



# **Biyobenzetilmis Nano Yüzey Yapıları Kullanarak Islanma ve Akış Kontrolü**

**Program Kodu: 3501**

**Proje No: 217M460**

Proje Yürütücüsü:  
**Doç. Dr. Murat Barışık**

**Bursiyerler:**

H. Gökberk Özçelik  
Ezgi Şatıroğlu

TEMMUZ 2020  
İZMİR



## ÖNSÖZ

Son yıllarda gelişen üretim yöntemleriyle birlikte mikro/nanoteknoloji her geçen gün önemini arttırmakta, hemen hemen her alandan bilim insanının ve mühendisin ilgisini çekmektedir. Mikro/nanoteknolojinin günlük hayattaki uygulamaları daha geniş bir kesime hitap ederken, kullanım alanları ve bu uygulamalara erişebilirlik de gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Normal ölçekli cihazların yada uygulamaların elde edemeyeceği başarıları, mikro/nanoteknolojik uygulamalar rahatlıkla elde edilebilmektedir. Fakat halen mikro/nano-boyutlarda anlaşılammış fiziksel davranışlar mevcuttur. Bunlardan bilim ve sanayi tarafından en çok araştırılmaya çalışılanlarından başlıcaları (i) mikro/nano sıvı akışları, (ii) mikro/nano ısı transferi ve (iii) yüzey ıslanma hareketleridir. Bu problemlerin moleküler seviyede anlaşılmaya ihtiyaçları vardır. TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan bu “Kariyer Projesindeki” ilk amaç mikro/nano ölçek davranışların ve fiziksel hareketlerin bilgisayar ortamında moleküler seviyede modelleyebilme yeteneklerini Türkiye’de uygulamaya geçirebilmektir. Doktoram sırasında edindiğim Moleküler Dinamik hesaplama ve modelleme becerilerimi araştırma grubum Mikro/Nano-Mühendislik’de (MiNaEng) uygulamaya koyduk ve konu üzerine bir çok araştırmacı yetiştirdik.

Bu doğrultuda, MiNaEng grubumda TÜBİTAK desteği ile burslu olarak yüksek lisansını tamamlayan H. Gökberk Özçelik ve devam eden Ezgi Şatıroğlu’nun, ve de diğer grup üyeleri A. Cihan Özdemir ve C Can Özen’in çabalarıyla bu çalışmayı başarı ile tamamladık. Mikro/nano-teknolojik uygulamalarda sıkça kullanılan silikon-oksit malzemesini ve su moleküllerini başarı ile modelledik. Nano yapılara sahip yüzeylerin ıslanma ve aynı yüzeyden oluşan kanallarda sıvı akışını ve ısı transferini detaylı bir şekilde inceledik. Projemizin devamını içeren nano-ölçek ısı tranferi çalışmalarım için TUBA GEBİP ödülünü aldım. Temmuz 2020 itibari ile “Molecular Simulation” ve “Applied Surface Science” dergilerinde iki makalemiz yayınlandı ve bir diğeri “Nanoscale” dergisinde hakem kontrolündedir. Projemizin son dönemindeki akış çalışmaları üzerine yayınımız hazırlanmaktadır. Grubumuz çalışmalarımızı bir çok konferansta sunmuştur.

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden Haldun Sevinç’li ile ve Fotonik bölümünden Prof. Hasan Şahin ve öğrencisi Yiğit Sözen ile işbirlikleri gerçekleştirdik. Onlara da burdan teşekkürlerimizi sunmak isteriz.

Bursiyer öğrencilerim, projede yer alan diğer öğrencilerim ve kendim adına TÜBİTAK’a sağladıkları destek için teşekkür ederiz.



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLO LİSTESİ .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Kütle Taşınımı Hesaplarında Gerekli Kayma Hızı Sınır Koşulu .....	7
2.2. Yüzeylerin Islanabilirliği ile Temas Açısı ve Bunların Kayma Hızı Sınır Koşulu ile olan İlişkisi.....	9
2.3. Yüzey Islanması ve Temas Açısını Belirleyen Etmenler ve Biyobenzetim .....	11
3. GEREÇ VE YÖNTEM .....	15
3.1. Silika ve Suyun Moleküler Seviyede Modellenmesi (İP1): .....	16
3.2. Silika Yüzey Üzerinde Su Modellenmesi (İP2):.....	18
3.3. Silika Kanal İçinde Su Akışı Modellenmesi (İP3): .....	33
4. BULGULAR.....	41
4.1. Yüzey Enerjisi Değişiminin Islatmaya Etkisinin Bulunması (İP4): .....	41
4.1.1. Çivilenme Etkisi .....	51
4.2. Yüzey Enerjisi Değişiminin Akışa Etkisinin Bulunması (İP5): .....	63
4.3. Yüzey Enerjisi Değişiminin Isı Transferine Etkisinin Bulunması (Ek İP): .....	75
5. TARTIŞMA/SONUÇ .....	81
6. REFERANSLAR.....	87



## TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Şekil 3.20'de incelenen kanallarda yüzey yeri, kayma hızı, hız gradient ve kayma uzunluğu.....	38
Tablo 4.1. Desenlenmiş yüzeylerin pürüzlülük parametreleri.....	46
Tablo 4.2. Çivilenme etkileri önemsiz hale geldiğinden, $1/R_{D-FS} \rightarrow 0$ limitinde farklı heterojenlik boyutlarına sahip hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerin denge temas açıları ihmal edilebilir hale gelir.....	62
Tablo 4.3. Her yüzeyin denge temas açısı sonuçları .....	72

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Mikro/Nano Sıvı Taşınımı Uygulamaları (a) Stanford universitesinden Lab-on-a-chip, (b) Georgia Tech üniversitesinden elektronik devre soğutma, (c) farklı kayma hızı durumlarında kanal içi basınçla sürülen akış profilleri ve (d) hız profilleri verilen her bir kayma katsayısında taşınım miktarlarındaki değişim.....	4
Şekil 2.2. Temas Açısı ve Yüzeylerarası Gerilimler .....	9
Şekil 2.3. Lotus (a)(b)(c) ve gül (d)(e)(f) (Lazo vd 2016) yaprağının üzerindeki birincil mikro ve ikincil nano yapılar .....	12
Şekil 2.4. (a)Wenzel ve (b) Cassie-Baxter (CB) Islaklık Durumları .....	13
Şekil 2.5. <i>Aşamalı çifte ölçekli yapıların ıslanması</i> .....	14
Şekil 3.1. (a) Altın ve gümüşden oluşan çizgili düz yüzey, (b) küresel damlacık ve (c) film su tabakası.....	15
Şekil 3.2.İslanma davranışını incelemek üzere oluşturulan yüzey yapıları .....	19
Şekil 3.3.Yüzey ve su arasındaki etkileşimleri incelemek üzere oluşturulan periodik simulasyon modelleri a) yüzey üzerinde ince su tabakası b) silindirik su damlacığı c) küresel su damlacığı.....	19
Şekil 3.4. Termal titreşimlerin ıslanma açısına etkisi a) termal titreşimlere sahip yüzey b) termal titreşimleri kapalı yüzey .....	20
Şekil 3.5. Çeşitli silikon kristal düzlemlerinin ıslanma açısı .....	22
Şekil 3.6. Farklı yüzey yoğunluklarına sahip amorf silikon yüzeylerin ıslanma davranışı.....	23
Şekil 3.7. (112) yüzeyinin farklı damlacık boyutlarındaki temasa açıları (a) 5952 su molekülü, (b) 4032 su molekülü, (c) 3072 su molekülü, (d) 2496 su molekülü, (e) 1728 su molekülü, (f) 960 su molekülü, ve (g) 576 su molekülü.....	24
Şekil 3.8. (A) 3072, (b) 2496, (c) 1728 ve (d) a2-Si yüzeyinde 960 sayıdaki su molekülü içeren farklı boyutlardaki su damlacıkları ile ölçülen ıslatma açıları.....	25
Şekil 3.9. İslanma açısına etkili ara yüzey kalınlığının ve yoğunluğunun incelenmesi.....	26
Şekil 3.10. Siesta programı dahilinde yapılan indentasyon çalışmaları .....	27
Şekil 3.11. Siesta programıyla yapılan indentasyon çalışması sonucuna göre elde edilen enerji-uzaklık eğrisi ve bu eğriyi Lennard-Jones fonksiyonuyla ifade etmek için kullanılan enerji parametresi, a ve b sırasıyla KBM ve BH modellerini gösterir. ....	28
Şekil 3.12. a, b, c Farklı bölgeler üzerinde gerçekleştirilen indentasyon işlemlerinin yan yüzden görünümü. İndentasyon işleminin uygulandığı tüm bölgelerin üstten görünümü (d). 29	
Şekil 3.13. VASP yazılımıyla, silica yüzey üzerinde çeşitli bölgelerde yapılan indentasyon sonucundan elde edilen enerji-uzaklık eğrileri ve su molekülünün yüzeye bağlanma enerjileri.....	30
Şekil 3.14. Silika üzerinde çeşitli bölgelerden elde edilen L-J parametrelerinin, iki atom arasındaki uzaklığa bağlı değişimi. ....	31

Şekil 3.15. Bölge 1 ve Bölge 4ün ortalaması alınarak elde edilen L-J parametresinin, MD simülasyonu sonucunda elde edilen a) ıslanma açısı b) su moleküllerinin özkütle dağılımı. .32	
Şekil 3.16. En üst katman atomlarının, $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$ enerji parametresine bağlı olarak ıslanmaya etkisi .....	33
Şekil 3.17. Farklı yüzey yapılarına sahip kanallar. ....	34
Şekil 3.18. Alt ve üst yüzeylerin ters olarak hizalandığı durum. ....	35
Şekil 3.19. İstatistiksel hesaplarda kullanılan ölçüm kutuları (a) duvara dik yön boyunca bölgesel ölçüm alınması, (b) duvara dik ölçümlerin duvar boyunca farklı yerlerden ölçüm alınması.....	36
Şekil 3.20: Kanal içinde tek yönde alınmış ortalama silika yoğunluğu, su yoğunluğu ve su hızı değişimi. (a) Şekil 14a kanalı içinde, (b) Şekil 14b kanalı içinde ve (c) Şekil 14g kanalı içinde. ....	37
Şekil 3.21: Farklı yüksekliklere sahip kanallar (a) 6nm, (b) 15nm ve (c) 30nm. ....	39
Şekil 3.22: Kanal içi yoğunluk kontörü. Şekil 3.17b'de gösterilen kanal durumu içindir. ....	40
Şekil 4.1. Silindirik su damlacıklarının boyut bağımsızlığının araştırılması. (a), (b), (c) ve (d), $1.8 * \epsilon_0$ durumu için sırasıyla 1200, 3000, 5000 ve 8000 su molekülünden oluşan damlacıkların ıslanma açısını gösterir. Benzer şekilde, (e), (f), (g) ve (h), $2.0 * \epsilon_0$ durumda, sırasıyla 1200, 3000, 5000 ve 8000 su molekülünden oluşan damlacıkların ıslanma açısını gösterir. ....	41
Şekil 4.2. Nanodesenlenmiş silika yüzeyleri.....	42
Şekil 4.3. Durum 1 için ölçülen temas açıları .....	43
Şekil 4.4. Durum 2 için ölçülen temas açıları .....	44
Şekil 4.5. Durum 2 için ölçülen temas açıları .....	45
Şekil 4.6. Yüzey yapılarına bağlı olarak temas açısını tahmin eden ıslatma modellerinin temsili. Yakın Arayüz bölgesinin gösterimi (a) Wenzel modeli ve (b) Cassie-Baxter modeli..	46
Şekil 4.7. Wenzel ve Cassie-Baxter modellerinin temas açısı tahmini ve nanodesenlenmiş silikanın ölçülen temas açıları (a) Durum 1 ve (b) Durum 2 .....	47
Şekil 4.8. Hibrit modelin ıslanma açısı tahminleri ve ölçülen temas açıları (a) Durum 1 ve (b) Durum 2.....	48
Şekil 4.9. Normalize olmuş oyuk yoğunluğu ile normalize adezyon işi arasındaki ilişki .....	49
Şekil 4.10. Normalize oyukl yoğunluğu ile normalize adezyon işi arasındaki ilişki.....	50
Şekil 4.11. Normalize adezyon işi ile önerilen yüzey parametresi arasındaki ilişki. ....	51
Şekil 4.12. Temas hattı çivilenmesi olan ve olmayan damlacık hacminin artması ve azalması sırasında damlacık şekli değişiminin gösterimi .....	52
Şekil 4.13. (a) hidrofilik ve (b) hidrofobik iki farklı yüzey ıslatma koşulu için çivilenme sırasında heterojen bir yüzey üzerinde damlacık büyüyerek temas açısı değişiminin gösterimi.....	53

Şekil 4.14. 5 yüzey desen setini kapsayan sabit taban yarıçapına sahip farklı boyutlardaki damlacıklar için $R_1$ yüzeyinde ıslatma açısının değişimi. Üst sıra (a), (b), (c) ve (d) hidrofildir ve alt sıra (e), (f), (g) ve (h) hidrofobik şartlardadır.....	54
Şekil 4.15. Farklı damlacık boyutlarında yoğunluk konturları ve $R_1$ yüzeyine karşılık gelen temas açıları. Alt simge 1 ve 2, sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik koşulları ifade etmektedir. ....	55
Şekil 4.16. Farklı damlacık boyutlarında yoğunluk konturları ve $R_2$ yüzeyinde karşılık gelen temas açıları. Alt simge 1 ve 2, sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik koşulları ifade etmektedir. ..	56
Şekil 4.17. Farklı damlacık boyutlarında yoğunluk konturları ve $R_3$ yüzeyinde karşılık gelen temas açıları. Alt simge 1 ve 2, sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik koşulları ifade etmektedir. ..	57
Şekil 4.18. Çeşitli yüzey heterojenitelerinde ve hidrofilik ve hidrofobik koşullar için alt simge 1 ve 2 ile tarif edilen farklı ıslatma koşullarında damlacık hacminin bir fonksiyonu olarak temas açısının değişimi. Kesikli çizgiler temas açısı ölçümlerini aynı sayıda desene bağlarken, üstteki sayılar damlacığın oturduğu patern sayısını verir. ....	58
Şekil 4.19. (A) hidrofilik ve (b) hidrofobik koşullar için damlacık boyutu ve yüzey deseni boyutu arasındaki oranın bir fonksiyonu olarak, sabitleme etkileri altındaki temas açılarının kosinüsü. Kesik çizgiler temas açılarını aynı sayıda desene bağlar. Semboller, kaplanan desen sayısını ve renkler yüzey deseni boyutunu temsil eder. (c) 5 patern üzerinde mikroskopik durumun tüm setinin yoğunluk konturları ( $R_{Base}/P=Sabit$ ). Noktalı kesik çizgilerle verilen varsayımsal makroskopik davranış projeksiyonları, her bir yüzey heterojenitesi için denge temas açılarını tahmin etmektedir. ....	59
Şekil 4.20. (a) 5 desen kapsama alanına sahip sürekli mikroskopik set ( $N_P=5$ ). (b) Karşılık gelen mikroskopik setin ( $1/(R_{D-FS}/P)_{Ave}$ ) ortalama normalleştirilmiş damlacık boyutunun bir fonksiyonu olarak su yüzeyi gerilimi ile normalize edilen sabitleme kuvvetinin değişimi.....	61
Şekil 4.21. Ters doğrusal eğri uydurulması, (a) hidrofilik ve (b) hidrofobik koşullar için. $1 / RD-FS \rightarrow 0$ gibi mikroskopik setlerin ortalama temas açılarına yaklaşık olarak uyum sağlar. ....	63
Şekil 4.22. Simülasyon alanının şematik gösterimi .....	64
Şekil 4.23. Nano yüzey yapı tipleri, düz (a), $R_{111}$ (b), $R_{221}$ (c), $R_{222}$ (d), $R_{331}$ (e), $R_{332}$ (f), $R_{333}$ (g) .....	65
Şekil 4.24. Tasarlanan kanal yapılarının yoğunluk konturları. (a) pürüzsüz (düz) yüzey, (b) $R_{111}$ yüzey, (c) $R_{221}$ yüzey, (d) $R_{222}$ yüzey, (e) $R_{331}$ yüzey, (f) $R_{332}$ yüzey, (g) $R_{333}$ yüzey.....	66
Şekil 4.25. İki farklı pürüzlülük yapısının yerel hız profilleri. T, pürüzlülüğün tepe kısmını temsil eder ve B, çukur kısmı temsil eder. (a), (c) $R_{111}$ paternin hız profilleri, lokal ve ortalama kayma uzunluğu sonuçları ve (b), (d) $R_{333}$ paterninin hız profilleri, lokal ve ortalama kayma uzunluğu sonuçlarıdır. ....	69
Şekil 4.26. Her yüzey tipinin hız profilleri. (a) $\epsilon = 1.0$ durum, (b) $\epsilon = 0.1$ durum, (c) $\epsilon = 0.01$ durum .....	70

Şekil 4.27. Her bir yapılandırılmış yüzeyin hacim boşluğunun ilişkisi ile ortalama kayma uzunlukları .....71

Şekil 4.28. Farklı yüzey yapılarındaki damlacık hacminin bir fonksiyonu olarak temas açısının değişimi. (a) pürüzsüz yüzey, (b)  $R_{111}$  yüzey, (c)  $R_{221}$  yüzey, (d)  $R_{222}$  yüzey, (e)  $R_{331}$  yüzey, (f)  $R_{332}$  yüzey, (g)  $R_{333}$  yüzey. Kesik çizgiler temas açısı ölçümlerini aynı sayıda desene bağlarken, üst ekler dropletin oturduğu desen sayısını verir. ....72

Şekil 4.29. Diğer 3 yüzey tipinin tümü için normalize edilmiş damlacık boyutunun ( $R_{D-FS}/P$ ) bir fonksiyonu olarak farklı yüzey heterojenliklerinde farklı boyutlu damlacıkların temas açılarının kosinüsü  $R_{221}$ ,  $R_{331}$ ,  $R_{332}$  yüzey tipleri. Semboller, kaplanan desen sayısını ve renkler yüzey deseni boyutunu temsil eder. Ters doğrusal eğri uydurulması  $1/RD-FS \rightarrow 0$  gibi mikroskopik setlerin ortalama temas açlarına yaklaşık olarak uyum sağlar. ....73

Şekil 4.30. Huang ve diğerlerinin sunduğu  $L_s \sim (\cos\theta+1)^{-2}$  teorisi ile (düz çizgi), Sender ve diğerlerinin sunduğu  $L_s \sim (180-\theta)^{-2}$  teorisi (kesikli çizgi) ve kayma uzunluğu ( $L_s$ ) ve ıslanma açısı değerlerinin ilişkisi. Renkler ve şekiller farklı yüzey tiplerini göstermektedir. ....74

Şekil 4.31. Kanal içinde sıcak ve soğuk yüzeyler arasındaki ısı transferi dağılımı. Yüzey etkileşim parametresi değişimi ile sıcaklık atlamasındaki değişim. ....75

Şekil 4.32. Farklı silika yüzeylerinde lokal Kapitza uzunluğu ölçümleri. ....77

Şekil 4.33. Isı atlamasını karakterize eden Kapitza uzunluğunun yüzey yapısı kristal boyutu ile olan ilişkisi. ....78

Şekil 4.34. Birim kristal yapı hacmi hesabı. Oyuk yükseklik ve genişlik tanımları. Farklı boyutlarda yüzey yapılarına sahip silika yüzeyler. ıslanma açısının, kayma uzunluğunun ve ısı atlama uzunluğunun (Kapitza uzunluğu) yüzey yapısının birim kristal hacmi cinsinden değişimi. ....79

Şekil 4.35. ıslanma açısının birim kristal yapı hacmi cinsinden değişimi. Kayma uzunluğunun kristal yapı hacmi ve bir bölü oyuk genişliğinin karesi cinsinden değişimi. Kapitza uzunluğunun kristal yapı hacmi ve oyuk yüksekliği bölü oyuk genişliğinin karesi cinsinden değişimi. ....80





## ÖZET

Projemizin amacı nano-ölçek yüzey yapılandırmanın yüzey ıslanmasına, akışa ve ısı transferine olan etkilerinin incelenmesidir. Bu nano-ölçek mekanizmaları moleküler dinamik yöntemi ile simüle ettik. Silika-su arasındaki gerekli parametreleri quantum hesapları ile bulduk. Standart yoğunluk-fonksiyonları kabüllerinin hesaplayamadığı fakat dispersive van-der-Waals kuvvetlerinin doğru bulunması için gerekli uzun erimli elektron etkileşimlerini DFT-D3 grubundan Becke-Johnson modeliyle hesapladık. Devamında silikon yüzeylerin kristal yapısı ve amorf özelliklerine göre ıslanmasındaki değişimini karakterize ettik. Farklı katı yüzey molekül yoğunluklarında farklı silikon kristal yapıları seçerken, benzer yüzey molekül yoğunluğu aralığında amorf silikon yapılarını farklı şok soğutmalar yaparak elde ettik. Katı moleküler dizilimlerin ıslanmaya etkisini karakterize ettik. Devamında silika yüzeylerin ıslanmasını inceledik.  $\beta$ -kristobalit formunun, amorf-silika özelliklerine benzerliği doğrultusunda seçtik. Farklı yüzey yapıları oluşturarak ıslanmada oluşan değişimi inceledik. Mevcut Cassie-Baxter ve Wenzel ıslatma modellerinin, bu nano-ölçek ıslatma mekanizmalarını tahmin edemediğini gösterdik. ıslanma açısının yüzey yapısının geometrik özellikleri ile değişimini karakterize ettik. Devamında yüzey yapılarının neden olduğu çivilenme/takılma etkilerinin literatürde ilk defa detaylı karakterize ettik. Temas çizgisi çıkıntıya takılmış bir damlacığın ıslatma açısı damlacık hacminin büyümesi/küçülmesi ile doğrusal oranda artıp/azaldığını ve bu davranışın boyutlardan ve yüzey ıslatma özelliklerinden bağımsız olarak yüzey yapısının ve damlacığın büyüklüklerinin oranı cinsinden oluştuğunu gösterdik. Devamında çalıştığımız değişik yapılara sahip yüzeylerden nano-kanallar oluşturduk. Bu kanallarda basınçla sürülen akışların hız profillerini ve arayüzlerinde oluşan kayma hızlarını ölçtük. Yüzey yapılarının ıslanma açısını artırarak yüzeyi hydrophobik yapmasına rağmen beklenenin aksine kayma hızını azalttığını bulduk. Mevcut literatürde ıslanma açısının artmasıyla kayma uzunluğu artışını açıklayan modellerin düz olmayan yüzeylerde geçerli olmadığını gösterdik. Devamında aynı kanal setinde duvardan duvara tek yönde iletim ile ısı transferi çalıştık. Sıcaklık profillerinden arayüz ısı direnci nedeniyle oluşan sıcaklık atlamalarını Kapitza uzunluğu cinsinden ölçtük. Kapitza'nın da artan ıslanma açısına karşın azaldığını gösterdik. Sonuçta ıslanma açısını, kayma hızını ve Kapitza uzunluğunu yüzey yapısının hacmi, yüksekliği ve genişliği cinsinden karakterize ettik. İhtiyaç duyulan ıslanma, akış yada ısı transferi yüzey yapılarıyla ayarlanabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Heterojen Yüzeyler; Nano-ölçek Yüzey Yapıları; Yüzey ıslanması; Nano-ölçek Akışlar; Nano-ölçek Isı Transferi; Tek Kristal ve Amorf Silikon; Silika; Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi; Becke-Johnson Modeli; Moleküler Dinamik; Cassie-Baxter ve Wenzel ıslatma Modelleri; Su Sever ve Sevmez Yüzeyler; Çizgi Gerilimi; Tolman Uzunluğu; Temas Çizgisi Çivilenmesi; Hız Kayması Uzunluğu; Arayüz Isıl Direnci; Kapitza Uzunluğu.



## ABSTRACT

The objective of this study is to investigate the effects of nano-scale surface patterning on surface wetting, fluid flow, and heat transfer. We simulated these nano-scale mechanisms by molecular dynamics. We found parameters required for silica-water interactions using quantum calculations. The long-range electron interactions which could not be estimated by standard density functional approximations but required to find dispersive van-der-Waals forces are calculated by the Becke-Johnson model from DFT-D3 group. Next, we characterized the wetting behavior of different single crystalline and amorphous silicon surfaces. Six different crystal structures of silicon were selected at and between the highest and lowest solid surface molecular densities, while six different amorphous silicon structures were built in a similar surface density range. We characterized the effect of solid molecular orders on wetting. Next, we studied the wetting of silica surfaces where the  $\beta$ -cristobalite form was selected due to its similarities to amorphous silica. We studied the change of wetting by change in surface structures. We showed that existing Cassie-Baxter ve Wenzel wetting models cannot describe these nano-scale wetting mechanisms. We characterized the variation of the wetting angle as a function of the geometrical properties of surface structures. Next, we characterized the pinning effects associated with surface asperities for the first time in literature in detail. We showed that the wetting angle of a pinned droplet increases/decreases linearly by increase/decrease of droplet volume and this behavior develops as a function of size ratio between droplet and surface structure, independent from size-scale and surface wetting conditions. Next, we formed nano-channels with the studied patterned surfaces. We measured velocity profiles and interface velocity slips of pressure-driven flows in these channels. We found that surface structures increasing the wetting angle decreases the velocity slip opposite to expectations. We showed that existing models describing increasing slip length by increasing wetting angles are not valid for non-flat surfaces. Next, we studied one-dimensional heat conduction between opposite surfaces of these channels. We measured the temperatures jumps in terms of Kapitza length originating from interface thermal resistance. We showed that Kapitza also decreasing by increasing the contact angle. As a result, we characterize wetting angle, slip length, and Kapitza length as a function of volume, width, and height of surface structures. Required wetting, fluid flow, and heat transfer can be adjusted by surface structures.

**Keywords:** Heterogeneous Surface; Nano-scale Surface Structures; Surface Wetting; Nano-scale Flows; Nano-scale Heat Transfer; Single Crystalline and Amorphous Silicon; Silica; Density Functional Theory; Becke-Johnson Model; Molecular Dynamics; Cassie-Baxter ve Wenzel Wetting Models; Hydrophilic and Hydrophobic Conditions; Line Tension; Tolman Length; Contact Line Pinning; Velocity Slip; Interface Thermal Resistance; Kapitza Length.

## 1. GİRİŞ

Sayırsız devrimsel nitelikteki uygulamada rastladığımız mikro/nano-ölçek sıvı hareketleri, halen tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Bu küçük ölçeklerdeki sıvı akışlarında gözlemlenen kütle taşınımı miktarları bilinen konvensiyonel taşınım modellerinin tahminlerinden farklı çıkmaktadır. Bu uyuşmazlık, mikro/nano-ölçek kanallardaki sıvı taşınımının yüzey-sıvı etkileşimleri nedeni ile farklılaşmasındandır. Mikro/nano sıvı akışlarının karakterize edilmesi için uygun bir teori bulunmamaktadır. Literatürde sahip olunan bilgi genel bir karakterizasyon halinde değil, daha çok belli yüzey sıvı ikilileri için çözümlerdir. Bu nedenlerle, bu projemizdeki temel amacımız, mikro/nano-ölçekli kanallardaki sıvı taşınımının doğru bir şekilde anlaşılması, genel bir karakterizasyonla tanımlanması ve yeni nesil mühendislik çalışmaları ile kontrol edilebilmesidir.

Mikro ve nano ölçeklerde akışkan ve yüzey arasındaki etkileşimler akış içinde denge-dışı davranışlar yaratmaktadır. Sıvılar için denge-dışı davranışlarının ve bu davranışların ölçeklerinin genel bir karakterizasyonu literatürde mevcut değildir. Temel olarak, sıvı dinamiklerindeki denge-dışı hareketler sıvı/katı arayüzünde ve arayüz yakınında gözlemlenir. Arayüz yakınındaki denge-dışı davranışlar boyut olarak çok küçük olması nedeniyle sınır tabakası olarak modellenebilir. Bu amaçla literatürde, mikro/nano kanal akışların ve kütle taşınımının hesaplanmasında *hız kayması* sınır koşulu kullanılmaktadır. Fakat hız kayması teorik olarak hesaplanamamaktadır, her bir sıvı yüzey ikilisi için deneyler yada moleküler simülasyonlar ile ölçülmesi gerekmektedir; buda oldukça zor, hatta uygulanabilir olamamaktadır. Bu nedenlerle, sıvı akışların anlaşılması ve karakterizasyonu için gerekli hız kayması koşulunu bu çalışmada inceledik.

Bahsettiğimiz hız kaymasını belirleyen yüzey sıvı etkileşimleri aynı zamanda yüzey ıslatma dinamiklerini de belirlemektedir. Bu doğrultuda hız kayması ve sonucunda oluşan taşınım, ıslatma dinamikleri yada ıslatma açısı ile tahmin edilebilmeli ve hatta kontrol edilebilmelidir. ıslatma açısı ve kayma hızı arasında bağlantı kurmaya çalışan çalışmalar az da olsa mevcuttur, fakat genel bir anlayış mevcut değildir. Bu nedenlerle, yüzey ıslanma dinamikleri ve kayma hızı arasında ilişkiyi araştırdık.

Taşınım kontrolünde sahip olabileceği öneme ek olarak, *maddelerin yüzey ıslanma özelliklerinin doğru bir şekilde anlaşılması ve ayarlanabilmesi* birçok uygulamada büyük önem arz etmektedir. Materyalin kullanım alanına göre çeşitli yüzeysel özelliklere sahip olması hedeflenir. Yüzey modifikasyonunda genel amaç, cismin başka bir madde ile etkileşiminde oluşan yüzey gerilimini ayarlayabilmek ve istenilen özelliğe getirebilmektir. Yüzeyler arası gerilim çeşitli kimyasallar veya kaplamalar yardımı ile değiştirilebilir. Fakat halihazırdaki uygulamalar insan sağlığı ve doğa için oldukça zararlı, kısa ömürlü veya



maliyetli olmaktadır. Bu yüzden, yüzey modifikasyonlarını kolaylaştıracak yeni teknolojilere ihtiyaç duydukları bilgileri sağlamayı hedefledik.

Yüzey modifikasyonu amacıyla geçtiğimiz yıllarda çok yeni uygulamalar hayata geçirilmeye çalışılmaktadır. Örnek olarak, doğa-taklidi ya da *biobenzetim* olarak tanımlanan yenilikçi araştırma alanları sayesinde, doğada gözlemlenen yüzey özelliklerinin insan eliyle üretilmesi çalışılmaktadır. Bunlardan başlıcası mikro/nano yapılar oluşturarak suyun yüzeyi ıslatmasını kontrol etmeye çalışmaktır. Bu bahsettiğimiz çalışmalar daha çok deneysel bilgilere dayalı olup, ıslatma fiziği ve yapılar arasındaki bağlantı tam olarak bilinmemektedir. Çünkü, klasik ıslatma denklemleri ve teorileri nano ölçekli biobenzetim yapılarının yarattığı gerilim davranışını tahmin edememektedir. Özellikle mikro yapıların üzerindeki nano yapıların baskın etkisi halen anlaşılammıştır. Bu yüzden, nano ölçek yüzey yapılarının boyutları ve oluşturdukları ıslanma hareketlerini detaylı olarak inceledik.

Yukarıda bahsettiğimiz iki önemli fizik, *ıslatma hareketleri ve hız kayması*, nano-boyutlu fiziksel etkileşimler doğrultusunda gerçekleşmektedir. Geleneksel teorilerin tahmin edemediği bu mekanizmalar deneysel yöntemlerle de hesaplamak oldukça zordur. Bu zorluğun temel nedenleri atomik boyutlardaki deney sistemlerinin tasarlanması için gerekli bilginin yeterli olmaması ve bu sistemlerin üretilerek deneylerinin gerçekleştirilmesinin oldukça pahalı araçlar gerektirmesidir. Buna karşılık, günümüzde teknolojinin bize sağladığı başka bir avantaj da yeni nesil yüksek kapasiteli bilgisayarlar ile, üretilmesi yada fiziki olarak deneylerinin yapılmasının zorlu ve pahalı olduğu bir sistemin bilgisayar ortamında fiziki modelininin oluşturulabilmesi ve incelenmek istenilen fiziksel davranışların bilgisayar ile simüle edilmesidir. Bu doğrultuda, bahsettiğimiz nano ölçek fizikleri simülasyonlar ile inceledik.

Bilgisayar simülasyonları günümüzde yaygın olarak uygulanmaktadır. Katı mekaniğinden sıvı dinamiği hesaplarına kadar geniş bir yelpaze içindeki mühendislik problemleri sayısal yöntemler ile modellenenmektedir. *Fakat son yıllarda karşılaştığımız nano-ölçek mühendislik uygulamaları, bu geniş çapta bilinen ve uygulanan klasik simülasyon yöntemleri ile çözülememektedir.* Mühendislik çevrelerinin çokca bilmediği, moleküler seviyelerde modelleme yapan teknikler gerekmektedir. Bu yöntemlerden en önemlisi Moleküller Dinamiğidir (MD). MD, nano ölçekteki herhangi bir sistemin bütün moleküllerini modeller, bu moleküller arasındaki kuvvetleri hesaplar ve Newton yasası doğrultusunda zamana göre hareketlerini hesaplar. Bu sayede, mikro/nano ölçeklerde gözlemlenen temel fizik hareketlerini kolaylıkla modelleyebilmektedir. MD bir nevi moleküler seviyede deneylerdir. Yukarıda bahsettiğimiz teknolojiler ve yenileri için gerekli bilgi MD yardımıyla kolaylıkla elde edilebilir. Bu doğrultuda kariyer projemde MD bilgilerimi Türkiye'de hayata geçirmeyi hedefledim.



Silikon ve Silikon oksit bazlı materyaller MEMS uygulamalarında, entegre devrelerde ve mikroçiplerde geniş ve sık bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle Mosfetlerin (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) icadıyla silikon ve silikon oksit yeni teknolojilerin ilgi odağı olmuş ve yeni nesil nanoteknolojilerde temel maddelerden biri haline gelmiştir. Bu sebeplerden ötürü silikon ve silikon oksit bazlı materyallerin nano ölçekteki davranışlarını detaylı olarak inceledik.

