ye bağlı olacak şekilde değiştiği görülmektedir: $\langle V_{cm}(x)^* \rangle \sim \theta_d^2$.

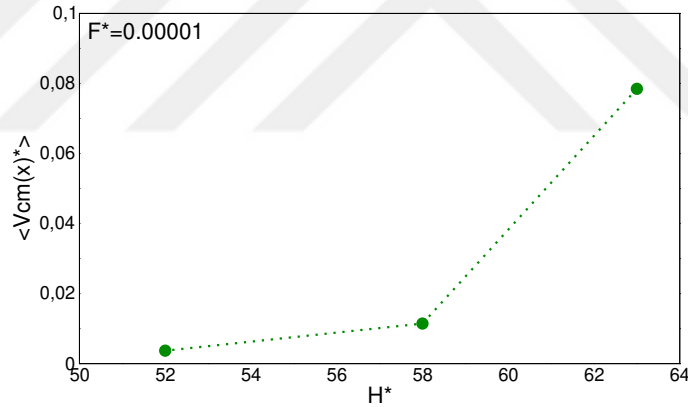


Şekil 5.7 : N=50000 monomerden oluşan damla, üç farklı hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın denge temas açısı θ_d ile değişimi grafiği.

Denklem 5.23 incelendiğinde, kütle merkezi hızının v_{CM} , denge temas açısı θ_d 'ye nasıl bağlı olduğunu gösterecek basit bir ölçeklendirme kanunu (scaling law) maalesef yazılamamaktadır. Bundan dolayı, Denk. 5.23 kullanılarak damlanın tepe noktası

$$v_{top} = \frac{\rho_m F}{\eta_m} \left(\frac{H}{2} + \delta \right) H \quad (5.26)$$

$z = H$ ' deki hız profiline bakılabilir. Bu durumda, sabit hacime sahip damlalar için, iki farklı limit durumu elde edilir. Birincisi, küçük damlalar veya bu damlaların yükseklikleriyle kıyaslandığında çok büyük kayma uzunlukları için, damlanın tepesindeki hız yaklaşık olarak δH 'ye bağlı olacaktır: $v_{top} \sim \delta H$. İkinci limit durumu ise, büyük damlalar ya da bu damlaların yükseklikleriyle kıyaslandığında çok küçük kayma uzunlukları için, damlanın tepe noktasındaki hız profili H^2 'ye bağlı olarak değişecektir: $v_{top} \sim H^2$. Şekil 5.8 incelendiğinde, gerçekten de, damlanın ortalama kütle merkezi hızı $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın yaklaşık olarak H^{*2} 'ye bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

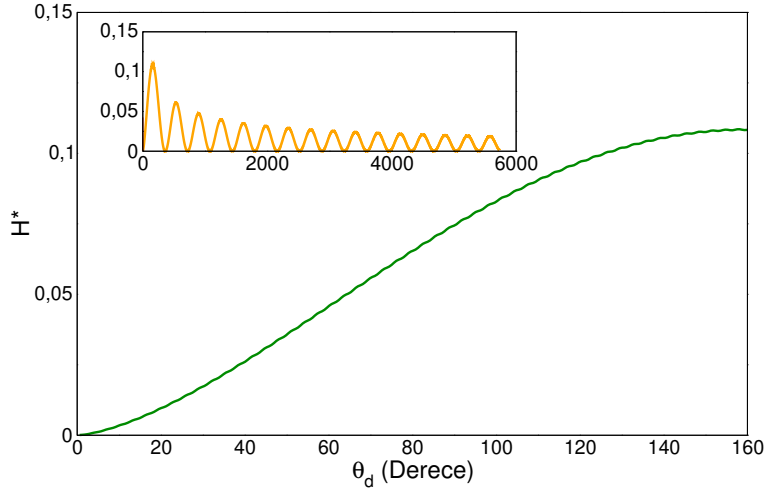


Şekil 5.8 : N=50000 monomerden oluşan damla, üç farklı hidrofilitik katsayısı $C_s = 0.4, 0.5, 0.6$, ve $F^*=0.00001$ dış kuvvet değeri için, damlanın zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının x-bileşeni $\langle V_{cm}(x)^* \rangle$ 'ın, damlanın yüksekliği H^* ile değişimi grafiği.

Ayrıca, Denklem4.1 ve Denklem4.2 kullanılarak silindirik bir damlanın yüksekliği

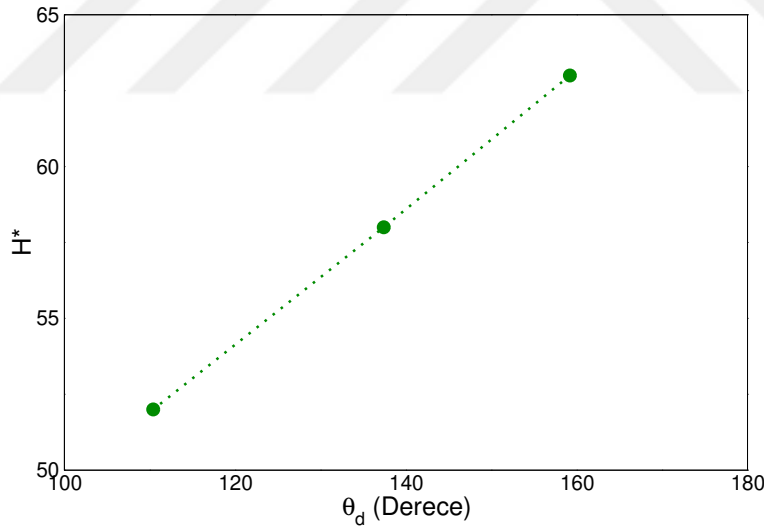
$$H = \sqrt{\frac{2V}{L_y}} \frac{1 - \cos \theta_d}{\sqrt{2\theta_d - \sin 2\theta_d}}. \quad (5.27)$$

yukarıdaki şekilde ifade edilebilir. Denklem5.27 ve Şekil 5.9 incelendiğinde, damla yüksekliği H^* ' ın, $0^\circ < \theta_d < 160^\circ$ aralığında, denge temas açısı θ_d ' nin monotonik olarak artan bir fonksiyonu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.9 : Denklem 5.27 kullanılarak çizdirilmiş olan, damlanın yüksekliği H^* 'ın denge temas açısı θ_d ile değişim grafiği.

Şekil 5.10' da ise MD simülasyonları ile bulduğumuz 50000 atomdan oluşan damlanın yüksekliği H^* 'ın denge temas açısı θ_d ile değişim grafiği verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere, θ_d arttıkça, damlanın yüksekliğinde artış olduğu görülmektedir: $H^* \sim \theta_d$.



Şekil 5.10 : 50000 atomdan oluşan damlanın, MD simülasyonları ile bulunan yüksekliği H^* 'ın denge temas açısı θ_d ile değişim grafiği.

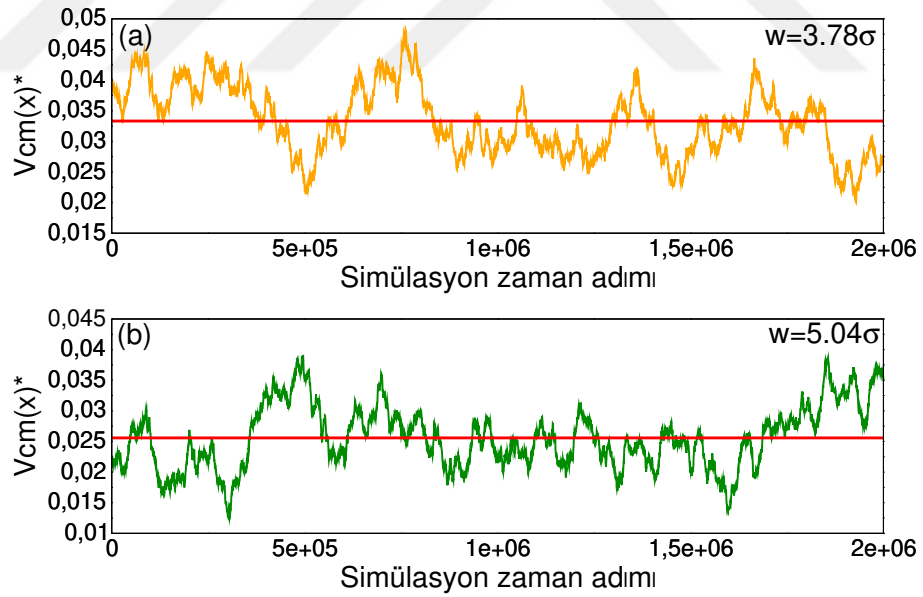
Bundan dolayı, damlanın denge temas açısı arttıkça, denge dışı kararlı-hal (staedy-state) durumundaki hızının da artması beklenmektedir. Şekil 5.4 ve Tablo 5.1 deki değerler incelendiğinde, kimyasal olarak homojen sistemlerde, $N = 50000$ atom için denge temas açısı azaldıkça, damlanın yüksekliğinin azaldığı buna bağlı olarak kütle merkezi hızında azalma olduğu görülmektedir. Katı yüzeyin hidrofobikliği arttıkça, damlanın şekli iki boyutta daha fazla daireye benzemeye başlar, ve bu durum

damlanın dönme hareketi sırasında oluşan vizkoziteden kaynaklı sönümlenmeyi (ısıya dönüşen enerji miktarını) en aza indirir.

5.3 Heterojen Yüzey

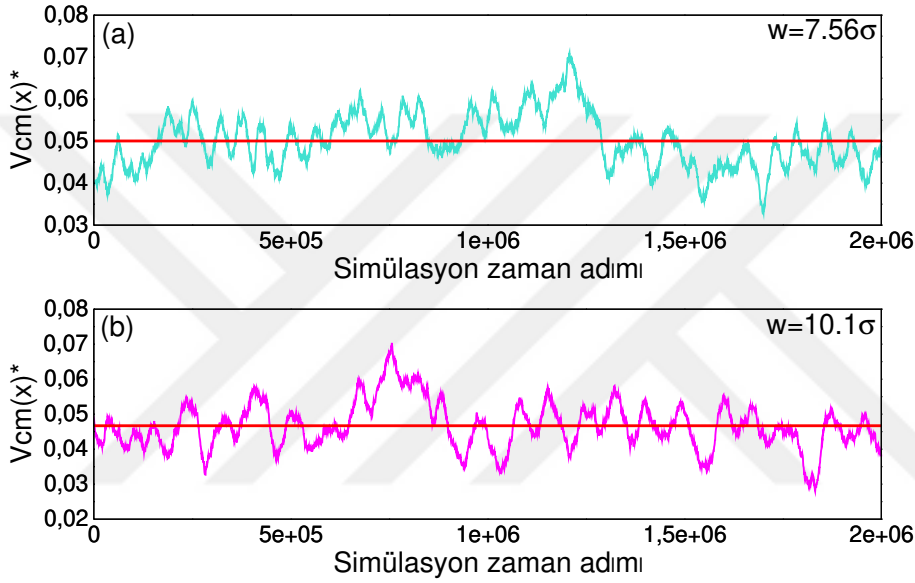
5.3.1 MD sonuçları

Kimyasal olarak heterojen yüzeyler için damla dinamiğine ait hesaplamaların sonuçları ise şu şekildedir: Şekil 5.11 (a) $w = 3.78 \sigma$ (b) $w = 5.04\sigma$ şerit genişlikleri, ve atom başına düşen dış kuvvet değeri $F^* = 0.00007$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenlerinin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri verilmiştir. Düz kırmızı çizgiler sabit yaklaştırmalara karşılık gelmekte olup; 4000 simülasyon zaman anı (frame) üzerinden aritmetik ortalama alınarak bulunmuş olan bu hız değerleri; $w = 3.78\sigma$ ve $w = 5.04\sigma$ şerit genişlikleri için sırasıyla $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.033$ ve $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.026$ 'dır. $F^* = 0.00007$ değeri için, şerit genişliği arttıkça ortalama kütle merkezi hızının azaldığı görülmektedir.