Deneylerinin zorlu ve pahalı olduğu, teorilerin tahmin edemediği ve klasik bilgisayar modelleme tekniklerinin simüle edemediği nano-ölçek ıslatma mekanizmalarını ve aynı yüzeylerle oluşturulacak kanallardaki su taşınımını MD ile simüle ettik. MD bu sistemdeki atomlar arası etkileşimleri klasik fiziksel yasalarla hesaplayabilir ve malzeme özelliklerini analiz edebilir. *Bu doğrultuda, kariyer projemin hedefleri:*

*(i) nano-teknoloji için çok önemli olan silikon-oksit malzemesini ve su moleküllerini MD ile simüle edebilmek,*

*(ii) silikon-oksit yüzeyler modelleyebilmek ve bu yüzeylerin su damlacıkları ile olan ıslatma hareketlerini inceleyebilmek,*

*(iii) silikon-oksit üzerinde biyobenzetim temelli yapılar oluşturarak bu yapıların ıslatma özelliklerine etkisini anlamak,*

*(iv) aynı yüzeyli kanallarda su akışı simüle edebilmek ve bu akışlardaki taşınım miktarlarını ve kayma hızlarını ölçebilmek,*

*(v) bütün bunlar sonucunda yüzey yapıları ile yüzey ıslatmasının yada sıvı taşınımının ilişkilendirebilmek.*

Projemin hedefi olan “biobenzetilmis nano-ölçek yüzey yapıları ile mikro/nano ölçek ıslatma hareketlerinin ve kanallarda sıvı taşınımını kontrol edebilmek” için altı ayrı iş paketi doğrultusunda hedefler öngörülmüştür.

İş Paketi 1: Silika ve Suyun Moleküler Seviyede Modellenmesi:

İş Paketi 2: Silika Yüzey Üzerinde Su Modellenmesi:

İş Paketi 3: Silika Kanal İçinde Su Akışı Modellenmesi:

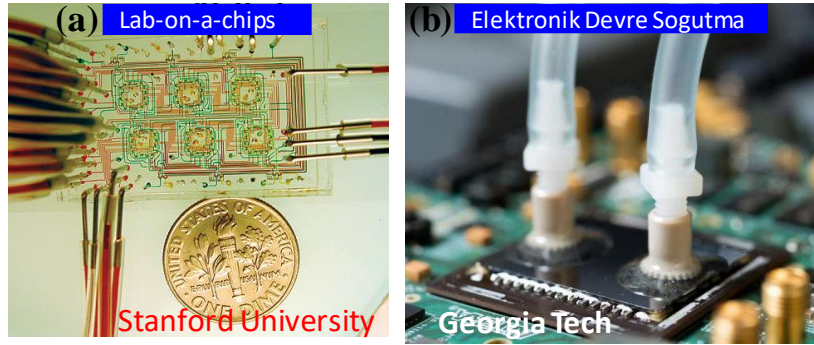
İş Paketi 4: Yüzey Enerjisi Değişiminin Islatmaya Etkisinin Bulunması:

İş Paketi 5: Yüzey Enerjisi Değişiminin Akışa Etkisinin Bulunması:

İş Paketi 6: Biyobenzetilmiş Yüzey Yapıları ile Islanma ve Akış Kontrolü:

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda gelişen üretim yöntemleriyle birlikte mikro/nanoteknoloji her geçen gün önemini arttırmakta, hemen hemen her alandan bilim insanının ve mühendisin ilgisini çekmektedir. Artan ilgiyle beraber, mikro/nanoteknolojinin günlük hayattaki uygulamaları daha da geniş bir kesime hitap ederken, kullanım alanları ve bu uygulamalara erişebilirlik gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Normal ölçekli cihazların ya da uygulamaların elde edemeyeceği başarıları, mikro/nanoteknolojik uygulamalar rahatlıkla elde edilebilmektedir. Bu doğrultuda yeni mikro/nanoteknolojik uygulamalar süratle artmaktadır. Fakat halen nano-boyutlarda anlaşılammış fiziksel davranışlar mevcuttur. Bunlardan bilim ve sanayi çevreleri tarafından en çok araştırılmaya çalışılanlarından başlıca ikisi **(i) mikro/nano sıvı akışları ve (ii) yüzey ıslanma hareketleridir.**



Şekil 2.1. Mikro/Nano Sıvı Taşınımı Uygulamaları (a) Stanford universitesinden Lab-on-a-chip, (b) Georgia Tech üniversitesinden elektronik devre soğutma, (c) farklı kayma hızı durumlarında kanal içi basınçla sürülen akış profilleri ve (d) hız profilleri verilen her bir kayma katsayısında taşınım miktarlarındaki değişim.

Mikro/nano ölçek sıvı akışlarındaki taşınım özelliklerinin karakterizasyonuna olan ihtiyaç, mikro/nano ölçekli cihazların kimyasal işlemlerde (Yoshida vd., 2011; Su vd., 2014), biyomedikal ve biyomekanik uygulamalarda (Qiu vd., 2014), elektronik soğutma (Iverson vd., 2009; Kuo and Hsu, 2014), ve sivil havacılık ve uzay mühendisliği (Manca vd., 2011) uygulamalarında yoğunlukla tercih edilmesi ile birlikte artmaktadır. Ancak, mikro ve nano ölçekte akışın gerçekleştiği yüzey ile akışkan molekülleri arasındaki etkileşimlerden dengedışı davranışlar oluşmaktadır ve bu nedenle akış karakteri bilinen süreklilik denklemleri ile hesaplanamaktadır. Özellikle sıvıların mikro/nano ölçekteki akış özelliklerinin çözülmesi gazlara nazaran bir hayli zor ve karmaşıktır. Sıvı mikro/nano akışla ilgili olan literatür kısıtlıdır. Ayrıca mikro/nano ölçekteki sıvı akışlarının henüz tam olarak anlaşılammaması ve bu akışları karakterize etmek için denenilen yöntemlerin yanıltıcı olması bu akışlarla geliştirilen ve oldukça öneme sahip olan uygulamaların güvenilirliğini tehlikeye atmaktadır. Mikro ve nano



ölçeklerde akışkan ve yüzey arasındaki etkileşimler akış içinde denge-dışı davranışlar yaratmaktadır. Bu denge- dışı davranışlar sıvı akış ve gaz akış için farklılık gösterirler. Mikro/nano ölçekte gaz akışı Gazların Kinetik Teorisi (KT) ve Moleküler Dinamik (MD) ile çözümlenebilmektedir. Genel olarak gaz akışının küçük ölçekteki karakterizasyonu için Knudsen ( $Kn = \lambda /DH$ ) ve B ( $B = \lambda f /DH$ ) gibi parametrelerden yararlanılmaktadır. Ancak, akış karakterinin belirlenmesi sıvılarda gazlarda olduğu gibi kolay değildir. Bu karışıklığın başlıca sebebi gazlar için kullanılan Kinetik Teori'nin sıvıların yüksek özkütleleri sebebiyle kullanılamamasıdır. Bu nedenle sıvılar için Kn tanımlamasının yapılması ve Maxwell'in belirtmiş olduğu Kn kaynaklı hız kayması denkleminin akış taşınımı ile ilgili çözümlenmeler yapılmasında kullanılması doğru bir uygulama değildir. Literatürde sıvı akış için Kn değeri bulan (Jiji ve Yazdi, 2011; Mirramezani ve Mirdamadi, 2012; Rashidi vd., 2012; Matin vd., 2013; Bardia vd., 2016), veya nanoakışkanların karakterizasyonu yapabilmek adına sıvı akış için Kn sayısı kullanan (Hooman vd., 2009; Hooman ve Ejlali, 2010; Akbarinia vd., 2011; Yang vd., 2015) çalışmaların bulunması bu konunun ne kadar yanlış yorumlandığının kanıtıdır.

Genel olarak, incelenecek veya oluşturulacak sistemin boyutları küçüldükçe, yüzeyin varlığından kaynaklanan etkiler nedeniyle gelişen akışlarda sınıra yakın bölgelerde denge-dışı davranışlar meydana gelir. Bu davranışların oluşması, mikro/nano ölçekli etkilerin karakterize edilmesi için ilk adım olarak belirlenmelidir. Sıvı akışları, iyi anlaşılmış mikro/nano gaz akış dinamikleriyle karşılaştırıldığında, sıvı akışlarındaki denge dışı davranış hesaplamak kolay değildir. Sıvı sistemleri, gazlara göre daha yoğun olduğu için moleküllerin serbest yolu gibi bir parametre kullanılamaz. Bunun yerine, moleküller arasındaki etkileşimleri sınıflandırmak için sıvı molekülleri arasındaki ortalama boşluk hesaplanabilir. Standart koşullardaki suyun ortalama moleküler aralığı, moleküler çapı (0.3nm) kadar küçük olduğu için, denge dışı sıvı dinamikleri, yüzeylerden yeterince uzak bölgelerde gelişmesi beklenmemektedir. Bunun yerine, sürekli olmayan davranışların çoğunlukla farklı fazlar arasındaki bölgelerde oluşması beklenir. Böyle bir durumda, sıvının yüzeye yakın bölgelerdeki davranışının için çözülmesi gereklidir. Deneysel ölçümler (atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)) ve moleküler dinamik (MD) simülasyonları, yüzeydeki sıvı yapıların ve sürekli olmayan davranışların moleküler seviyede çözünürlüğünü sağlar (Maali ve Bhushan, 2012). İlk olarak, yüklü olmayan bir yüzeyde birkaç molekül çapında (~ 1-2nm) "yoğunluk tabakalaşması" olarak adlandırılan bir sıvı tabakası gözlenir (Barisik ve Beskok, 2012). Eğer, sıvı çözülmüş iyonlara sahipse ve yüzey elektrostatik yüklere sahipse iyonik konsantrasyona bağlı olarak 300 nm kadar "elektrik çift katmanı" (EDL) oluşur (Dutta ve Beskok, 2001); Ancak, iyonik katmanın ince olması durumunda (<1-2nm) elektrokinetik kuvvetler etkili olur. Dolayısıyla, akışkan özellikleri ve dinamiği, bu yakın yüzey oluşumları yüzünden süreklilik arz etmezler. Sıvı mikro/nano-akışlar için süreklilik sınırı, bu dengesiz bölgenin uzunluğu ile

sınırlama boyutunun karşılaştırılmasıyla belirlenebilir. Örneğin, yüksek iyon konsantrasyonuna sahip ve düşük yüzey enerjisine ve ıslanabilirliğe sahip yüzeylerde, yüzeye yakın bölgedeki dengesizlik davranışı birkaç nanometreden de daha az bir alanda etki gösterir. Bu sebeple, 50 nm kadar küçük akış alanlarında, sıvı akışı ve termal iletkenlik Navier-Stokes Denklemleri kayma hızı sınır koşulu altında incelenebilir. (Shi vd., 2012). *Homojen olmayan yoğunluğun ve iyonik dağılımların sıvı akış alanının sınırlı bir bölümünde egemen olması sayesinde, denge-dışı etkileri sınır koşullarıyla göz önüne alan geleneksel momentum korunum denklemleri, akışın hesaplanabilmesi için etkili ve kolay bir araç olarak ortaya çıkar. Bu, sıvı sistemlerde taşınımın hesaplanabilmesi için büyük bir avantajdır. Fakat, ihtiyaç duyulan dengede olmayan sıvı dinamiklerini hesaba katacak hız sınır koşullarını hesaplamak için herhangi bir teori mevcut değildir; bunun yerine, çoğunlukla deneyler ve MD sonuçları kullanılır. Ayrıca, bu sınır koşullarının sıvı / katı etkileşim özelliklerine ve akış koşullarına bağımlılığı hakkında netleştirilmiş bilgiler mevcut değildir.*

*Bir diğer yandan, bahsettiğimiz hız kaymasını belirleyen yüzey sıvı etkileşimleri aynı zamanda yüzey ıslatma dinamiklerindeki belirlemektedir. Bu doğrultuda hız kayması ve sonucunda oluşan taşınım, ıslatma dinamikleri yada ıslatma açısı ile tahmin edilebilmeli ve hatta kontrol edilebilmelidir. Islatma açısı ve kayma hızı arasında bağlantı kurmaya çalışan çalışmalar az da olsa mevcuttur, fakat yüzey ıslanmasını ayarlayarak taşınımı kontrol edilmesi fikri literatürde mevcut değildir.*

Maddelerin yüzey özelliklerinin ayarlanabilmesi birçok uygulamada önem arz etmektedir. Materyalin kullanım alanına göre çeşitli yüzeysel özelliklere sahip olması hedeflenir. Yüzey modifikasyonunda genel amaç, cismin başka bir madde ile etkileşiminde oluşan yüzey gerilimini ayarlayabilmek ve istenilen özelliğe getirebilmektir. Yüzeyler arası gerilim çeşitli kimyasallar veya kaplamalar yardımı ile değiştirilebilir. Örnek olarak evlerde kullanılan teflon tava olarak bilinen *politetrafloroetilen* kaplı gereçler günlük hayattaki en çok gözlemlediğimiz yüzey manipülasyonlarından biridir. Bu mutfak gerecindeki istenilen özellik yiyeceklerin tavaya yapışmamasıdır. Bu doğrultuda, metal bir tavanın yüksek olan yüzey gerilimi, düşük gerilimli bir malzeme ile kaplama yapılarak değiştirilir ve yapışmazlık elde edilir. Fakat teflon kaplama insan sağlığı ve doğa için oldukça zararlıdır. Bir diğer örnek havacılık alanından verilebilir. Uçak kanatlarında ve ekipmanlarında oluşan buzlanma uçuş güvenliğini tehdit eden bir problemdir. Bu sorun kanat üzerindeki su tutunmasının azaltılması ile giderilmeye çalışılmaktadır. Fakat halihazırdaki kimyasal uygulamaları ya da düşük yüzey gerilimli kaplama uygulamaları oldukça pahalı olmakta ve istenmeyen bir şekilde uçuş dinamiklerindeki etkilemektedir. Çok farklı bir örnek yeni nesil Mikro-elektro-mekanik sistemlerden (MEMS) verilebilir. MEMS cihazları çalıştıkları sırada ısı üretirler ve bu ısının sistemden uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla geliştirilen ısı



değiştirgeçleri ve soğutucular, bu küçük yüzeyli fakat yüksek ısı üreten cihazlardan ısıyı süratle almayı hedeflemektedir. Isı taşıyıcı olarak kullanılan akışkana ısının geçmesi yine yüzey gerilimi ile doğrudan ilgilidir. Diğer iki örnekten farklı olarak, bu uygulamada yüzeyin yapışmaz yada su tutmaz olmasını değil, tam tersine, yüksek gerilim ile daha fazla etkileşimde olması istenir. Bütün saydığımız üç örnekte de yüzey modifikasyonlarını kolaylaştıracak yeni teknolojilere büyük ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüzey modifikasyonu amacıyla geçtiğimiz yıllarda çok yeni uygulamalar hayata geçirilmeye çalışılmaktadır. Örnek olarak, bio-benzetim olarak tanımlanan yenilikçi araştırma alanları sayesinde, Lotus yaprağı etkisi olarak bilinen doğal su tutmaz yüzey özelliklerinin insan eliyle üretilmesi çalışılmaktadır. Araştırmacılar Lotus yapraklarını mikroskop altında incelediklerinde mikro/nano ölçekte tepeliklerin olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu tarz mikro/nano yapıların olduğu yüzeylerde suyun gerilimi katı yüzeyin geriliminden yüksek hale geldiği ve bu sayede suyun yüzeyi ıslatmadığı gözlemlenmiştir. Bu tarz mikro/nano ölçek yapıların insan eliyle yüzeylerde oluşturulması bir kaç yıldır büyük araştırma grupları tarafından denemektedir. Bu denemelerden en dikkat çekicisi, femto saniye sürelerinde enerji kümeleri yollayan lazerleri kullanarak malzemeye zarar vermeden yüzeyinin en üst tabakasını yakarak şekiller verilmeye çalışılmasıdır. Bu bahsettiğimiz çalışmalar gelişim aşamasındadır. Yüzlerce deney yapılarak ıslatma fiziği ve yapılar arasındaki bağlantı anlaşılmaya çalışılmaktadır. *Makro boyutlardaki ıslatma denklemleri ve teorileri bu yapıların yarattığı gerilim davranışını tahmin edememektedir.*

*Sıradaki bölümlerde, yukarıda teknolojik öneminden bahsettiğimiz sıvı taşınımı ve ıslatma dinamikleri üzerine detaylı literatüre devam edeceğiz. Hız sınır koşulunun, yüzey ıslanmasının, ve ıslatma temas açısının tanımlanmasını geniş bir literatürle inceleyeceğiz. Literatürdeki kayma koşulunun ıslatmaya olan ilişkisini irdeleyen çalışmaları ve biobenzetme ile ıslatma kontrolü denemelerini çalışacağız. Ardından bu iki fiziği anlamak için gereken moleküler modelleme yöntemini tanıtacağız.*

## 2.1. Kütle Taşınımı Hesaplarında Gerekli Kayma Hızı Sınır Koşulu

Sınırdaki akışkan hızı, çoklu moleküler katmanların kayma, kaymama ve hatta yapışma koşulları olarak adlandırılan çeşitli koşulları ortaya koymaktadır (Koumatsakos vd, 2003). Son teknolojilerin çoğu, atomistik olarak pürüzsüz sınırlar sunarak hız kaymasının yüksek miktarlarda görülmesini sağlar. Kayma hızı fikri ilk kez 1823 yılında Navier tarafından önerilmiştir. Navier'in iyi bilinen sınır koşullarına göre, yüzey üzerindeki hız ( $v_{kayma}$ ), yüzey kayma gerilmesi ile orantılıdır (Gad el Hak, 1999).

$$v_{kayma} = L_s \left. \frac{dv}{dy} \right|_{@yüzey} \quad (2.1)$$

Bu denklemde  $\left. \frac{dv}{dy} \right|_{@yüzey}$  şeklinde gösterilen terim yüzeydeki kayma oranı,  $L_s$  ise kayma uzunluğunu ifade etmektedir. Kayma uzunluğu, kayma hızının sıfır değerine ulaşacağı hayali bir mesafedir. Kayma uzunluğunun katı-sıvı eşleşmelerinin özelliklerine ve akış dinamiğine bağlı olması beklenmektedir. Literatürdeki çoğu araştırma, yüzeylerarası özelliklerinin (Barratt ve Bocquet, 1999; Bizonne vd., 2002; Koumotsakos vd., 2003; Schmatko vd., 2005; Voronov vd., 2006, 2007; Huang ve Breuer 2006; Huang vd., 2008; Sendner vd., 2009; Sofos vd., 2013; Zhang ve Chen, 2014; Yen, 2015; Sun vd., 2015), kayma gerilmesinin (Jabbarzadeh vd., 1998; Craig vd., 2001; Choi vd., 2003; Joseph ve Tabelling, 2005; Thompson vd., 1995; Yen ve Soong, 2016; Alvarado vd., 2016) akışın gerçekleştiği kanalın yüksekliğinin (Cheng ve Giordiano, 2002; Lichter vd., 2007; Xu ve Li, 2007; Lee vd., 2012) kayma uzunluğu üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Kapsamlı literatür araştırması, kayma uzunluğunun yüzey üzerindeki bağımlılığı ve akış özellikleri üzerine yapılan çalışmaların yaygın olduğunu ve kayma uzunluğu, sıvı/katı etkileşim enerjileri ve kayma hızı arasındaki doğrudan ilişki üzerinde fikir birliğine varıldığını göstermektedir.

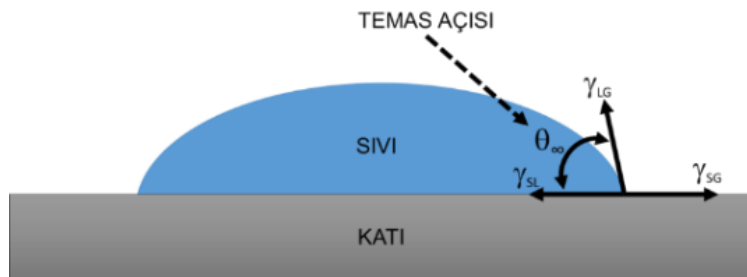
$L_s$  ve kanal yüksekliği ilişkisi, diğer çoğu parametrenin  $L_s$  ile ilgili ilişkisine ait sonuçlar kadar net değildir. Örneğin, bazı araştırmacılar kayma uzunluğunun kanal yüksekliğinden bağımsız olduğunu iddia etmektedir. Bizonne vd. (2005), kayma ve akış alanı ölçeğinin bir ile birkaç yüz nanometre arasında bir ilişki bulunmadığı sonucuna varmıştır. Benzer şekilde, aynı sonuca 2.7  $\mu\text{m}$  ila 40  $\mu\text{m}$  arasında ölçeklerde Poiseuille akış deneyleri için Cheng ve Giordiano (2002) tarafından da varılmıştır. Son zamanlarda, Ghorban ve Beskök (2016), kayma uzunluğunu belirli bir sıvı/katı çift için sabit kalırken kayma uzunluğunun yüzey özelliklerine göre çeşitliliğini, sadece herhangi bir akış skalasında sabit olduğuna dair sonuçlar sunmuştur. Böyle bir durumda, belirli bir sıvı / yüzey çiftinin sabit kayma uzunluğunun karşılık gelen akış yüksekliği ile oranı, farklı boyutlu kanallar içindeki sıvı akışına kayma etkileri tahmini sağlayabilir. Kayma katsayısı ( $\beta$ ) olarak da bilinen, kanal yüksekliği ile boyutlandırılmamış kayma uzunluğu, sınır çözümünün bir fonksiyonu olarak NS çözüme mikro / nano ölçekli etkileri hesaplamak için kullanılabilir. Kayma katsayısı denklem 2.2'de gösterilmiş olup kayma uzunluğunun karakteristik uzunluğa oranı olarak tanımlanmıştır. **Bununla birlikte, kayma uzunluğu sabit kalırken akışın gerçekleştiği bölgenin yüksekliği kayma etkilerini azaltır ve akışın kayma etkilerinin katılmadığı süreklilik özelliklerini almasına sebep olur. Sonuç olarak, hız kaymasının sıvı taşınımına katkısı, kanal boyutuna göre hesaplanan kayma katsayısı ile karakterize edilebilir.**

$$\beta = \frac{L_s}{L_c} \quad (2.2)$$

Özet olarak, bu zamana kadar yapılan pekçok çalışmada, çeşitli koşullardaki farklı sıvı/katı çiftler için kayma uzunlukları belirtilmiştir. Sıvı akışlar için teorik kayma modeli geliştirme girişimi olmasına rağmen, genel kabul gören bir sonuç bulunmamaktadır. Literatür araştırmamız göstermiştir ki, sıfırdan 400  $\mu\text{m}$ 'ye kadar ölçülen kayma uzunlukları (Lee ve Kim, 2009) mevcuttur. Yukarıda bahsettiğimiz denge-dışı sıvı dinamikleri itibariyle, kayma sınır koşulu kullanımı 50nm den büyük kanallar için geçerli olabilir. Böylece, mikro/nano ölçek sıvı taşınımı  $\sim 50\text{nm}$  daha büyük olan kanallarda NS çözümüne hız kayması sınır koşulu kullanılarak hesaplanabilir. Boyle bir durum için, literatürün gösterdiği üzere kayma uzunluğu yüzey/sıvı çiftinin özelliğidir ve kanal boyutuna göre değişmez. Bu durumda, kayma hızı uzunluğu bilinen bir yüzey/sıvı çiftinde herhangi bir kanal boyutu için taşınım kolaylıkla hesaplanabilir. Fakat, kayma değerleri herhangi bir teori ile basitçe hesaplanamaz; Bunun yerine bu koşullar ya deneyler ya da mukabil sıvı / katı çiftleri için moleküler dinamik simülasyonları ile ölçülmelidir; Ama bu çok zor ve hatta uygulanamaz. **Öte yandan, sıvı ve katı arasındaki momentum değişimi yüzeylerarası enerjinin direkt bir fonksiyonu olması itibari ile, kayma koşulu yüzey ıslatma olaylarıyla ifade edilebilmeye ve temas açısı ( $\theta$ ) ölçümleri ile kolayca tahmin edilebilmeye çalışılabilir.** Bu doğrultuda, sıradaki bölümde literatürde denenmiş çalışmaları inceleyelim.

## 2.2. Yüzeylerin Islanabilirliği ile Temas Açısı ve Bunların Kayma Hızı Sınır Koşulu ile olan ilişkisi

Temas açısı sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı (katı sıvı) arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Adezyon ve kohezyonun sonucunda yüzeyler arası farklı gerilim kuvvetleri oluşur. Bu gerilimler Young-Dupré denklemiyle ifade edilerek temas açısı hesaplanabilir. Aşağıda Şekil 2.2'de temas açısı ve yüzeylerarası gerilim gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Temas Açısı ve Yüzeylerarası Gerilimler

Şekil 2.2’de gösterilen  $\gamma_{SG}$  katıyla gaz arasındaki yüzey gerilimi,  $\gamma_{SL}$  katıyla sıvı arasındaki yüzey gerilimi,  $\gamma_{LG}$  sıvıyla gaz arasındaki yüzey gerilimi ve son olarak  $\theta_x$  ise temas açısıdır. Bu değişkenlerle Young-Dupré denklemi ise şu şekilde yazılır (Young, 1805).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_x \quad (2.3)$$

Fakat bu klasik makro ölçek teori küçük boyutlarda doğru sonuç verememektedir. Mikro/nano boyutta çalışmalar yapılırken önem verilmesi gereken hususlardan biri de makro boyuttaki gözardı edilen kuvvetlerin etkileşimlerinin, boyut küçüldükçe sonuca etki etme yüzdelerinin artmasıdır. Bu yüzden özellikle temas açısı ölçümünde makro boyuttaki formüle ek parametre(ler) eklenmelidir. Bunun nedeni çizgi gerilimidir (line tension). Makro boyutta bu gerilim ihmal edilebilir ama boyut küçüldükçe ve özellikle nano boyuta gelindikçe bu gerilim daha baskın hale gelir (Brinkmann vd., 2004). Bu koşul göz önüne alınarak Young-Dupré denklemi değiştirildiğinde ortaya çıkan sonuç şu şekildedir;

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \frac{\tau}{r_B} \quad (2.4)$$

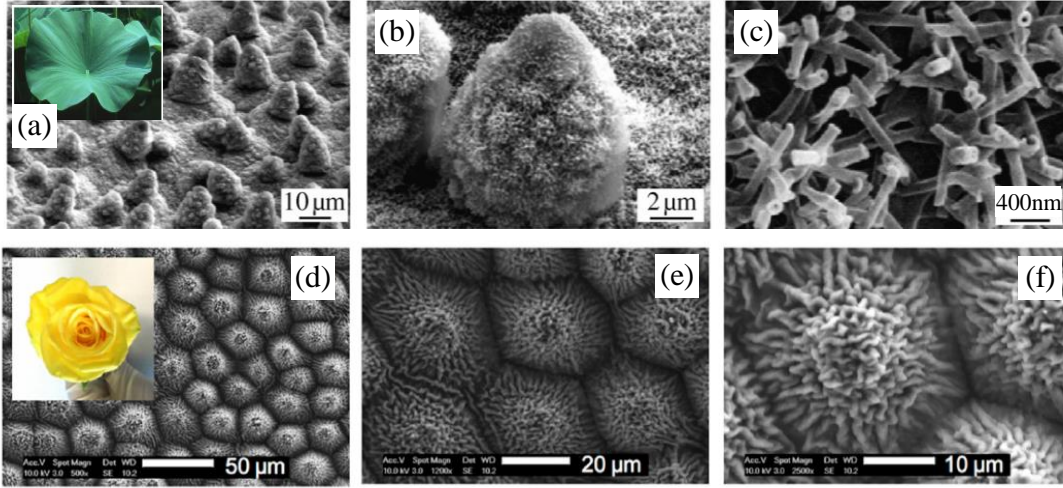
Burada  $\epsilon$  mikro/nano boyuttaki temas açısı  $\tau$ , çizgi gerilimini ve  $r_B$  su damlasının taban alanının yarıçapıdır (Wang vd. 2001). Genel olarak eğer temas açısı  $90^\circ$  den küçükse, yüzey hidrofilik,  $90^\circ$  den büyükse yüzey hidrofobik olarak nitelendirilir. *Literatürde ıslanabilirliğin hız kayma koşullarına etkisinin araştırıldığı birçok çalışma mevcuttur.* Hidrofobik yüzeylerin kayma davranışı gerçekleştirdiği halde, hidrofilik yüzeylerin kaymayan sınır koşulları geliştirdiği bulunmuştur (Joseph ve Tabelling, 2005; Huang vd., 2008; Joseph vd., 2006; Voronov vd., 2007; Roy vd., 2013; Maynes vd., 2013; Maali ve Bhushan, 2012; Neto vd., 2005; Cao vd., 2009; Cho vd., 2004; Kou & Bai, 2011). Bununla birlikte, kaymayı ıslanmaya ilişkilendirmek kolay bir iş değildir. *Böyle bir durumda Huang ve arkadaşlarının çalışması, kayma hızını temas açısının bir fonksiyonu olarak ıslatma davranışıyla ilişkilendirerek modellemeye yönelik ilk girişimlerden biridir.* Onların korelasyonu, yüzeye etki eden toplam yanal kuvvet için Green-Kubo formülasyonunun kuvvet otokorelasyon fonksiyonu tarafından hesaplanan kayma uzunluğu ile katı-sıvı sürtünme katsayısı arasındaki ilişkiye dayanır. Dolayısıyla, akışkan-katı etkileşimi, akışkan/katı etkileşim enerjisi parametresine bağlı olarak oluşan kuvvetlerin kuadratik ortalamasıyla ilişkilendirilmiştir. Benzer şekilde, yüzeylerarası Laplace gerilimi, sıvı/katı etkileşim enerjisiyle ilişkilendirilmiş olup bu bulgular Young denklemiyle birleştirildiğinde kayma uzunluğu ( $\beta$ ) ve temas açısı ( $\theta_c$ ) arasında “ $\beta \propto (1 + \cos \theta_c)^{-2}$ ” şeklinde ilişki Huang vd. (2008) tarafından önerilmiştir. Sendner vd. (2009) bu çalışmayı genişletmiş ve yüzeylerin temas açısı ve kayma hızlarını ölçmek için kapsamlı bir MD çalışması gerçekleştirmiştir. Sonuçların “ $\beta \propto (180^\circ - \theta_c)^{-2}$ ” denklemi ile daha iyi açıklandığını göstermeye çalışmıştır.

Bu iki temel modelleme fikri çeşitli durumlar için çok sayıda araştırmacı tarafından test edilmiştir. Yen ve Soong (2016), Si (100) ve grafit için kayma uzunluğu ve temas açısı arasındaki ilişkiyi incelemiş ve sonuçlarının Huang'ın bulgularının sadece Cassie benzeri durum için geçerli olduğunu ileri sürmüştür. Suyun Si (100) ve Si (111) ile etkileşimleri Alvarado vd. (2016) tarafından da incelenmiş ve burada kayma uzunlukları katı yüzey moleküler yoğunluğuna ve sonuçta tükenme uzunluğuna bağlı iken sonuçlar, Denklem 6 ile daha uyumlu bir eşleşme göstermiştir. Sokhan vd. (2001) ile birlikte Koumotsakos vd.(2003) de katı yoğunluğunun kayma uzunluğu üzerindeki baskın etkisini tespit etmiştir. Voronov vd. (2006, 2007) Hidrofobik yüzeyler için molekül çapı arttıkça kayma uzunluğunun arttığı ve temas açısının azaldığı kayma uzunluğu ve ıslanabilirlik üzerine molekül boyutunun etkisini incelemiştir. *Görüldüğü üzere, temas açısı ve kayma uzunluğu arasındaki ilişki tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Bunun en büyük nedeni ıslatma dinamiklerinin doğru şekilde anlaşılabilmesindedir.* Sıvı yüzey gerilimi, sıvı katı yüzeyler arası gerilimi ve yüzey serbet enerjisi arasındaki ilişki çoğunlukla Young Denklemi tarafından tanımlansada, temas açısına ek olarak yüzeylerin etkileşimini belirlemek için gerekli farklı yüzey özellikleri bulunur. Örnek olarak yüzey morfolojisi ya da yüzeyin pürüzlülüğü ıslanma davranışını etkileyen önemli bir etmendir. Pürüzlü yüzeylerde ıslanma davranışı eğer su yüzeyde pürüzlerin arasını dolduruyorsa homojen ıslanma olarak tanımlanır. Eğer su yüzeydeki pürüzleri doldurmayıp, bu pürüzlerde havanın kalmasını sağlıyorsa heterojen ıslanma davranışı gerçekleşir. *Bu nedenle ölçülen temas açısı sadece yüzeylerarası gerilimlerle açıklanılmaya çalışılması yerine homojen ıslanma için Wenzel modeli, düz olamayan yada kompozit yüzeylerdeki heterojen ıslanma davranışı için Cassie-Baxter modeli uygulanmalıdır.*

### **2.3. Yüzey Islanması ve Temas Açısını Belirleyen Etmenler ve Biyobenzenim**

Sayısız uygulamada yüzey özelliğinin öneminin anlaşılması üzerine, yüzey modifikasyonu için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. İlk kısımlarda detaylı bahsettiğimiz ve örneklendirdiğimiz gibi genel olarak yüzey ıslatma modifikasyonunu yüzeyi başka materyallerle yada kimyasallarla kaplayarak elde edilmektedir. Fakat bu yöntemlerin bir çok dejavantajları mevcuttur (maliyetli, kısa ömürlü ve sağlıksız). Bu nedenlerle, yüzey modifikasyonu amacıyla geçtiğimiz yıllarda çok yeni uygulamalar hayata geçirilmeye çalışılmaktadır. Örnek olarak, su tutmaz (hydrophobic) yada su tutar (hydrophilic) yüzey özellikleri, doğada var olan su tutar veya tutmaz canlıların özelliklerini taklit ederek oluşturulmaya çalışılmaktadır (Biyobenzenim). Bu konuda en çok bilinen örnek su iter ve kir tutmaz özelliğe sahip olduğu gözlemlenen Lotus yaprağının taklitidir. Lotus yaprakları mikroskop altında incelendiğinde Şekil 2.3a ve 2.3b'de gördüğümüz mikro-ölçekte tepeliklerin ve bu tepelikler üzerinde de Şekil 2.3c'de gördüğümüz nano-ölçek yapıların olduğu gözlemlenmiştir (Bhushan vd, 2009). Normalde

suyun geriliminden yüksek olan katı yüzey gerilimi, bu yapıların üzerinde sudan düşük hale gelir ve böylelikle su yüzeyi ıslatamaz.



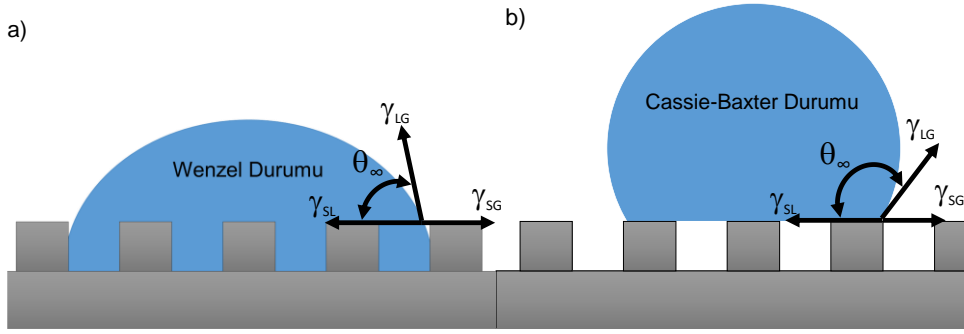
Şekil 2.3. Lotus (a)(b)(c) ve gül (d)(e)(f) (Lazo vd 2016) yaprağının üzerindeki birincil mikro ve ikincil nano yapılar

Diğer bir örnek, kuru ortamlarda sırtında topladığı su ile hayatta kalabilen çöl böceğidir. Benzer olarak mikro ve nano-ölçek yapılar gözlemlenmiştir; fakat bu yapılar suyu itmek yerine ortamda seyrek olan su moleküllerini bile çeken özelliktedir. Bu iki temel su iten ve çeken davranışlara ek olarak, özellikle gül çiçeğinde gözlemlenen ve gül etkisi olarak adlandırılan, suyu iten fakat aynı zamanda yüzeyde yapıştıran/tutan bir diğer yüzey davranışıda mevcuttur. Sonuç olarak, bu yüzey davranışlarının doğayı taklit ederek oluşturulabilmesi çok geniş bir yelpazedeki uygulama için yararlı olacaktır. *Biyobenzetim kullanılarak elde edilmiş*, su iten yüzeyler buzlanma önleyen (Kim vd., 2012; Lv vd., 2014) veya kendini temizleyen (Bhushan ve Jung, 2011; Liu vd., 2012) yüzey uygulamalarında ve su çeken yüzeyler kuru havadan su üretimi (Commans vd., 2011; Zhu vd., 2016) yada buğulanma önleyici uygulamalarında kullanılmaktadır (Howarter vd.,2008; Chen vd., 2012). Suyun itilme nedeniyle damlacık olarak toparlabildiği fakat yüzey yapışmasıyla ayrılamadığı sistemler yeni geliştirilen mikro-damlacık taşınımı içeren Lab-on-a-chip uygulamalarında ihtiyaçtır (Kim ve Kim, 2002; Ebert vd., 2012). *Burada görülmektedirki, biyobenzetim ile yüzey ıslanma kontrolü çok geniş bir uygulama alanına hitap etmektedir.*

Bu doğrultuda, biyobenzetim amacıyla, mikro/nano ölçek yapıların insan eliyle yüzeylerde oluşturulması bir kaç yıldır büyük araştırma grupları tarafından denenmektedir. Çeşitli micro-fotolitografik ve nano-fotolitografik üretim yöntemleriyle yüzey üzerinde nano-ölçek seviyelerinde detaya sahip yapılar ve desenle oluşturma çalışmaları mevcuttur (Jung ve



Bushnan, 2006; Zhang vd., 2012; Seol vd., 2014). Daha basit ve ucuz olarak, Femto saniye sürelerinde enerji kümeleri yollayan lazerleri kullanarak malzemeye zarar vermeden sadece yüzeyin en üst tabakasını yakarak şekiller verilmeye çalışılmaktadır (Hatzikiriakos vd., 2015; Zorba vd., 2006; Hatzikiriakos vd., 2015). **Fakat yüzey yapıları ile ıslatma davranışı arasındaki bağlantı çok net olarak belli değildir. Çünkü sahip olunan teorik hesaplar ne yazık ki bu davranışları tahmin edememektedir. Bu nedenlerle günümüzdeki uygulamalar deneysel sonuçlara bağlı geliştirilmektedir; bu da oldukça zorlu ve pahalıdır. Teorik olarak basit korrelasyonlara ve modellere büyük bir ihtiyaç vardır.**



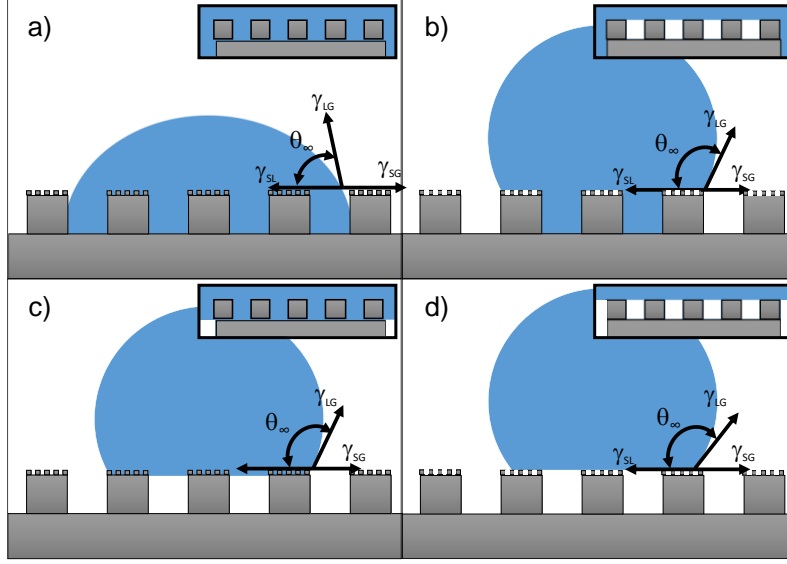
Şekil 2.4. (a)Wenzel ve (b) Cassie-Baxter (CB) Islaklık Durumları

Düz olmayan yüzeylerin ıslanma hareketi farklıdır. Bir önceki bölümde size sunduğumuz Denklem (2.3) ve (2.4) de verilen teori düz yüzeyler için geçerlidir. Eğer bir yüzey düz değil ise ıslatma temel olarak 2 farklı şekilde oluşur. Bunlar Wenzel ve Cassie-Baxter (CB) durumlarıdır. Wenzel durumunda yüzey yapılarının tamamının içi ıslanır ve temas açısı

“ $\cos \theta_W = r \cos \theta_x$ ” formülü ile açıklanır. Burada  $\theta_x$  düz durum temas açısı,  $\theta_W$  Wenzel

durumu temas açısı ve  $r$  ise pürüzlülük oranıdır. Diğer ıslanma hali ise CB durumudur (Cassie ve Baxter, 1944). CB durumunda sıvıyla katı yüzey arasında yüzey pürüzlülüğüne göre ıslatılmayan alanlar kalır ve böyle bir durumda, sıvının tabanında hem sıvıyla sütun etkileşimlerinden dolayı katı-sıvı hem de boşluklardan dolayı sıvı-gaz yüzey gerilimleri oluşur. Bu heterojen ıslanma durumunda sıvının tabanında oluşan gerilim iki fazla olan gerilimin toplamıdır ve temas açısı “ $\gamma_{LG} * \cos \theta_{CB} = f * (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) + (f - 1) * \gamma_{LG}$ ” ile hesaplanır.

Burada  $\theta_{CB}$  CB durumu temas açısı ve  $f$  katı yüzeyin toplam ıslanma yüzeyine olan oranıdır.



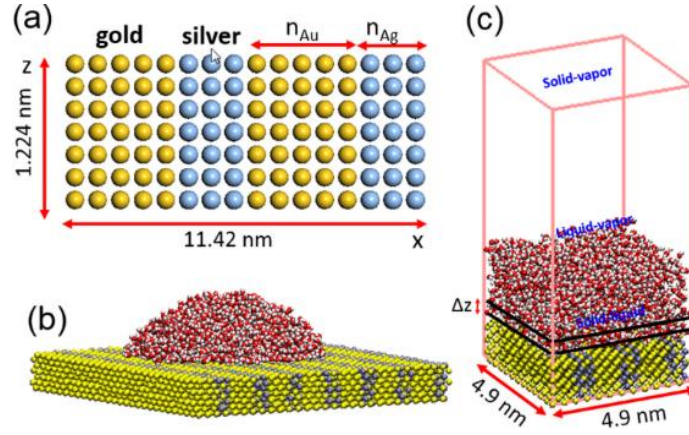
Şekil 2.5. Aşamalı çifte ölçekli yapıların ıslanması

Fakat ıslanma dinamikleri Wenzel ve Cassie-Baxter heterojen ıslanma teorileri ile de tam olarak karakterize edilememektedir. Bu konuda temel örneği yukarıda Lotus ve Gül yaprakları ile sizlere vermeye çalıştık. Gül ve Lotus yapraklarında su yayılmaz ve çok benzer hidrofobik ıslanma açıları ölçülür. Fakat Gül yaprağının üzerindeki mikro yapılar Lotus'a göre oldukça büyük kalmaktadır (Şekil 2.3). Gülün geniş mikro yapılarının içine su dolup Wenzel durumu oluşurken, Lotus üzerindeki takriben 5 kat daha küçük mikro yapıların arasına su giremeyerek CB durumunu oluşturmaktadır. Wenzel ve CB ıslanma durumları birbirlerine zıttır ve öyleki, suyun yapılarının içine yayıldığı Gül yaprağının hidrofobik davranış göstermesi beklenmemektedir. Fakat anlaşılmalı ki ıslanma dinamiği sadece mikro yapılarla bağlı değil, bu mikro yapıların üzerindeki nano yapılara da bağlı oluşmaktadır. Yakın zamanda gözlemlenmiş olan bu olaya aşamalı (hierarchical) ya da çifte ölçekli (dual-scale) yapıların ıslanması denilmektedir (Şekil 2.5). Şekil 2.5b Gül örneğini göstermektedir, su mikro yapıların içine girebildiği halde nano yapıların içine girememekte ve Şekil 2.5a'daki normal Wenzel durumundan çok farklı olarak hidrofobik ıslanma durumunu oluşturmaktadır. Bu temel örnekte görüldüğü üzere ıslanma davranışlarının ağırlıklı olarak nano-ölçek yapılar etkisinde olduğu gözlemlenmiştir (Guo vd., 2015; Cao vd., 2015). Fakat aşamalı ıslanma durumları ve özellikle nano yapılarda oluşan gerilimler tam olarak anlaşılabilmiş değildir.



### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Mikro/nano ıslatma ve akış hareketleri konusunda deneysel çalışmalar oldukça kısıtlı ve oluşan fiziksel mekanizmaları açıklama konusunda yetersiz kalmaktadır. Buradaki temel sorun nano boyut fiziğinin tam olarak anlaşılammış olmasıdır. Deneysel çalışmalar oldukça pahalı, gerekli ekipman az veya mevcut değil, ve deneysel sistemlerin şartlarının kolay kontrol edilebilir değildir. Mikro/nano taşınım, taşınımı belirleyen mikro/nano etkiler (kayma hızı) ve bu etkileri belirleyen yüzey ıslanma atomistik seviyede fiziksel davranışlar ile oluşmaktadır. Sadece bu nedenle bile, deneysel çalışmalar tam bir karakterizasyon için yeterli değildir.



Şekil 3.1. (a) Altın ve gümüşten oluşan çizgili düz yüzey, (b) küresel damlacık ve (c) film su tabakası

Bu doğrultuda, sistemleri moleküler seviyede modelleyen hesaplama tekniği olan Moleküler Dinamik (MD) tekniği geçtiğimiz 40 senedir hayata geçti. Moleküler dinamik atomlardan oluşan bir sistemin Newton'un hareket kanunlarına göre zaman içinde gelişimini ve hareketlerini hesaplar. Noktasal olarak modellenen her bir atom, kuantum mekaniksel kuvvet ve potansiyellerine göre matematiksel kuvvet alanları olarak hesaplarda yer alır ve bunlar sayesinde her atom üzerindeki diğer atomlar tarafından oluşturulan kuvvetler hesaplanır. Net kuvvetler Newton'un ikinci yasası ve hareket kanunları ile zaman boyunca kullanılır.

Literatürde MD kullanarak nano yapı ıslatma dinamiğini anlamaya çalışan yayınlar son beş yıl içinde başlamıştır. Nano yapıların yüksekliğinin etkisi (Ambrosio vd., 2013), yüzey pürüzlülük oranının ve kristal yapı birim boyutlarının etkisi (Jabbarzadeh, 2013), CB durumundan Wenzel durumuna geçişi (Kahn ve Singh, 2013) ve CB-Wenzel arasındaki enerji bariyeri farkı (Koishi vd., 2009) incelenmiştir. Fakat, nano ölçek etkiler, özellikle modellenen su damlacıklarının şekli ve büyüklüğüne göre ortaya çıkan çizgi gerilmesi hiçbir çalışmada dikkat edilmemiştir. İkinci olarak ve en önemlisi, moleküler modelde kullanılan etkileşim parametreleri ve tekniklerin ölçülen fiziksel davranışlarda yaratılabileceği doğal olmayan etkiler irdelenmemiştir. Şu an hakem incelemesinde olan çalışmamızda gösterdikki doğru

parametreler ile modellenmiş MD sisteminden ölçülen çizgi gerilmesi eklendiği klasik teori nano boyutları tahmin edebilmektedir (Şekil 3.1) (Chen vd 2017).

Yukarıdaki birinci ve ikinci kısımlarda kayma hızı hesaplamaları için MD'nin yaygın olarak kullanıldığından bahsetmişdik. Bu konudaki geniş literatür taramamızda (Kalyoncu ve Barışık, 2017) gösterdiğimiz üzere, sonuçlar çok farklılık göstermekte ve simülasyon yapılan yüzeye özel olmaktadır. Özellikle ikinci kısımda bahsettiğimiz üzere, kayma hızının basitçe ıslanma duurma ile korrele edilebilmesi fikri bu konudaki büyük eksikliği çözebilecektir. Fakat bu fikri uygulayan MD çalışması çok azdır. Vede bu fikri nano yapılı bir yüzeyde çalışan mevcut değildir.

Bu doğrultuda mikro/nano ölçek ıslatma ve akış dinamiklerinin anlaşılabilmesi MD ile gerçekleşecek hesaplar sayesinde gerçekleşebilir. MD, yukarıda bahsettiğim nano yüzey yapılarını ve beraberinde su moleküllerini damlacık ya da ince film halinde modelleyebilir, aralarında oluşacak gerilmeleri ve ıslatma açısını kolaylıkla hesaplayabilir. Aynı sistemlerde akış modelleyebilir. MD modellerinde koşullar ve yapıların parametreleri istenildiği gibi kontrol edilebilir; böylelikle yüzey yapılarının boyutları ve diğer tüm parametreler kontrollü olarak değiştirilip oluşan ıslatma açıları ve kayma hızı ölçülerek birbiriyle korrele edilebilir.

### **3.1. Silika ve Suyun Moleküler Seviyede Modellenmesi (İP1):**

Bu iş paketi temel olarak silikon oksit ve su moleküllerini birarada modellenmesini içermektedir. Gerçekleştirdiğimiz ön çalışmalar doğrultusunda bu konuyu tamamlamış durumdaydık. Bu iş paketinde iki ayda, projede çalışmaya başlayan bursiyerlerimiz ile önceki silika ve su modelinin üzerinden geçtik. Bursiyerlerimize süper bilgisayar işlem teknikleri ve kullanım dilleri üzerine yetiştirdik. Ön çalışma sonuçlarımız Gazi Üniversitesi Mimarlık ve Mühendislik Dergisinde yayınlandı (Barışık, 2018) Bu makale proje öncesi olduğu ve yayınlandığı tarihte proje başlamamış olduğundan proje desteği yayında belirtilmemiştir.

Bu projede çözmek istediğimiz probleme en uygun olan LAMMPS moleküler dinamik yazılımını kullanıyoruz (Plimpton, 1995). Araştırma grubumuza ait süper bilgisayarlarda bu ücretsiz MD algoritmasını kurduk. Buna ek olarak ULAKBİM Yüksek Başarımlı Grid Hesaplama Merkezinin imkanlarını kullanmak üzere hesaplarımızı açtık. Orada da LAMMPS çalıştırmayı başardık. LAMMPS komut dosyalarını hazırladık.

Oluşturulan simülasyonda sabit SPC/E su modeli kullanılmıştır. Sabitlik, SHAKE algoritması kullanılarak sağlanmıştır. Buna göre OH bağ uzunluğu 0.1 nm ve H-O-H bağ açısı 109.47° alınmıştır. Suyu oluşturan hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki moleküler etkileşimler kısa mesafe Van der Waals, kısa ve uzun mesafe Coulombic kuvvetler hesaplanmıştır. Van

der Waals kuvvetlerini bulmak için " $E_{LJ+Elektrostatik} = 4\varepsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{r} - \frac{\sigma^6}{r} \right] + \frac{Cq_i q_j}{r^2}$ " LJ ve elektrostatik potansiyel fonksiyonuyla hesaplanmıştır. Burada  $\sigma$  moleküler cap,  $r$  moleküller arası mesafeyi,  $\varepsilon$  ise kuyu derinliği olarak tabir edilebilecek etkileşim enerji parametresini temsil eder. L-J potansiyelinde üzeri on ikinci kuvvet olan terim iki atom arasındaki itici, üzeri altıncı kuvvet olan terim ise iki atom arasındaki çekici kuvvetleri temsil eder. Buna göre iki atom arasındaki mesafe uzadıkça onikinci kuvvet terimi daha fazla küçüleceği için iki atom birbirini çekme eğiliminde olur ama eğer  $r$  uzaklığı  $\sigma$  ve 0 arasında bir değerde olursa itici terim daha baskın olacağı için parçacıklar birbirini iter. Burada L-J potansiyeline ek olarak

gelen terimler ise şunlardır;  $q_i$  ve  $q_j$  birbirleriyle etkileşen iki farklı molekülün elektriksel yüklerini,  $C$  ise Coulomb sabitini temsil eder ve bu sayede uzun erimli potansiyeller denkleme dahil olur. Uzun erimli potansiyeller modellemek için PPPM (Particle Particle Particle Mesh) kullanılmıştır. PPPM yönteminde öncelikli olarak sistemdeki yükler 3 boyutlu olarak konumlandırılır ve bu sistem ufak bölümlere ayrılır. Daha sonra 3 boyutlu Hızlı Fourier dönüşümü (3D FFT) uygulanarak Poisson denkleminin çözülür. Son olarak interpolasyon yöntemiyle atomlara etkileyen elektrik alanı bulunarak, spesifik bir atoma etkileyen uzun erimli elektrostatik etkileşimler bulunur. Suyun kendi içinde etkileşim parametreleri literatürde yaygın olarak mevcuttur. Daha önceki çalışmamda bu etkileşim parametrelerinin ve su modelinin doğruluğunu MD simülasyonunda elde ettiğim yoğunluk ve atom dağılım fonksiyonlarını deneysel değerler ile karşılaştırarak doğrulamıştım (Barisik & Beskok, 2013).

Silikon oksit malzeme beta-kristobalite kristal yapısında modellenmiştir. Bu kristal yapı balpeteği şeklinde olması ile her üç ekseninde de periyodik sınır koşulu uygulanması için oldukça uygundur. Buna ilaveten beta-kristobalite yapının katı moleküler yoğunluğu doğada gözlemlenen amorf yapıdaki silikon dioksit moleküler yoğunluğuna benzerdir ve bir çok çalışmada bu nedenle sıkça kullanılır. Silika yapısı içerisindeki silikon ve oksijen molekülleri çoklu etkileşim potansiyel hesapları kullanılarak birbirleri ile kuvvet etkileşiminde modellenmiştir. Balpeteği yapısının oluşumunu rahatlıkla sağlayabilen Tersoff çoklu molekül potansiyeli kullanılmıştır. Silika için gerekli moleküller arası etkileşim parametreleri LAMMPS kütüphanesinden alınmıştır.

Silika ve su arasındaki etkileşimler, silika içindeki silikon ve oksijen atomlarının suyun oksijen atomları ile etkileşimleri sonucudur. Mevcut literatürde olduğu gibi Van der Waals kuvvet etkileşimi olarak L-J potansiyeli ile modellenmiştir. Ön çalışmamızda bu etkileşimleri daha önceden doğruluğunu kanıtladığımız silikon-su oksijeni parametresi ile suyun kendi içinde kullanılan oksijen-oksijen parametresini silika oksijeni ile su oksijeni arasına uygulayarak

modelledik. Elde ettiğimiz ıslatma açısı biraz yüksek çıkmasına rağmen deneysel olarak ölçülen sonuçların aralığında olduğu için uygun bulduk.

Daha önceki çalışmamızda literatürde mevcut Lorentz-Berthelot (LB) ve benzeri ortalama hesapların farklı atomların etkileşim parametrelerinin tespitinde kullanılmasının doğruluğunu test ettik. Genel olarak literatürdeki L-J potansiyel parametreleri aynı cins atomlar içindir. Farklı atomların birbirlerine etkileşimleri incelenecek olduğu zaman LB temelli ortalama hesabi kuralları uygulanır (Allen & Tildesley, 2017). Örneğin LB kuralına göre silikon ve oksijen arasındaki etkileşimi modellemek için kullanılacak parametrelerin bulunması

Atomik Çiftler	$\sigma(\text{Å})$	E(eV)	q(e)
O-O	3.166	0.006739	-0.8476
H-H	0	0	0.4238
Si-O	2.633	0.01511	0

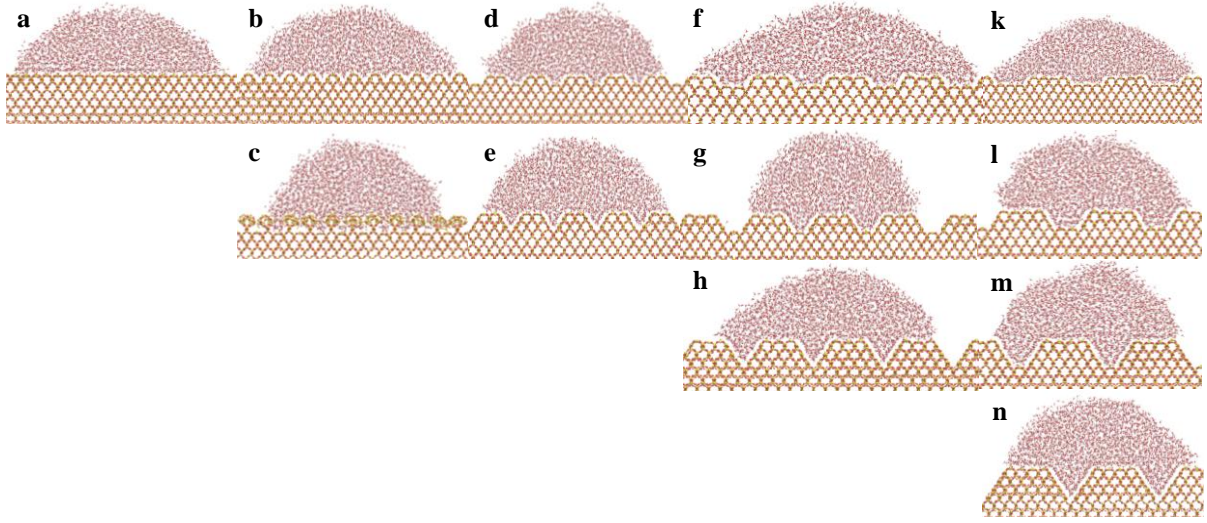
“ $\sigma_{Si-O} = \frac{\sigma_{Si-Si} + \sigma_{O-O}}{2}$ ” ve “ $\epsilon_{Si-O} = \sqrt{\epsilon_{Si-Si} \times \epsilon_{O-O}}$ ” denklemleri ile gerçekleşmektedir. Fakat bu basit ortalama hesapları gerçek yüzey etkileşimlerini tahmin edemediğini gösterdik. Deneysel ıslatma açısı ölçümlerini oluşturabilen etkileşim parametresini hesapladık. Ön çalışmalarda silika içindeki silikon ile su oksijen atomları arasındaki etkileşimleri modellemesinde doğruluğunu kanıtladığımız parametreleri kullandık. Kullanılan atomlar arası etkileşim parametreleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

Bursiyerler ile planlandığı gibi ön çalışmalar sağlıklı olarak tekrar edilmiştir. Zaman adımı olarak 0.001 ps aralıklarla Verlet algortması kullanılarak atomların konumları hesaplanmıştır. Sistem sıcaklığı sabit molekül sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık ensembılı ile 27°C sıcaklığa getirilmiştir. Ardından sabit molekül sayısı, sabit hacim ve sabit enerji ensembılı kullanılarak moleküllere hiçbir termostat eklenmemiştir. Moleküler sonuçlar (sıcaklık ve yoğunluk) 0.05nm boyutlarında kübik kutulardaki herbir zaman adımındaki sonuç avarajlanarak 600ps zaman boyunca ölçülmüştür. Her 600ps’da bir sonuç olarak simülasyonlar 6ns ilerletilmiştir. Elde edilen her sonuçta su damlacığının merkezi belirlenmiş ve bu merkezler üstüste gelecek şekilde bütün sonuçlar tekrar ortalanmıştır. MS Excel’de bulunan fonksiyonlar sayesinde, elde edilen yoğunluk dağılımlarından damlacık şekli bulunmuş ve bu şekilden ıslatma açıları hesaplanmıştır. Örnek basit bir yüzey yapısı oluşturulmuştur. Oluşturulan yüzey yapılarının ıslatma açısını değiştirebildiği görüldü. Bu iş paketi öngörüldüğü gibi 2 ayda tamamlandı.

### 3.2. Silika Yüzey Üzerinde Su Modellenmesi (İP2):

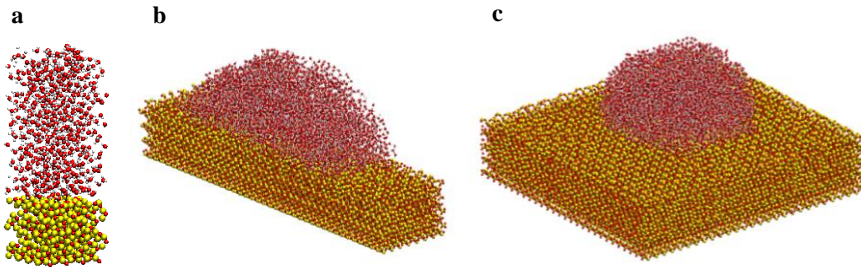
Bu iş paketini temel olarak birinci bursiyer ile gerçekleştirdik. Temel simulasyon yetileri sağlandı. Projenin ilerki aşamalarında kullanılacak tüm sistemleri tasarladık ve doğruluklarını

test ettik. Birinci olarak silika yüzeyini detaylı olarak inceledik. Oluşturabileceğimiz yüzey yapılarına karar verdik ve silikon dioksitin kristal yapısının birim uzunluğu cinsinde sistematik olarak belirledik. Hazırladığımız yüzey yapıları Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2.İslanma davranışını incelemek üzere oluşturulan yüzey yapıları

Bu iş paketinde sadece su moleküllerinden oluşan bir sistem modellenerek yüzey gerilimi 55 mN/m hesaplanmıştır. Yaptığımız araştırmalar sonucu moleküler dinamik yöntemiyle suyun yüzey geriliminin hesaplanması için ayrıca uzun erimli potansiyeller için düzeltmelerin (corrections) gerektiği ve düzeltmesiz, 72 mN/m yerine 55 mN/m değerinin normal olduğunu gördük (Ismail et al., 2006). Şu anda uygulanabilecek düzeltmeleri ve yüzey gerilimini hesaplamak için geliştirilen alternatif methodları inceleyerek projemiz için en faydalı modeli bulmaya çalışıyoruz. Bu sürede, ince su tabakası, silindirik su damlacığı ve küresel su damlacığı şeklinde modellemelerimiz tamamlanmış olup oluşturulan simülasyonlar Şekil 3.3’te gösterilmiştir.

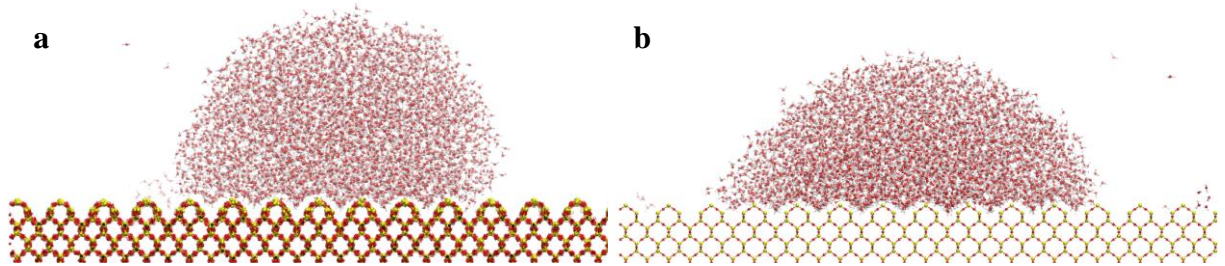


Şekil 3.3.Yüzey ve su arasındaki etkileşimleri incelemek üzere oluşturulan periodik simülasyon modelleri a) yüzey üzerinde ince su tabakası b) silindirik su damlacığı c) küresel su damlacığı.



Oluşturulan su damlacığının şekline göre bu ölçüde moleküler bir sistemde ölçümlerin ve bu ölçümlerin karakterizasyonunu çalıştık. Şekil 3.3'de gösterildiği gibi yüzey üzerinde ince su tabakası, silindirik su damlacığı ve küresel su damlacığı olmak üzere üç çeşit modelleme gerçekleştirdik. Küresel damlacık ile silindirik damlacıktan ölçtüğümüz ıslatma açılarını karşılaştırarak çizgi gerilmesi etkileri gözlemledik. Hem hesaplama olarak daha az iş yükü oluşması nedeniyle hem de daha önceki çalışmalarımız ve mevcut literatürdeki sonuçlar doğrultusunda silindirik damlacık kullanımını seçtik. Seçilen bu yöntem sayesinde oluşturulan sistemlerde ki simulasyon haciminin küçülmesi, bize daha kısa sürede daha fazla simülasyon yapma olanağı sağladı. Ayrıca bu yöntem, sistemimizi çizgi gerilimi etkisinden arındırarak sadeleştirmiştir.

Moleküler dinamik hesapları için gerekli işlem yükünü azaltmak için kullanılan diğer bir metot yüzeyi oluşturan katı malzemedeki atomların arasındaki etkileşimlerin yok sayılmasıdır. Bu durumda moleküller yerlerinde sabit durmaktadır, ve sıcaklığa bağlı değişen moleküler titreşimler hesaplanmamaktadır. Bu hesaplar yapılmadığı için işlem yükü oldukça düşer. Bu yöntem moleküler dinamik çalışmalarında sıkça kullanılır. Diğer yandan, asıl olan katı yüzey molekülleri arasındaki etkileşimlerin çoklu moleküler potansiyeller ile modellenmesidir. Aralarındaki kuvvet etkileşimleri doğrultusunda titreşen katı sistem, katı maddenin kristal yapısını rahatlıkla oluşturur. Moleküler etkileşimlerin ve yüzey sıcaklığının fonksiyonu olarak katı yüzey molekülleri titreşir. Bu iş paketi içinde katı yüzey moleküler titreşimlerinin ıslatma açısına olan etkisini de inceledik. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere termal titreşimleri yüzeyin ıslanmasına açıkta etki etmiştir. Termal titreşimlerin gerçek hayattaki fiziği daha iyi yansıttığını düşünerek, hesaplama yükümüzü arttırsada, projemizin geri kalanında termal titreşimleri kapatmamaya karar verdik.

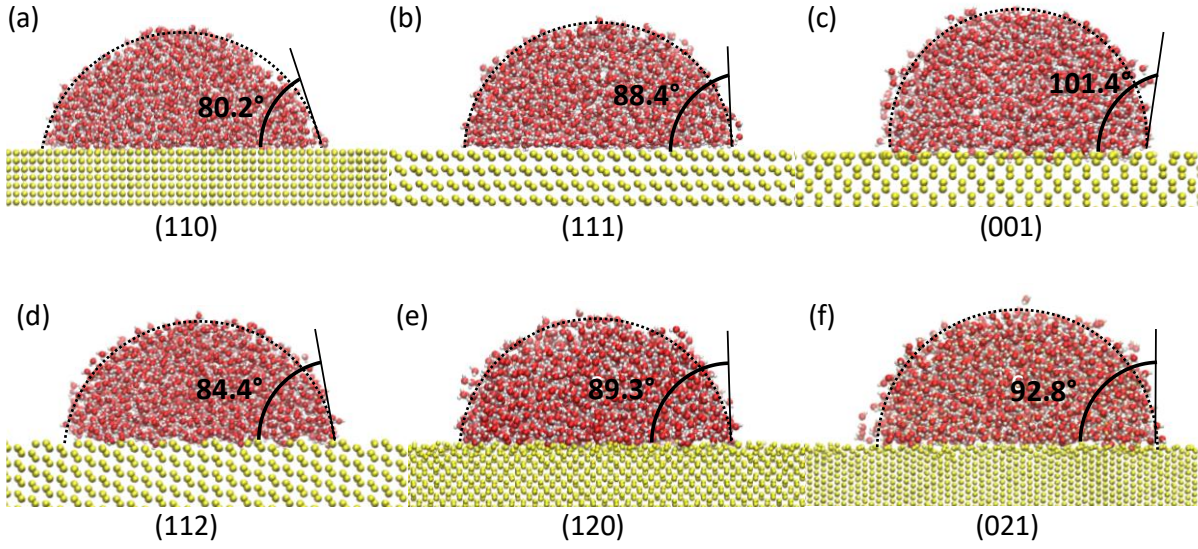


Şekil 3.4. Termal titreşimlerin ıslanma açısına etkisi a) termal titreşimlere sahip yüzey b) termal titreşimleri kapalı yüzey

Bütün bu çalışmalarımıza paralel olarak yüzey ve su arasındaki moleküler kuvvet etkileşimleri irdelemek istedik. Genel olarak moleküler dinamik simülasyonlarında moleküller

arasındaki kuvvet etkileşimleri ya da potansiyeller bir girdi olarak verilmelidir. Bu potansiyel parametreler belli bir madde içindeki moleküllerin etkileşimleri için quantum temelli hesaplardan sağlanmıştır ve literatürde mevcuttur. Fakat farklı maddelerin moleküllerinin etkileşiminde gerekli potansiyel parametreleri literatürde mevcut değildir. Literatürde genel olarak bu güne kadar gerçekleşmiş MD çalışmalarında “ortalama hesapları” dediğimiz modeller ile, bu iki maddenin kendi içlerindeki potansiyellerin ortalaması bir potansiyel parametre kullanılmaktadır. Böyle bir yaklaşımın doğru yüzey özelliklerini yaratamadığı ben ve bir çok diğer araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir.