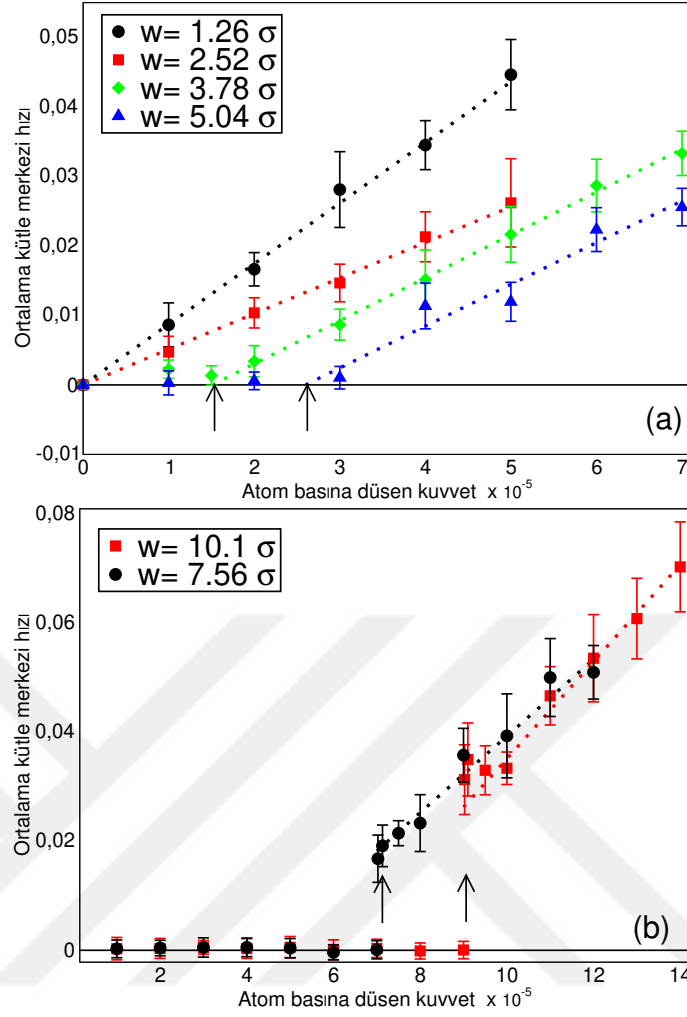
Şekil 5.11 : Kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerinde, (a) $w = 3.78 \sigma$ ve (b) $w = 5.04\sigma$ şerit genişlikleri, ve atom başına düşen dış kuvvet değeri $F^* = 0.00007$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenlerinin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Düz kırmızı çizgiler sabit yaklaştırmalara karşılık gelmektedir.

Şekil 5.12(a) $w = 7.56\sigma$, (b) $w = 10.1\sigma$ şerit genişlikleri, ve atom başına düşen dış kuvvet değeri $F^* = 0.00011$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenlerinin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri verilmiştir. Düz kırmızı çizgiler sabit yaklaşırtmalara karşılık gelmekte olup; 4000 simülasyon zaman anı üzerinden aritmetik ortalama alınarak bulunmuş olan bu hız değerleri; $w = 7.56\sigma$ ve $w = 10.1\sigma$ şerit genişlikleri için sırasıyla $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.050$ ve $\langle V_{cm}(x)^* \rangle = 0.047$ 'dir. $F^* = 0.00011$ değeri için, şerit genişliği arttıkça ortalama kütle merkezi hızının azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.12 : Kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerinde, (a) $w = 7.56 \sigma$ ve (b) $w = 10.1\sigma$ şerit genişlikleri, ve atom başına düşen dış kuvvet değeri $F^* = 0.00011$ için, 50000 monomerden oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının x-bileşenlerinin, simülasyon zaman adımı ile değişim grafikleri. Düz kırmızı çizgiler sabit yaklaşırtmalara karşılık gelmektedir.

Altı farklı şerit genişliği için $w = 1.26, 2.52, 3.78, 5.04, 7.56, 10.08 \sigma$, Şekil 4.12'de de gösterilmiş olan sıvı

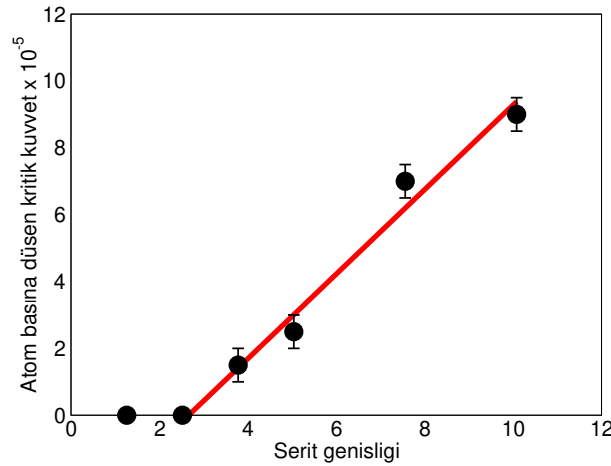


Şekil 5.13 : Kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerinde, (a) $w = 1.26 - 5.04 \sigma$ ve (b) $w = 7.56 \sigma$ ve $w = 10.1 \sigma$ şerit genişlikleri için, 50000 monomerden oluşan damlaların birimsiz olan, zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızlarının x-bileşenlerinin, aynı yönde uygulanmış olan atom başına düşen kuvvetin bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri. Semboller MD simülasyonlarının sonuçlarına, noktalı çizgiler ise doğrusal yaklaşımlara karşılık gelmektedir. Hatalar, ortalamaların standart sapmalarıdır. Oklar yüzeyden harekete başlama (depinning) kuvvet değerlerini işaret etmektedir.

damlaları incelenmiştir. Ve damlayı oluşturan her bir atoma uygulanan kuvvet bileşeni F değiştirilerek damlaların farklı kütle merkezi hızlarına ulaşmaları sağlanmıştır. Şekil 5.13’de farklı w değerleri için, zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızlarının, dış kuvvet bileşeninin bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri verilmiştir. En küçük iki şerit genişliği yani $w = 1.26 \sigma$ ve $w = 2.52 \sigma$ için, aynen homojen sistemlerde olduğu gibi (Bkz. Şekil 5.4), ortalama kütle merkezi hızı, atom başına düşen kuvvetin x-bileşeni ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

5.3.2 Yüzeye yapışma/tutunma (pinning)

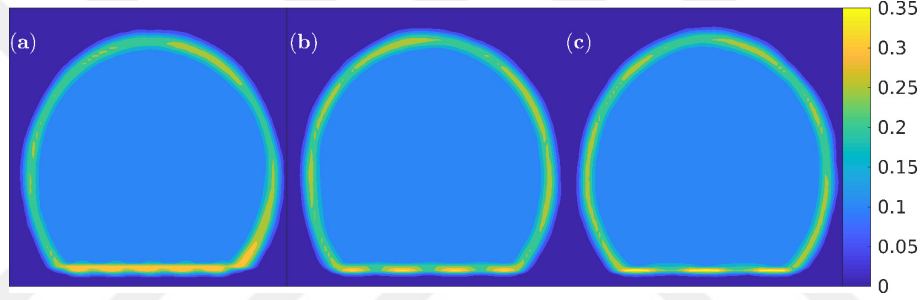
Şekil 5.13’de büyük şerit genişlikleri $w \geq 3.78 \sigma$ için, damlanın kütle merkezinin sönümsüz/sürekli (sustained) hareketine başlayabilmesi için, minimum/kritik bir kuvvet değerine ihtiyaç duyulduğu gözlenmiştir. Uygulanan kuvvetin, bu kritik değerlerden daha küçük olduğu durumlarda, damlaların yüzeye sabitlenmiş (pinned) oldukları gözlenmiştir. Bu sabitlenmiş (pinned) duruma bakıldığında, şerit genişliği artarken, minimum kuvvet değerinin arttığı gözlenmektedir. Herde ve çalışma arkadaşları [94] da aynı davranışı, şerit genişlikleri yerine, artan ıslanabilirlik kontrastı (wettability contrast) için gözlemlediler. Şerit genişliğini ya da ıslanabilirlik kontrastını (wettability contrast) arttırdığımızda, her iki durumda da yüzeyin kimyasal olarak heterojenliği artmaktadır. Ve bundan dolayı, damlaların harekete geçebilmeleri için gerekli olan minimum enerji değeri artmaktadır. Ayrıca, Mirsaidov ve çalışma arkadaşları [85] yaptıkları laboratuvar deneylerinde, damlanın boyutu küçüldüçe, yüzeyin heterojen yapısının damla boyutuna göre daha büyük olmasından dolayı, küçük damlaların yüzeye sabitlenmiş (pinned) olarak kaldıklarını, daha büyük damlaların ise kayabildiklerini gözlemlediler. Şekil 5.13’deki sonuçlar kullanılarak bulunan atom başına düşen minimum kuvvet değerleri Şekil 5.14 ’ de gösterilmektedir.



Şekil 5.14 : Birimsiz olan, atom başına düşen minimum (depinning) kuvvetin, şerit genişliğine bağlı değişim grafiği. Siyah daireler MD simülasyonlarının sonuçlarını, düz kırmızı çizgi ise sıfırdan farklı minimum kuvvet değerleri kullanılarak hesaplanan doğrusal yaklaşılmayı göstermektedir.

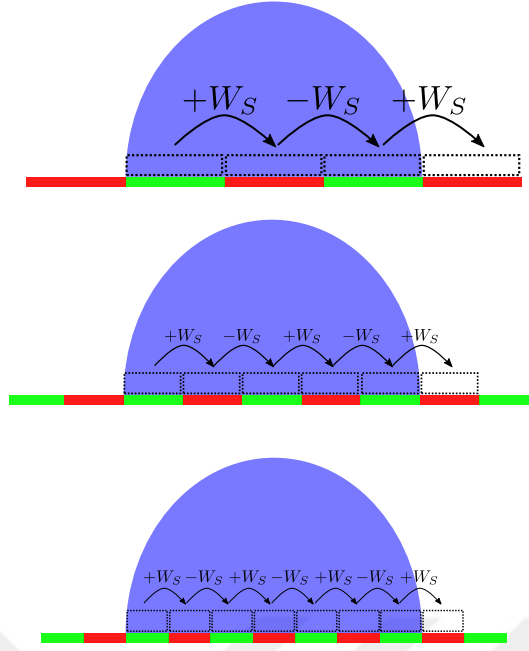
Şekil 5.14 incelendiğinde, çok küçük şerit genişlikleri hariç, minimum kuvvet değerlerinin şerit genişlikleri ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Çok küçük

şerit genişlikleri için, damlanın aşması gereken enerji bariyeri küçük olduğu için, ısı dalgaları, damlanın bu enerji eşiğini yenmesi için yeterli gelmektedir. Ayrıca MD simülasyonları sırasında, $w \geq 11.34 \sigma$ şerit genişlikleri için, damlaların önemli ölçüde denge temas açısı histerezi göstererek harekete geçtikleri (depin) gözlenmiştir. Bu durum, %23'e eşit ve daha büyük olan w_p değerlerine karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, kritik kuvvetin şerit genişliği ile doğru orantılı olarak artması, niteliksel bir argümanla basit bir şekilde şöyle açıklanabilir : Aslında, bir damla yüzeye sabitlenmiş (pinned) durumda olduğu zaman, damla sahip olduğu serbest enerjiyi minimize etmek için hidrofilik şeritlerle olan temas alanını maksimuma çıkarır. Bu davranış, Şekil 5.15'de ki statik/sabitlenmiş (pinned) durumdaki üç damlanın yoğunluk değişimlerinde de net bir şekilde görülmektedir (Ayrıca Bkz. Bölüm 4 Kısım 4.3).



Şekil 5.15 : Atom başına düşen kuvvet değeri $F = 0.00001 \text{ (m}\sigma/\tau^2\text{)}$ ve üç farklı şerit genişliği (a) $w = 5.04 \sigma$, (b) $w = 7.56 \sigma$, ve (c) $w = 10.1 \sigma$ için sabitlenmiş (pinned) durumda olan damlaların yoğunluk dalgalanmaları. Kontur profilleri, 2×10^6 simülasyon adımı üzerinden ortalaması alınmış sayı yoğunluk değerlerinin standart sapmalarına karşılık gelmektedir.