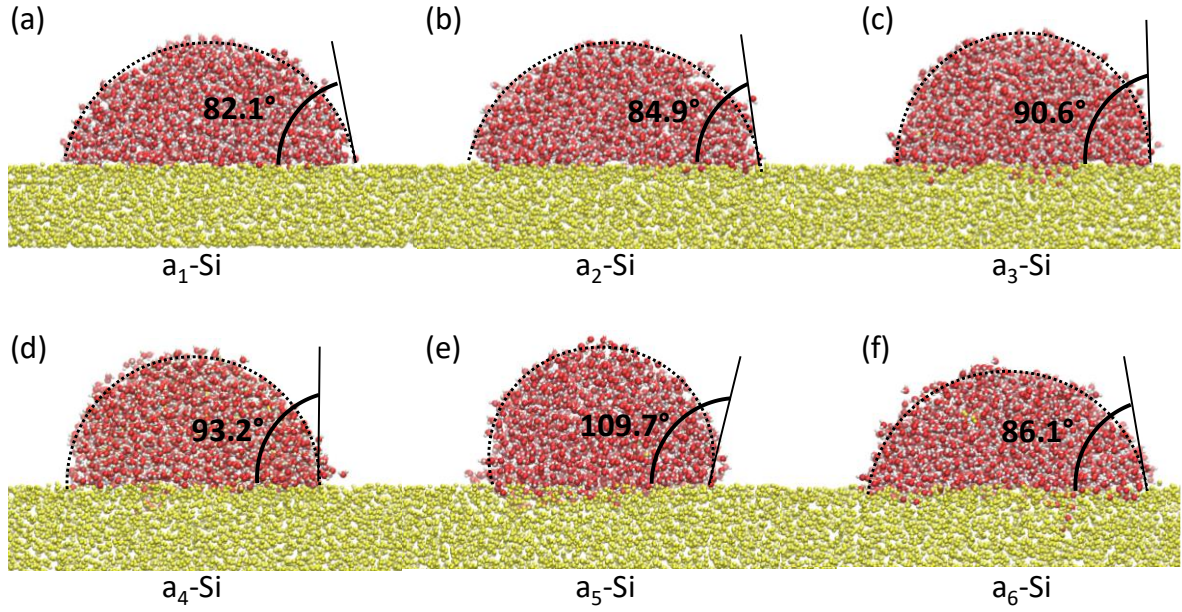
Eski çalışmalarım da bu konuya değinmişdim, silikon ve oksijen atomları arasındaki potansiyel parametrelerini incelemişdim. Si-O arasındaki etkileşimi modellerken Lorentz-Berthelot (LB) ve benzeri ortalama hesaplarının Silikonun deneysel olarak gözlemlenen ıslatma davranışından farklı bir davranış oluşturduğunu kanıtladım (Barisik & Beskok, 2013). Basit ortalama hesapları yerine deneysel olarak düz bir yüzeyde gözlemlenen ıslatma açısını oluşturabilecek parametreyi yine aynı çalışmada hesapladım. Paralel bir diğer çalışmamda bu parametre kullanılarak hesaplanan sıcaklık atlamasının da deneyler ile ölçüldüğünü kanıtladım (Barisik & Beskok, 2014). Fakat, düz yüzey silikon olarak bahsedilen çalışmada sadece belli bir moleküler kristal dizilim kullanılmıştır. Çalışmamda aldığım atıfları incelerken, yüzeydeki atom kristal diziliminin etkisi olacağından bahsedildiğini gördüm. Bu nedenle daha önce hesapladığım parametreyi tekrar incelememiz gerektiğine karar verdik. Geniş çaplı bir çalışma gerçekleştirerek, silikon yüzeyin sahip olabileceği bütün kristal yüzey aralığını belirledik. Bu aralıkta en yüksek ve düşük yüzey moleküler yoğunluğu olanları içerecek şekilde 6 farklı yüzey belirledik. Bu yüzeyler üzerinde silindirik damlacıklar oluşturduk. Şekil 3.5 de görüldüğü üzere ıslanma açısında ciddi bir değişim gözlemledik. Bize atıf yapan çalışmada, bizim (1,0,0) yüzeyinden farklı olarak (1,1,1) yüzeyinde aldıkları sonucun doğru olduğunu, kristal yapıyı değiştirdiğimizde ıslanma açısının değiştiğini gözlemledik.



Şekil 3.5. Çeşitli silikon kristal düzlemlerinin ıslanma açısı

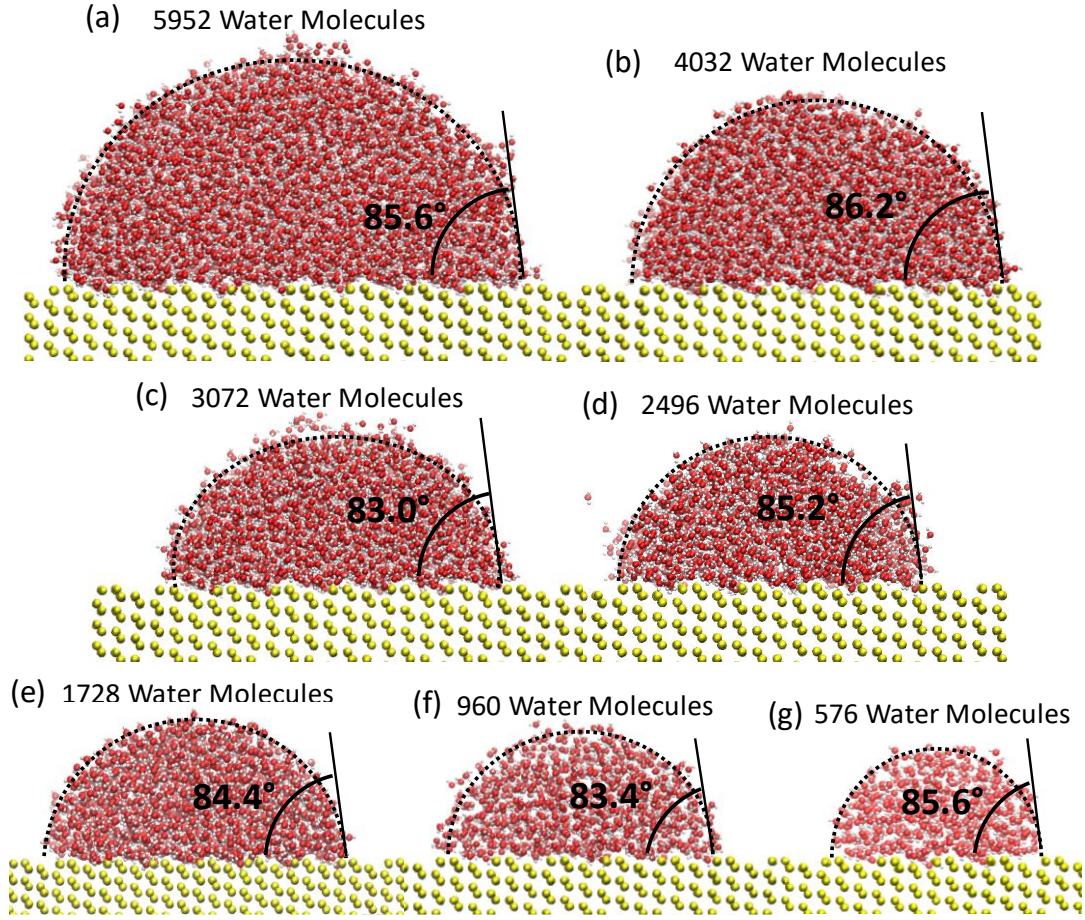
Gözlemlenen ıslanma değişimini yüzey moleküler yoğunluğu ile doğrudan korrelle edebilmemizi ve sonuçlarımızı sağlamlaştırmak için amorf yüzeyler ile çalışmamızı devam ettirdik. Benzer yüzey molekül yoğunluklarını amorf silikon sistemlerde oluşturduk. Amorf silikon oluşturma ve oluşan sonuçların mevcut deneysel sonuçlar ile özdeşleştirilebilmesi zorluydu. Fakat Koreli çalışma ortağımız bize destek oldu ve kolayca halledebildik. Amorf silikon oluşturulurken eritme ve katılaştırma potası boyutu değiştirerek yüzeyde farklı moleküler yoğunluklar elde ettik. Benzer nano ölçek teknikler literatürde mevcuttur. Soğutma hızının da amorflaşmaya etkisini inceledik. Şekil 3.6'de görebileceği üzere nano ölçekte bir amorfılama sistem boyutu değişimi ile oluşturulan yüzey moleküler yoğunluk değişimi ıslatma açılarını ciddi miktarda değiştirmiştir. Burada belirtmemiz gerekirken, yüzeyden uzakta katı içinde literatürce bilinen amorf silikon yoğunluğu oluşmuştur, değişim sadece yüzeysel olmaktadır.





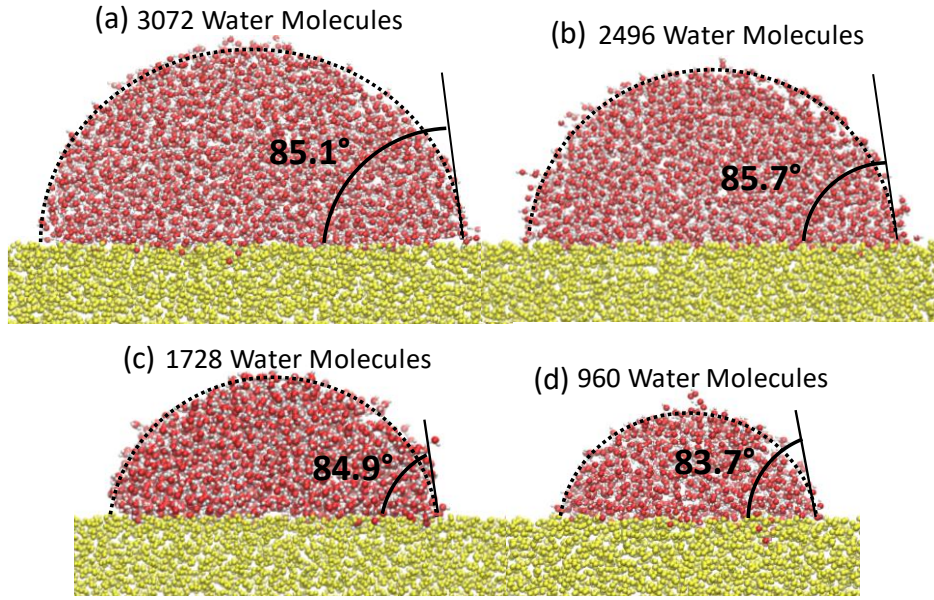
Şekil 3.6. Farklı yüzey yoğunluklarına sahip amorf silikon yüzeylerin ıslanma davranışı

Her ne kadar silindirik damlacık şekli çizgi gerilimi etkilerini önlese de, sıvı yüzey gerilimi Tolman uzunluğundan dolayı hala bir boyuta bağlı davranış geliştiriyor olabilir. Bu nedenle, farklı boyutta silindirik damlacıklar ve ölçülen temas açıları simüle ettik. Şekil 3.7, silindirik damlacığın, (112) silikon yüzeyinde 7.2nm (Şekil 3.7 (a)) ve 3.5nm (Şekil 3.7 (g)) arasında değişen taban yarıçapına sahip ıslatma davranışını gösterir. Temas açısı, çalışılan damlacık aralığında, Tolman uzunluğunun küçük olduğunu ve mevcut sistem üzerinde ihmal edilebileceğini göstererek neredeyse aynı kalmıştır. Çalışılan yüzeyler pürüzsüz olmasına rağmen, olası çivilenme etkilerini araştırmak için gerekli olan bir atom pürüzlülüğü vardır. Bu amaçla, en kıvrımlı (112) yüzeyini seçtik. Bununla birlikte, temas açıları Şekil 3.7'teki damlacık boyutundan bağımsız kaldığından çivilenme etkisi mevcut ıslatma ölçümlerini etkilemez.



Şekil 3.7. (112) yüzeyinin farklı damlacık boyutlarındaki temas açıları (a) 5952 su molekülü, (b) 4032 su molekülü, (c) 3072 su molekülü, (d) 2496 su molekülü, (e) 1728 su molekülü, (f) 960 su molekülü, ve (g) 576 su molekülü.

Daha önceki araştırmalara benzer şekilde, amorf silika yüzeyi için ölçülen temas açılarının muhtemel boyut bağımlılığı araştırılmıştır. Şekil 3.8'de değişken taban yarıçapına sahip silindirik su damlacıklarının ıslanma açılarını göstermektedir. Tolman uzunluğu ve çivlenme etkisinin mevcut sistem üzerinde önemsiz etkileri olduğunu gösteren benzer temas açıları ölçülmüştür.



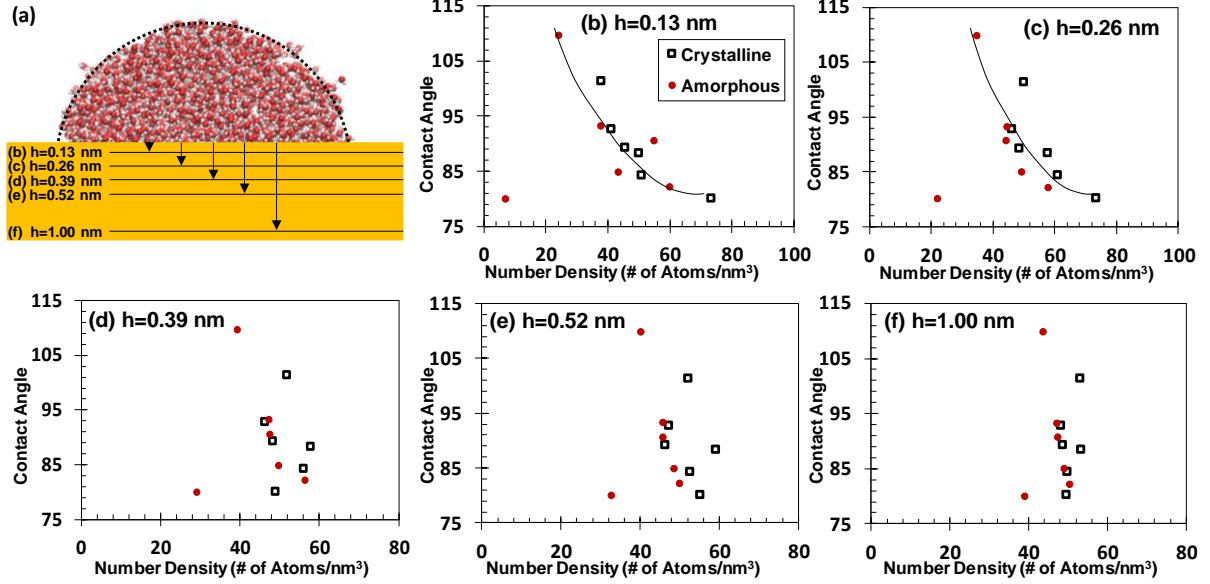
Şekil 3.8. (A) 3072, (b) 2496, (c) 1728 ve (d) a<sub>2</sub>-Si yüzeyinde 960 sayıdaki su molekülü içeren farklı boyutlardaki su damlacıkları ile ölçülen ıslatma açıları.

Bu araştırmalarımız sonucunda literatürde “çivlenme etkisi” (pinning effect) ismi verilen etkinin özellikle yüzey yapılarının bulunduğu durumlarda önemli bir etkisinin olacağını fark ettik. Literatürde bu konu üzerine çalışmalar ve mevcut bilgi birikiminin oldukça kısıtlı olduğunu gördük. Bunu bizim için büyük bir fırsat olduğunu fark ettik. Mevcut ölçümlerimiz ve yukarıda verdiğimiz çalışma belli bir su damlacığı boyutunda gerçekleştirildi. Bu doğrultuda, su damlacığı üzerinde oluşacak çivlenme etkisini karakterize etmemiz gerekli. Çivlenme etkisini örnek bir yüzey için halihazırda çalıştık.

Bu çalışmada sadece etkileşim parametresi sabitken yüzey ıslanma değişimini incelemedik. Çok önemli olarak, bir yüzey üzerinde ıslanma davranışının oluşmasında belirleyici olan molekülleri ve yerlerini belirledik. Geçtiğimiz 5 yıldır uygulanmaya çalışılan “ıslanmada geçirgen” malzemelerin aslında nasıl ve ne çerçevede geçirgen olabileceklerini gösterdik. Yeni nesil tek boyutlu malzemeler, yüzeylere belli amaçlar için kaplama olarak uygulanmaktadır. Örnek olarak, korozyondan korunmak istenen bir yüzey tek molekül kalınlığında ince bir hidrofobik grafin tabaka ile kaplanırken, halen hidrofilik kalabilmektedir. Bu fiziği belirleyebilecek etmenin, yüzeyden belli bir derinliğe kadar etken olan kuvvetler ve moleküller ile olabileceğini göstermek istedik. Devamında katı yüzey moleküler yoğunluğu tanımladık. Bu yoğunluğu farklı derinliklerde ölçtük. Hesapladığımız ıslanma açıları ile bu yoğunlukları korrele ederek, aslında hangi yoğunluğun ıslanma davranışında belirleyici olduğunu bulduk. Çok yeni çalışmalar yüzey yoğunluklarına bağlı ıslatma açısı



hesaplayabildikleri teoriler geliştirmeye çalışıyorlar. Mevcut literatürde katı yüzey yoğunluğunun hangi derinlikte tanımlanması gerektiği üzerine bir çalışma mevcut değildir. Sonuç olarak yüzeyden 0.13nm derinlikte hesaplanan katı yüzey yoğunluğunun gözlemlenen ıslanma davranışını açıklayabildiğini bulduk.



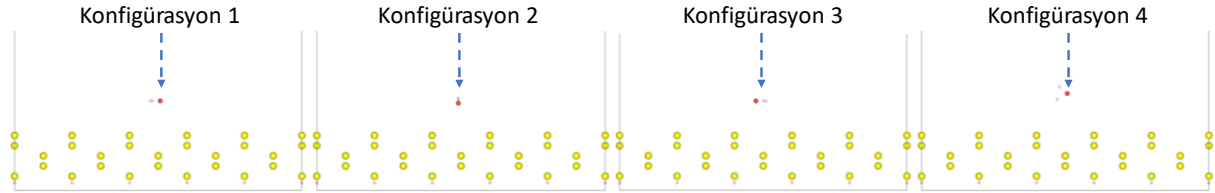
Şekil 3.9. Islanma açısına etkili ara yüzey kalınlığının ve yoğunluğunun incelenmesi

Bu çalışma sayesinde projemizde kullanacağımız Si-O parametresinin kristal yapıya bağlı olmayacağını ve kristal yapıya göre ıslanma davranışı değişiminin doğal olduğunu kanıtladık. Bu parametreyi projemizde rahatlıkla kullanacağız. Ek olarak oluşturduğumuz yüzey yapılarının moleküler yoğunluklarını da dikkatle incelememiz gerektiğini gördük. Sonuçlarımız "Molecular Simulation" dergisinde hakem değerlendirmesindedir. Makaleyi raporumuz ile size gönderiyoruz.

Diğer yandan Silika maddesi Silikon ve Oksijenden oluşmaktadır. Sadece  $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$  parametresi değil,  $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$  etkileşim parametresine de ihtiyaç vardır. Ön çalışmamızda  $O_{\text{su}}-O_{\text{su}}$  ile aynı kabul ettiğimiz bu parametrenin farklı değerler alabileceğini literatürde gördük. Silikada silikonlara bağlanmış oksijenin suda hidrojenlere bağlı oksijenden farklı potansiyel alanına sahip olabileceğini literatürdeki çalışmalar açıklamaktadır. Bu potansiyel değerleri  $O_{\text{su}}-O_{\text{su}}$  değerinden başlayıp daha yüksek değerlere çıkması fiziksel olarak irdelenmektedir. Böyle bir hesabı en iyi "Density Functional Theory" (DFT) ile hesaplamalı kuantum mekaniği modelleri ile elde edilebileceğini gördük. (Heiranian et al., 2017; Wu et al., 2016)

Bu doğrultuda bursiyerimize DFT yüksek lisans dersini aldırarak, ve dersin hocası ile çalışmalara başladık. Başlangıç olarak açık kaynak kodlu siesta programını kullanarak Van der Waals (VdW) etkileşimleri modellenmeye çalışıldı. Bu aşamada yaptığımız çalışmalar bize VdW etkileşimlerinin DFT yönteminin standartlarına göre uzun erimli sayıldığını ve bu yüzden VdW etkileşimleri için DFT metodu dahilinde başka modellere ihtiyaç duyulduğunu öğrendik. Kullandığımız program olan kütüphanesinde bulunan VdW modellerini inceleyerek KBM (Klimeš et al., 2010) ve BH (Berland & Hyldgaard, 2014) modelini hesaplama hızlarından dolayı seçtik.

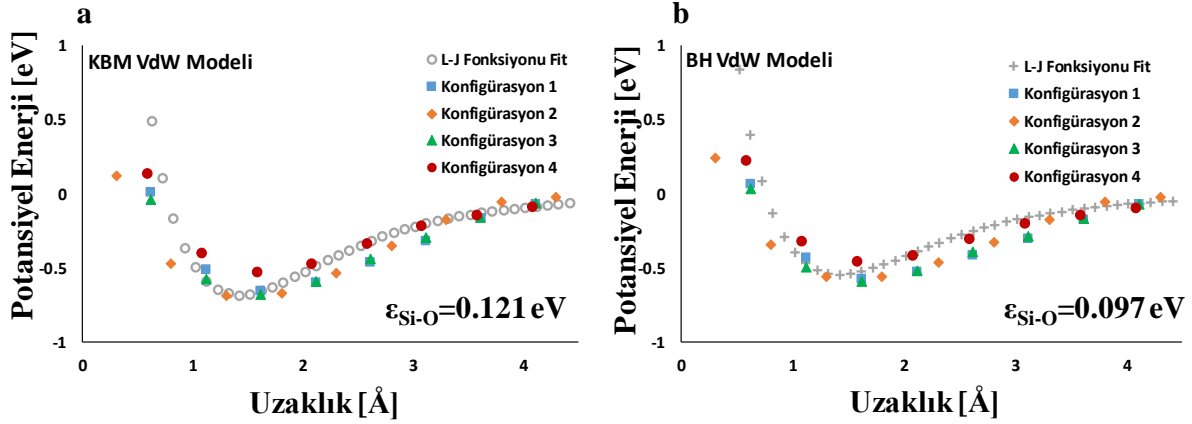
DFT ile ilk olarak silikon yüzey ile su molekülü arasındaki etkileşim enerjisinin bulup daha önce yaptığım çalışmayla karşılaştırarak kullandığımız yöntemin doğruluğundan emin olmak istedik. Daha sonra VdW etkileşimlerini modelleyerek gerekli etkileşim parametrelerini bulmak için izlenecek metodolojiyi literatürden edindik. Literatürde belirtilen çalışmalarda uygulandığı gibi bizde su molekülünü silikon yüzeye farklı konfigürasyonlarla yakınlaştırarak yüzeye su molekülü arasındaki de etkileşim enerjisini bulduk. Silikon yapı ve su moleküllerinin farklı konfigürasyonları Şekil 3.10 de gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Siesta programı dahilinde yapılan indentasyon çalışmaları

Aşağıda Şekil 3.11’de Siesta programı ile KBM ve BH VdW modelleri kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz silikon yüzey ve su molekülü arasındaki enerji-uzaklık eğrisi ve buna uygun olarak Lennard-Jones fonksiyonuyla gerçekleştirilen fit işleminin sonuçları gösterilmiştir. Fit atma işlemi sırasında  $\sigma$  parametresi 2.63 Å olarak sabit tutulup,  $\epsilon$  (enerji) parametresi değiştirilerek yüzeye su molekülü arasındaki potansiyel enerji eğrisi yakalanmaya çalışılmıştır. Şekil 3.11 incelendiğinde KBM ve BH modellerinin beklenenden yüksek etkileşim parametresi verdiği görülebilir. Bunun nedeni olarak yaptığımız çalışmalar sonucunda Siesta programı dahilinde bulunan ve atomları modellemek için kullanılan potansiyel fonksiyonlarının yetersiz olduğu kanısına vardık. DFT’nin VdW hesaplama modellerinin aslında direk hesap değil, uzak erimli kuvvetlerin tahmini olarak yakınsanması olduğunu öğrendik. DFT VdW modelleri aktif bir çalışma konusu olarak karşımıza çıktı, yani halen net olarak tam doğru sonuç veren model geliştirilememiş. Bu yüzden daha yenilikçi ve

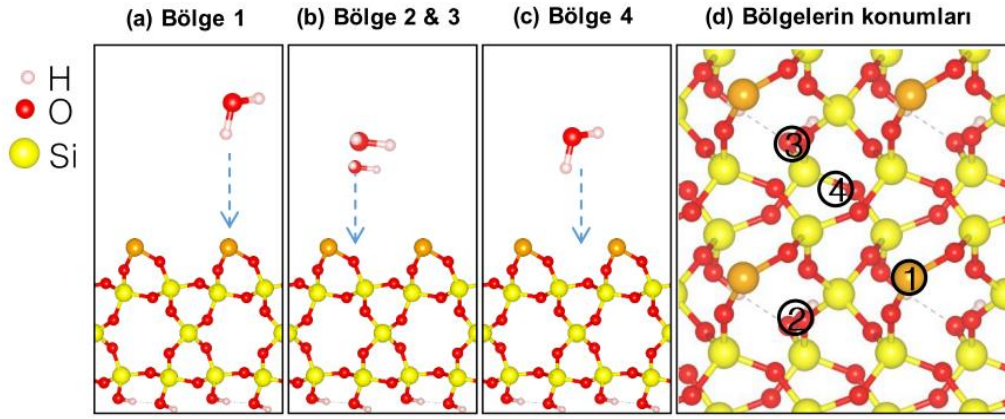
en son çıkan modelleri kendi koduna eklemeye çalışan ve içerisinde bulunan fonksiyonların profesyonel çalışanlar tarafından denenmiş/doğrulanmış olan yazılımlara yönelme kararı aldık. Ticari olarak satılan VASP kodunu kullanmaya karar verdik.



Şekil 3.11. Siesta programıyla yapılan indentasyon çalışması sonucuna göre elde edilen enerji-uzaklık eğrisi ve bu eğriyi Lennard-Jones fonksiyonuyla ifade etmek için kullanılan enerji parametresi, a ve b sırasıyla KBM ve BH modellerini gösterir.

Konuyu daha da detaylandırdığımızda bir diğer işbirliği yaptığımız araştırma grubundan destek almamız gerekti. Fotonik bölümlerinden konunun uzmanı hocalar ile çalışmaya başladık. Ayrıca fotonik bölümden bir bursiyer bulmamız büyük avantaj oldu. Silika yüzeyi ile su molekülü arasındaki etkileşimleri incelemek için VASP simülasyon paketi kullanarak ab-initio hesaplamaları yaptık. Birlikte çalıştığımız araştırmacıların deneyimleri doğrultusunda yapının değiş tokuş ve korelasyon enerjisini tanımlamak için genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı fonksiyonelinin (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) modelini kullandık. Silika yüzeyi ve su molekülü arasındaki van der Waals etkileşimlerini daha hassas bir şekilde hesaplamak için GGA fonksiyoneline düzeltme olarak DFT-D3 Becke Jonson methodu eklenmiştir. Hesaplamalarda kullanılan düzlem dalgaların kesilim (cut-off) kinetik enerjisi 500 eV olarak ayarlanmış olup iki elektronik basamak arasındaki toplam enerji farkı, yakınsaklık kriteri için  $10^{-5}$  eV alınmıştır. 0.05 eV genişliğindeki kısmi doluluğu saptamak için Gaussiyen dağılım methodu kullanılmıştır. Tek silika ve tek su molekülü optimizasyon hesaplamaları, yapılar üzerindeki basınç x, y ve z yönünde 1 kB altına ininceye kadar gerçekleştirilmiştir. Silikanın (100) yüzeyini oluşturmak için ve komşu levhaların yüzey üzerindeki etkilerinden kaçınmak için vakum aralığı x yönünde 35 Å alınmıştır. Konvansiyonel birim hücrenin örgü parametreleri  $a=9.83 \text{ Å}$  ve  $b=10.70 \text{ Å}$  olan bir silika yüzeyinin, komşu su molekülleri arasındaki periyodik sınır durumundan kaynaklı etkileşimleri engellediği kabul edilmiştir.

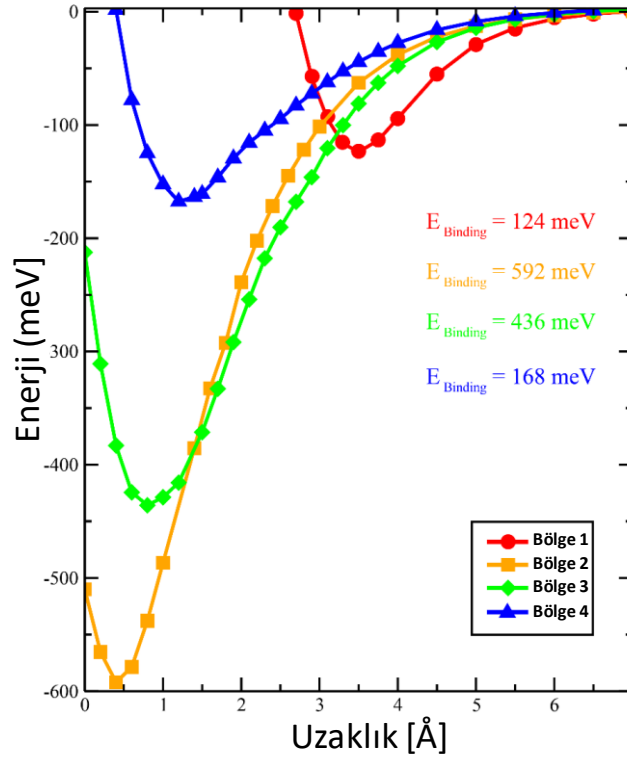
Silika yüzeyinin kesilmesi sonucunda en alt katmanda oluşan sarkan bağları ortadan kaldırmak için hidrojen atomları yerleştirilmiştir. Oluşturulan (100) silika yüzeyini, 3 boyutlu yığinsal silika yapısına benzetebilmek için levha kalınlığı 8 Å olarak alınmıştır. Geçmiş çalışmalar göstermiştir ki, atomlar arasındaki potansiyel enerji yüzeyi ab initio hesaplamaları kullanılarak bulunabilmektedir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen etkileşme enerjileri sayesinde deneysel sonuçlarla kıyaslanabilen kuvvet alan parametreleri elde edilebilmektedir. Silika ailesinin oda sıcaklığındaki stabil polimorfu olan alfa kuartzın (100) yüzeyinin ıslanma karakterizasyonunu inceleyebilmek ve devamında ise silika-su etkileşim parametrelerini elde edebilmek için ab initio toplam enerji optimizasyon hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. İlk önce, silika yüzeyindeki farklı noktaların su molekülünü nasıl adsorpladığını inceledik.



Şekil 3.12. a, b, c Farklı bölgeler üzerinde gerçekleştirilen indention işlemlerinin yan yüzden görünümü. İndention işleminin uygulandığı tüm bölgelerin üstten görünümü (d).

Olası adsorpsiyon bölgeleri olarak, en üstteki silikon atomunun tepesi, vadinin merkezinin üstü ve en tepede bulunan silikon atomlarından birbirlerine en yakın olanların ortası belirlenmiştir. Bu bölgeler Şekil 3.12'da gösterilmiştir. Su molekülünün silika yüzeyinde seçilen bölgelere dahil edilmesiyle, bu bölgelerin su molekülüyle olan etkileşimlerini inceleyebilmek için optimizasyon hesapları yapılmıştır. Geometrik optimizasyon hesaplarına dayanarak, su molekülünün seçilen bölgelere yakın noktalarda stabil olarak kaldığı gözlemlenmiştir. Bölge-1 ve bölge-2'nin üzerinde bulunan su molekülleri yüzeyde bulunan silikon atomlarına doğru ilerleyerek birbirlerinin benzeri haline gelmişlerdir. Bunun yanısıra bölge-1'e yerleştirilen su molekülü silikon atomu üzerindeki konumunu korumuştur. Bu bölgeler toplam enerjileri bakımından kıyaslandığında, bölge-2 ve bölge-3'ün, bölge-1'den enerji bakımından daha avantajlı oldukları saptanmıştır. Bu sebeple bölge-1'in bağımsız etkileşimleri simule etmekte daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, silika yüzeyine

yaklaşan ilk su molekülleri bölge-1 ve bölge-2'nin etrafındaki güçlü bağlanma enerjisine sahip örgü noktalarını sature eder. Bu yüksek etkileşimli noktalar sature olduktan sonra ise su molekülleri site-1 gibi enerji bakımından daha az elverişli olan noktalara yerleşir. Su molekülü ve silika yüzeyi arasındaki tam bağlanma enerjilerini bulmak için elde edilen adsorpsiyon bölgelerine indentasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon bölgelerinin dışında, su molekülünün zayıf etkileşimli noktadaki davranışını daha net bir şekilde anlayabilmek için olası adsorpsiyon bölgesi olmayan bölge-4'te hesaba katılmıştır.

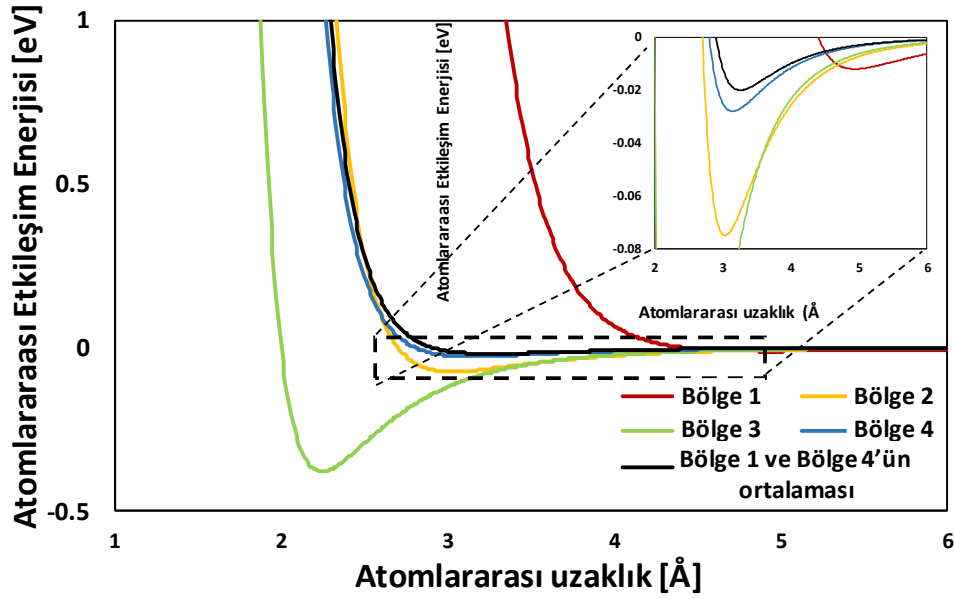


Şekil 3.13. VASP yazılımıyla, silika yüzey üzerinde çeşitli bölgelerde yapılan indentasyon sonucundan elde edilen enerji-uzaklık eğrileri ve su molekülünün yüzeye bağlanma enerjileri

Şekil 3.13'de gösterilen bölgelerin potansiyel enerji bükeyinin doğru bir şekilde elde edilebilmesi için, su molekülü indentasyon işleminden önce en tepedeki silikon atomundan en az 7 Å yukarıya yerleştirilip kontrollü bir şekilde, adım adım silika yüzeyine yaklaştırılmıştır. İndentasyon işleminin her bir adımında H<sub>2</sub>O'nun oksijen atomu sabit tutulmuştur. Hidrojen atomları ise doğru pozisyonlarını bulabilmeleri için oksijen molekülünün pozisyonuna göre hareket etmekte serbest bırakılmışlardır. İndentasyon sonuçlarından anlaşıldığı üzere, su molekülünün yüzeye bağlanma enerjisi bölgelere göre farklılık göstermektedir. Şekil 3.13'de ki bölge-2 ve bölge-3'ün etkileşim potansiyel profili göz önüne alındığında, silika ve H<sub>2</sub>O arasında güçlü etkileşimlerin gerçekleştiğini anlaşılmaktadır. Bu

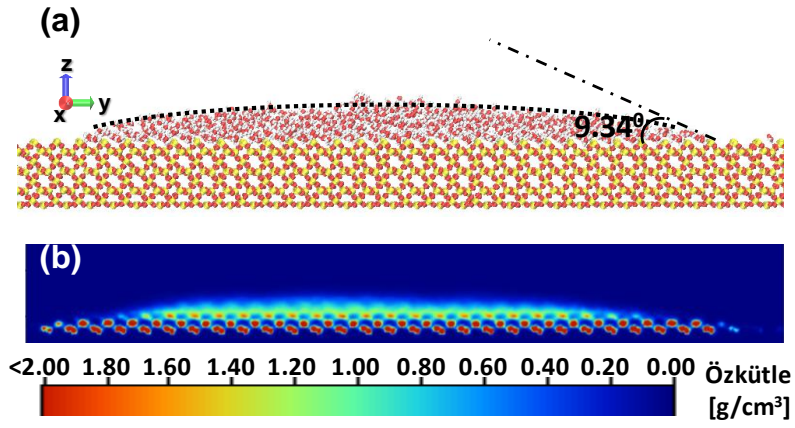


bölgelerin bağlanma enerjileri ise 592 meV ve 436 meV olarak hesaplanmıştır. Bunun dışında, zayıf etkileşme gözlemediğimiz bölge-1 ve bölge-4 ün bağlanma enerjileri 124 meV ve 0.168 meV olarak bulunmuştur.



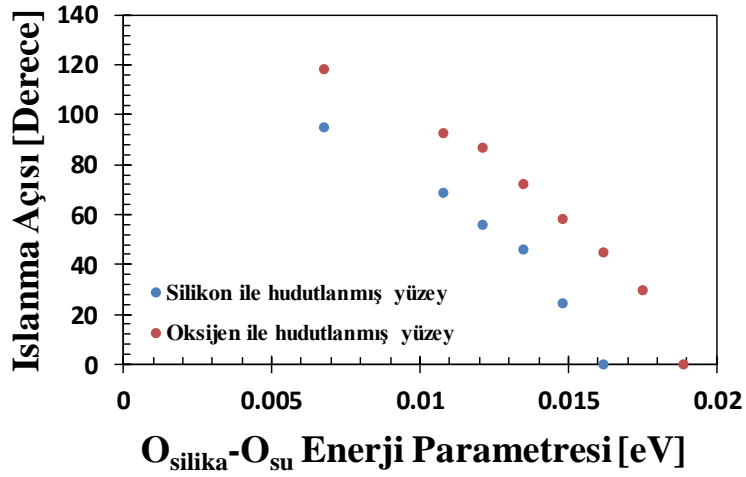
Şekil 3.14. Silika üzerinde çeşitli bölgelerden elde edilen L-J parametrelerinin, iki atom arasındaki uzaklığa bağlı değişimi.

Bu aşamadan sonra, tüm bölgelerden elde ettiğimiz enerji-uzaklık eğrilerinin hepsini Lennard-Jones fonksiyonunu kullanarak formülize ettik. Bunun sonucunda, elde ettiğimiz  $O_{\text{silika}}$  ve  $O_{\text{su}}$  atomları arasındaki enerji uzaklık eğrileri Şekil 3.14'de verilmiştir. Bu aşamada bölge 2 ve bölge 3'ten elde ettiğimiz enerjileri, kimyasal bağlanma enerjileri olduğu için moleküler dinamik simülasyonlarında kullanmamaya karar verdik. Bölge 1 ve bölge 4'ün ortalamasını alarak silika yüzey ve su molekülü arasındaki Van der Waals etkileşimlerini MD ile doğru şekilde modelleyebileceğimiz sonucuna ulaştık. Bu düşünceyle oluşturduğumuz MD simülasyonunda alfa quartz silika yüzey üzerinde suyun ıslanma açısını  $9.34^\circ$  bulduk. Bulduğumuz sonuç deneysel çalışmalarla uyuşmaktadır (Qi et al., 2013). Aşağıda Şekil 3.15'de yüzey üzerindeki suyun durumu ve özkütle dağılımı gösterilmiştir. Makalemiz neredeyse bitmek üzeredir. Ortak çalışma olduğu için hep birlikte yazmak biraz uzun sürdü. Makalenin son halini ekte sizlere sunuyoruz.



Şekil 3.15. Bölge 1 ve Bölge 4ün ortalaması alınarak elde edilen L-J parametresinin, MD simülasyonu sonucunda elde edilen a) ıslanma açısı b) su moleküllerinin özkütle dağılımı.

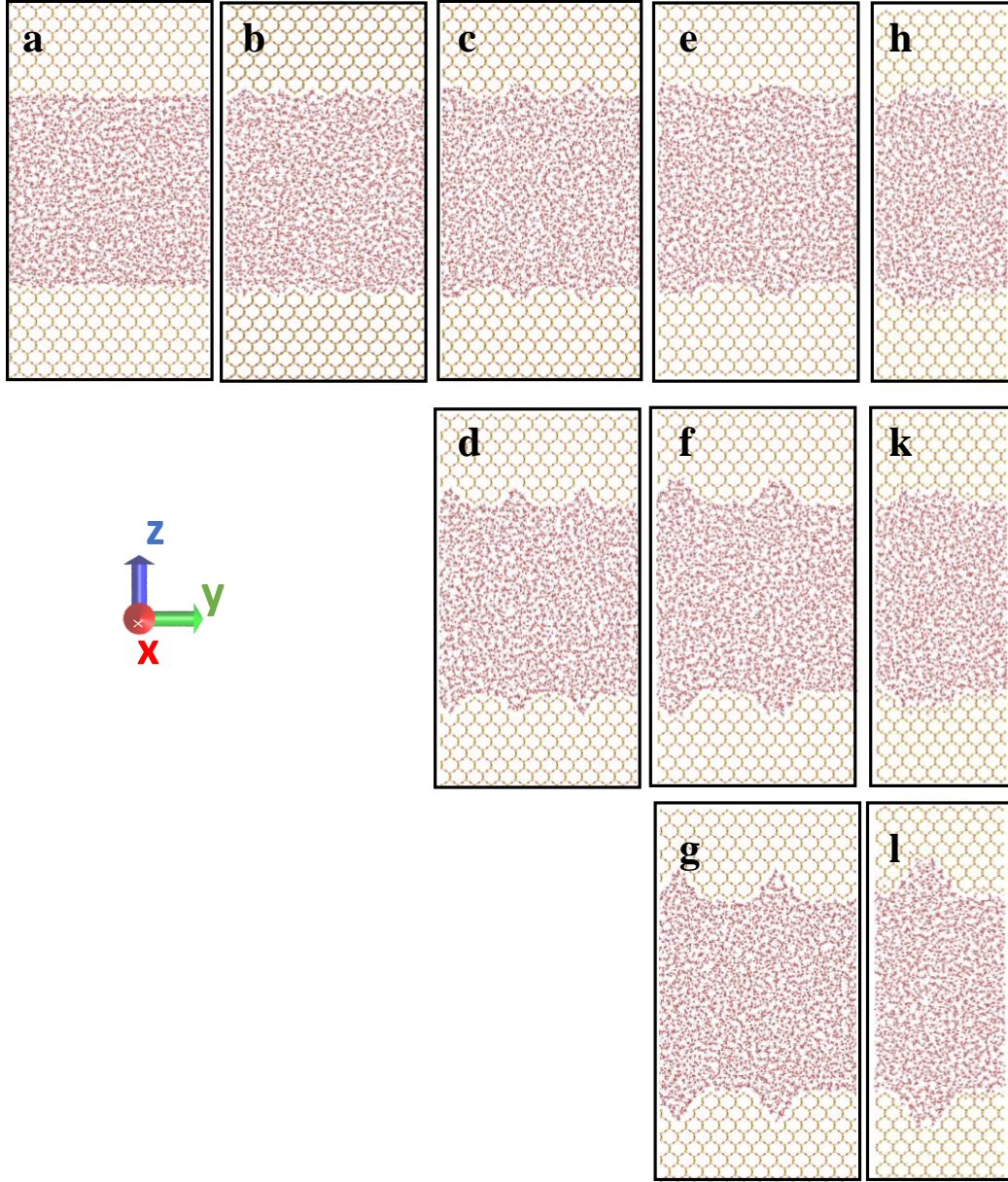
Deneyisel çalışmalar düz ve temiz bir silika yüzey üzerinde geniş bir aralıkta değişen ıslanma açısı sonuçları göstermektedir. Bunun nedeni daha önce bahsettiğimiz gibi  $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$  parameteresinin  $O_{\text{su}}-O_{\text{su}}$  parameteresinden başlayarak katı elektron durumuna göre değişim göstermesidir. Bu nedenle, DFT çalışmasıyla elde ettiğimiz etkileşim parametresinden  $O_{\text{su}}-O_{\text{su}}$  parameteresine kadar değişen bir aralıkta  $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$  parameteresi seçerek parametrik bir çalışma gerçekleştirmeye karar verdik. Hazırladığımız bütün bu sistemi ve etkileşim parametre aralığı ile ıslatma açısı ölçümleri almaya başladık. Sonuçlar ön gördüğümüz gibi. Yüzey yapıları ile ıslatma açılarının ciddi şekilde değiştiğini gördük. Buna ek olarak, deneyimlerimiz sonucunda yüzeylerin en üst kesitinde oksijen yada silikon moleküllerinin olmasının, yani yüzey kristal kesitinin ıslatmayı etkilediğini gözlemledik. Literatürde en üst katmana göre ıslanma davranışının değiştiğini iddaa eden çalışmaya rastladık (Ramos-Alvarado et al., 2015). Şekil 3.16'da en üst katmandaki atomun türüne bağlı olarak, aynı etkileşim enerjisine sahip olursa bile, ıslanma açısının değişebileceği gösterilmiştir. Şekil 3.16'ya göre en üst yüzeyde oksijen atomlarının bulunması kaba bir tabirle kontak açısı  $30^\circ$  arttırır.



Şekil 3.16. En üst katman atomlarının,  $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$  enerji parametresine bağlı olarak ıslanmaya etkisi

### 3.3. Silika Kanal İçinde Su Akışı Modellenmesi (İP3):

Bu iş paketi İP2'ye paralel olarak ikinci bursiyer ile yürütüldü. İP2 de modellediğimiz düz yüzeylerden iki tanesini üst üste koyarak bir kanal oluşturduk. Oluşturduğumuz kanalları Şekil 3.17'de göstermekteyiz. Öncelikli olarak kanal boyutu hesaplanarak düz yüzey için modelleme yapılmıştır. Kanal genişliği ve uzunluğu 6 nm olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra da kanal derinliği 2.54 nm olarak seçilmiştir. Bu seçim silika yüzeyin yapısı dikkate alınmıştır. Kanal yapısı oluşturulduktan sonra bu hacimdeki standart termodinamik koşullar hesaplanarak gerekli su molekülü sayısı belirlenmiştir. Örnek olarak düz yüzeyli kanal için oluşturduğumuz hacimde standart termodinamik koşullarını sağlayacak su molekülü sayısı 3040 adet olarak belirlenmiştir. Düz yüzey de yapılan çalışmaların akabinde, silika yüzeylerde farklı geometrilere pürüzlülük oluşturularak bu pürüzlü yüzeylerin akışa ve hız profiline olan etkisi incelenmiştir. Pürüzlü yüzeyler oluşturulurken kanaldaki boşluk miktarının artacağı göz önünde bulundurularak, düz yüzey için belirlenen 3040 adet su molekülü sayısında artışa gidilmiştir. Bu artış sonucunda su molekülü sayısı 3304'e kadar yükseltilmiştir. Bunun yapılmasının nedeni ise suyun yoğunluk değerinin sabit tutulmaya çalışılmasıdır. Sonuç olarak, düz yüzeyde dahil 10 adet farklı yüzeylere sahip kanallar oluşturulmuştur. Başlangıç olarak etkileşim parametreleri belirlediğimiz  $Si_{\text{silika}}-O_{\text{su}}$  ve  $O_{\text{silika}}-O_{\text{su}}=O_{\text{su}}-O_{\text{su}}$  limitinden seçildi.

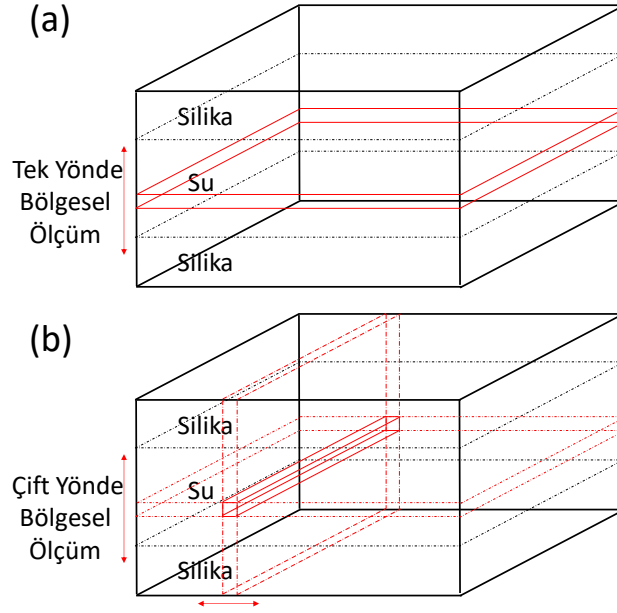


Şekil 3.17. Farklı yüzey yapılarına sahip kanallar.

Şekil 3.17’de düz yüzeyden (Şekil 3.17(a)) başlanarak bütün pürüzlü yüzeylerde (b,c,d,e,f,g,h,k,l) gerçekleşen kanal modelleri gösterilmiştir. Bu modeller tasarlanırken kanaldaki alt ve üst nano yapılar aynı hizaya getirilmiştir. Bu yapılara ilaveten ters simetri durumunda incelemek istedik. Örnek olarak en büyük yüzey yapısına sahip Şekil 3.18(g)’deki kanalın ters hizalı şeklini çalıştık (Şekil 3.18(b)). Akışın oluşumunda asimetric hız profili oluşumunu gördük, fakat ortalama kayma hızlarının benzer olması nedeniyle aynı yüzeylerin ters varyasyonlarını şuan için çalışmamaya karra verdik. Fakat diğer yandan katı moleküllerinin termal titreşimlerinin ıslanmaya ve kayma hızına etkili olduğunu gördük. Bahsettiğimiz gibi literatürde özellikle akış çalışmalarında yüzey moleküllerinin yerleri sabit



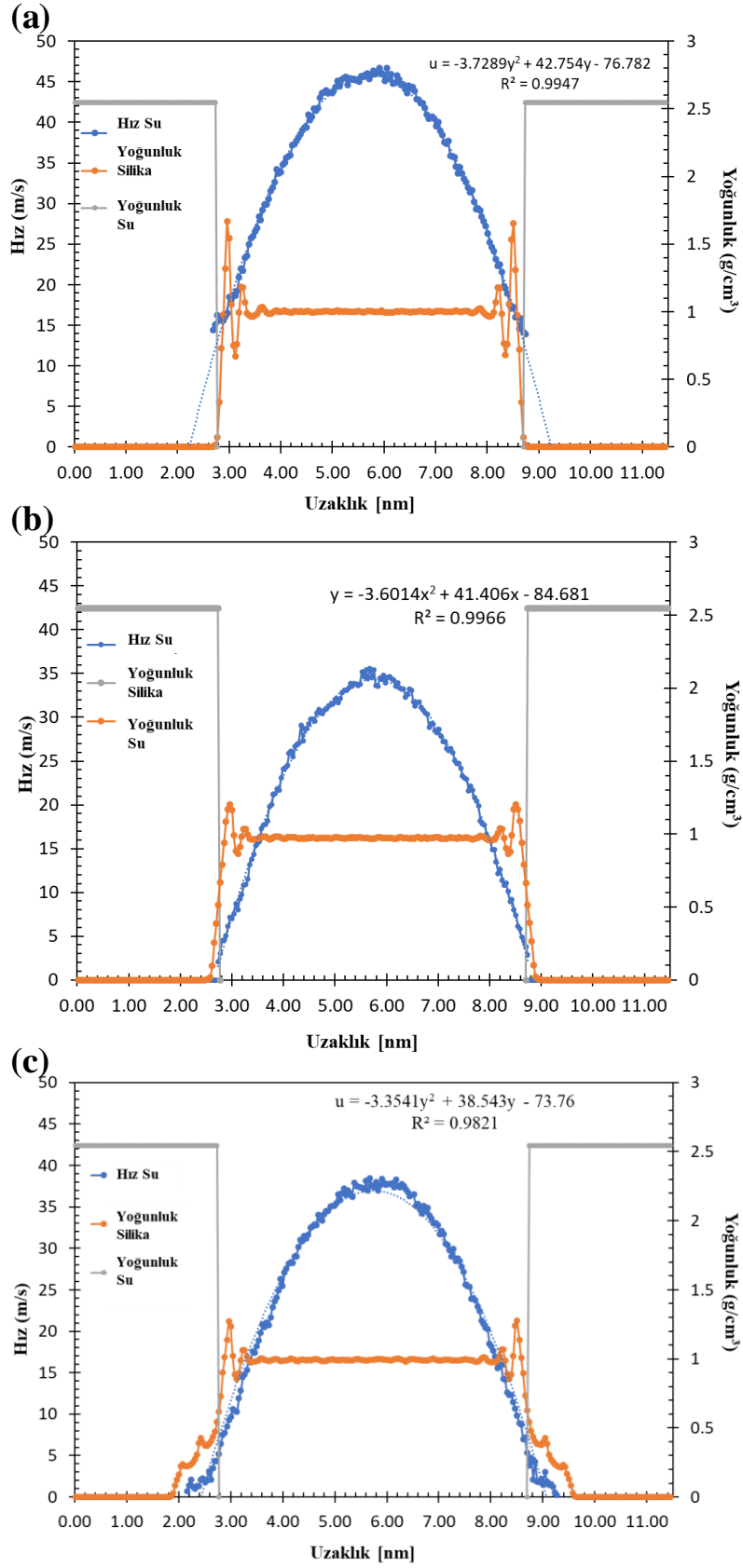




Şekil 3.19. İstatistiksel hesaplarda kullanılan ölçüm kutuları (a) duvara dik yön boyunca bölgesel ölçüm alınması, (b) duvara dik ölçümlerin duvar boyunca farklı yerlerden ölçüm alınması.

Şekil 3.20’de örnek olarak üç farklı kanalda ölçülen yoğunluk ve hız dağılımları gösterilmektedir. Düz (Şekil 3.17a), en az pürüzlü (Şekil 3.17b) ve en çok pürüzlü (Şekil 3.17g) yüzeye sahip kanalları seçtik. Sonuçlar kanal yüzeyine paralel uzanan kutular içerisinde yüzeye dik olarak farklı mesafelerde ölçüldü. Akış boyunca su molekülleri üzerine aynı kuvvet uygulanmasına rağmen kanallarda oluşan su hızları farklılık gösterdi. Düz yüzeyli kanalda (Şekil 3.20a) su moleküllerinin hızı 50m/s’ye yakın iken pürüzlü yüzeylerde hızın düştüğü tespit edilmiştir. En az pürüzlü yüzeye sahip kanalda (Şekil 3.20b) en düşük su hızı gözlemlenirken en pürüzlü (Şekil 3.20c) yüzeye sahip kanalda pürüz etkisinin azaldığı görülmektedir. Görüldüğü üzere en pürüzlü yüzeyde oluşan girintilere su molekülleri yerleşerek akış boyunca hız kayması yaratmaktadır. Başka bir deyişle akış boyunca su molekülleri pürüzlü yüzeylerin aralarına dolarak kanal boyunca, hiçbir pürüzlülük yokmuş gibi ekstra bir katman görevi görmektedir. Ancak en az pürüzlü yüzeyde ise akış boyunca pürüzler arasına girebilen su miktarı oldukça az olduğu için su molekülleri kanal boyunca birbirini etkileyerek akışın daha yavaş gerçekleşmesine neden olmuştur.





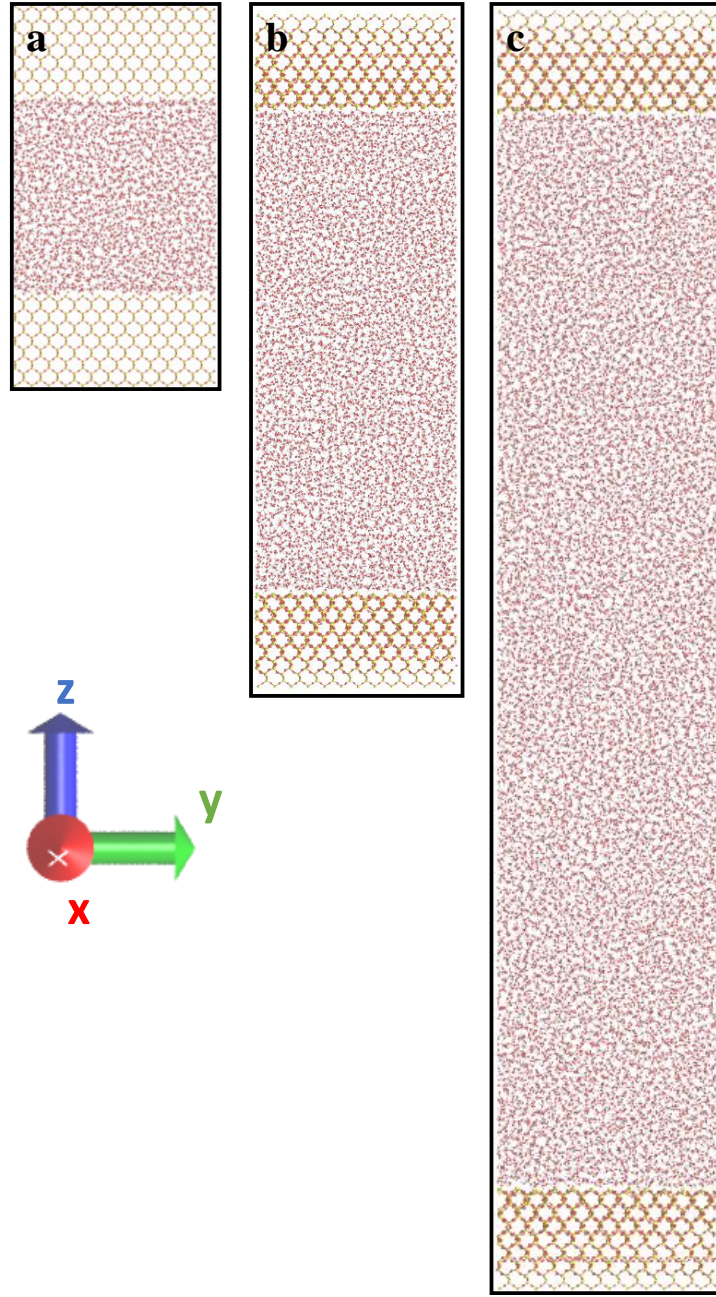
Şekil 3.20: Kanal içinde tek yönde alınmış ortalama silika yoğunluğu, su yoğunluğu ve su hızı değişimi. (a) Şekil 14a kanalı içinde, (b) Şekil 14b kanalı içinde ve (c) Şekil 14g kanalı içinde.

Ölçülen hız ve yoğunluk grafikleri kullanılarak kanal boyunca oluşan hız kayması miktarı hesabı yapılmıştır. Hesaplama işlemi kayma hızı denklemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle yoğunluk değerleri baz alınarak duvar lokasyonu ve bu lokasyondaki su hızı belirlenmiştir. Ardından Şekil 3.20'deki hız grafiklerine eğilim çizgileri eklenerek hız profiline ait denklem elde edilmiş ve bu denklemin türevi kullanılarak da yüzeydeki kayma oranı ( $dv/dy$ ) hesaplanmıştır. Kayma hızı ( $v_{kayma}$ ) ve yüzeydeki kayma oranı bilgileri kullanılarak kayma uzunluğu ( $L_s$ ) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de gösterdik. Bu sonuçlar ışığında, incelenen kanallar arasında yüzeydeki pürüzlülüğün artışının kayma uzunluğuna etkisi görülebilmektedir. Pürüzlülük arttıkça yüzeyde meydana gelen kayma miktarında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3.1 Şekil 3.20'de incelenen kanallarda yüzey yeri, kayma hızı, hız gradient ve kayma uzunluğu.

	$y$ (nm)	$V$ su hızı (m/s)	$dv/dy$	$L_s$
<b>Düz yüzey</b>	2.81	15.5	21.79758	0.711088
<b>En az pürüzlü yüzey</b>	2.7	1.89	21.95844	0.086072
<b>En çok pürüzlü yüzey</b>	2.35	1.36	22.77873	0.059705

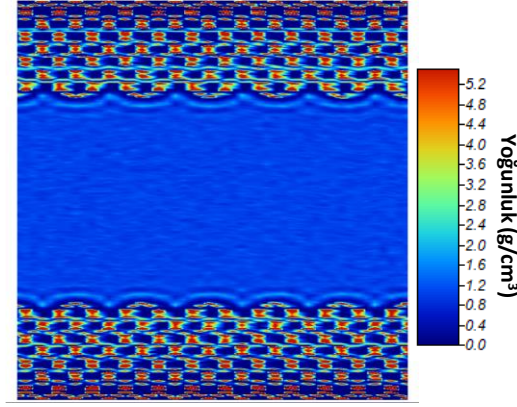
Gerçekleştirdiğimiz yüzey kaymalarının temel olarak yüzey durumunun ve arayüzdeki malzemelerin özelliği olduğunu kanıtlamak için benzer ölçümleri farklı boyutlara sahip kanallarda gerçekleştirdik. Bunu incelemeyi planladığımız yüzey aralığında gerçekleştirmeye devam edeceğiz. Kayma uzunluğunun ( $L_s$ ) ve kanal yüksekliği ile belli boyutların üstünde ilişkili olmadığını kanıtlamak istiyoruz. Böylelikle kanal boyutundan bağımsız genel bir korrelasyon kurabileceğiz. Bu konuya bir ışık tutmak amacı ile kanal yüksekliği ilk olarak seçilen 6nm'den 15nm ve 30 nm değerlerine sırasıyla çıkartılarak araştırmaya devam edilmiştir. Simülasyonlar örnek simülasyonlar Şekil 3.21'de gösterilmektedir.



Şekil 3.21: Farklı yüksekliklere sahip kanallar (a) 6nm, (b) 15nm ve (c) 30nm.

Herbir yüzey yapısı durumunda kayma hızının doğru yerlerde belirlenebilmesinin kurmak istediğimiz korrelasyon için oldukça önemli olduğunu gördük. Bu doğrultuda Şekil 3.19'da da bahsettiğimiz üzere kanal içindeki yoğunluk ve hız dağılımlarının yüzeye dik ve paralel yönde iki boyutta da incelenmesi gerekli. Örnek bir iki-boyutta yoğunluk dağılımı Şekil 3.22'da gösterilmektedir. Çalışmanın devamı niteliğinde gerçekleştirilen bütün yapıların yoğunluk ve hız değerleri için 2 boyutlu veri gruplama (2d binning) çalışması yapılmıştır. Bu çalışma ile pürüzlülüğün yoğunluğa ve hıza olan etkisi derinlemesine incelenmek istenmiştir. Akış hızının doğru modellenmesi, hız kayması değerinin hesaplanması için oldukça önemli bir

faktördür. 2 boyutlu inceleme yapılarak daha hasas bir modelleme çalışması elde edilmeye çalışılmıştır. 2 boyutlu yapılan çalışmalara örnek olarak bir modelleme yapılmış ve Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Bu çalışmanın devamı olarak 2 boyutlu veri gruplama işlemi bütün modeller için uygulanacaktır. Böylelikle sisteme pürüzlülüğün etkisi detaylı bir şekilde incelenebilecektir.



Şekil 3.22: Kanal içi yoğunluk kontörü. Şekil 3.17b'de gösterilen kanal durumu içindir.

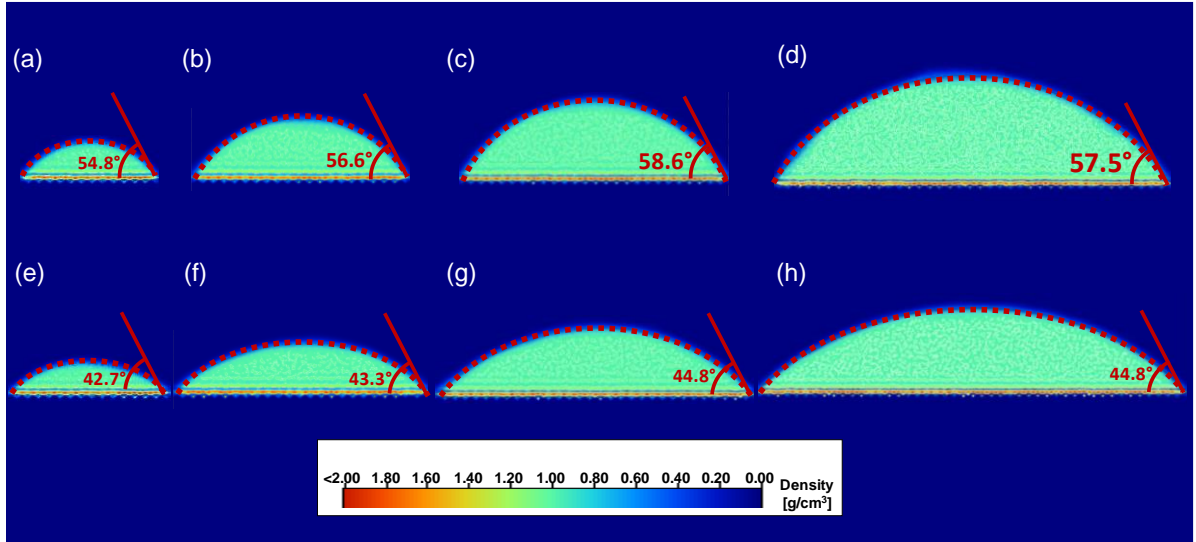
Kanal içi akış simülasyonu sistematiğimizi tamamladık. Önümüzdeki dönemde bütün sonuçları detaylı olarak çalışacağız. Gerekli olacak yeni simülasyonları gerçekleştireceğiz.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Yüzey Enerjisi Değişiminin İslatmaya Etkisinin Bulunması (İP4):

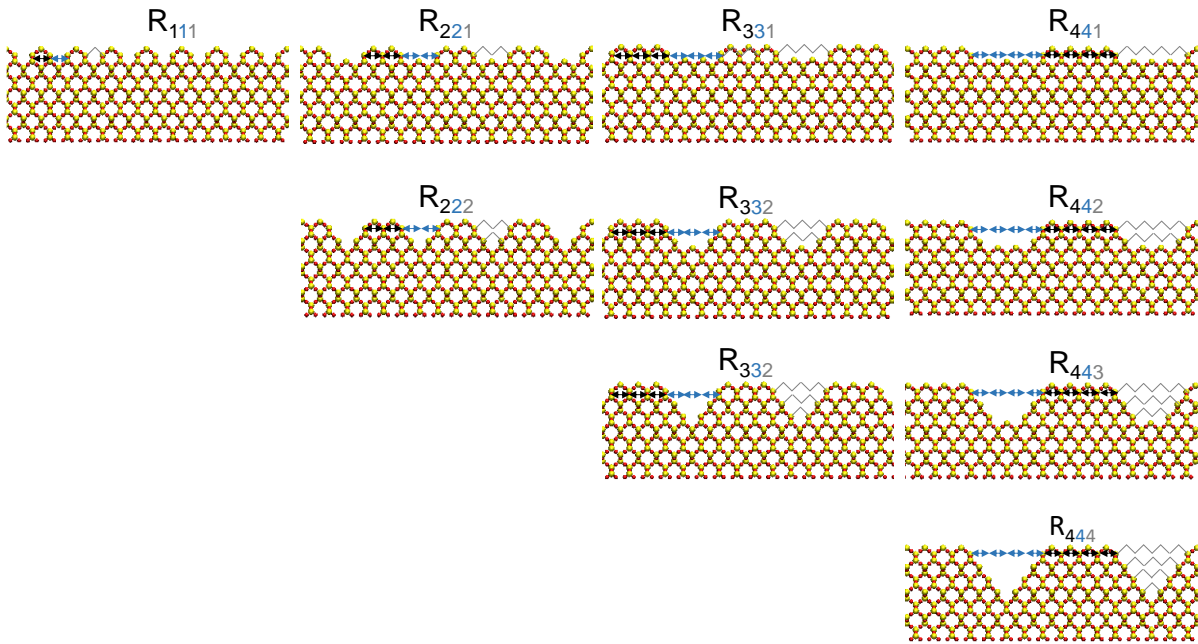
İş paketi 2'nin sonunda uygun bulduğumuz etkileşim parametreleri ve silika sistemleri ile çalışmalarımıza başladık. Çalışmak üzere iki etkileşim parametresi seçtik ve ıslatma çalışmalarımız detaylı olarak gerçekleştirdik.