Katı yüzey üzerinde kayma olduğu için, damlanın yalnızca temas çizgisi hareket etmekle kalmayıp, katı fazla temas eden yüzey alanı da hareket etmektedir. Bu durum dikkate alındığında, eğer hidrofilik bir şerit üzerinde bulunan akışkanı, hidrofobik bir şerit üzerine hareket ettirebilmek için gereken işin $+W_s$ olduğu varsayılırsa, o zaman tam tersi durumda yani, akışkanın hidrofobik bir şeritten, hidrofilik bir şerite hareket ettirilebilmesi için gereken işin $-W_s$ 'ya eşit olması gerekecektir. Bu durumda, Şekil 5.16 'da da şematik olarak gösterildiği üzere, farklı şerit genişlikleri için, bir damlanın yüzey üzerinde hareketine başlayabilmesi (depinning) için gerekli olan net iş, her durumda bir tane fazladan hidrofilik şerit kalacağı için, toplamda $+W_s$ 'ye eşit olacaktır.



Şekil 5.16 : Üç farklı büyüklükteki şerit genişliği için , minimum (depinning) iş $+W_s$ 'yi anlatan şematik gösterim. Sabitlenmiş (pinned) durumdaki damla, n tane hidroforbik (kırmızı) ve $n + 1$ tane de hidrofilik (yeşil) şeritle temas halindedir. Dengede, damlanın en soldaki kenarı ile en sağdaki kenarı her zaman hidrofilik şeritlerle temas etmek zorundadır.

Bu minimum (depinning) iş $+W_s$, birim temas alanı başına düşen yüzey enerjileri arasındaki farka, Δe , ve akışkanın hareket etmesi gereken yüzey alanına, wL_y , bağlı olup, bu durumda pozitif net iş, " $wL_y\Delta e$ " ile doğru orantılı olacak şekilde değişecektir: $+W_s \sim wL_y\Delta e$. Eğer sıcaklık yeteri kadar yüksekse, yani $k_B T > +W_s$ ise, ısı dalgalanmaları damlayı harekete geçirmek için yeterli gelecektir. Daha düşük sıcaklıklar için ise, kritik bir şerit genişlik değeri olacaktır, ki bu değerden sonra damla sabitlenmiş/hareketsiz (pinned) olarak kalacak ve uygulanması gereken minimum (depinning) kuvvet, şerit genişliği w ile doğru orantılı olarak artacaktır (Bkz. Şekil 5.14). Yalnız bu basit modelle ilgili dikkat edilmesi gereken iki önemli durum vardır: Birincisi, eğer damla ile katı yüzeyin birleştiği ara yüzeyde kayma yoksa, sadece üç fazın bir arada olduğu temas çizgisi hareket edecektir, ki bu durumda hidrofilik şeritten hidroforbik şerite geçerken ya da tam tersi durumda gerekli olan enerji miktarı $+W_s$ 'den farklı olacaktır. İkinci dikkat edilmesi gereken durum ise, şerit genişliği, damlanın boyutlarıyla kıyaslanacak kadar büyüdüğünde, minimum (depinning) iş miktarı $+W_s$ 'nin şerit genişliğinden bağımsız olacağı, ve ıslanma dereceleri farklı olan iki ardışık şerit ile damla arasındaki adhesiv yüzey enerjileri arasındaki fark kadar olacaktır.

Damlaların, şeritli yüzeyler üzerinde hareketlerine başladıktan (depinning) sonra ki dinamik davranışları ise şu şekildedir: En küçük iki şerit genişliği $w = 1.26 \sigma$ ve $w = 2.52 \sigma$ için, damlalarda yüzeye sabitlenme/tutunma (pinning) olayı gözlenmemiştir. Bununla birlikte kütle merkezi hızı $\langle v_{CM} \rangle$ 'nin kuvvet ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Homojen yüzeyler için kullanılan modelin halen geçerli olduğu varsayılarak; Şekil 5.13 (a) ve (b) 'de ki $\langle v_{CM} \rangle$ kütle merkezi hızları üzerinden doğrusal yaklaşımlar yapılmış, ve ortalama sönümlenme katsayıları hesaplanmıştır. Tablo 5.2'de, altı farklı şerit genişliği için her biri simülasyonla elde edilmiş olan, sırasıyla Denklem 5.23 ve Denklem 5.25 kullanılarak bulunan γ ve γ_{MD} değerleri, kayma uzunluğu δ ve damlanın geometrisi ile ilgili veriler yani, r_z ve H değerleri verilmiştir.

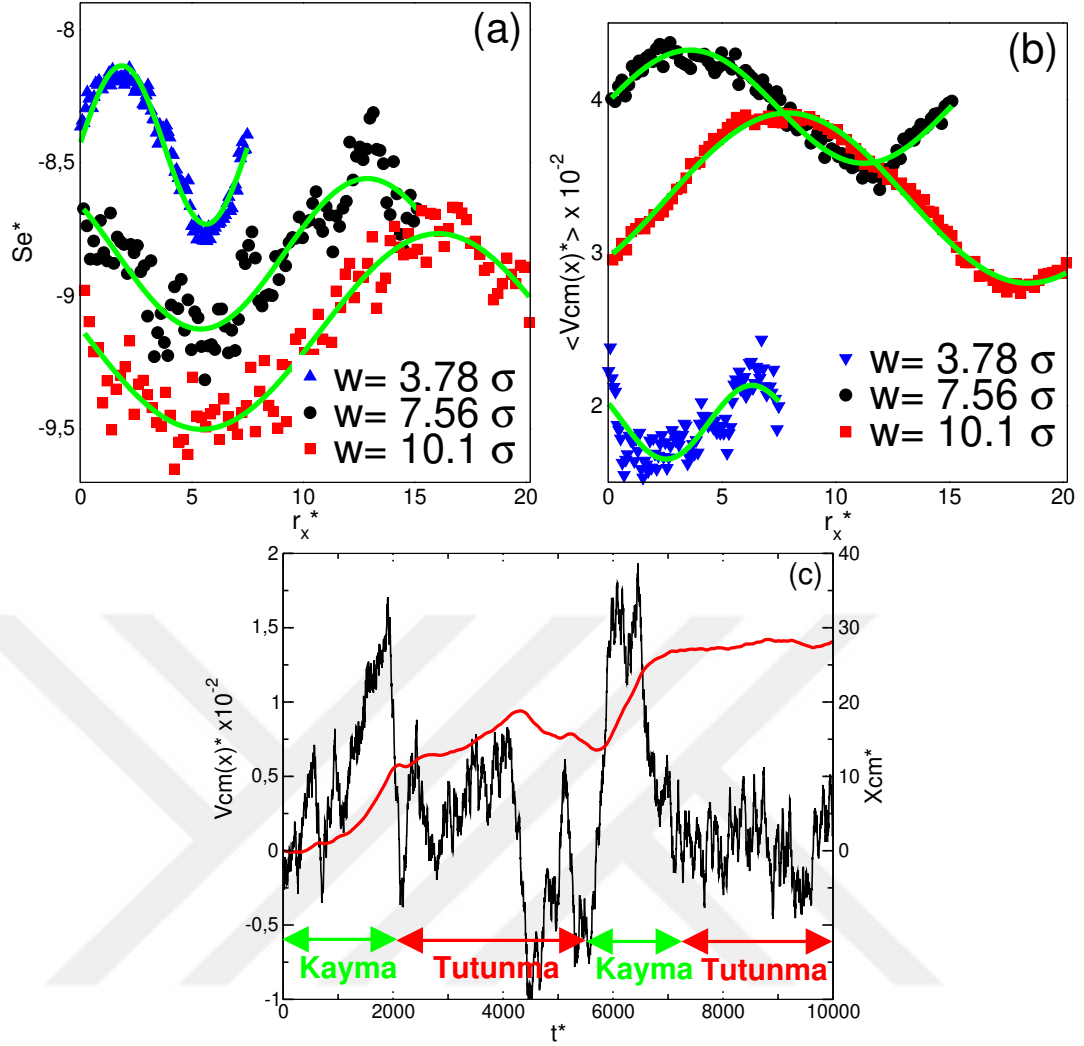
Çizelge 5.2 : Farklı şerit genişlikleri için kimyasal olarak heterojen yüzeyler üzerindeki 50000 atomdan oluşan polimer damlaları için MD simülasyon sonuçları.

$w(\sigma)$	$r_z(\sigma)$	$H(\sigma)$	$\delta(\sigma)$	$\gamma(m/\tau)$	$\gamma_{MD}(m/\tau)$
1.26	27	59	74	60	56
2.52	27	58	64	68	96
3.78	27	59	62.5	68	81
5.04	26	57	62.5	71	83
7.56	26	57	62.5	71	71
10.08	27	58	62.5	71	57

Heterojen yüzeylerde ıslanma dinamiğinin, homojen yüzeyler için olan model sayesinde oldukça iyi açıklandığı görülmektedir. Ayrıca, Herde ve çalışma arkadaşlarının [94] Stokes denklemini iki boyutta çözerek bulduğu sonuçlar, bu çalışmada bulduğumuz sonuçları destekler niteliktedir. Yaptıkları çalışmada, ortalama damlacık hızının, kayma uzunluğuna bağlı olduğunu göstermişlerdir.

Homojen sistemle kıyaslandığında, küçük şerit genişliklerinde yüzeyin heterojen olmasının, damlanın dinamiğini çok fazla etkilemediği görülmektedir. Yalnızca, heterojen sistemde, kayma uzunluğu δ daha azalmış olup bundan dolayı da, daha büyük sönümlenme katsayısı elde edilmiştir. Servantie ve Müller [2] 'in homojen sistemler için, katı yüzey sınırında kaymanın varlığı durumunda hesaplamış oldukları hız profili sonuçları dikkate alındığında, en azından ortalamada, küçük şerit genişlikleri için damlanın hareketinin kayma ve dönme (rotation) hareketinin birleşimi, yani yuvarlanma (rolling) hareketi şeklinde tarif edilebileceği varsayılabilir. Bunun da

nedeni, küçük şerit genişliğine sahip yüzeylerin kimyasal olarak heterojen olmalarına rağmen, halen pürüzsüz (smooth) ve homojen bir yüzeymiş gibi davranmalarındır. Yüzeyin halen pürüzsüz olması ise, damlanın içindeki hız profilinde önemli değişikliklere neden olmaksızın damlanın, katı yüzey üzerinde kolaylıkla kaymasına ve dönmesine izin vermektedir. Şekil 5.13’de de gösterildiği üzere, şerit genişlikleri $w \geq 3.78 \sigma$ için, yüzeye tutunmuş (pinned) durumdaki damlaların hareketlerine başlamalarına neden olan kritik kuvvet değerlerinden (Bkz. Şekil 5.13’deki oklar) yeterince büyük olan kuvvet değerleri için, kütle merkezi hızlarının kuvvetin x-bileşeni ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca, bu şerit genişlikleri için, damlaların kütle merkezi hızlarının zamanla değişimi sinüs eğrisi şeklindedir. Damlanın kütle merkezi hızının bu değişimi, literatürde yer alan diğer çalışmalarda da gözlenmektedir [90, 92–94, 96]. Bu sinüsoidal değişimi görebilmek için, yüzey enerjisi ve kütle merkezi hızı, kütle merkezi konumunun x-bileşeninin bir fonksiyonu olarak hesaplatılmıştır. Daha iyi bir istatistik için sonuçların ardışık iki farklı şerit arasındaki mesafe üzerinden ortalaması alınmıştır. Üç farklı şerit genişliği $w = 3.78 \sigma, 7.56 \sigma, 10.08 \sigma$ için, damlaların atom başına düşen yüzey potansiyel enerjilerinin ve kütle merkezi hızlarının, kütle merkezinin konumunun $+x$ yönündeki bileşeni r_x ’in bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri, sırasıyla, Şekil 5.17 (a) ’ da ve Şekil 5.17 (b) ’ de gösterilmiştir. Şekil 5.17 (a) ve (b) ’de en büyük iki şerit genişliği için atom başına düşen kuvvet bileşeni olarak $F = 10^{-4} m\sigma/\tau^2$ değeri, $w = 3.78\sigma$ şerit genişliği için ise $F = 1.5 \times 10^{-5} m\sigma/\tau^2$ değeri kullanılmıştır. Şekil 5.17 (a)’ da yüzey enerjisinin minimum olduğu durum, dengeki statik damlanın kütle merkezinin sabitlenmiş/sıkışmış (pinned) durumuna denk gelmektedir, diğer bir deyişle, damlanın katı yüzeyle etkileştiği toplam yüzey alanının $n + 1$ sayıda hidrofilik, n sayıda da hidrofobik şeriti kapsadığı durumdur. Damlanın temas çizgisi hidrofobik şerite geçmeye başladığında, sistemin yüzey potansiyel enerjisi giderek artmaya, ve sonuç olarakta damlanın kütle merkezi hızı azalmaya başlar. Damlanın temas yüzeyi $n + 1$ sayıda hidrofobik, n sayıda hidrofilik şeriti kapsadığında ise, sistemin yüzey potansiyel enerjisi maksimum değerine ulaşmış olur.