MD çalışmalarında, büyüklükten bağımsız temas açısı ölçümleri elde etmek için silindirik damlacıkların kullanıldığı belirtilse de önerilen kuvvet alanı parametrelerinin geçerliliğini sağlamayı hedefledik. Bu nedenle, silindirik damlacıkların boyuttan bağımsızlığını incelemek için MD simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, pürüzsüz silika yüzeyindeki ıslanma davranışını araştırmak için dört farklı damlacık hacmi seçilmiştir. 1200, 3000, 5000 ve 8000 tane su moleküllerine sahip damlacıklar modellenmiştir. Her iki etkileşim parametresi için ıslanma davranışı araştırılmış ve su-silika sistemlerinin temas açısı ölçümleri Şekil 4.1.'de gösterilmiş ve Şekil 4.1.'de, damlacık boyut değişimleriyle temas açısında küçük değişiklikler görülmektedir. Küçük değişiklikler termal dalgalanmalardan kaynaklanabilir. Dolayısıyla, Şekil 4.1.'den MD ıslatma çalışmalarındaki silindirik damlacıkların boyuttan bağımsız temas açısı ölçümlerine yol açtığı anlaşılabilir.



Şekil 4.1. Silindirik su damlacıklarının boyut bağımsızlığının araştırılması. (a), (b), (c) ve (d),  $1.8 \cdot \epsilon_0$  durumu için sırasıyla 1200, 3000, 5000 ve 8000 su molekülünden oluşan damlacıkların ıslanma açısını gösterir. Benzer şekilde, (e), (f), (g) ve (h),  $2.0 \cdot \epsilon_0$  durumunda, sırasıyla 1200, 3000, 5000 ve 8000 su molekülünden oluşan damlacıkların ıslanma açısını gösterir.

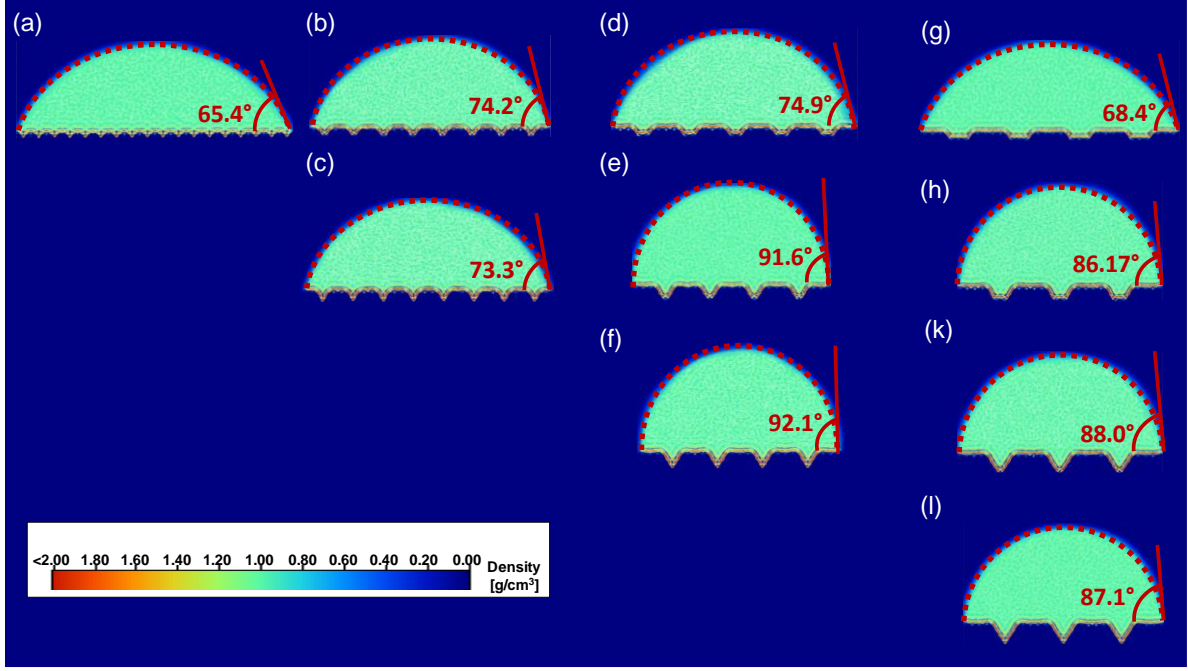
Silika yapısının beta kristobalit formu, kristal yapısından dolayı moleküler dinamik çalışmalarında avantajlıdır. Doğasının bir parçası olarak, beta kristobalit altıgen petek yapıları oluşturur ve bu yapılar periyodik sınır koşulları oluştururken modellemeyi kolaylaştırır. Aynı zamanda bu çalışmada yüzey pürüzlülüğü bu altıgen petek yapıları kullanılarak oluşturulmuştur. Tekrarlanan petek yapısının birim pürüzlülük elemanı olduğu varsayılarak, yüzeyler  $R_{xyz}$  olarak ifade edilir. Burada,  $x$  yüzey yapısını oluşturan birim pürüzlülük elemanı sayısını,  $y$  yüzeyden çıkarılan birim pürüzlülük elemanı sayısını ve  $z$  dikey doğrultuda yüzeyden silinen O-Si-O tabakasının sayısını belirtir. Bu analogiyle oluşturulan nanodesenlenmiş yüzey yapıları Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Nanodesenlenmiş silika yüzeyleri

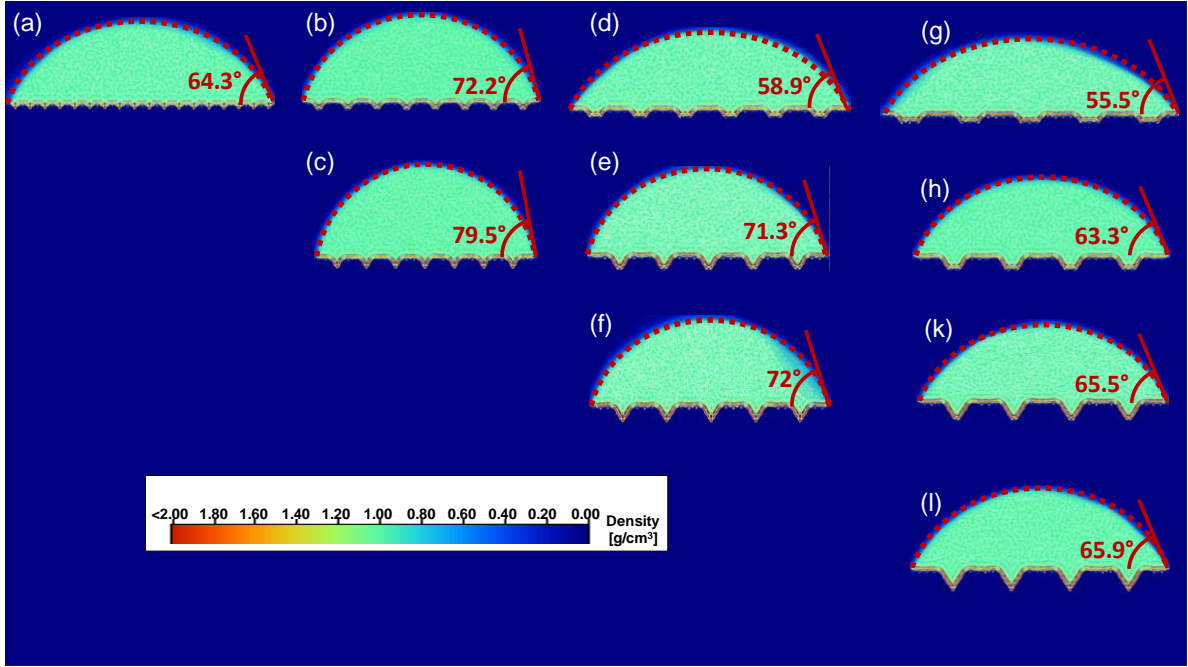
Simülasyon silika yapısı ve nano ölçekli bir su damlası modellenmesiyle oluşturulur. Simülasyon kutusu,  $x \times y \times z$  yönlerinde yaklaşık  $30\text{m} \times 4\text{nm} \times 20\text{nm}$  boyutlarından oluşturulmuştur. Periyodik sınır koşulu  $x$  ve  $y$  yönünde uygulanırken,  $z$  yönü parçacıkları simülasyon kutusunun içinde tutmak için parçacıkların hızını terse çeviren yansıtıcı bir sınırla sınırlandırılmıştır. Damlacıkların temas açısı, zamana bağlı ortalama su yoğunluklarından ölçülür. Su yoğunluğu,  $yz$  düzleminde  $0,5 \times 0,25 \text{ \AA}$  boyutunda oluşturulan kutuların içindeki ortalamasıyla ölçülür. NVT topluluğu ilk önce sistemin dengeye ulaşmasını sağlamak için kullanılır. Daha sonra  $2 \text{ ns}$  NVE topluluğu uygulanır ve herhangi bir değişiklik meydana gelmediğinden emin olmak için sistem gözlenir. Sistemin dengede olduğundan emin olduktan sonra,  $2 \text{ ns}$  için ortalama su yoğunluğuna yönelik işlemler gerçekleştirilir. Yoğunluk konturları, bölgesel su dağılımından ve damlacık şekillerinden elde edilir.





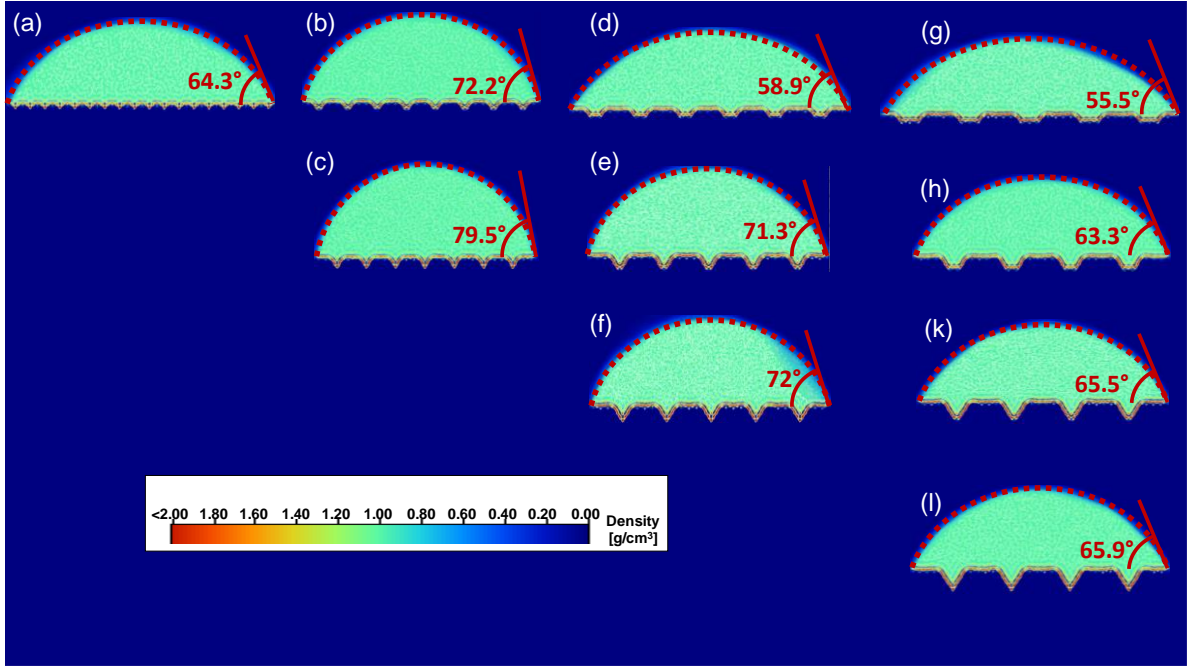
Şekil 4.3. Durum 1 için ölçülen temas açıları

Şekil 4.3'te durum 1'in temas açıları sunulmuştur. Her desenlenmiş yüzeyin temas açısı düz yüzeyden yüksek bulunmuştur. Durum 1'de, minimum desen derinliği ve genişliğine sahip yüzeyde en düşük temas açısı gözlenir. Oyuk genişliği yaklaşık 1 nm, Şekil 4.3 (b) ve (c), olduğunda, oyuğun derinliği ıslatma üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir, çünkü her iki durumda temas açıları neredeyse aynıdır. Bununla birlikte, daha yüksek oyuk genişliği için, örneğin, Şekil 4.3 (g), (h), (k) ve (l), oyuk derinliğindeki artış başlangıçta temas açısında artışa yol açar, ancak oyuk derinliğinin etkisi bir yerden sonra sabit kalır. Benzer bir durum Şekil 4.3 (d), (e) ve (f) 'de bir başka boşluk genişliği için gözlemlenmiştir. Ayrıca  $R_{332}$  ve  $R_{333}$  yüzeylerinde hidrofobik ıslatma davranışı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. Durum 2 için ölçülen temas açıları

Durum 2'nin temas açıları Şekil 4.4'te sunulmuştur. Durum 1'e benzer şekilde, nanodesenlenmiş yüzeylerdeki tüm temas açıları düz yüzeyden daha yüksektir.  $R_{222}$  yüzeyinde maksimum temas açısı, gözlenmektedir. Durum 1'e benzer şekilde, boşluk derinliği 1 katmandan büyük olduğunda,  $R_{333}$ ,  $R_{443}$  ve  $R_{444}$  yüzeyleri için boşluk derinliğinin etkisi kaybolur. Durum 1'den farklı olarak, nanodesenlenmiş yüzeylerin hiçbirinde hidrofobik ıslanma davranışı gözlenmemektedir.

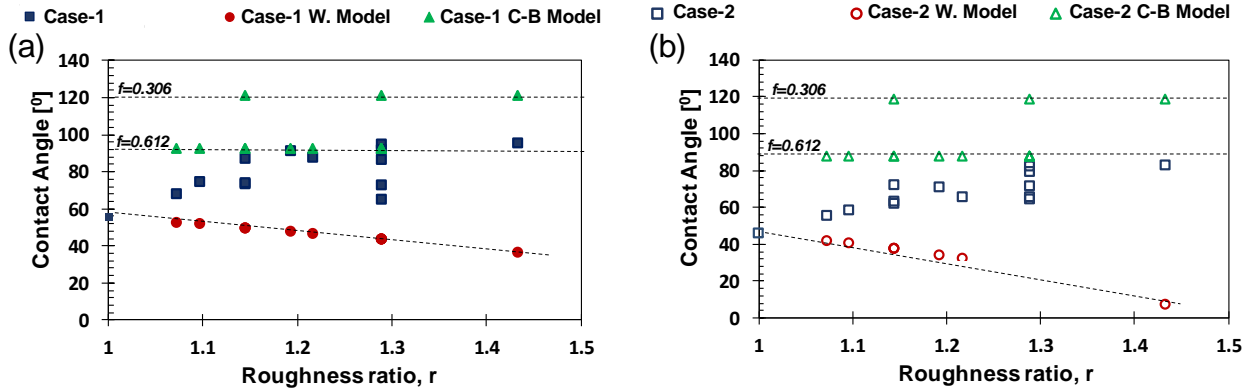


Şekil 4.5. Durum 2 için ölçülen temas açıları

Temel teori yapılarına sahip düz olmayan yüzeylerin ıslanma davranışlarını açıklamak için modeller geliştirmiştir. C-B ve Wenzel modelleri, yüzey arayüzey gerilimlerinin arayüzey alanlarla doğrusal olarak orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Her iki model de pürüzlülüğün etkisini basit bir korelasyonda ele almaktadır. Örneğin, pürüzlülük oranı ( $r$ ), gerçek alanın izdüşüm alana oranını tanımlar ve Wenzel modeli, katı-sıvı arayüzey geriliminin pürüzlülük oranı ( $r$ ) ile orantılı olarak arttığını varsayar. Benzer şekilde, C-B modeli, yüzey fraksiyonunun ( $f$ ) bir fonksiyonu olarak arayüzey gerilimlerinin doğrusal olarak değiştiğini varsaymaktadır. Hem  $f$  hem de  $r$  parametreleri, yüzey yapılarının boyutuna ve şekline bağlı olarak hesaplanır ve Tablo 4.1'de, bu çalışmada kullanılan oluklu yüzeylerin pürüzlülük parametreleri sunulmaktadır.  $R_{111}$ ,  $R_{222}$  ve  $R_{444}$  yüzeylerinin pürüzlülük oranı aynı değeri verir. Ayrıca  $R_{221}$  ve  $R_{442}$  yüzeylerinin pürüzlülük oranı aynıdır.



Makroskopik modelin nano ölçekli pürüzlülüğe uygulanabilirliği, Şekil 4.7'de incelenmiştir. Wenzel modelinin yüzeylerin temas açısını gerçekten düşük olarak tahmin ettiği dikkat çekilebilir. Wenzel modeline göre, düz yüzey hidrofilik ise (hidrofobik) yüzey pürüzlülüğü yüzeyi daha hidrofilik (hidrofobik) yapar veya bunun tersi olur, diğer tarafta, C-B modelleri çoğunlukla temas açısını fazla tahmin etmektedir ancak Durum 1'in  $R_{332}$  ve  $R_{333}$  yüzeyleri için, C-B modeli nanodesenlenmiş pürüzlü yüzey ile uyumludur. Bununla birlikte, durum 2 için, aynı yüzeylerin ıslanma açıları aynı model tarafından yüksek tahmin edilir. Makroskopik modeller arasındaki anlaşmazlık nedeni, ortalama alan yaklaşmasından kaynaklanabilir. Bu nedenle, olukların içine yoğunlaşan tabakalaşma veya desen kenarlarının yakınına çivilenme gibi yerel etkiler, makroskopik modellerden sapmanın nedeni olabilir. Bu nedenle, makroskopik modellerin nano desenli yüzeylerin ıslanma açısı karakterizasyonu için yetersiz olduğu bulunmuştur.



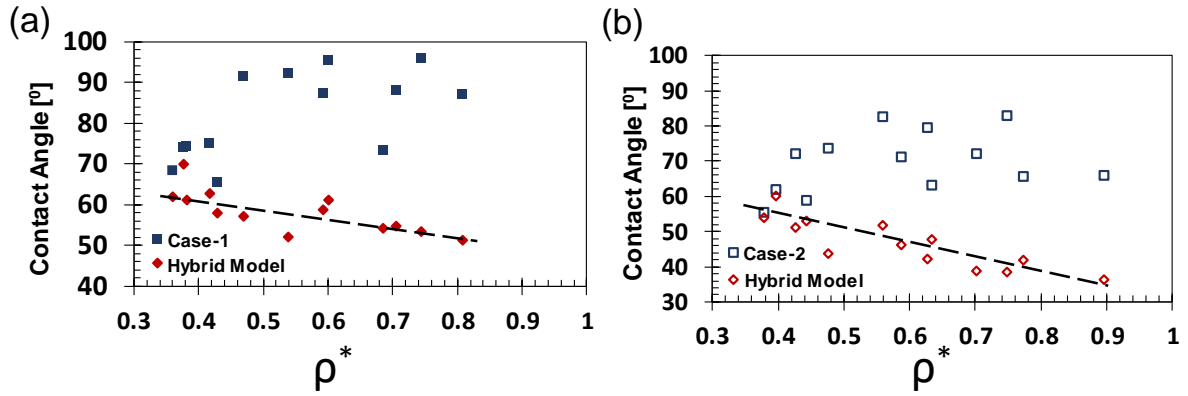
Şekil 4.7. Wenzel ve Cassie-Baxter modellerinin temas açısı tahmini ve nanodesenlenmiş silikanın ölçülen temas açıları (a) Durum 1 ve (b) Durum 2

Genel teoriyi denememiz ardından, bu mevcut teorinin eksikliklerini görüp düzeltmek amacıyla geliştirilmiş diğer teorik yaklaşımları da test ettik. Literatürde bu iki teorinin birleşiminin daha doğru sonuçlar vereceği düşünülmüş ve farklı birleşimler önerilmiştir. Bu hibrit Cassie-Baxter ve Wenzel modelleri arasında, Yen ve Soong<sup>54</sup> tarafından önerilen yaklaşım, Durum 1 ve Durum 2 için uygun görünmektedir. Bu yaklaşım hem pürüzlülüğü, desenlerin geometrik parametrelerini hem de boşlukların içindeki sıvı yoğunluğunu dikkate almaktadır. Kısaca, Wenzel durumunu ve Cassie-Baxter durumunu, boşluk içindeki özkütle ile korele etmektedir. Wenzel durumu tamamen uygulanabilir olduğunda, boşluk içindeki ortalama özkütlenin su damlasındaki ortalama özkütleyle eşit olması gerektiğini varsayarlar. Bu yaklaşıma göre, oyuk içindeki özkütlenin su damlasındaki özkütleden sapması hem

Cassie-Baxter durumunun hem de Wenzel durumunun varlığından kaynaklanır. Bu model aşağıdaki gibi sunulmuştur:

$$\cos \theta_{C-W} = f_w \cos \theta_w + (1 - f_w) \cos \theta_C \quad (4.1)$$

Burada  $\theta_{C-W}$ ,  $\theta_C$ ,  $\theta_w$  simgeleriyle sırasıyla hibrit modelin tahmin ettiği temas açısı, C-B modelinin tahmin ettiği temas açısı ve Wenzel modelinin tahmin ettiği temas açısı belirtilir. Ayrıca Wenzel durumunun fraksiyonu olarak  $f_w$  parametresi tanımlanır ve  $f_w$  parametresi oyuk içindeki ortalama su yoğunluğuyla ( $\rho^*$ ) eşit kabul edilir. Böylelikle doğru hesaplanabildiği düşünülmeyen yüzey fraksiyonu, yüzey adhezyonu ile korrele edilmeye çalışılmıştır. Bu işlemler sonucunda, hibrit model yüzey su yoğunluğunun fonksiyonu şeklinde ıslatma açısı hesaplanmaktadır.

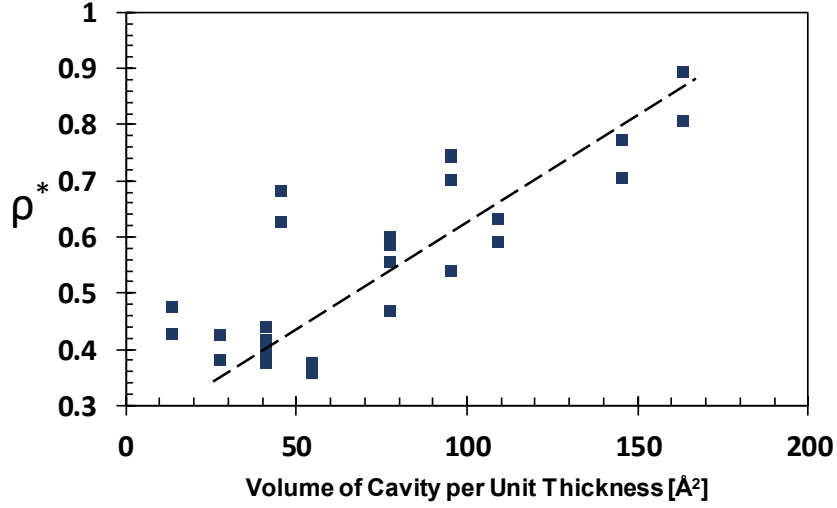


Şekil 4.8. Hibrit modelin ıslanma açısı tahminleri ve ölçülen temas açıları (a) Durum 1 ve (b) Durum 2

Hibrit modelin temas açısı tahmini, Şekil 4.8'de verilmiştir. Hibrit model çoğunlukla nanodesenlenmiş silika yüzeylerin ıslanma açısını düşük tahmin etmektedir. Yakın tahminler, her iki durumda da yalnızca  $R_{441}$  yüzeylerinde gözlenir. Başarısızlığın nedeni, Wenzel durumunun fraksiyonunun hibrit yaklaşımla fazla tahmin edilmesi ve hibrit modelin gerçeklerden daha fazla hidrofilik yüzeyleri öngörmesidir. Bu nedenle, Yen ve Soong tarafından yapılan yaklaşım başarısız olur (2016). Çalışmaları dikkatlice incelendiğinde, yüzeylerin pürüzlülük oranlarını sistematik olarak değiştirdikleri, ancak yüzey tabanındaki kalınlığın iki veya üç atom katmanından oluştuğu görülmektedir. Bu nedenle, boşlukların içindeki su moleküllerinin adsorpsiyonu düşük tahmin edilebilir, çünkü atomlar arasındaki etkileşim, MD simülasyonlarında bir nanometre olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, onların durumunda, silikon tabakalarının kalınlığı en az bir nm olmalıdır. Eksik katmanlar, su molekülleri ile yüzey arasındaki çekim kuvvetini azaltabilir.



Oyuktaki su yoğunluğunun damladaki su yoğunluğundan sapması hibrit Cassie-Baxter ve Wenzel durumunu önermek için kullanılmasına rağmen, oyuk içindeki ortalama yoğunluk olukların ıslanmaya etkisini yakalayabilir. Bu yüzden ıslatma davranışını karakterize etmek için bir araç olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, oyuk içindeki ortalama yoğunluk nanodesenlenmiş yüzeyler için ayrıca incelenmiştir.

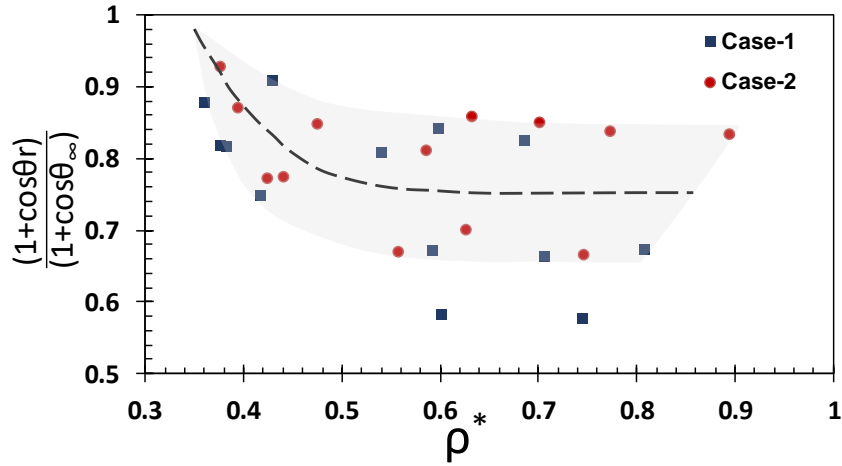


Şekil 4.9. Normalize olmuş oyuk yoğunluğu ile normalize adezyon işi arasındaki ilişki

Şekil 4.9'da, boşluk içindeki normalize edilmiş su yoğunluğu,  $\rho^*$  birim kalınlık başına oyuk hacminin bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Yüzey desenleri 2 boyutlu olarak tasarlandığı için, oyuk hacmi birim kalınlık başına hacim şeklinde sunulmuştur. Bu şekilden, boşlukların içindeki su dağılımının beklendiği gibi boşluk hacminin bir fonksiyonu olarak nitelendirilebileceği anlaşılabilir. Eğilim, daha küçük oyuklar için oyukların içindeki yoğunluğunun damlacıktaki şu yoğunluğundan daha çok çok ayrıştığını göstermektedir. Bununla birlikte, su ve silika yüzeyleri arasındaki farklı etkileşim kuvvetinin bir sonucu olarak aynı boşluk hacmi için yoğunluklarda küçük sapmalar gözlemlenebilir.

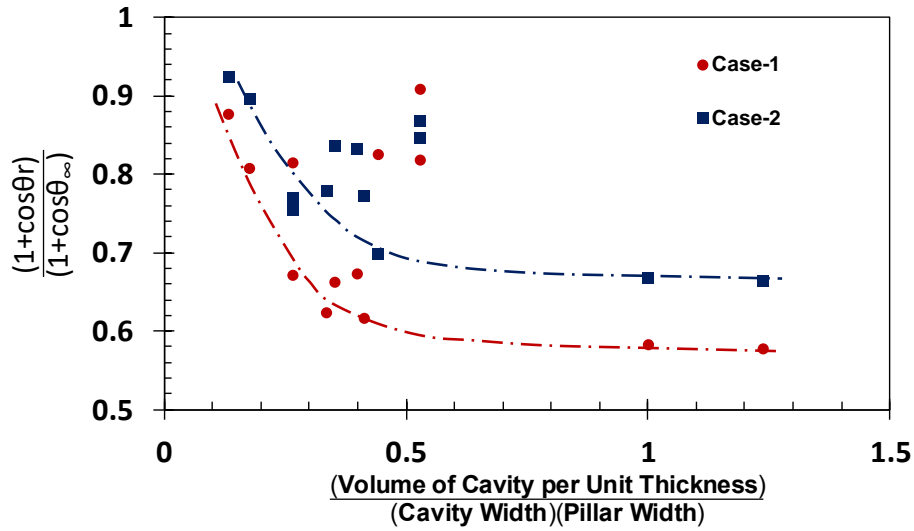
Şekil 4.10'da normalize oyuk yoğunluğu ile normalize adezyon işi arasındaki ilişki, oyuk içindeki normalize su yoğunluğunun temas açısındaki değişiklik üzerindeki etkisini araştırmak için sunulmuştur.  $1 + \cos\theta$  terimi doğrudan adezyon işinin çarpanıdır, bu yüzden  $(1 + \cos\theta)$  boyutsuz yapışma işi olarak kabul edilebilir ve, her bir desenli yüzeyin yapışma işi, düz yüzeylerin yapışma işi ile normalleştirilir. Normalizasyon işleminde, sırasıyla  $\theta_r$  ve  $\theta_\infty$ 'un pürüzlü temas açısını ve pürüzsüz yüzeylerin temas açısını simgelemiştir ve  $(1 + \cos\theta_r) / (1 + \cos\theta_\infty)$  ifadesiyle normalizasyon gerçekleştirilmiştir.  $(1 + \cos\theta_r) / (1 + \cos\theta_\infty)$  ifadesi, adezyon işinde oyuklar nedeniyle ne kadar sapma gözlemlendiğini gösterir. Derece 0'dan

$\pi$ 'ye yükseldikçe kosinüs fonksiyonunun değeri azalmasından dolayı, nanodesenlenmiş yüzeyin temas açısı arttıkça normalize adezyon işindeki sapma artar. Yüzeyler 1 katmanlı derinliğe sahip olduğunda ve oyuk içindeki normalize yoğunluğun 0.5'ten az olduğunda, oyuk içindeki su yoğunluğu arttıkça bu yüzeylerde adezyon işi daha fazla sapar. Eğer, oyuk içindeki normalize yoğunluğun 0.5'ten fazla olursa, normalize yoğunluk arttıkça pürüzlü yüzeylerin temas açısındaki değişiminin sabit kaldığı anlaşılabilir. Bununla birlikte, benzer yoğunluk değerleri için normalize yapışma çalışmasındaki büyük farklılıklar kaydedilmiştir. Yoğunluk arttıkça iki farklı eğilim gözlenebilir ve durum 1 ve durum 2 için gözlenen ortak bir eğilim yoktur. Bu nedenle, Şekil 4.9'da normalleştirilmiş boşluk yoğunluğunun temas açısı üzerindeki etkisini göstermek için eğri ile değil bir alanla gösterilmiştir. Sonuçta normalize edilmiş yoğunluğun, pürüzlü yüzeylerin ıslanma davranışını karakterize etmek için yetersiz olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.10. Normalize oyukl yoğunluğu ile normalize adezyon işi arasındaki ilişki

Her ne kadar Wenzel durumu gözlemlense de, nanodesenlenmiş silika yüzeyleri, daha önce literatürde belirtildiği gibi Wenzel modeli tahminiyle çelişen davranış sergiler (Ambrosia & Ha, 2018; Svoboda et al., 2015). Yüzeylerden çıkarılan atomlardan dolayı substrat ve damlacık arasındaki etkileşimlerdeki azalmanın, çelişkili davranışın nedenlerinden biri olduğu iddia edilmektedir, ancak bu çalışmada, oyuktaki su adsorpsiyonunun, yüzey yapısının üstündeki adsorpsiyondan daha yüksek olduğu, bu yüzden de, yüzeydeki atomların, katı-sıvı temas alanındaki yükselmelerden dolayı aslında substrat ile su arasındaki toplam etkileşimi artırır. Bu nedenle, atomların yüzeyden çıkarılarak yüzey yapıları oluşturulması, aslında, oyuk içindeki su adsorpsiyonunu artırır. Temas açısının artırılması için, oyuk içinde birikmesi için daha fazla suya ihtiyaç duyulduğu ancak bu ilişkinin nanodesenlenmiş silika yüzeylerin ıslanma davranışını yakalamada yetersiz olduğu gösterilmiştir.



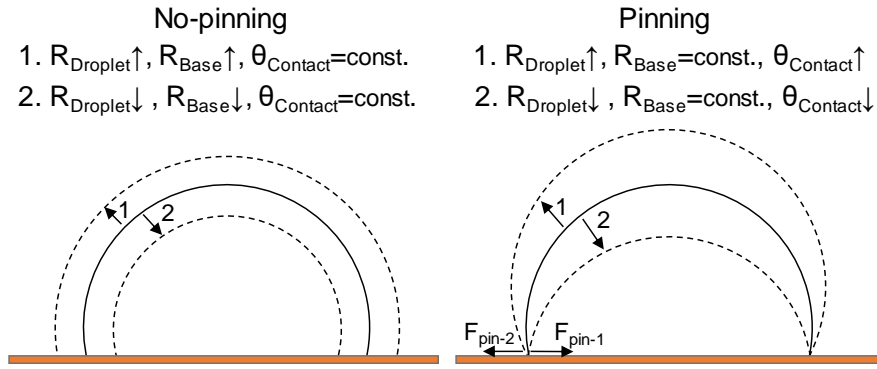
Şekil 4.11. Normalize adezyon işi ile önerilen yüzey parametresi arasındaki ilişki.

Şimdiye kadar, desenli hidrofilik yüzeylerin ıslanma açısını tahmin etmek için klasik yaklaşımların yetersiz olduğu ortaya kondu. Üstelik, oyuk derinliği bir katmandan iki katmana değiştikçe pürüzlü bir yüzeyin temas açısı artar, böylece oyuk hacmindeki artışın temas açısında yükseldiği söylenebilir. Ayrıca, sütun genişliği temas açısı ile ters orantılıdır. Bunlar dikkate alındığında, oyuk hacminin sütun genişliğine ve oyuk genişliğine oranı olan boyutsal olmayan yüzey parametresi, pürüzlü yüzeylerin ıslanma davranışını yakalamak için ampirik olarak tanımlanmıştır. Bunu başarmak için, temas açısından ziyade adezyon işi kullanılmıştır. Şekil 4.11'de, önerilen yüzey parametresi yüzeylerin adezyon işindeki değişiminin bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Hem durum 1 hem de durum 2, yüzey parametresi arttıkça benzer bir eğilim izler. Yüzey parametresi arttıkça temas açısındaki değişim artar ve yüzey parametresi 1'e ulaşana kadar, pürüzsüz yüzeydeki sapma artar. Ayrıca, pürüzsüz yüzeyden maksimum sapma, pürüzsüz yüzeyin temas açısına bağlıdır, çünkü vaka 1 ve vaka 2'nin maksimum sapması birbirinden farklıdır. Önerilen parametre ıslatma davranışını yakalasa da, bazı yüzeylerde trend çizgilerinden sapmalar gözlenir ve tutarsızlıklar yerel etkilerden kaynaklanabilir.

#### 4.1.1. Çivilenme Etkisi

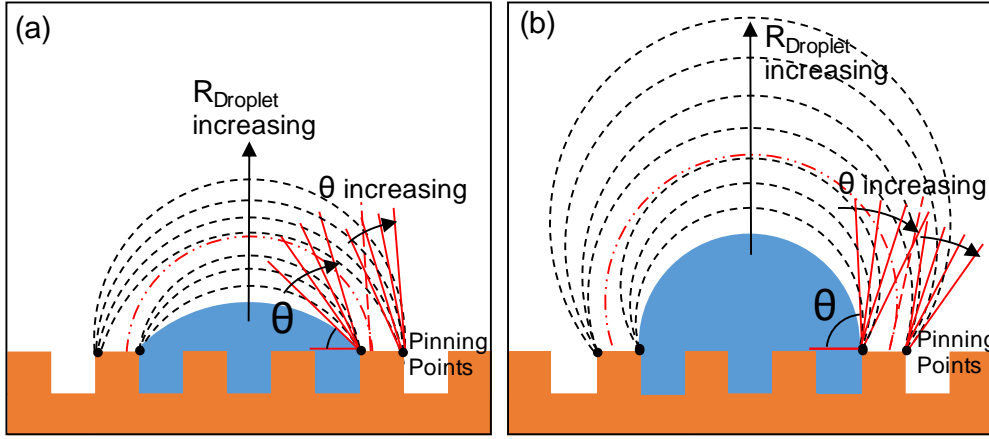
Heterojen bir yüzey üzerindeki ıslanma davranışı, damlacık temas çizgisi sabitlemesi nedeniyle denge değerinden önemli ölçüde farklı bir temas açısı ile metastabil bir durumda stabilize olduğu için temas açısı histerezisine (contact angle hysteresis) uğramaktadır. Yüzey heterojenliği, sabit bir temas alanına sahip bir damlacık için ilerleyen ve azalan temas açıları olarak tanımlanan maksimum ve minimum aralıkta metastabil temas açıları sağlayan temas

hattı sabitlemesi yaratmaktadır. Örneğin, çivilenmiş bir temas hattı (contact line), damlacık hacminin artırılması sırasında damlacık tabanını sabit tutar ve bu da sonunda temas açısında bir artış gösterir. Çivilenme (pinning) kuvveti, bir metastabil durumdan diğerine geçmek için temas hattının üstesinden gelmesi gereken bir enerji bariyeri oluşturur (Andrews et al., 2017). Damlacık hacmi artmaya devam ettiğinde, temas hattının ıslanması, ıslatma açısını artırabilecek veya azaltabilecek şekilde değişebilir. Daha sonra temas hattının, temas açısını tekrar artırabilecek veya azaltabilecek bitişik bir desene çivilenmesi gerçekleşir (C. Huang et al., 2017).



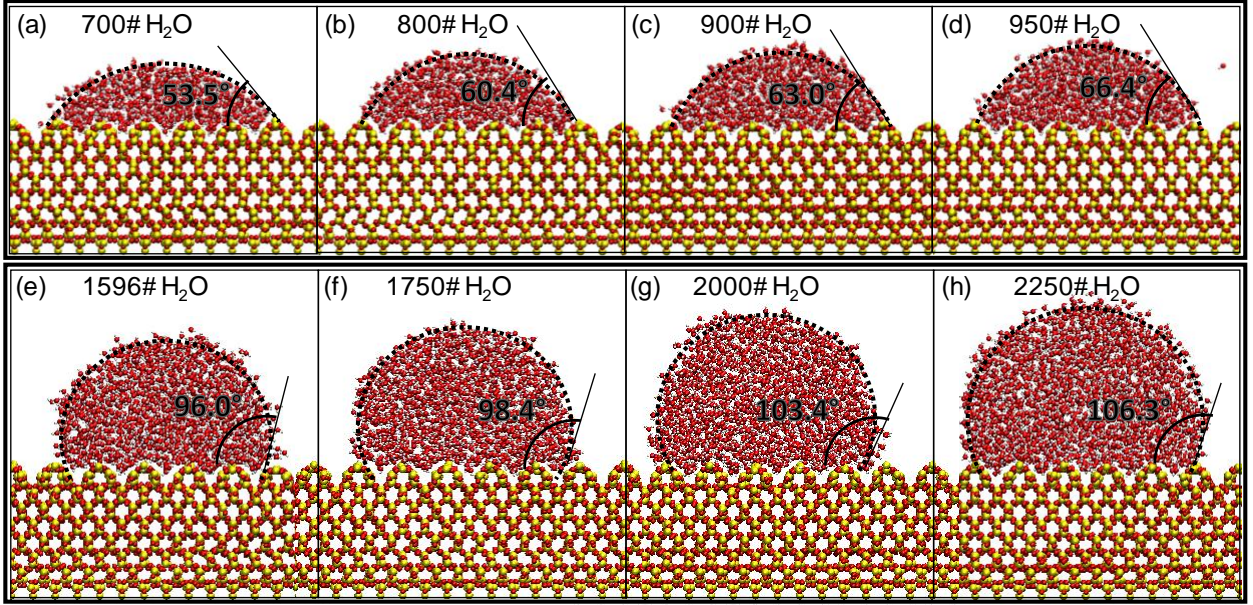
Şekil 4.12. Temas hattı çivilenmesi olan ve olmayan damlacık hacminin artması ve azalması sırasında damlacık şekli değişiminin gösterimi

Temas açısı histerezisi sırasında iki farklı davranış gerçekleşir. Birincisi, damlacık hacmi artarken, çivilenme etkisinden dolayı taban yarıçapı sabit kalır ve temas açısı değişir. Belirli bir damlacık boyutundan sonra, bir sonraki noktaya çivilenme gerçekleşir ve bu döngüyü tekrarlanmaya devam eder. Böylece heterojen bir yapıya sahip bir yüzeyde temas açısı farklılık gösterir. Bunlara "mikroskopik davranış" denebilir. İkincisi, bu mikroskopik durumların gücü ve etkisi (çivilenme etkisi) damlacık boyutunun artmasıyla ortadan kalkar. Bu sonuçlar da "makroskopik davranış" olarak tanımlanabilir. Literatürdeki gözlemlere dayanarak, Şekil 4.13'teki etkilerin genel bir tutuşunu gösterdik. Karşılaştırma amacıyla iki sabitleme durumu arasına olası bir denge temas açısı ekledik. Bu sonuçlar, sabitleme (çivilenme) kuvvetinin geleneksel ıslatma teorilerinden tahmin edilen denge temas açısına kıyasla pozitif veya negatif değer yaratan bir değer alabileceğini göstermektedir. Ayrıca farklı koşullar için uygun olduğu görülen birden fazla sonuç bulunmaktadır, ancak çivilenme etkisi tam olarak anlaşılammıştır. Ayrıca, çivilenme kuvvetlerinin de nasıl hesaplanacağı konusunda henüz bir fikir birliği bulunmamaktadır.



Şekil 4.13. (a) hidrofilik ve (b) hidrofobik iki farklı yüzey ıslatma koşulu için çivilenme sırasında heterojen bir yüzey üzerinde damlacık büyüyerek temas açısı değişiminin gösterimi.

Hidrofilik ve hidrofobik koşullarda iki farklı su silika etkileşimi için her yüzeyde çeşitli boyutlarda yarı silindirik yapıda damlacıklar geliştirilmiştir. Damlacık taban yarıçapı sabit kalırken, damlacık boyutunun değişmesiyle temas açısının değiştiğini gözlemledik. Örnek olarak, yüksek ve düşük ıslatma koşullarına sahip  $R_1$  yüzeyi üzerinde dört farklı boyuttaki damlacıkların moleküler sistemlerinin anlık görüntüleri Şekil 4.14'te verilmektedir. Bütün bu farklı boyutlu damlacıklar, benzer sayıda yüzey yapısına oturduklarından yaklaşık olarak aynı taban yarıçapına sahiptirler. Hidrofilik yüzey için, damlacık hacminin artmasıyla temas açısı  $53.5^\circ$ 'den  $66.4^\circ$  (Şekil 4.14 (a)- (d)) yükselmektedir. Hidrofobik durum için ise temas açısı, su miktarının artması ile  $96.0^\circ$ 'den  $106.3^\circ$ 'ye yükselmektedir (Şekil 4.14 (e)- (h)).

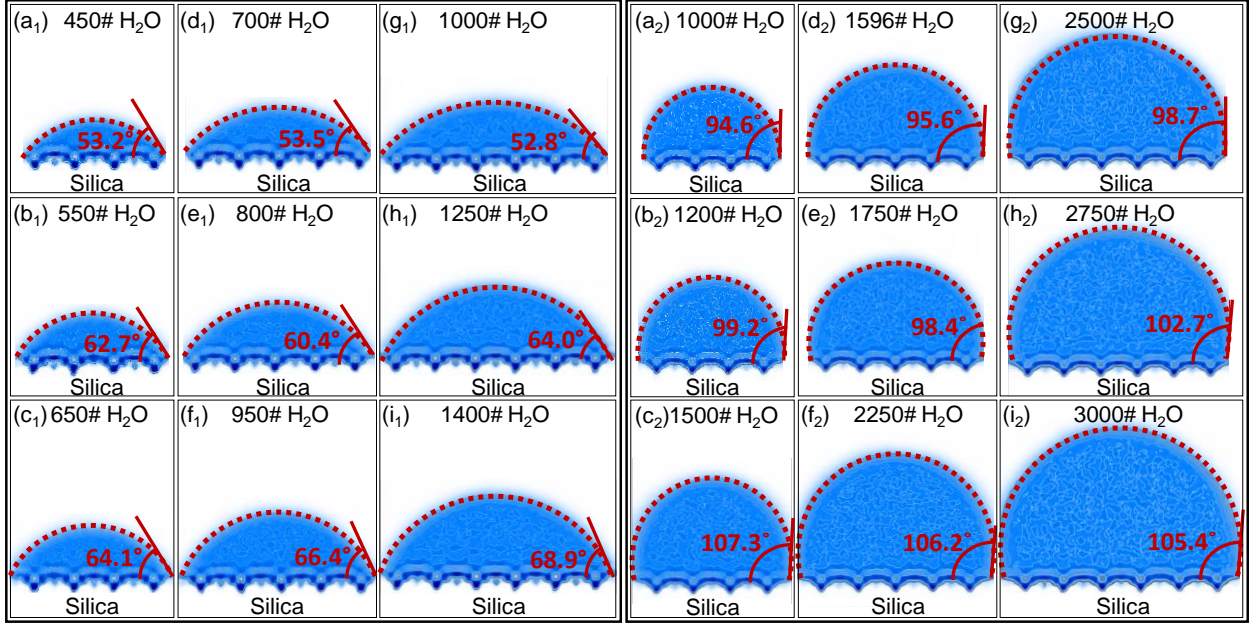


Şekil 4.14. 5 yüzey desen setini kapsayan sabit taban yarıçapına sahip farklı boyutlardaki damlacıklar için  $R_1$  yüzeyinde ıslatma açısının değişimi. Üst sıra (a), (b), (c) ve (d) hidrofiliktir ve alt sıra (e), (f), (g) ve (h) hidrofobik şartlardadır.

Hem mikroskobik hem de makroskopik davranıştaki çivilenme etkilerini gidermek için çok sayıda simülasyon durumu gerçekleştirdik. Mikroskopik durumda temas açısı davranışındaki tüm değişimi yakalamak için damlacık boyutunda çok hassas bir artış uyguladık. Makroskopik kapsamda, hesaplama kaynaklarımız mümkün olan en yüksek damlacık boyutuna ulaşmamıza izin verdiği ölçüde damlacık boyutunu arttırdık. Bunların hepsini iki farklı ıslatma koşulunda 6 farklı yüzey heterojenliği için gerçekleştirdik. Sistematik olarak eşit sayıda silika molekülünü y ve z yönünde bir sıra halinde çıkararak üç farklı yüzey yapısı oluşturduk ve bu yüzeyleri, ayrılan kristalli yapıların sayısı ile tanımladık. Basitçe, her iki yönde tek bir kristalli yapı çıkarılırsa, yüzeye  $R_1$  adı verildi; iki kristal yapı çıkarılırsa,  $R_2$  adı verildi. Üç kristal yapı çıkarılırsa,  $R_3$  adı verildi.

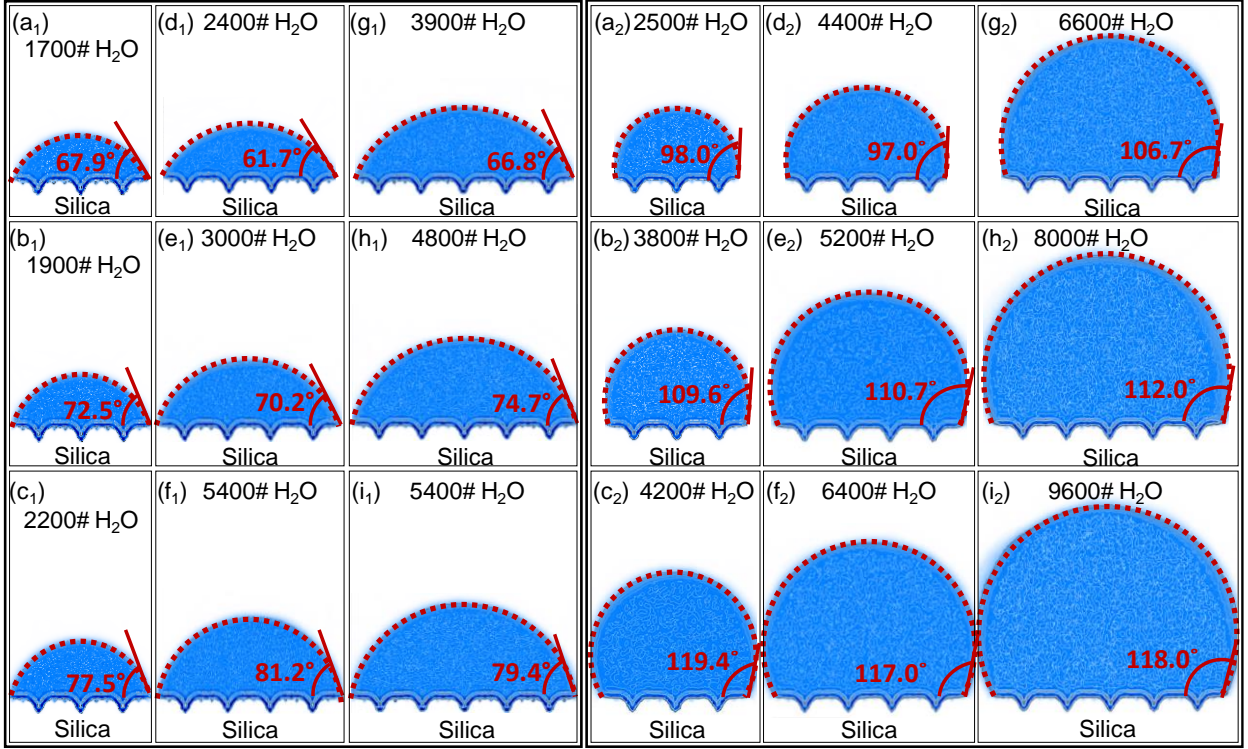
Bir örnek olarak,  $R_1$  yüzey heterojenitesi için Şekil 4.15'de temas açısı ölçümleri ile üç farklı taban boyutu için üç farklı damlacık boyutunda yoğunluk konturları sunulmuştur. Soldaki dokuz ölçüm hidrofilitik (Şekil 4.15(a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>), (c<sub>1</sub>), (d<sub>1</sub>), (e<sub>1</sub>), (f<sub>1</sub>), (g<sub>1</sub>), (h<sub>1</sub>) and (i<sub>1</sub>)) sonuç içindir. Sağda ise hidrofobik durum için sonuçlar verilmiştir (Şekil 4.15 (a<sub>2</sub>), (b<sub>2</sub>), (c<sub>2</sub>), (d<sub>2</sub>), (e<sub>2</sub>), (f<sub>2</sub>), (g<sub>2</sub>), (h<sub>2</sub>) and (i<sub>2</sub>)).





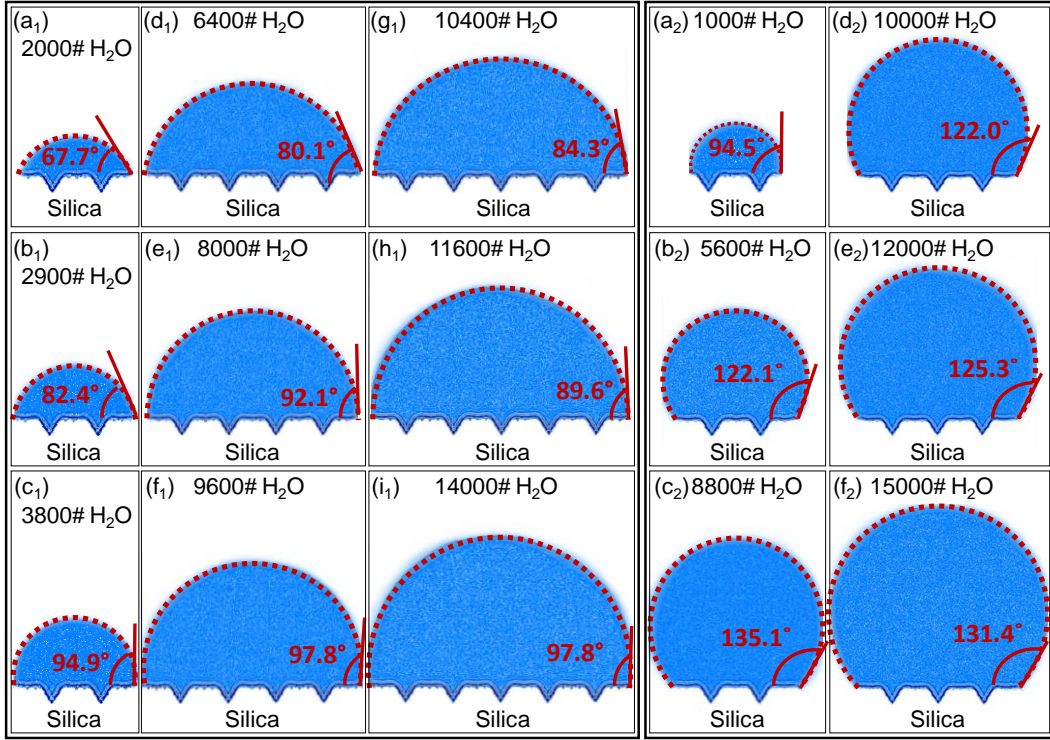
Şekil 4.15. Farklı damlacık boyutlarında yoğunluk konturları ve  $R_1$  yüzeyine karşılık gelen temas açıları. Alt simge 1 ve 2, sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik koşulları ifade etmektedir.

$R_2$  yüzeyindeki su damlacıklarının yoğunluk konturları Şekil 4.16'de gösterilmiştir. Bu durumda, 3, 4 ve 5 desen üzerine oturan damlacıklar verilmektedir. 11nm'lik bir damlacık çapına ulaşılmış olsak da, yüzey deseni boyutu,  $R_1$  yüzeyi ile karşılaştırıldığında iki kat daha fazladır. Kaplanan maksimum desen sayısı hidrofilik için 9'a ve hidrofobik durum için 6'ya ulaşabilmiştir. Genel olarak,  $R_2$  üzerinde ölçülen temas açıları  $R_1$  yüzeyinin sonuçlarından daha yüksektir. Her mikroskopik durum boyunca, minimum temas açıları karşılık gelen düz yüzey sonuçlarından (hidrofilik için  $55^\circ$  ve hidrofobik için  $95^\circ$ ) daha yüksektir ve ulaşılan maksimum temas açıları, hem hidrofilik hem de hidrofobik için  $R_1$  yüzeyinin sonuçlarından çok daha yüksektir. Bu, yüzey ıslanmasının yüzey heterojenliğinin artmasıyla azaldığının basit bir işaretidir.



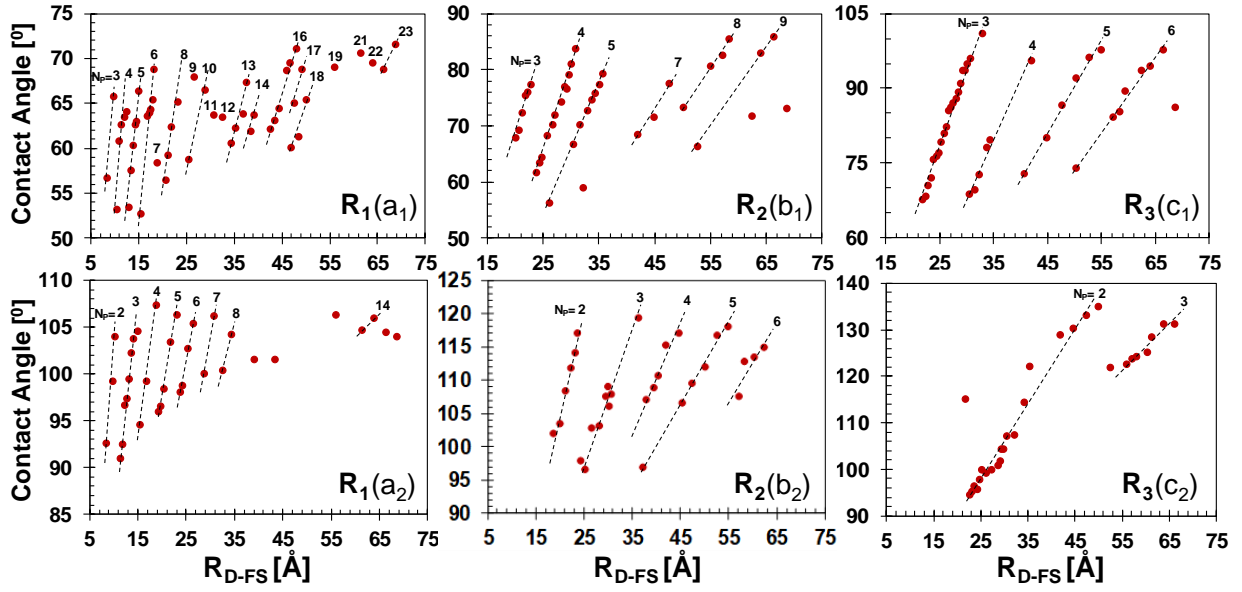
Şekil 4.16. Farklı damlacık boyutlarında yoğunluk konturları ve R<sub>2</sub> yüzeyinde karşılık gelen temas açıları. Alt simge 1 ve 2, sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik koşulları ifade etmektedir.

Ayrıca R<sub>3</sub> yüzey yapısının yoğunluk konturları ve ıslatma açıları Şekil 4.17’de sunulmuştur. Hidrofobik durumda üç yüzey deseni üzerinde 14nm çapında bir su damlası için 15000 su molekülü ile hesaplama sınırimıza ulaştık. Bu nedenle, hidrofobik yüzeyde sadece iki mikroskobik durum, iki ve üç yüzey paterninde oturan damlacıklar görülmektedir. Genel olarak, temas açıları, bu pürüzlülük seviyesinde, pürüzsüz bir yüzey üzerinde damlacık boyutundan bağımsız 95° temas açısı veren hidrofobik yüzey yapısına göre, hem yüzey heterojenliği hem de çivilenme etkisi altında 135°’ye kadar ıslatma açısı geliştirdiği görülmüştür. Ayrıca, hidrofilik yüzeyde ise (düz yüzey üzerinde 55°), 98°’ye kadar artarak hidrofobik hale geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.17. Farklı damlacık boyutlarında yoğunluk konturları ve R3 yüzeyinde karşılık gelen temas açıları. Alt simge 1 ve 2, sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik koşulları ifade etmektedir.

Şekil 4.18'de  $R_1$ ,  $R_2$ , ve  $R_3$  üzerindeki tüm temas açısı ölçümlerini damlacık hacminin bir fonksiyonu olarak sunduk. Burada, silindirik damlacığın hacminden yola çıkarak yarıçapını hesapladık ve bu yarıçapı ıslatma şeklinden bağımsız olacak şekilde belirledik ve buna serbest duran yarıçap (free static radius RD-FS) adını verdik. Şekil 4.18'de ilk sıra hidrofilik koşulları (Şekil 4.18 (a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>) ve (c<sub>1</sub>)), ikinci sıra ise hidrofobik koşulları göstermektedir (Şekil 4.18 (a<sub>2</sub>), (b<sub>2</sub>) ve (c<sub>2</sub>)). Burada çeşitli damlacık boyutları, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanma koşullarında 300'den fazla temas açısı ölçümü yapılmıştır. Damlacık sabitlendiğinde ve çivilenme etkilerinin mikroskobik davranışı ile damlacık büyüklüğü arttıkça aynı sayıda desen üzerinde kaldığında, temas açısının doğrusal olarak değiştiğini gözlemledik. Bu durumun kesik çizgilerle belirtilen 60'tan fazla mikroskobik durum için bu tutarlı olduğunu gözlemledik. Ayrıca her bir mikroskobik durumu Şekil 4.18'deki yüzey deseni sayısı ile etiketledik. Örneğin, Şekil 4.18 (a) 'daki  $R_1$  hidrofilik yüzey için 12 tam mikroskobik durum oluşturabiliriz. 3 yüzey modelinden başlayarak, büyüyen su damlası 23 yüzey modeline kadar kapsamaktadır. Aynı büyüklükteki damlacıklar, hidrofobik koşullar altında taban alanındaki azalma nedeniyle daha az deseni kapsamaktadır. İkinci önemli bir gözlem olarak, bu doğrusal mikroskobik temas açısı varyasyonlarının eğiminin, damlacık boyutunun artmasıyla, diğer bir deyişle damlacık altındaki yüzey desenlerinin artmasıyla sürekli olarak azaldığını gördük.



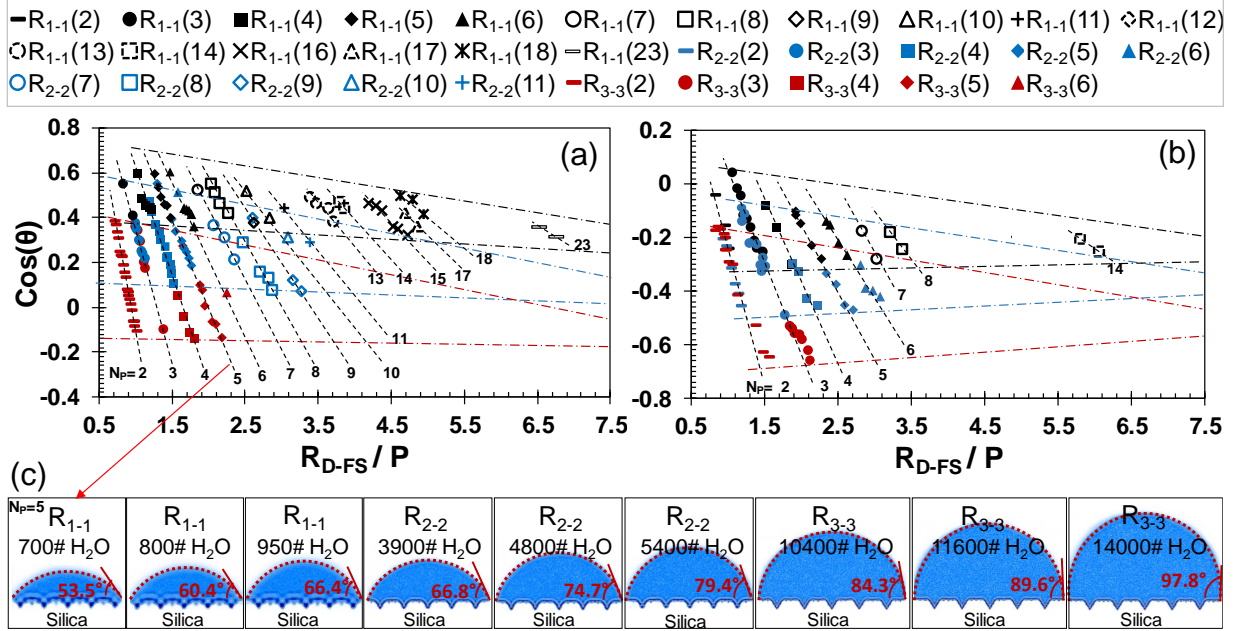
Şekil 4.18. Çeşitli yüzey heterojenitelerinde ve hidrofilik ve hidrofobik koşullar için alt simge 1 ve 2 ile tarif edilen farklı ıslatma koşullarında damlacık hacminin bir fonksiyonu olarak temas açısının değişimi. Kesikli çizgiler temas açısı ölçümlerini aynı sayıda desene bağlarken, üstteki sayılar damlacığın oturduğu patern sayısını verir.

Çivilenme kuvvetleri altında temas açısı değişimine baktığımızda, çivilenme etkisinin hem yüzey heterojenliğine hem de ıslatma koşullarına bağlı olarak farklı olduğunu gözlemliyoruz. Örneğin, ölçülen toplam maksimum ve minimum temas açıları aralığı, hem hidrofobik hem de hidrofilik koşullarda yüzey heterojenliğinin artmasıyla artar; ancak ölçülen temas açısı aralığının hidrofobik ıslatma vakaları boyunca pürüzlülüğü artırarak daha genişlediğini gözlemledik. Burada mikroskobik düzeydeki sabitleme etkilerinin yüzey heterojenliğini artırarak ve yüzey ıslanmasını azaltarak baskın hale geldiği sonucuna varabiliriz.

Hidrofilik koşullarda  $R_1$ ,  $R_2$  ve  $R_3$  yüzeyleri üzerinde ölçülen temas açıları,  $R_{D-FS}/P$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.19 (a) 'da gösterilmiştir. Temas açısı  $90^\circ$  'nin üstüne çıktığında  $\cos(\theta)$  azalır ve hatta negatif değerlere ulaşır. Daha geniş açı değişimlerine sahip mikroskobik durumlar düşük bir  $R_{D-FS}/P$  değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Kolaylık olması açısından, set olarak tamamen bilinen mikroskobik durumlar ele alınmıştır. Tek kalmış durumlar dahil edilmemiştir. Şekil 4.19'de farklı yüzey tiplerine ait, aynı sayıda yüzey paterni kaplayan durumların biribiri ile linear olarak sıralandığını gözlemledik. Bu durum çalışmalarımız açısından oldukça ilginç ve önemli bir çıkarımdır. Örnek olarak, 5 adet paterne oturan damlacığı Şekil 4.19'de görebiliriz. Damlacığın boyutu ve oturduğu yüzey tipi değişiklik gösterirken, yüzey deseni ile damlacığın çapı arasındaki oran sabit kalmaktadır ( $R_{Base}/P = \text{Sabit}$ ). Sabit sayıda patern kapsama alanında gözlemlenen sürekli mikroskobik davranış,



çivlenme kuvvetinin sabit kaldığını ve sonuçta elde edilen çivlenme etkilerinin, boyut ölçeğinden bağımsız olarak damlacık ve desen arasındaki oran ile ölçeklenebilir olduğunu gösterir. Bu, çivlenme etkilerinin neden milimetreden nanometre ölçeklerinde gözlemlendiğini açıklar.



Şekil 4.19. (A) hidrofilik ve (b) hidrofobik koşullar için damlacık boyutu ve yüzey deseni boyutu arasındaki oranın bir fonksiyonu olarak, sabitleme etkileri altındaki temas açılarının kosinüsü. Kesik çizgiler temas açılarını aynı sayıda desene bağlar. Semboller, kaplanan desen sayısını ve renkler yüzey deseni boyutunu temsil eder. (c) 5 patern üzerinde mikroskopik durumun tüm setinin yoğunluk konturları ( $R_{\text{Base}}/P=\text{Sabit}$ ). Noktalı kesik çizgilerle verilen varsayımsal makroskopik davranış projeksiyonları, her bir yüzey heterojenitesi için denge temas açılarını tahmin etmektedir.

Burada, sabit bir taban alanında patern büyüklüğü oranında ( $R_{\text{Base}}/P=\text{Sabit}$ ) damlacık boyutunun büyümesi için gözlenen temas açısı varyasyonunu tarif etmeye çalıştık. Temas açısı, çivlenme etkilerinden kaynaklanan sabit bir oranda boyutsal olmayan  $R_{D-FS}/P$ 'deki değişikliklerle doğrusal olarak değişir. Bu nedenle, belirli bir sabit  $R_{\text{Base}}/P$ 'de belirlenen mikroskopik durumlar (3 farklı desen boyutunda 3 farklı mikroskopik durum) aracılığıyla temas açısı varyasyonunu şu şekilde açıklanabilir,

$$\cos \theta \Big|_{@ (R_{Base}/P)=Constant} = \cos \theta_{min} - \left( \frac{R_{D-FS} - R_{D-FS_{min}}}{P} \times \frac{F_{pin}}{\gamma_{LV\infty}} \right) \Big|_{@ (R_{Base}/P)=Constant} \quad (4.2)$$

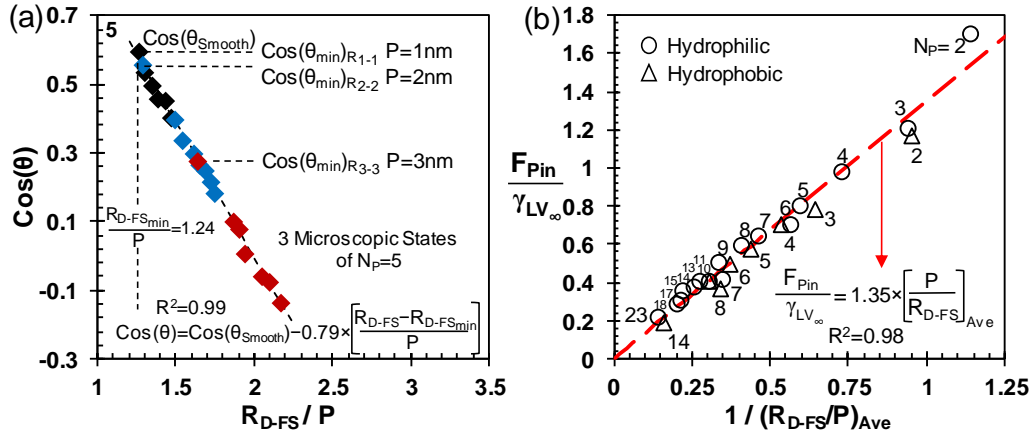
$R_{D-FS_{min}}$  için  $\theta_{min}$  verilen mikroskopik setin minimum temas açısı,  $F_{pin}$  temas hattının uzunluğu başına sabitleme kuvveti (N/m). Burada  $\cos \theta$ ,  $\cos \theta_{min}$  ve  $F_{pin} / \gamma_{LV}$  olarak iki bilinmeyen fonksiyonu olarak RD-FS'ye göre değişir.