Şekil 5.17 : (a) Atom başına düşen yüzey enerjisi S_e^* 'nin kütle merkezi konumunun x bileşeni ile değişim grafiği. Yüzey enerjisi 10^3 ile çarpılmıştır. (b) Kütle merkezi hızının, kütle merkezi konumunun x bileşeni ile değişim grafiği. Düz çizgiler sinüsoidal yaklaşımlara karşılık gelmektedir. $w = 3.78\sigma$ şerit genişliği için hesaplanan kütle merkezi hızı, daha iyi görünmesi amacıyla 5 ile çarpılmıştır. (c) $w = 10.1\sigma$ şerit genişliği için stick-slip hareketi. Kütle merkezi hızının x bileşeninin ve kütle merkezi konumunun x bileşeninin zamanla değişim grafikleri.

Daha sonra, damlanın kütle merkezi hızı tekrar artmaya başlar. Sonuç olarak, Şekil 5.13 'deki doğrusal yaklaşımlar ve buradan bulunan sonuçlar kullanılarak hesaplanan Tablo 5.2 'deki değerler şunu göstermektedir ki, damlaların harekete başladıktan (depinned) sonraki dinamiği, bizim çalışmamızda ele alınan model sayesinde oldukça doğru bir şekilde tarif edilebilmektedir. Sbragaglia ve çalışma arkadaşlarının [96] Navier-Stokes denklemlerini çözerek buldukları sonuçlar bizim çalışmamızda bulduğumuz sonuçları destekler nitelikte değildir. Onların buldukları sonuçlar, şeritli yüzeyler üzerinde çok fazla enerjinin harcandığını öne sürmektedir, bu aşırı enerji yitirimi özellikle şerit sınırlarından geçerken oluşmaktadır, ve bilhassa

bu bölgelerde yerleşmiş durumdadır. Bundan dolayı da damlaların hızı, heterojen yüzeyle aynı temas açısına sahip homojen sistemde ölçülen hızdan yaklaşık on kat daha küçük çıkmıştır. Ayrıca, inceledikleri damlalar, bizim bu çalışmada incelediğimiz damlalarla kıyaslandığında çok daha büyüktür, ve damlalar katı yüzey üzerinde çok fazla deforme olmuş şekilde hareket etmektedirler, diğer bir deyişle, denge temas açısı histerezisi gözlenmektedir. Yaptıkları çalışmada katı yüzey ile sıvı ara yüzeyinde kayma olmadığı için, damlalar ardışık iki farklı şerit sınırını geçerken daha fazla zorlanmaktadır. Katı ile sıvının temas ettiği ara yüzeyde kaymanın varlığı durumunda, nano boyuttaki damlalar için bulduğumuz sonuçlar şunu göstermektedirki, homojen sistemler için türetilmiş olan model, bu damlaların heterojen sistemlerde ki harekete başladıktan (depinning) sonraki dinamik davranışları için de doğru sonuçlar vermektedir.

5.3.3 Yüzeye yapışma/tutunma-kayma (stick-slip) hareketi

Heterojen yüzeyler için, minimum (depinning) kuvvet değerinin hemen üstündeki kuvvet değerleri için, damlaların hareket şeklinin tutunma/yapışma-kayma (stick-slip), yani ardışık olarak birbirini takip eden sıkışma (pinning) ve depinning hareket tarzıyla tutarlı olduğu görülmektedir. Bu durumda, yüzeye yapışık/tutunmuş (pinned) fazda olan bir damla için, büyük ısı dalgalanmalar, damlanın kütle merkezinin bir sonraki şerite ilerlemesine izin vererek damlanın harekete geçmesine (depinning) olanak sağlar. Bu durum, aynı zamanda damlanın yüzey üzerinde kaydığı (slip) fazdır. Daha sonra, damla tekrar yüzeye tutunur/yapışır (pinned) ve katı yüzeye tutunma (pinned) fazı başlar. Bu tutunma-kayma (stick-slip) hareket tarzına bir örnek, en büyük şerit genişliği $w = 10.1 \sigma$ için Şekil 5.17(c)' de gösterilmiştir. Bu şekil iki farklı grafikten oluşmaktadır; damlanın kütle merkezi hızının x bileşeninin zamanla değişim grafiği ve damlanın kütle merkezi konumunun x-bileşeninin zamanla değişim grafiği. Şekilde $N = 50000$ atomdan oluşan damlanın yapmış olduğu, iki çift yüzeyde kayma (yeşil) ve yüzeye tutunma/yapışma (kırmızı) (slip-stick) hareketi gösterilmiştir. Damlanın yüzey üzerinde kayması (slip) çok kısa zaman aralığında gerçekleşirken, yüzeye tutunma (stick) fazı, kayma fazına göre çok daha uzun zaman aralığında gerçekleşmektedir. Kayma durumunda, damlanın hızı artmakta, ve kısa süre içinde damlanın temas çigisi hemen yanındaki hidrofilik

şerite ilerlemekte, ve damla tutunma (stick) fazına geçmektedir. Tutunma (stick) fazında, damlanın katı yüzeyi gören taban alanı, artık $n + 1$ kadar hidrofilik şerit, n kadar da hidrofobik şerit kapsamaktadır. Tutunma (stick) durumunda, damlanın kütle merkezi konumundaki dalgalanmalar neredeyse sıfır olduğu için, bu durum damlanın kaymasına izin vermemektedir. Belli bir süre sonra, yeteri kadar büyük bir dalgalanma, temas çizgisinin hidrofilik şeritten hidrofobik şerite geçmesine izin verir, ve damla yeniden kayma (slip) durumuna geçer, ve bu döngü bu şekilde devam eder. Tavana ve diğer arkadaşlarının [82] bulduğu sonuçlarda tutunma(stick)-kayma (slip) hareketinin katı-sıvı ya da sıvı-buhar ara yüzeylerinde meydana gelen süreçlerden dolayı değil de, katı-buhar ara yüzeyinde, sıvı buharının katı yüzeyin heterojen bölgelerine tutunmasından dolayı meydana geldiğini öne sürdüler. Bu çalışmada ise tutunma-kayma (stick-slip) hareketinin gözlenebilmesi için sıvı buharına ihtiyaç duyulmamaktadır. Bununla birlikte, harekete geçişler (depinnings) arasındaki zaman farkı aşırı derecede değişkendir. Bundan dolayı, aynen daha büyük kuvvet değerlerinde olduğu gibi, ancak zaman ortalamaları ya da farklı yörüngeler üzerinden alınan ortalamalar dikkate alındığı zaman kütle merkezi hızının sinüsoidal değişimi elde edilir. Bilindiği üzere, zaman ortalamaları alınarak gerçekleştirilen MD simülasyonları sürekli ortamlar (continuum) dinamiğine karşılık gelmesi gerekmektedir. Literatürde yer alan ve sürekli ortamlar (continuum) dinamiği kullanılarak yapılan hesaplamalarda [90,94,173], tutunma-kayma (stick-slip) hareketinde gözlemlenen tutunma (stick) fazı, damlanın temas çizgisinin katı yüzey üzerinde sıkışması(pinning) şeklinde değil de, temas çizgisinin yavaşlaması şeklinde gözlenmektedir, ki bu gözlem, bu çalışmada bulduğumuz sonuçları destekler niteliktedir (Bkz. Şekil 5.17 (b) ve (c)).



6. SONUÇLAR

6.1 Genel Özet

Bu araştırmada, kabalaştırılmış moleküler dinamik simülasyonları kullanılarak, sabit vizkoziteye sahip silindir şeklindeki polimer sıvı damlalarının, kimyasal olarak homojen ve heterojen yüzeyler üzerinde, hem statik-dengedeki hem de bir dış kuvvet etkisi ile hareket halindeki davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada kullandığımız yüzeyler iki katmandan oluşmakta olup, yüzeyi meydana getiren atomlar, yüzey merkezli kübik örgü şeklinde kafes noktalarına dizilmişlerdir. Yüzeyi meydana getiren hareketsiz atomlar, polimer sıvısı ile değiştirilmiş Lennard-Jones kuvveti ile etkileşmektedir. Değişiklik Lennard-Jones kuvvetinde çekici terimin önüne birimsiz bir katsayı C_s konulması ile sağlanır. Bu sayede yüzeyin hidrofilikliği (sıvı severliği) kolaylıkla ayarlanabilir. Polimer sıvısını meydana getiren atom çiftleri kendi aralarında Lennard-Jones kuvveti ile etkileşirken, bir polimer zincirindeki komşu monomer çiftleri ise FENE kuvveti sayesinde etkileşmektedir. Kimyasal olarak homojen ve heterojen olan yüzeyler üzerinde denge temas açısı ölçümleri yapılmıştır. İlk olarak homojen yüzeyler üzerinde, yani şeritsiz yüzeyler üzerinde denge temas açısı ölçümleri yapıldı. Bunun için, 10000'e eşit ve daha büyük atom miktarlarından oluşan 5 farklı büyüklükte damla seçildi, ve hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.5$ olan homojen yüzey üzerinde denge temas açısı ölçümleri yapıldı. 10000-50000 arasında atoma sahip olan bu damlaların denge temas açılarının, damlanın büyüklüğüne (atom sayısına) bağlı olmadığı, bu 5 farklı büyüklükteki damlaların denge temas açılarının yaklaşık olarak birbirlerine eşit çıktığı bulundu. Daha sonra, 30000 atoma sahip silindirik polimer damlasını homojen yüzeyin üzerine yerleştirdik. Bu yüzeyin hidrofilikliğini, C_s parametresini değiştirerek ayarladık, ve bunun sonucunda damlanın denge temas açısının nasıl değiştiğini inceledik. Bu simülasyonlar sonucunda, yüzeyin hidrofilikliği arttıkça denge temas açısının azaldığı bulunmuştur. Daha sonra heterojen yüzeyler üzerinde denge temas açısı ölçümleri yapılmıştır. 50000 atomdan oluşan silindirik polimer sıvı damlasının, 9 farklı şerit genişliği için 9 farklı heterojen yüzey üzerindeki

denge temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Hem bu çalışmada kullandığımız mikroskobik denge temas açısı ölçüm yöntemi ile bulunan açı değerlerinin hem de Cassie-Baxter açı denklemi ile bulunan değerlerin birbirine yakın sonuçlar verdiği bulunmuştur. Denge durumunda, damlaların, 9 şerit genişliği için de, katı yüzeyle temas eden taban alanlarının her zaman hidrofobik şerit sayısından artı bir fazla sayıda hidrofilik şeritle temas ettiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla $1.26\sigma \leq w \leq 11.3\sigma$ aralığındaki 9 farklı şerit genişliği için, damla tabanlarının, her zaman toplam da tek sayıda şerit miktarı kapsadığı bulunmuştur. Hidrofilik şerit sayısının hidrofobik şerit sayısından fazla olmasının nedeni ise şöyle açıklanabilir: Sabit ortam sıcaklığında bir sistem serbest enerjisini minimize etmek ister. Dolayısıyla polimer damlaları sahip oldukları potansiyel enerjiyi minimuma indirmek için hidrofobik şerit sayısından +1 fazla olan hidrofilik şerit miktarı ile temas etmek isteyeceklerdir. Bundan dolayı da şerit genişliği arttıkça, damla +1 fazla sayıda hidrofilik şeritle temas etmek için daha fazla deforme olacaktır. Denge temas açısı θ_d 'nin değeri, şerit genişliği arttıkça bundan dolayı aşırı dalgalanma göstermektedir. Şerit genişliği arttıkça hem denge temas açısı θ_d hem de makroskopik Cassie-Baxter açısı θ_{CB} değerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonucun gözlenmesi doğaldır çünkü; hem şerit genişliği arttığı hem de damla daha fazla hidrofilik şeritle temas ettiği için, katı yüzey aslında ortalamada daha hidrofilik olmaya başlayacaktır. Dolayısıyla her iki temas açısının da azalması beklenir. Diğer gözlemlenen bir durum ise; şerit genişliği sıfıra doğru yaklaştıkça (yani şerit sayısı sonsuza gittiği zaman) θ_{CB} açısının 129.6° değerine yakınsaması gerektiğidir, gerçekten de $w = 1.26\sigma$ şerit genişliği için bulunan makroskopik Cassie-Baxter açısı $\theta_{CB} = 129.0^\circ$ olup, bu değere çok yakın çıkmıştır.

Daha sonraki aşamada, homojen (şeritsiz) ve heterojen (şeritli) yüzeyler üzerinde kayma uzunluğu miktarları, δ , hesaplanmış ve sabit bir dış kuvvet etkisi altında ki silindirik polimer damlalarının kütle merkezi noktalarının hareket davranışları incelenmiştir. Homojen ve heterojen yüzey üzerindeki kayma uzunluğu hesaplamalarından elde edilen sonuçlar şunlardır: Öncelikle kayma uzunluğu miktarı, δ , farklı hidrofiliklik derecesine sahip homojen yüzeyler için hesaplanmış ve bu hesaplar için $N=50000$ atom kullanılmıştır. Yüzeyin hidrofilikliği azaldıkça, yani yüzey daha hidrofobik oldukça, diğer bir değişle damlanın denge temas açısı arttıkça kayma uzunluğunda lineer olmayan bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni damlanın denge

temas açısı arttıkça katı yüzeyle temas eden yüzey alanının azalmasıdır. Damlanın katı yüzeyle temas eden yüzeyinin azalması demek, katı yüzeyden dolayı maruz kalacağı sürtünme kuvvetinin de azalması demektir. Bu durum aynı zamanda, damlanın kayma hızının da artması anlamına gelmektedir. Heterojen yüzeyler üzerinde kayma uzunluğu hesaplamalarının sonuçları ise şunlardır: 9 farklı şerit genişliği için 9 farklı heterojen yüzey üzerinde $N=50000$ atomdan oluşan damlanın kayma uzunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Küçük şerit genişlikleri için, kayma uzunluğunun, şerit genişliği ile ters orantılı olarak değiştiği bulunmuştur. Şerit genişliğinin yaklaşık $w = 3.5\sigma$ değerine eşit daha büyük değerleri için ise, kayma uzunluğunun yaklaşık olarak $\delta = 60\sigma$ değerine yakınsadığı, diğer bir deyişle, kayma uzunluğunun, şerit genişliğinin $w = 3.5\sigma$ değerinden daha büyük değerleri için sabit kalıp değişmediği gözlemlenmiştir. Bizim bu çalışmada kullandığımız polimer sıvısı için, bir polimer zincirinin uçta uca mesafesi yaklaşık $R_{ee} = 3.447\sigma$ bulunmuş olup, polimer sıvısı için potansiyel kesme mesafesi yaklaşık $r_{cutoff} = 2.245\sigma$ 'dır. Bu iki uzunluk dikkate alındığında; çok küçük şerit genişliklerinde bir polimer zinciri ortalamada aynı anda 12-13 şeritle etkileşebilmektedir. Aynı zamanda, şerit genişlikleri çok küçük olduğu zaman polimerler hidrofilik ve hidrofobik şeritlerin etkisini ayrı ayrı hissedememektedir, bunun yerine sanki ortalamada homojen bir yüzeyle etkileşiyorlarmış gibi davranmaktadırlar. Gerçekten de, kayma uzunluğu hesaplamalarında kullanılan en küçük şerit genişliği değeri için bulunan yaklaşık kayma uzunluğu miktarı $\delta \approx 90\sigma$, homojen yüzeyde yaklaşık $\theta_d \approx 130^\circ$ açısı için bulunan kayma uzunluğu miktarı ile aynı çıkmıştır. Şerit genişliği artıp $w = 3.5\sigma$ değerine yaklaştıkça, bir polimer zincirinin aynı anda etkileştiği toplam hidrofobik ve hidrofilik şerit sayısı 12-13 den, yalnızca 2'ye düşmektedir. Dolayısıyla, polimerler hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerin varlığını ayrı ayrı hissetmeye başlıyor, bu durum, polimer zincirlerinin çoğunlukla iki farklı şerit arasında lokalize olmasına neden oluyor. Bundan dolayı polimerler küçük şerit genişliklerinde olduğu gibi rahatlıkla hareket edemiyorlar, ve kayma uzunluklarında azalma oluyor. Şerit genişliği $w \approx 3.5\sigma$ değerini geçse bile, bir polimer zinciri halen iki farklı şeritle etkileşmeye devam edeceği için, şerit genişliğinin daha fazla artmış olması kayma uzunluğunu değiştirmiyor, ve yaklaşık $\delta \approx 60\sigma$ değerinde sabitlenmiş olarak kalıyor.

Daha sonraki aşamada, homojen ve heterojen yüzeyler üzerinde bir dış kuvvet etkisi altında $N=50000$ atomdan oluşan damlaların kütle merkezi hızlarının uygulanan bu dış kuvvet ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Homojen yüzeyler için hem makroskopik hem de mikroskobik bir model geliştirilmiştir. Makroskopik model, Navier-Stokes denklemlerinin, $+x$ -ekseni doğrultusunda bir-boyutlu akışın olduğu, düşük Reynolds sayısına sahip, sıkıştırılamaz vizkoz polimer sıvıları için yazılmış olan basit bir formudur. Bu modelin bize anlattığı en önemli özellik, kütle merkezi hızının, akışkan elemanına uygulanan dış kuvvete lineer olarak bağlı olmasıdır. Diğer bir önemli özellik ise; akışkan elemanının kütle merkezi hızının, akışkan elemanına uygulanan dış kuvvete oranının sabit olup, orantı katsayısının bize ortalama sönümlenme katsayısını verecek olmasıdır. Bunun böyle olduğunu bize mikroskobik model de göstermekte olup, bu model; polimer sıvısını meydana getiren ve $N=50000$ atomdan oluşan çok parçacıklı sistemin kütle merkezi noktasına, Newton'nun ikinci hareket yasasının kararlı(daimi)-hal (steady-state) durumunda uygulanmasıdır. Model, sürtünme ve kütle(hacim) kuvveti olmak üzere iki farklı kuvvet terimi içermektedir. Kararlı-hal durumunda kütle merkezi hızı, atom başına uygulanan hacim kuvveti ile doğru orantılı olup, $v_{CM} \propto F$, orantı katsayısı N/γ_{MD} 'ye eşittir. γ_{MD} simülasyonlarla bulunan sönümlenme katsayısıdır. Homojen yüzeyler için, $C_s = 0.4$ katsayısı hariç, makroskopik modelle hesaplanan sönümlenme katsayısı γ 'nın, γ_{MD} 'ye yakın sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Heterojen yüzeyler üzerinde de, makroskopik ile mikroskobik modellerin sönümlenme katsayısı sonuçları birbirine yakın değerler vermiştir. En küçük iki şerit genişliği, $w = 1.26, 2.52\sigma$, için aynen homojen yüzeylerde olduğu gibi, zaman ortalaması alınmış kütle merkezi hızının uygulanan dış kuvvetin lineer bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Bunun da nedeni; çok küçük şerit genişlikleri için, heterojen yüzeyin ortalamada hidrofobik homojen bir yüzeymiş gibi davranmasıdır. Bununla birlikte, şerit genişliği arttıkça, damlanın belli bir kritik kuvvet değeri uygulanana kadar yüzeye yapışmış/tutunmuş (pinned) halde kaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu kritik kuvvet değerinin, en küçük iki şerit genişliği hariç olmak üzere, şerit genişliğinin, doğrusal bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Bir polimer damlasının heterojen yüzey üzerinde hareketine başlayabilmesi (depinning) için gerekli olan net iş miktarının toplamda $+W_s = wL_y\Delta e$ ' ye eşit olacağı, dolayısıyla artan şerit genişliği ile damlayı hareket ettirmek için gerekli olan net pozitif iş miktarının artacağı bulunmuştur. Heterojen yüzeyler için, minimum

(depinning) kuvvet değerinin hemen üstündeki kuvvet değerleri için, damlaların hareket şeklinin tutunma/yapışma-kayma (stick-slip), yani ardışık olarak birbirini takip eden sıkışma/yapışma (pinning) ve yüzeyden ayrılma (depinning) şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeye sıkışma (pinning) halinin kütle merkezi hızının tam olarak sıfır olması şeklinde değilde, kütle merkezi konumunun çok yavaş bir şekilde hareket etmesi şeklinde kendini gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu bulgu Zhang ve çalışma arkadaşlarının [98] bulduğu sonuçla da tutarlı çıkmıştır. Sıkışma/tutunma-kayma (stick-slip) hareketinde bile homojen sistemler için geliştirilen makroskopik ve mikroskobik analitik modeller doğru sonuç vermektedir.

6.2 Genel Değerlendirme ve Perspektif

Bu çalışmada da olduğu gibi, nano boyutlara inildiğinde, akışkanı meydana getiren ögelerin tanecikli olma özelliği ortaya çıkmaya başlamaktadır. Bundan dolayı, olayın fiziğini makroskopik boyutlarda tasvir eden, sıvı ile katı duvarın birleştiği/etkileştiği ara yüzeylerde akışkanın hızı için kaymama sınır şartının kullanıldığı hidrodinamik denklemler, mikroskobik boyutlara inildiğinde geçerliliğini kaybetmeye başlamaktadır. Dolayısıyla, mikroskobik boyutlara inildiğinde olayın fiziğini/doğasını açıklayacak yeni ve basit matematiksel modellere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmanın en önemli sonuçlarından biri; homojen yüzeyler ile $w \leq 11.34\sigma$ şerit genişliklerine sahip heterojen yüzeyler üzerindeki nano boyuttaki sıkıştırılmaz vizkoz polimer damlasının, düşük Reynolds sayısına sahip bir boyuttaki daimi/kararlı (steady-state) akış hareketi için yazılan Navier-Stokes denklemi ile bu çalışmada geliştirilen basit mikroskobik modelin damlanın dinamiğini benzer ve doğru bir şekilde tasvir etmiş olmasıdır.

Bu çalışmadaki diğer bir dikkat çekici olan nokta ise şudur: Kimyasal olarak homojen ve fiziksel olarak pürüzsüz (smooth) olan süper hidrofobik yüzeylerde, $C_s < 0.6$ hidrofiliklik katsayıları için nümerik hesaplamalar sonucunda bulunan denge temas açısı değerlerinin henüz deneysel olarak kanıtlanamamış olmasıdır. Bildiğimiz kadarıyla da günümüze kadar üretilen yapay süper hidrofobik yüzeyler fiziksel olarak nano veya mikro boyutlarda düzenli ve/veya düzensiz yapılar (pürüzlükler) içermektedir. Örneğin Onda ve çalışma arkadaşları [174] yaptıkları deneylerde, alkylketene dimer'den yapılmış bir çeşit pürüzlü yüzey olan fraktal yüzey üzerindeki

su damlasının denge temas açısını yaklaşık 174° olarak ölçtüler. Lu ve çalışma arkadaşları [175] perfluorosilane kaplı titanium dioxide nano parçacıkları içeren etanol süspansiyonunu kullanarak bir tür boya elde ettiler. Bu boya ile kapladıkları sert ve yumuşak yüzeyler, hem süperhidrofobik hem de kendi kendini temizleyebilen (self-cleaning) bir forma dönüştü. Ayrıca, mekanik aşınmaya maruz bıraktıkları bu yüzeyler üzerinde ölçtükleri suyun denge temas açısı değerleri 156° ile 168° arasında çıkmıştır. Oysa ki, su damlasının pürüzsüz(smooth) bir yüzey üzerinde ölçülmüş olan maksimum temas açısı değeri dinamik temas açısı değeri olup, bu değer yaklaşık 120° 'dir [176]. Şunu belirtmek isterizki; önümüzdeki yıllarda, bizim bu çalışmada bulduğumuz yüksek denge temas açısına sahip, kimyasal olarak homojen, aynı zamanda da fiziksel olarak pürüzsüz olan yüzeyler yapay olarak laboratuvar ortamında üretilebilirler.

Bir diğer dikkat çekici nokta ise damlaların yüzeye tutunma-kayma (stick-slip) periyodik hareketleri sırasındaki yüzeye tutunma (stick, pinning) fazının, kütle merkezi hızının geçici olarak sıfır olması [97, 177] şeklinde değil, kütle merkezi noktasının çok aşırı derecede yavaş hareketi anlamına gelmesidir. Bu durum sürekli yöntemler teknikleri ile bulunan sonuçlarla benzerdir [90, 94, 173]. Bu benzerliğin nedeni, moleküler dinamik simülasyonları neticesinde elde edilen, zaman ortalamaları alınmış sonuçların, sürekli ortamlar dinamiği sonuçlarına karşılık gelmesi gerektiği gerçeğidir.

Bundan sonrası için, bu çalışmada da ele alınan konu temel alındığında başka neler incelenebilir? Bu sorunun cevabı kısaca şu şekilde özetlenebilir: Bu çalışmada katı yüzeyimiz iki katmandan oluşmakta olup, bu yüzeyi meydana getiren atomlar yüzey merkezli kübik (FCC) örgü şeklinde örgü noktalarına yerleştirilmiştir. En alttaki katman z0-katmanı olup, onun üstünde yer alan ikinci katman z-1/2 katmanıdır (Bakınız Şekil 3.42). Katmanların kalınlıklarının aynı anda veya ayrı ayrı değiştirilmesi sağlanarak farklı yüzeyler elde edilebilir. Örneğin; üç tane z0-katmanı ve üç tane z1/2-katmanından oluşan bir yüzeyin ya da bir tane z0-katmanı ve dört tane z1/2-katmanından oluşan bir yüzeyin damlanın statik ve dinamik özelliklerini nasıl etkilediği incelenebilir.

Yüzeyi meydana getiren atomların yüzey merkezli kübik (FCC) örgü şeklinde değil de, örneğin basit kübik (SC) örgü veya hacim merkezli kübik (BCC) örgü şeklinde kafes

(lattice) noktalarına yerleştirilmelerinin, damlanın statik ve dinamik özelliklerini nasıl etkilediği araştırılabilir.

Bu çalışmada incelemeyi seçtiğimiz heterojen yüzeyler kimyasal olarak iki tip atomdan oluşmakta olup, 1. tip atom için hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.4$ ($\theta_d = 159^\circ$) olup, 2. tip atom için hidrofiliklik katsayısı $C_s = 0.6$ ($\theta_d = 110^\circ$) 'ya eşittir. Farklı hidrofiliklik katsayıları için, örneğin ıslanabilirlik farkı (wettability contrast) çok düşük, yani yaklaşık 22° olan $C_s = 0.4$ ($\theta_d = 159^\circ$) ve $C_s = 0.5$ ($\theta_d = 137^\circ$) ikilisi ya da ıslanabilirlik farkı (wettability contrast) çok yüksek örneğin yaklaşık 130° olan $C_s = 0.4$ ($\theta_d = 159^\circ$) ve $C_s = 0.8$ ($\theta_d = 29^\circ$) ikilisi için damlaların statik ve dinamik özellikleri incelenebilir.

Bu araştırmada, heterojen yüzeyleri meydana getiren şeritler, damlanın hareket doğrultusuna dik olacak şekilde yerleştirilmiştir. Değişiklik olarak, şeritlerin yönü değiştirilip damlanın hareket doğrultusuna paralel olacak şekilde yerleştirilebilir. Bu durumun damlanın statik ve dinamik özellikleri üzerine etkisi araştırılabilir.

Bu çalışmada heterojen yüzeyler üzerinde yalnızca $N=50000$ monomerden oluşan polimer damlalarının dinamik özellikleri incelenmiştir. Dolayısıyla, damlayı meydana getiren atom/monomer sayısı, N , değiştirilmek suretiyle damlaların dinamiğinin nasıl değiştiği incelenebilir.

Bu çalışmada incelediğimiz $k_B T = 1.2 \epsilon$ ortalama sistem sıcaklığındaki polimer sıvısının buhar basıncı çok düşüktür. Buharlaşmanın çok yüksek olduğu bir sistem sıcaklığında, damlaların dinamik özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılabilir.

Bu çalışmada incelemeyi seçtiğimiz homojen ve heterojen yüzeyler fiziksel olarak pürüzsüzdür (smooth). Dolayısıyla homojen ve heterojen yüzeyler pürüzlü hale getirilebilir, ve bu durumda damlaların statik ve dinamik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Humphrey, H., v.d.** (1996). VMD: Visual Molecular Dynamics, *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33. ↑xxi, ↑32
- [2] **Servantie, J. ve Müller, M.** (2008). Statics And Dynamics of A Cylindrical Droplet Under An External Body Force, *The Journal of Chemical Physics*, 128, 014709. ↑1, ↑9, ↑11, ↑14, ↑18, ↑19, ↑22, ↑23, ↑25, ↑59, ↑78, ↑88, ↑107, ↑111, ↑121
- [3] **Servantie, J. ve Müller, M.** (2008). Temperature Dependence of The Slip Length In Polymer Melts At Attractive Surfaces, *Physical Review Letters*, 101, 026101. ↑1, ↑11, ↑14, ↑22, ↑23, ↑25, ↑106
- [4] **Müller, M., v.d.** (2008). Flow, Slippage And A Hydrodynamic Boundary Condition of Polymers At Surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 494225. ↑1
- [5] **Müller, M., v.d.** (2009). Hydrodynamic Boundary Condition of Polymer Melts At Simple And Complex Surfaces, *Computer Physics Communications*, 180, 600. ↑1, ↑9
- [6] **Léonforte, F., v.d.** (2011). Molecular Transport And Flow Past Hard And Soft Surfaces: Computer Simulation of Model Systems, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 184105. ↑1, ↑59
- [7] **Servantie, J., v.d.** (2010). Depth Dependent Dynamics In The Hydration Shell of A Protein, *The Journal of Chemical Physics*, 133, 085101. ↑1
- [8] **Darhuber, A. A. ve Troian, S.M.** (2005). Principles of Microfluidic Actuation By Modulation of Surface Stresses, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 37, 425. ↑1
- [9] **Jullien, M. C., v.d.** (2009). Droplet Breakup In Microfluidic T-junctions At Small Capillary Numbers, *Physics of Fluids*, 21, 072001. ↑1
- [10] **Duprat, C., v.d.** (2012). Wetting of Flexible Fibre Arrays, *Nature*, 482, 510. ↑1
- [11] **Squires, T.M. ve Quake, S.R.** (2005). Microfluidics: Fluid Physics at The Nanoliter Scale, *Reviews of Modern Physics*, 77, 977. ↑1
- [12] **Amini, H., v.d.** (2013). Engineering Fluid Flow Using Sequenced Microstructures, *Nature Communications*, 4, 1826. ↑1
- [13] **Yao, X., v.d.** (2013). Adaptive Fluid-Infused Porous Films With Tunable Transparency And Wettability, *Nature Materials*, 12, 529. ↑1

- [14] **Rauscher, M. ve Dietrich, S.** (2009). Nano-Droplets On Structured Substrates, *Soft Matter*, 5, 2997. ↑1
- [15] **Moosavi, A., v.d.** (2008). Size Dependent Motion of Nanodroplets On Chemical Steps, *The Journal of Chemical Physics*, 129, 044706. ↑1
- [16] **Beltrame, P., v.d.** (2009). Depining of Three-Dimensional Drops from Wettability Defects, *Europhysics Letters*, 86, 24006. ↑1, ↑9
- [17] **Seemann, R., v.d.** (2012). Droplet Based Microfluidics, *Reports On Progress In Physics*, 75, 016601. ↑1, ↑3
- [18] **Huh, C. ve Scriven, L.E.** (1971). Hydrodynamic Model of Steady Movement of A Solid/Liquid/Fluid Contact Line, *Journal of Colloid And Interface Science*, 35, 85. ↑1, ↑9
- [19] **Furmidge, C.G.L.** (1962). Studies At Phase Interfaces I. The Sliding of Liquid Drops On Solid Surfaces And A Theory For Spray Retention, *Journal of Colloid Science*, 17, 309–324. ↑1
- [20] **Dugas, V., v.d.** (2005). Droplet Evaporation Study Applied to DNA Chip Manufacturing, *Langmuir*, 21, 9130. ↑1
- [21] **Kong, L. X., v.d.** (2016). Lab-on-a-CD:A Fully Integrated Molecular Diagnostic System, *Journal of Laboratory Automation*, 21, 323. ↑1
- [22] **Zhou, H., v.d.** (2017). Wetting of Inkjet Polymer Droplets on Porous alumina Substrates, *Langmuir*, 33, 130. ↑1
- [23] **Öztürk, Ö. ve Servantie, J.** (2019). Statics and Dynamics of Polymeric Droplets on Chemically Homogeneous and Heterogeneous Substrates, *Physical Review E*, 100, 023113. ↑1, ↑9, ↑11, ↑78
- [24] **Rapaport, D.C.** (2004). *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University press, Cambridge, 2. sürüm. ↑1, ↑2, ↑21
- [25] **Frenkel, D. ve Smit, B.** (2002). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms To Applications*, Academic Press, San Diego, 2. sürüm. ↑1, ↑2
- [26] **Haile, J.M.** (1992). *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley & Sons, New York. ↑1, ↑2
- [27] **Allen, M.P. ve Tildesley, D.J.** (1987). *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York. ↑1, ↑2, ↑13, ↑102
- [28] **Hansen, J.P. ve McDonald, I.R.** (2006). *Theory of Simple Fluids*, Academic Press, 3. sürüm. ↑1, ↑2
- [29] **Leach, A.R.** (2001). *Molecular Modelling: Principles And Applications*, Pearson, Harlow, 2. sürüm. ↑1, ↑2
- [30] **Landau, D.P. ve Binder, K.** (2005). *A Guide To Monte Carlo Simulations In Statistical Physics*, Cambridge, New York, 2. sürüm. ↑1, ↑2

- [31] **Binder, K. ve Heermann, D.W.** (2010). *Monte Carlo Simulation In Statistical Physics: An Introduction*, Springer, Heidelberg, 5. sürüm. ↑1, ↑2
- [32] **Sadus, R.J.** (2002). *Molecular Simulation of Liquids: Theory, Applications And Object-Oriented*, Elsevier, Amsterdam. ↑1, ↑2
- [33] **Schlick, T.** (2010). *Molecular Modelling And Simulation: An Interdisciplinary Guide*, Springer, New York, 2. sürüm. ↑1, ↑2
- [34] **Field, M.J.** (2007). *A Practical Introduction To The Simulation of Molecular Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. sürüm. ↑1, ↑2
- [35] **Wilkins, M.L.** (1999). *Computer Simulation of Dynamic Phenomena*, Springer, Berlin. ↑1, ↑2
- [36] **Hockney, R.W. ve Eastwood, J.W.** (1989). *Computer Simulation Using Particles*, IOP, New York. ↑1, ↑2
- [37] **Schoen, M.** (1993). *Computer Simulation of Condensed Phases In Complex Geometries*, Springer-Verlag, Berlin. ↑1, ↑2
- [38] **Moradi, N., v.d.** (2010). Roughness-Gradient-Induced Spontaneous Motion of Droplets On Hydrophobic Surfaces: A Lattice Boltzmann Study, *Europhysics Letters*, 89, 26006. ↑1
- [39] **Benzi, R., v.d.** (1992). The Lattice Boltzmann Equation: Theory And Applications, *Physics Reports*, 222, 145. ↑1
- [40] **Gunstensen, A.K. ve Rothman, D.H.** (1991). A Lattice-Gas Model For Three Immiscible Fluids, *Physica D*, 47, 47. ↑1
- [41] **Latva-Kokko, M. ve Rothman, D.H.** (2005). Diffusion Properties of Gradient-Based Lattice Boltzmann Models of Immiscible Fluids, *Physical Review E*, 71, 056702. ↑1
- [42] **Swift, M. R., v.d.** (1995). Lattice Boltzmann Simulation of Nonideal Fluids, *Physical Review Letters*, 75, 830. ↑1
- [43] **Briant, A. J., v.d.** (2004). Lattice Boltzmann Simulations of Contact Line Motion. I. Liquid-Gas Systems, *Physical Review E*, 69, 031602. ↑1
- [44] **Briant, A. J. ve Yeomans, J.M.** (2004). Lattice Boltzmann Simulations of Contact Line Motion. II. Binary Fluids, *Physical Review E*, 69, 031603. ↑1
- [45] **Shan, X. ve Chen, H.** (1993). Lattice Boltzmann Model For Simulating Flows With Multiple Phases And Components, *Physical Review E*, 47, 1815. ↑1
- [46] **Shan, X. ve Doolen, G.** (1995). Multicomponent Lattice-Boltzmann Model With Interparticle Interaction, *Journal of Statistical Physics*, 81, 379. ↑1
- [47] **Shan, X.** (2008). Pressure Tensor Calculation In A Class of Nonideal Gas Lattice Boltzmann Models, *Physical Review E*, 77, 066702. ↑1
- [48] **Kupershtokh, A. L., v.d.** (2009). On Equations of State In A Lattice Boltzmann Method, *Computers And Mathematics With Applications*, 58, 965. ↑1

- [49] **Benzi, R., v.d.** (2009). Mesoscopic Lattice Boltzmann Modeling of Soft-Glassy Systems: Theory And Simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 131, 104903. ↑1
- [50] **Sbragaglia, M., v.d.** (2007). Generalized Lattice Boltzmann Method With Multirange Pseudopotential, *Physical Review E*, 75, 026702.
- [51] **Falcucci, G., v.d.** (2007). Lattice Boltzmann Models With Mid-Range Interactions, *Communications In Computational Physics*, 2, 1071. ↑1
- [52] **Shan, X.** (2006). Analysis And Reduction of The Spurious Current In A Class of Multiphase Lattice Boltzmann Models, *Physical Review E*, 73, 047701. ↑1
- [53] **Sbragaglia, M., v.d.** (2012). The Emergence of Supramolecular Forces From Lattice Kinetic Models of Non-Ideal Fluids: Applications To The Rheology of Soft Glassy Materials, *Soft Matter*, 8, 10773. ↑1
- [54] **Gross, M., v.d.** (2011). Shear Stress In Nonideal Fluid Lattice Boltzmann Simulations, *Physical Review E*, 83, 017701. ↑1
- [55] **Jansen, F. ve Harting, J.** (2011). From Bijels To Pickering Emulsions: A Lattice Boltzmann Study, *Physical Review E*, 83, 046707. ↑1
- [56] **Sbragaglia, M. ve Belardinelli, D.** (2013). Interaction Pressure Tensor For A Class of Multicomponent Lattice Boltzmann Models, *Physical Review E*, 88, 013306. ↑1
- [57] **Moradi, N., v.d.** (2011). Contact Angle Dependence of The Velocity of Sliding Cylindrical Drop On Flat Substrates, *Europhysics Letters*, 95, 44003.
- [58] **Thampi, S. P., v.d.** (2013). Do Liquid Drops Roll Or Slide On Inclined Surfaces?, *Langmuir*, 29, 3339. ↑1
- [59] **Mognetti, B. M., v.d.** (2010). Drop Dynamics On Hydrophobic And Superhydrophobic Surfaces, *Fractal Fractures*, 146, 153. ↑1
- [60] **Dünweg, B., v.d.** (2007). Statistical Mechanics of The Fluctuating Lattice Boltzmann Equation, *Physical Review E*, 76, 036704. ↑1
- [61] **d'Humieres, D., v.d.** (2002). Multiple-Relaxation-Time Lattice Boltzmann Models In Three Dimensions, *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 360, 437. ↑1
- [62] **Guo, Z., v.d.** (2002). Discrete Lattice Effects On The Forcing Term In The Lattice Boltzmann Method, *Physical Review E*, 65, 046308. ↑1
- [63] **Sega, M., v.d.** (2013). Mesoscale Structures At Complex Fluid-Fluid Interfaces: A Novel Lattice Boltzmann/Molecular Dynamics Coupling, *Soft Matter*, 9, 10092. ↑1
- [64] **Nag, A., v.d.** (2005). Performing Chemical Reactions In Virtual Capillary of Surface Tension-Confined Microfluidic Devices, *Pramana-Journal of Physics*, 65, 621. ↑2, ↑3

- [65] **Evans, H. M., v.d.** (2009). *In Situ Formation, Manipulation, And Imaging of Droplet-Encapsulated Fibrin Networks*, *Lab On A Chip*, 9, 1933. ↑3
- [66] **Ghallab, Y.H. ve Badawy, W.** (2010). *Lab-On-A-Chip: Techniques, Circuits and Biomedical Applications*, Artech House, Boston. ↑3
- [67] **Kong, L. X., v.d.** (2016). Lab-On-A-CD: A Fully Integrated Molecular Diagnostic System, *Journal of Laboratory Automation*, 21, 323. ↑3
- [68] **Madou, M., v.d.** (2006). Lab On A CD, *Annual Review of Biomedical Engineering*, 8, 601. ↑3
- [69] **Iannone, E.** (2015). *Labs On Chips: Principles, Design and Technology*, CRC Press, New York. ↑3
- [70] **Smith, E. R., v.d.** (2018). Moving Contact Lines: Linking Molecular Dynamics and Continuum-Scale Modeling, *Langmuir*, 34, 12501. ↑4
- [71] **Giles, R.V.** (1977). *Teori Ve Problemlerle Akışkanlar Mekaniği Ve Hidrolik*, Güven Yayıncılık, İstanbul. ↑4
- [72] **Çengel, Y. A. ve Cimbala, J.M.** (2008). *Akışkanlar Mekaniği: Temelleri Ve Uygulamaları*, Güven Kitabevi, İzmir. ↑4, ↑21
- [73] **Liu, F., v.d.** (2018). Laponite Nanoparticle as a High Performance Rheological Modifier in Water-Based Drilling Fluids, *Materials Science Forum*, 917, 134. ↑6
- [74] **de Gennes, P.G., Wyart, F.B. ve Quéré, D.** (2004). *Capillary And Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer-Verlag, New York. ↑7
- [75] **de Gennes, P.G.** (1985). Wetting: Statics And Dynamics, *Reviews of Modern Physics*, 57, 827. ↑7
- [76] **Quéré, D.** (2008). Wetting And Roughness, *Annual Review of Materials Research*, 38, 71. ↑7
- [77] **Bonn, D., v.d.** (2009). Wetting And Spreading, *Reviews of Modern Physics*, 81, 739. ↑7, ↑9
- [78] **Barthlott, W. ve Neinhuis, C.** (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 202, 1. ↑8
- [79] **Young, T.** (1805). An Essay On The Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London*, 95, 65. ↑9
- [80] **Schäffer, E. ve Wong, P.Z.** (1998). Dynamics of Contact Line Pinning in Capillary Rise and Fall, *Physical Review Letters*, 80, 3069. ↑9, ↑10
- [81] **Léopoldès, J. ve Bucknall, D.G.** (2005). Droplet Spreading On Microstriped Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 8973. ↑9, ↑10
- [82] **Tavana, H., v.d.** (2006). Stick-Slip of the Three-Phase Line in Measurements of Dynamic Contact Angles, *Langmuir*, 22, 628. ↑9, ↑10, ↑125

- [83] **Maheshwari, S., v.d.** (2008). Coupling Between Precipitation and Contact-Line Dynamics: Multiring Stains and Stick-Slip Motion, *Physical Review Letters*, 100, 044503. ↑9
- [84] **Orejon, D., v.d.** (2011). Stick-Slip of Evaporating Droplets: Substrate Hydrophobicity and Nanoparticle Concentration, *Langmuir*, 27, 12834. ↑9
- [85] **Mirsaidov, U. M., v.d.** (2012). Direct Observation of Stick-Slip Movements of Water Nanodroplets Induced by an Electron Beam, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 7187. ↑9, ↑118
- [86] **Yeong, Y. H., v.d.** (2015). Microscopic Receding Contact Line Dynamics on Pillar and Irregular Superhydrophobic Surfaces, *Scientific Reports*, 5, 8384. ↑9
- [87] **Shanahan, M.E.R.** (1995). Simple Theory of "Stick-Slip" Wetting Hysteresis, *Langmuir*, 11, 1041. ↑9, ↑10
- [88] **Thiele, U. ve Knobloch, E.** (2006). On the Depinning of A Driven Drop on A Heterogeneous Substrate, *New Journal of Physics*, 8, 313. ↑9
- [89] **Thiele, U. ve Knobloch, E.** (2006). Driven Drops On Heterogeneous Substrates: Onset of Sliding Motion, *Physical Review Letters*, 97, 204501. ↑9
- [90] **Kusumaatmaja, H., v.d.** (2006). Drop Dynamics on Chemically Patterned Surfaces, *Europhysics Letters*, 73, 740. ↑9, ↑122, ↑125, ↑132
- [91] **Kusumaatmaja, H. ve Yeomans, J.M.** (2007). Modeling Contact Angle Hysteresis on Chemically Patterned and Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 23, 6019. ↑9
- [92] **Wang, X. P., v.d.** (2008). Moving Contact Line on Chemically Patterned Surfaces, *Journal of Fluid Mechanics*, 605, 59. ↑9, ↑122
- [93] **Qian, T., v.d.** (2009). Modeling and Simulations for Molecular Scale Hydrodynamics of the Moving Contact Line in Immiscible Two-Phase Flows, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 464119. ↑9, ↑122
- [94] **Herde, D., v.d.** (2012). Driven Large Contact Angle Droplets on Chemically Heterogeneous Surfaces, *Europhysics Letters*, 100, 16002. ↑9, ↑118, ↑121, ↑122, ↑125, ↑132
- [95] **Varagnolo, S., v.d.** (2013). Stick-Slip Sliding of Water Drops on Chemically Heterogeneous Surfaces, *Physical Review Letters*, 111, 066101. ↑9, ↑10, ↑94
- [96] **Sbragaglia, M., v.d.** (2014). Sliding Drops Across Alternating Hydrophobic and Hydrophilic Stripes, *Physical Review E*, 89, 012406. ↑9, ↑10, ↑94, ↑122, ↑123
- [97] **Wang, F.C. ve Wu, H.A.** (2015). Molecular Origin of Contact Line Stick-Slip Motion During Droplet Evaporation, *Scientific Reports*, 5, 17521. ↑9, ↑10, ↑132

- [98] **Zhang, J., v.d.** (2015). Pinning of the Contact Line during Evaporation on Heterogeneous Surfaces: Slowdown or Temporary Immobilization? Insights from a Nanoscale Study, *Langmuir*, 31, 7544. ↑9, ↑93, ↑131
- [99] **Liu, M. ve Chen, X.P.** (2017). Numerical Study on the Stick-Slip Motion of Contact Line Moving on Heterogeneous Surfaces, *Physics of Fluids*, 29, 082102. ↑9
- [100] **Wang, Y.v.d.** (2019). Label-Free Optical Imaging of the Dynamic StickSlip and Migration of Single Sub-100-nm Surface Nanobubbles: A Superlocalization Approach, *Analytical Chemistry*, 91, 4665. ↑9
- [101] **Baschnagel, J. ve Varnik, F.** (2005). Computer Simulations of Supercooled Polymer Melts In The Bulk And In Confined Geometry, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17, R851. ↑11, ↑14
- [102] **Verlet, L.** (1967). Computer "Experiments" On Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review*, 159, 98. ↑12, ↑18
- [103] **Swope, William C., v.d.** (1982). A Computer Simulation Method For The Calculation of Equilibrium Constants For The Formation of Physical Clusters of Molecules. Application To Small Water Clusters, *The Journal of Chemical Physics*, 76, 637. ↑12, ↑18
- [104] **Metropolis, N., v.d.** (1953). Equation of State Calculations By Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics*, 21, 1087. ↑13
- [105] **Kremer, K. ve Grest, G.S.** (1990). Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics simulation, *The Journal of Chemical Physics*, 92, 5057. ↑14, ↑15
- [106] **Grest, G. S. ve Kremer, K.** (1986). Molecular Dynamics Simulation for Polymers In The Presence of A Heat Bath, *Physical Review A*, 33, 3628. ↑14, ↑15
- [107] **Armstrong, R.C.** (1974). Kinetic Theory And Rheology of Dilute Solutions of Flexible Macromolecules. I. Steady State Behavior, *The Journal of Chemical Physic*, 60, 724. ↑14, ↑18
- [108] **Warner, H.R.** (1972). Kinetic Theory and Rheology of Dilute Suspensions of Finitely Extendible Dumbbells, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11, 379. ↑14, ↑18
- [109] **Kremer, K., v.d.** (1988). Crossover From Rouse to Reptation Dynamics: A Molecular-Dynamics Simulation, *Physical Review Letters*, 61, 566. ↑14
- [110] **Pastorino, C., v.d.** (2007). Comparison of Dissipative Particle Dynamics And Langevin Thermostats For Out-of-Equilibrium Simulations of Polymeric Systems, *Physical Review E*, 76, 026706. ↑14

- [111] **Gonzalez MacDowell, L., v.d.** (2000). Equation of State And Critical Behavior of Polymer Models: A Quantitative Comparison Between Wertheims's Thermodynamic Perturbation Theory And Computer Simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 113, 419. ↑14
- [112] **Xu, W., v.d.** (2015). Effect of Surface Free Energies On The Heterogeneous Nucleation of water Droplet: A Molecular Dynamics Simulation Approach, *The Journal of Chemical Physics*, 142, 054701. ↑18
- [113] **Chen, S., v.d.** (2014). Molecular Dynamics Simulations of Wetting Behavior of Water Droplets On Polytetrafluorethylene Surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 140, 114704. ↑18
- [114] **Hirvi, J.T. ve Pakkanen, T.A.** (2006). Molecular Dynamics Simulations of Water Droplets On Polymer Surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 125, 144712. ↑18
- [115] **Tang, J.Z. ve Pakkanen, T.A.** (1995). Fluid Wetting On Molecularly Rough Surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 103, 8201. ↑18
- [116] **Müller, M. ve MacDowell, L.G.** (2000). Interface And Surface Properties of Short Polymers In Solution: Monte Carlo Simulations And Self-Consistent Field Theory, *Macromolecules*, 33, 3902. ↑18
- [117] **Wang, S. ve Jiang, L.** (2007). Definition of Superhydrophobic States, *Advanced Materials*, 19, 3423. ↑18, ↑89
- [118] **Koishi, T., v.d.** (2009). Coexistence And Transition Between Cassie And Wenzel State On Pillared Hydrophobic Surface, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106, 8435. ↑18
- [119] **Meddah, C., v.d.** (2016). Molecular Weight Effects On Interfacial Properties of Linear And Ring Polymer Melts: A Molecular Dynamics Study, *The Journal of Chemical Physic*, 145, 194902. ↑18
- [120] **Prakash, S., v.d.** (2016). Spontaneous Recovery of Superhydrophobicity On Nanotextured Surfaces, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113, 5508. ↑18
- [121] **Papadopoulos, P., v.d.** (2013). How Superhydrophobicity Breaks Down, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 3254. ↑18
- [122] **Liu, J., v.d.** (2013). Linear Relationship Between Water Wetting Behavior And Microscopic Interactions of Super-Hydrophilic Surfaces, *The Journal of Chemical Physic*, 139, 234703. ↑18
- [123] **Thomas, G.B., Weir, M.D. ve Hass, J.R.** (2010). *Thomas' Calculus*, Pearson, Boston, 12. sürüm. ↑18
- [124] **Mahadevan, L. ve Pomeau, Y.** (1999). Rolling Droplets, *Physics of Fluids*, 11, 2449. ↑18

- [125] **Brochard, F.** (1989). Motions of Droplets On Solid Surfaces Induced By Chemical Or Thermal Gradients, *Langmuir*, 5, 432–438. ↑18
- [126] **Velarde, M.G.** (1998). Drops, Liquid Layers And Marangoni Effect, *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 356, 829–844. ↑18
- [127] **Lee, S. W., v.d.** (2002). Chemical Influences On Adsorption-Mediated Self-Propelled Drop Movement, *Physical Review E*, 65, 051602. ↑18
- [128] **Dos Santos, F.D. ve Ondarçuhu, T.** (1995). Free-Running Droplets, *Physical Review Letters*, 75, 2972. ↑18
- [129] **Thiele, U., v.d.** (2004). Dynamical Model For Chemically Driven Running Droplets, *Physical Review Letters*, 93, 027802. ↑18
- [130] **Rauscher, M., v.d.** (2007). Shear Flow Pumping In Open Micro- And Nanofluidic Systems, *Physical Review Letters*, 98, 224504. ↑18
- [131] **Rio, E., v.d.** (2005). Boundary Conditions In The Vicinity of A Dynamic Contact Line: Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down An Inclined Plane, *Physical Review Letters*, 94, 024503. ↑18
- [132] **Thiele, U., v.d.** (2002). Sliding Drops On An Inclined Plane, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 206, 87. ↑18
- [133] **Thiele, U., v.d.** (2001). Sliding Drops In The Diffusive Interface Model Coupled To Hydrodynamics, *Physical Review E*, 64, 061601. ↑18
- [134] **Huppert, H.E.** (1982). Flow And Instability of A Viscous Current Down A Slope, *Letters To Nature*, 300, 427. ↑18
- [135] **Barrat, J.-L. ve Bocquet, L.** (1999). Influence of Wetting Properties On Hydrodynamic Boundary Conditions At A Fluid/Solid Interface, *Faraday Discussions*, 112, 119. ↑18, ↑19
- [136] **Hoogerbrugge, P.J. ve Koelman, J.M.V.A.** (1992). Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena With Dissipative Particle Dynamics, *Europhysics Letters*, 19, 155. ↑22
- [137] **Koelman, J.M.V.A. ve Hoogerbrugge, P.J.** (1993). Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions Under Steady Shear, *Europhysics Letters*, 21, 363. ↑22
- [138] **Español, P. ve Warren, P.** (1995). Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics, *Europhysics Letters*, 30, 191. ↑22
- [139] **Coveney, P. V. ve Español, P.** (1997). Dissipative Particle Dynamics For Interacting Multicomponent Systems, *Journal of Physics A*, 30, 779. ↑22
- [140] **Soddemann, T., v.d.** (2003). Dissipative Particle Dynamics: A Useful Thermostat For Equilibrium And Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation, *Physical Review E*, 68, 046702. ↑22

- [141] **Español, P.** (1995). Hydrodynamics From Dissipative Particle Dynamics, *Physical Review E*, 52, 1734. ↑22, ↑44
- [142] **Moeendarbary, E., v.d.** (2009). Dissipative Particle Dynamics: Introduction, Methodology And Complex Fluid Applications-A Review, *International Journal of Applied Mechanics*, 1, 737. ↑22
- [143] **Liu, M. B., v.d.** (2015). Dissipative Particle Dynamics (DPD): An Overview And Recent Developments, *Archives of Computational Methods In Engineering*, 22, 529. ↑22
- [144] **Español, P.** (1997). Fluid Particle Dynamics: A Synthesis of Dissipative Particle Dynamics And Smoothed Particle Dynamics, *Europhysics Letters*, 39, 605. ↑22
- [145] ↑22
- [146] **Español, P.** (1997). Dissipative Particle Dynamics With Energy Conservation, *Europhysics Letters*, 40, 631. ↑22
- [147] **Marsh, C. A., v.d.** (1997). Fokker-Planck-Boltzmann Equation For Dissipative Particle Dynamics, *Europhysics Letters*, 38, 411. ↑22
- [148] **Marsh, C. A. ve Yeomans, J.M.** (1997). Dissipative Particle Dynamics: The Equilibrium For Finite Time Steps, *Europhysics Letters*, 37, 511. ↑22
- [149] **Boek, E. S., v.d.** (1997). Simulating The Rheology of Dense Colloidal Suspensions Using Dissipative Particle Dynamics, *Physical Review E*, 55, 3124. ↑22
- [150] **Lowe, C.P.** (1999). An Alternative Approach To Dissipative Particle Dynamics, *Europhysics Letters*, 47, 145. ↑22
- [151] **Reventa, M., v.d.** (1998). Boundary Models In DPD, *International Journal of Modern Physics C*, 9, 1319. ↑22
- [152] **Dünweg, B. ve Paul, W.** (1991). Brownian Dynamics Simulations Without Gaussian Random Numbers, *International Journal of Modern Physics C*, 2, 817. ↑23
- [153] **Füchslin, R. M., v.d.** (2009). Coarse Graining And Scaling In Dissipative Particle Dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, 130, 214102. ↑24
- [154] **Español, P.** (1996). Dissipative Particle Dynamics For A Harmonic Chain: A First-Principle Derivation, *Physical Review E*, 53, 1572. ↑24
- [155] **Yang, L. ve Yin, H.** (2014). Parametric Study of Particle Sedimentation By Dissipative Particle Dynamics Simulation, *Physical Review E*, 90, 033311. ↑24
- [156] **Tiwari, A. ve Abraham, J.** (2006). Dissipative-Particle-Dynamics Model For Two-Phase Flows, *Physical Review E*, 74, 056701. ↑24

- [157] **Nijmeijer, M. J. P., v.d.** (1988). A Molecular Dynamics Simulation of The Lennard-Jones Liquid-Vapor Interface, *The Journal of Chemical Physics*, 89, 3789. ↑59
- [158] **Orea, P., v.d.** (2003). Surface Tension of A Square Well Fluid, *The Journal of Chemical Physics*, 118, 5635. ↑59
- [159] **Helfand, E.** (1960). Transport Coefficients from Dissipation in a Canonical Ensemble, *Physical Review*, 119, 1–9. ↑64
- [160] **Green, M.S.** (1951). Brownian Motion in a Gas of Noninteracting Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 19, 1036. ↑64
- [161] **Kubo, R.** (1957). Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, *Journal of The Physical Society of Japan*, 12, 570. ↑64
- [162] **Mori, H.** (1958). Statistical-Mechanical Theory of Transport in Fluids, *Physical Review*, 112, 1829. ↑64
- [163] **Green, M.S.** (1960). Comment on a Paper of Mori on Time-Correlation Expressions for Transport Properties, *Physical Review*, 119, 829. ↑64
- [164] **Becker, S., v.d.** (2014). Contact Angle of Sessile Drops in Lennard-Jones Systems, *Langmuir*, 30, 13606. ↑89
- [165] **Cassie, A.B.D. ve Baxter, S.** (1944). Wettability of Porous Surfaces, *Transactions of The Faraday Society*, 40, 546. ↑94
- [166] **Navier, C.L.M.H.** (1823). Mémoire sur les lois du Mouvement des Fluides, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, 6, 389. ↑100
- [167] **Bocquet, L. ve Barrat, J.L.** (1993). Hydrodynamic Boundary Conditions and Correlation Functions of Confined Fluids, *Physical Review Letters*, 70, 2726. ↑101, ↑102
- [168] **Bocquet, L. ve Barrat, J.L.** (1994). Hydrodynamic Boundary Conditions, Correlation Functions, and Kubo Relations for Confined Fluids, *Physical Review E*, 49, 3079. ↑101, ↑102
- [169] **Voronov, R. S., v.d.** (2006). Boundary slip and wetting properties of interfaces: Correlation of the contact angle with the slip length, *The Journal of Chemical Physics*, 124, 204701. ↑103
- [170] **Voronov, R. S., v.d.** (2007). Slip length and contact angle over hydrophobic surfaces, *Chemical Physics Letters*, 441, 273. ↑103
- [171] **Çengel, Y.A. ve Cimbala, J.M.** (2010). *Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications*, McGraw-Hill, New York. ↑104, ↑105
- [172] **Oron, A., v.d.** (1997). Long-Scale Evolution of Thin Liquid Films, *Reviews of Modern Physics*, 69, 931. ↑106

- [173] **Li, Q., v.d.** (2016). Pinning - Depinning Mechanism of the Contact Line during Evaporation on Chemically Patterned Surfaces: A Lattice Boltzmann Study, *Langmuir*, 32, 9389. ↑125, ↑132
- [174] **Onda, T., v.d.** (1996). Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, 12, 2125. ↑131
- [175] **Lu, Y., v.d.** (2015). Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil, *Science*, 347, 1132. ↑132
- [176] **Nishino, T., v.d.** (1999). The Lowest Surface Free Energy Based on CF₃ Alignment, *Langmuir*, 15, 4321. ↑132
- [177] **Savva N., v.d.** (2019). Droplet Dynamics on Chemically Heterogeneous Substrates, *Journal of Fluid Mechanics*, 859, 321. ↑132



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Özlem ÖZTÜRK

Doğum Tarihi ve Yeri:15.02.1978, Sivas

E-Posta:ozlemozturk@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:**1999, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü.
- **Y. Lisans:** 2003, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı, Nükleer Enerji Programı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYIN:

- **Öztürk, Ö.** ve Servantie, J., 2019. Statics and Dynamics of Polymeric Droplets on Chemically Homogeneous and Heterogeneous Substrates, *Physical Review E*, 100,023113.