Her şeyden önce, ilgili ıslatma koşulunun pürüzsüz yüzeyinde ölçülen açıdan önemli ölçüde daha küçük herhangi bir temas açısı değeri gözlemlenmedi. Örneğin, hidrofilik durumlarda, en düşük açı  $55^\circ$ 'den sadece birkaç derece farklıdır. İkincisi, sürekli bir mikroskopik setin en düşük açısı, 0.5nm mertebesinde moleküler seviye heterojenliklerine sahip olan en düşük pürüzlülük seviyesinde,  $R_1$  yüzeyinde gelişir. Pürüzlülük boyutunun artmasıyla, bu minimum temas açısı aşağıdaki daha büyük heterojenlik seviyesine sahip mikroskopik setler için artmaktadır. Bu olayı, sabitleme etkileri altında farklı boyutlarda 5 yüzey paterninin ıslatılması için Şekil 4.20(a) 'da tarif ettik. Pürüzsüz yüzey ıslatma açısından başlayarak, belirli sayıda desen üzerinde mikroskopik davranışla gelişen minimum açı pürüzlülük boyutunun artmasıyla artmaktadır. Bu nedenle, heterojen yüzey sabitlemesinin azalma açısının (receding angle), verilen sıvı-katı çiftin çivilenme çalışması için bir düz yüzey koşulunun ıslanma açısı ile ilişkili olabileceğine inanıyoruz (düşük  $R_{Base}/P$  için  $\cos \theta_{min} = \cos \theta_{Smooth}$ ). Bununla birlikte, bu davranış hidrofilik ve hidrofobik koşullar için sırasıyla yaklaşık 8 ve 4'e kadar olan düşük yüzey deseni kapsamları için geçerlidir. Makroskopik davranışta RD-FS / P'nin artmasıyla, Şekil 4.19'daki mikroskopik setlerin minimum açıları artar. Bunun nedeni çivilenme etkisinin ve temas açısının azalması sonucu yüzeye ait denge açısına ulaşmasıdır. Bu denge açısı düz yüzeye ait açıdan farklıdır. Ne yazık ki, özellikle hidrofobik durumlar için bu davranışı karakterize etmek oldukça zordur.

İkinci olarak, her mikroskopik durumun çivilenme kuvvetinin davranışını karakterize etmeye çalıştık. Denklem (4.2) 'a göre Şekil 4.19'da açıklanan her mikroskopik durum kümesinin boyutsuz  $F_{pin} / \gamma_{LV\infty}$  değerini basitçe hesapladık. Daha sonra, karşılık gelen mikroskopik set yoluyla ortalama bir  $R_{D-FS}/P$  değeri hesapladık. Desen kapsamı sayısı ( $N_p$ ) veya damlacık taban yarıçapı ( $R_{Base}$ ) kullanmak yerine, deneyler için tanımlanması kolay bir parametre olduğu için damlacık hacmini kullanmaya devam etmeyi seçtik. Bu normalize edilmiş çivilenme kuvvetleri, Şekil 4.20 (b) 'de, hem hidrofilik hem de hidrofobik koşullara karşılık gelen ortalama damlacık büyüklüğü - desen boyutu oranının ( $1/(R_{D-FS}/P)_{Ave}$ ) bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Şekil 4.19'daki gözlemlerimize benzer şekilde, hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerin mikroskopik setlerinin eğimleri çok benzer bulunmuştur ve damlacık yarıçapı ile



normalize edilmiş varyasyonları da,  $(1/(R_{D-FS}/P)_{Ave})$  ile doğrusal bir bağımlılıkla benzer bulunmuştur. Bu da bir başka ilginç sonucumuzdur. Damlacık hacminin sabitleme kuvvetleri için daha iyi bir ölçü olduğunu düşündüğümüzden,  $R_{D-FS}/P$ 'nin bir fonksiyonu olarak mikroskopik temas açısı varyasyonu ve makroskopik varyasyona karşılık gelen çivilenme etkisi için evrensel bir davranış bulduk. Bu durum ayrıca heterojenlik boyutundan ve ıslatma koşulundan bağımsızdır.



Şekil 4.20. (a) 5 desen kapsama alanına sahip sürekli mikroskopik set ( $N_p=5$ ). (b) Karşılık gelen mikroskopik setin  $(1/(R_{D-FS}/P)_{Ave})$  ortalama normalleştirilmiş damlacık boyutunun bir fonksiyonu olarak su yüzeyi gerilimi ile normalize edilen sabitleme kuvvetinin değişimi.

Normalleştirilmiş mikroskopik çivilenme kuvvetinin, kaplanan desen sayısındaki bir artışla azaldığı bulunmuştur. Burada altını çizmeliyiz ki, ölçtüğümüz şey çivilenme kuvveti değil, bunun etkisidir. Dolayısıyla, Şekil 4.20 (b) mikroskopik durumlar, çivilenmenin makroskopik davranışını tarif etmektedir. Hidrofobik durumlarda benzer çivilenme etkilerinin daha düşük yüzey paterni sayısında geliştiği diğer bir ilginç özelliktir. Örneğin, hidrofilik kılıfla kaplı 8 yüzey paterni, hidrofobik kılıfla kaplı 5 yüzey paterni ile benzer çivilenme etkisi geliştirmektedir. Bu da, çivilenme etkisinin damlacık taban boyutuyla değil, damlacık boyutuyla ölçeklendirilebildiğini gösterir.

Mevcut literatür, damlacığın oturduğu alan yarıçapının  $(1/R_{Base})$  ters doğrusal fonksiyonu olarak makroskopik davranış yoluyla çivilenme etkilerini tanımlamaktadır. Bu perspektif, çivilenme kuvvetinin etki ettiği temas çizgisinin uzunluğunu hesaplar ve damlacık boyutunu artırarak makroskopik davranışı tarif eder. Ancak, bu perspektif  $R_{Base}$  sabit bir değerken mikroskopik davranış için herhangi bir açıklama içermez. Bunun yerine, çalışmalarımızda

hem mikroskopik hem de makroskopik davranışta iğneleme etkilerini karakterize edebilecek normalleştirilmiş damlacık boyutu kullandık.

Bu sebeple değerlerimize  $1/(R_{D-FS}/P)_{Ave}$  ile uyumlu doğrusal bir eğri uyguladık. Bu yaklaşım sonucunda çivilenme etkisi denklem (4.2)'ye şu şekilde eklenir,

$$\cos \theta \Big|_{@(R_{Base}/P)=Constant} = \cos \theta_{min} - 1.35 \times \left( \frac{R_{D-FS} - R_{D-FS_{min}}}{R_{D-FS_{Ave}}} \right) \Big|_{@(R_{Base}/P)=Constant} \quad (4.3)$$

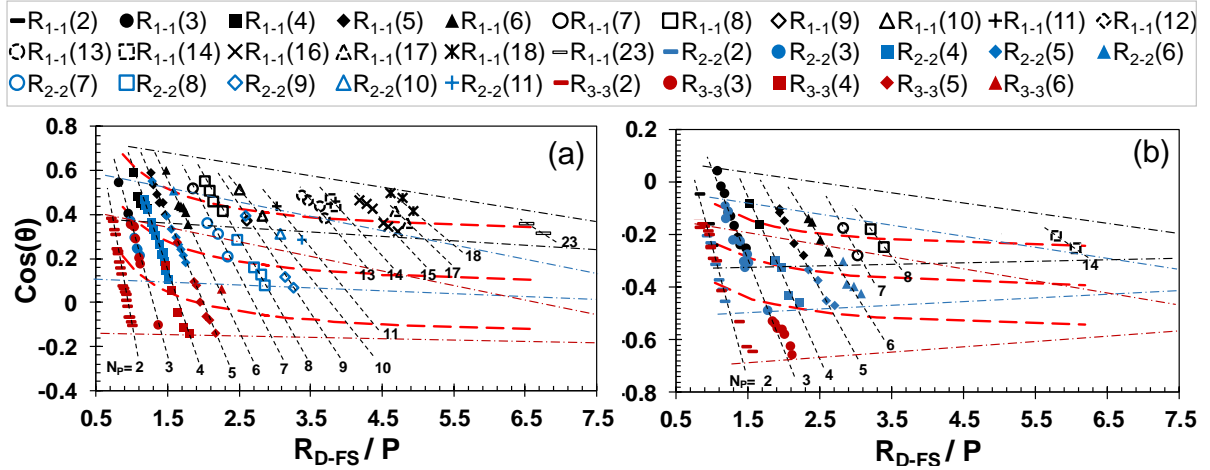
Burada, Denklem (4.3), çivilenme etkisi altındaki temas açılarının, her türlü yüksek veya düşük ıslatma yüzeyi için patern boyutundan bağımsız olarak, belirli bir RBase / P değerinde damlacık boyutunun doğrusal bir fonksiyonu olarak değiştiğini söylemektedir. Bu, mikroskopik çivilenme davranışı değişimini makroskopik davranışa kadar devam ettirir. Temas açısı, karşılık gelen taban yarıçap değerinin minimum ve maksimum değerleri arasında değişir.

Temas açısının, sabit bir çivilenme etkisi ile damlacık yarıçapının doğrusal bir fonksiyonu olduğunu gözlemlerken, bu çivilenme etkisi damlacık yarıçapının ters doğrusal bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Şekil 4.19'de, her mikroskopik setin minimum ve maksimum açı varyasyonuna doğrusal yaklaşımlar ekledik. Bu kesikli çizgiler, azalan bir eğimle temas açılarının doğrusal mikroskopik varyasyonunu göstermektedir. Bu çizgilerin varsayımsal izdüşümleri, Şekil 4.20(b) 'de tarif edildiği gibi mikroskopik davranışların eğimi sıfır olduğunda, karşılık gelen yüzey heterojenliğinin denge temas açısıyla yaklaşık olarak kesişir. Her bir yüzeye karşılık gelen denge temas açısı tahminleri Tablo 2'de sunulmaktadır. Bu çalışmada, denge temas açısının yüzey heterojenliğinin artmasıyla arttığını gözlemledik.

Tablo 4.2. Çivilenme etkileri önemsiz hale geldiğinde  $1/R_{D-FS} \rightarrow 0$  limitinde farklı heterojenlik boyutlarına sahip hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerin denge temas açıları ihmal edilebilir hale gelir.

	Smooth	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Hydrophilic	55.0°	73.0°	87.0°	100.0°
Hydrophobic	95.0°	106.0°	115.0°	125.0°

Daha sonra, sabitleme etkilerinin ters doğrusal bağımlılığını test etmek istedik. Bu nedenle, makroskopik davranışta her mikroskopik setin ortalama temas açıları yoluyla sabitleme etkilerinin genel bir karakterizasyonu için, Şekil 4.21'deki Şekil 4.19 (a) ve (b) üzerine yaklaşık ters doğrusal fonksiyon eğrisi uyguladık. Doğrusal tahminleri de,  $1/R_{D-FS} \rightarrow 0$  sınırında denge açısı için bir yol gösterici olarak kullandık.



Şekil 4.21. Ters doğrusal eğri uydurulması, (a) hidrofilik ve (b) hidrofobik koşullar için.  $1 / R_{D-FS} \rightarrow 0$  gibi mikroskopik setlerin ortalama temas açılarında yaklaşık olarak uyum sağlar.

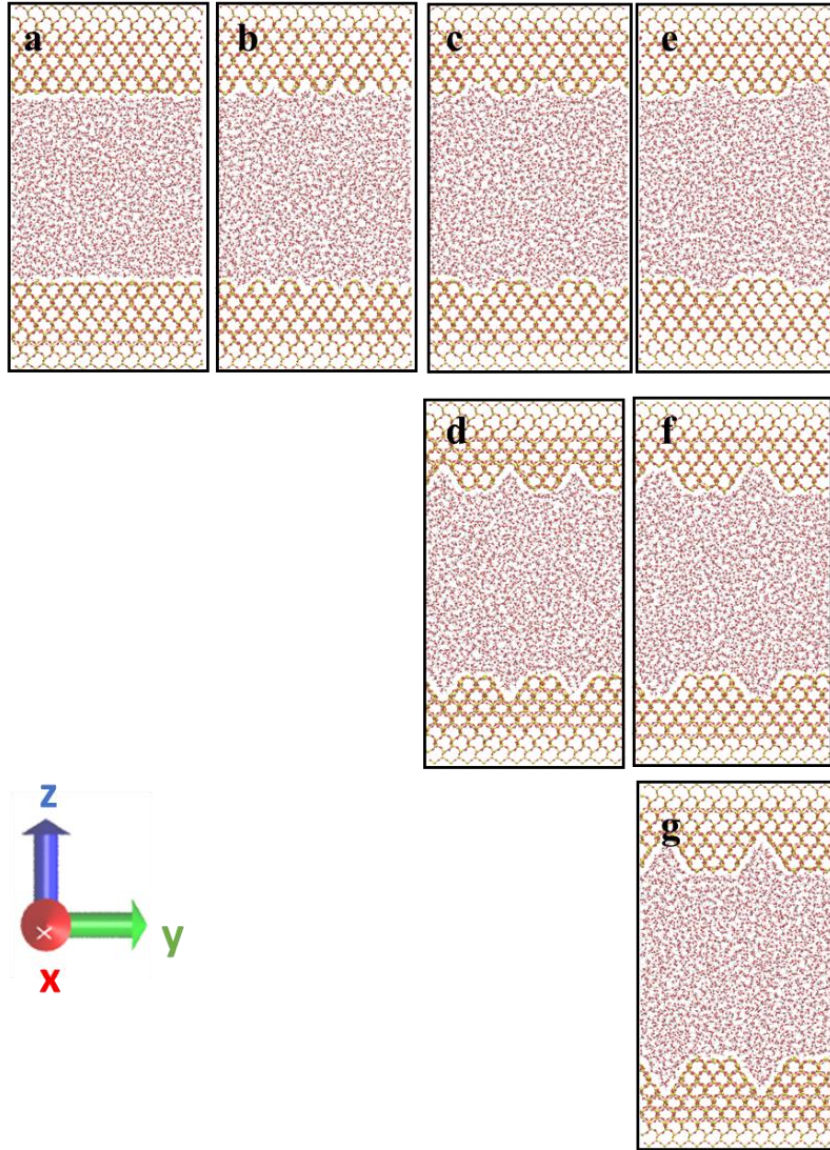
İhmal edilebilir çivilenme sınırında aynı denge temas açısına ulaşmasına rağmen, Şekil 4.21, sabitleme ve damlacık boyutu arasındaki ters doğrusal ilişkinin genel makroskopik davranışı tarif edemediğini göstermektedir. Limit  $1 / 1/R_{D-FS} \rightarrow 0$ 'daki davranışın açıklanması için, bir güç serisinin uyumunu da eğrilere uydurmayı denedik.  $R_{D-FS}^{-0.5}$ 'in güç fonksiyonunun, ortalama mikroskopik temas açılarının makroskopik davranış yoluyla genel davranışı daha iyi tanımlayabildiğini gözlemledik.

#### 4.2. Yüzey Enerjisi Değişiminin Akışa Etkisinin Bulunması (İP5):

Üç boyutlu bir model üzerindeki moleküler dinamik simülasyonlar, Şekil 4.22'de gösterildiği gibi silica katı duvarları içine alınmış sıvı su moleküllerinden oluşan üç boyutlu bir model üzerinde gerçekleştirilmiştir. Atomlar sarı, kırmızı ve gri olarak silikon, oksijen ve hidrojen atomlarıdır. Simülasyon alanının boyutları, x, y, z yönlerinde sırasıyla 2.45, 6, 11.44 nm olarak ayarlanmıştır. Simülasyon kutusunda x ve y yönlerinde periyodik sınır koşulları verilmiştir. Özellikle, kanal yüksekliği (h) 6nm olarak atanmıştır.



lokasyonunun doğru tahmin edilebilmesi için iki boyutlu olarak veri gruplama modellemesi (2d binning) yapılarak veriler analiz edilmiştir.  $L_s$  hesabı için her bir yüzey tipinde, veri gruplaması pürüz yapısına göre ayarlanarak akış simülasyonları yapılmıştır. Burdan elde edilen sonuçlara göre de her bir grup boyunca hesaplanan  $L_s$  değerlerine göre, her bir yüzey tipi için ortalama  $L_s$  değeri belirlenmiştir.  $L_s$  değerleri belirlenirken akışın daimi, sıkıştırılmaz ve tam gelişmiş olduğu kabulü yapılmıştır. Ayrıca z yönünde herhangi bir akışın gerçekleşmediği ve yerçekimi etkisinin olmadığı kabul edilmiştir.

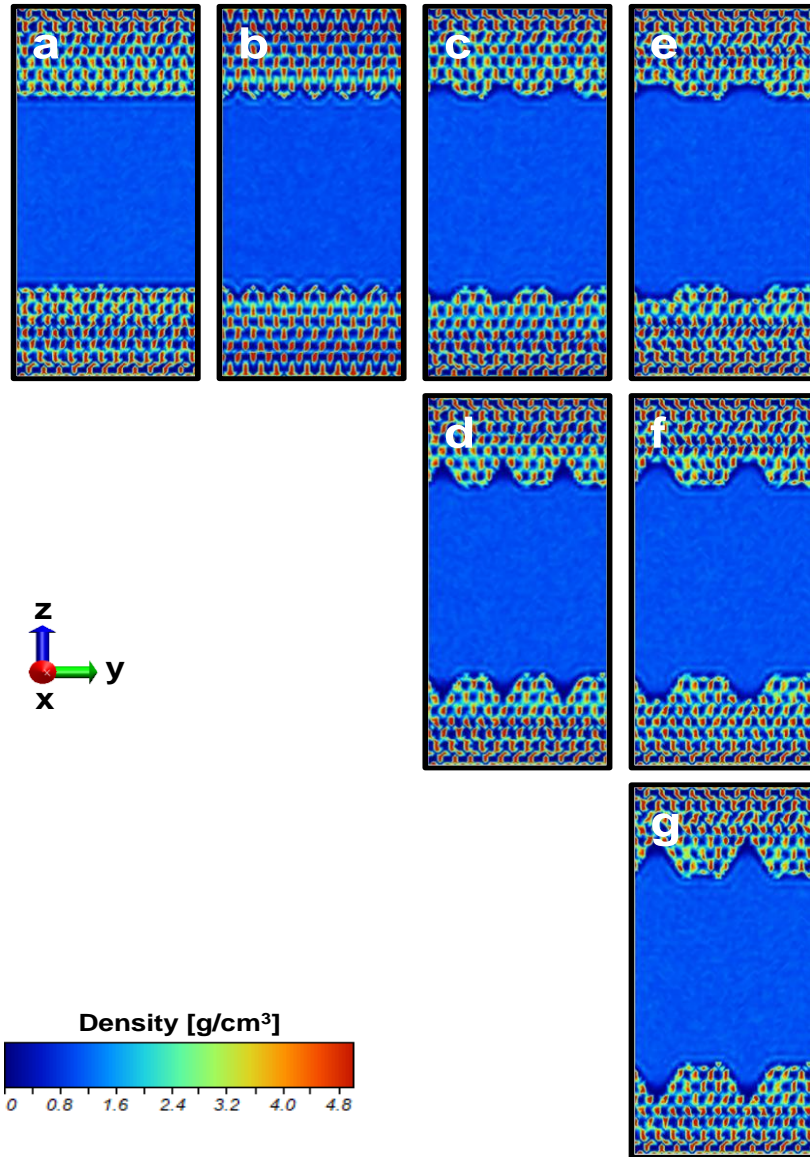


Şekil 4.23. Nano yüzey yapı tipleri, düz (a),  $R_{111}$  (b),  $R_{221}$  (c),  $R_{222}$  (d),  $R_{331}$  (e),  $R_{332}$  (f),  $R_{333}$  (g)

Desenli yüzeylere sahip iki paralel plaka arasında Poiseuille akışının iyi bilinen akış modelini oluşturduk. NVT termostatını sıcaklığı 300K'de tutmak için kullandık. Yedi durumda da



yoğunluk  $993.7 \text{ kg/m}^3$  civarında tutulmuştur. Arayüzdeki katı/sıvı davranışını daha iyi araştırmak için, Şekil 4.24'te gösterildiği gibi her yapılandırılmış yüzey tipi için 2B yoğunluk modellerini inceledik. Bundan sonra, kuvvet tahrikli akışın hız profillerini ve kayma uzunluklarını belirledik. Yapılandırılmış yüzeyler boyunca kesin duvar konumlarını belirlemek amacıyla, yoğunluk değişimleri hız profilleri için bir referans parametresi olarak kullanılmıştır. Yoğunluk değerlerinin pik yaptığı lokasyonlar, yüzeylerin kayma uzunluklarını belirleyerek yapılandırılmış yüzeyler için duvar konumları olarak kabul edilmiştir. Bu pik noktaları Şekil 4.24'te duvarların yakınındaki açık renk mavi çizgi olarak tanımlanabilir. Yoğunluk pik noktaları ile duvarın görünümü arasındaki bölge, kayma uzunluğu ölçümleri için kararsız kabul edilmiştir.



Şekil 4.24. Tasarlanan kanal yapılarının yoğunluk konturları. (a) pürüzsüz (düz) yüzey, (b)



R<sub>111</sub> yüzey, (c) R<sub>221</sub> yüzey, (d) R<sub>222</sub> yüzey, (e) R<sub>331</sub> yüzey, (f) R<sub>332</sub> yüzey, (g) R<sub>333</sub> yüzey.

Sürekli akışkanlar mekaniği varsayımları akış taşıma sistemleri için uygulanır. Navier-Stokes denklemi, sabit, sıkıştırılmaz, tamamen gelişmiş akışlar için kuvvetle çalışan Newton akışkan akışları için basitleştirilebilir.

$$\frac{d^2u}{dy^2} = -\frac{f}{\mu} \quad (4.4)$$

Burada  $\mu$  viskozite,  $f$  itici cisim kuvveti ve  $u(z)$  hız alanıdır. Nanokanallarda, silika yüzeyler arasında kuvvetle çalışan su akışının oluşturulması, boyut etkileri nedeniyle kayma davranışına neden olur. Kayma uzunluğu farklı yüzey desenlerine göre değişebilir.

Sıvı-katı arayüzeyde verilen Navier tipi kayma sınırı koşulu

$$u_{slip} = L_s \left. \frac{du}{dy} \right|_{@ wall} \quad (4.5)$$

Burada  $u_{slip}$  kayma hızı ve  $L_s$  kayma uzunluğu. Her iki yüzeye de sabit kayma uzunluğunu kullanarak her bir duvara sınır koşullarını ( $y = 0$  ve  $y = h$ ) uygulayarak. Hız profili aşağıdaki gibi elde edilebilir:

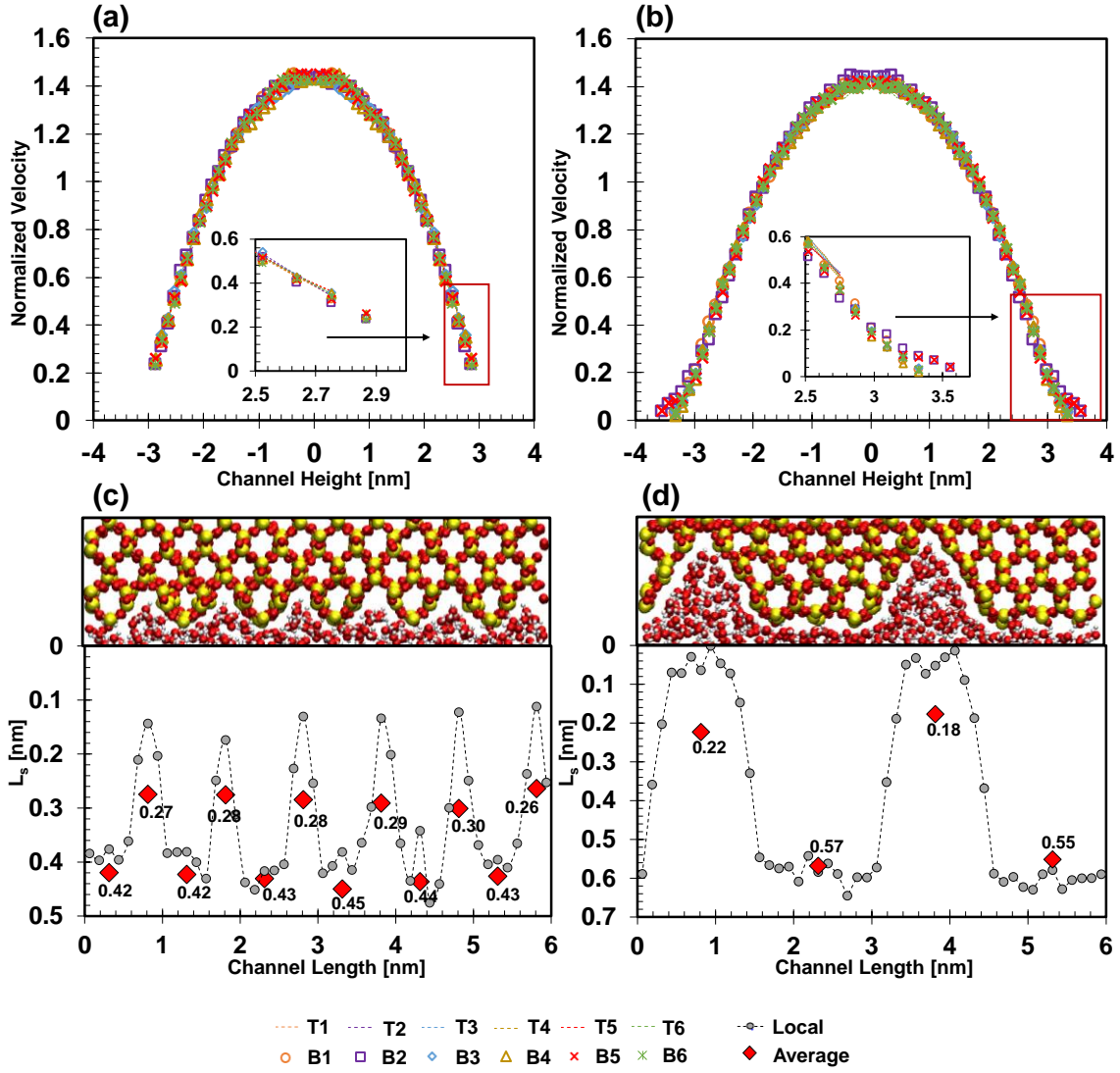
$$u(y) = \frac{fh^2}{2\mu} \left( -\left(\frac{y}{h}\right)^2 + \left(\frac{y}{h}\right) + \left(\frac{L_s}{h}\right) \right) \quad (4.6)$$

MD simülasyon sonuçlarından kayma uzunluklarını hesaplamak için polinom eğri uydurma yöntemi kullanılmıştır. Parabolik hız profili  $u(y) = Ay^2 + By + C$  MD simülasyon verilerine uydurulmuştur. Denklem (4.6)'da verilen analitik çözüm ile  $A$ ,  $B$ , ve  $C$  değerleri karşılaştırılmıştır. Kayma uzunluğu,  $C$  katsayı kullanılarak hesaplanır:

$$L_s = \frac{2\mu C}{fh} \quad (4.7)$$

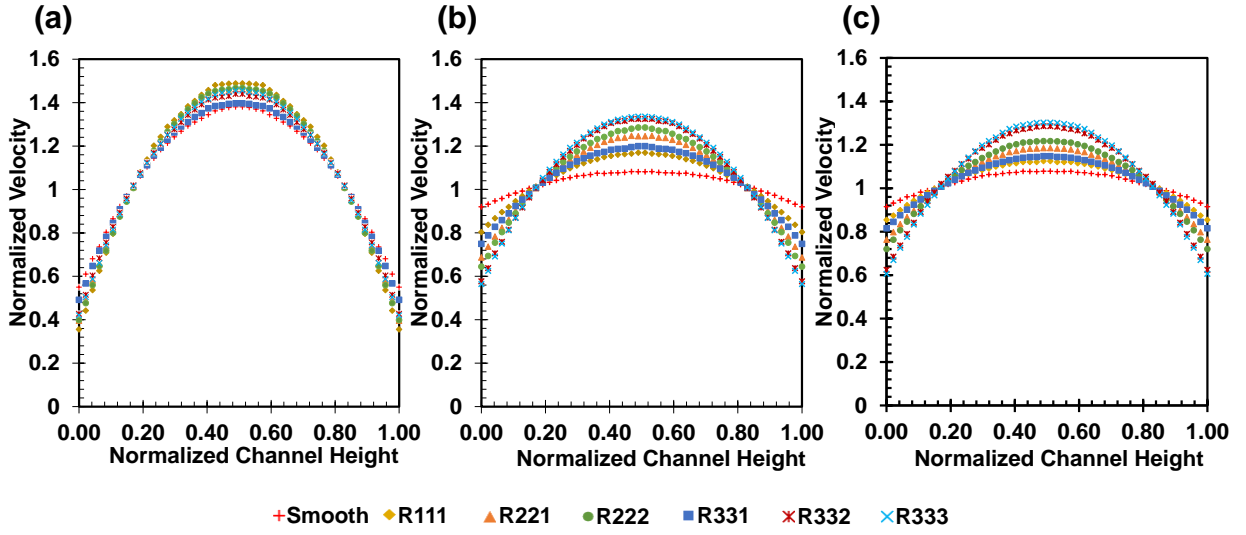
Lokal kayma uzunluğu ölçümleri, Şekil 4.25'te görülebildiği gibi iki yapısal durum için detaylı olarak yapılmıştır. Bu durumlar en düşük ve en yüksek pürüzlülük seviyesi olarak seçilmiştir ve bu durumların hız profilleri Şekil 4.25'te görülebilir. Ölçümler öncelikle kanal yapısı ile

birlikte yapılmış ve yerel noktalar olarak gösterilmiştir. Daha sonra, hız profillerinden anlaşılacağı gibi (Şekil 4.25a ve Şekil 4.25b), ölçümler tepe (T) ve çukur (B) noktalarına göre yapılmıştır. Şekil 4.25c ve Şekil 4.25d'de ortalama noktalar da gösterilmiştir. Ek olarak, Şekil 4.25c ve Şekil 4.25de de görüldüğü gibi, lokal ve ortalama kayma uzunlukları uyum içerisinde. Kayma uzunluğunun ( $L_s$ ) her pürüzlü yüzey boyunca tepe ve çukur bölgeler boyunca kanal boyunca değiştiği ve kayma uzunluğunun ( $L_s$ ) tepe ve çukur bölümlerde farklı olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.25c,  $R_{111}$  yüzey tipi için hesaplanan  $L_s$  değerlerini ve bu değerlerin kanal boyunca ölçüldüğü yerleri gösterir. Şekil 4.25'te, çukur bölgelerde  $L_s$  değerinin sistematik olarak azaldığı görülmektedir. Bu formasyonun nedeninin, boşlukları dibe doğru dolduran su moleküllerinin hızının azalması olduğu düşünülmektedir. Üst ve alt kısımlar boyunca  $L_s$  değerlerindeki değişikliği anlamak için, her bir hız profilinin Şekil 4.25a ve Şekil 4.25b'de gösterildiği gibi kanal boyunca varyasyonu incelenmelidir. Maksimum boşluğun olduğu  $R_{333}$  durumu olan Şekil 4.25d'de görüldüğü gibi, boşluğun derinliği arttıkça  $L_s$  değerleri yavaş yavaş azalmaktadır.  $R_{333}$  boşluk yapısı  $R_{111}$  yapısından daha derindir ve boşluğun tabanına inince  $L_s$  değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülecektir. Bununla birlikte, çukurlarda hesaplanan ortalama  $L_s$  değerleri her iki yüzey tipinde birbirine çok yakındır. Her bir yüzey tipi için hesaplanan ortalama  $L_s$  değerleri, üst bölgelerde hesaplanan kayma uzunluğu değerleriyle çakışmaktadır. Üst değerler, her yüzey yapısı için belirlenen  $L_s$  değerleri olarak alınmıştır.



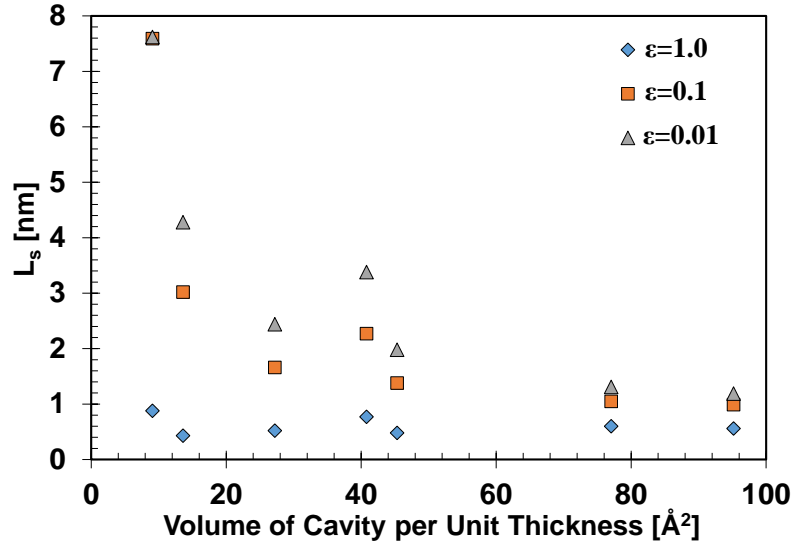
Şekil 4.25. İki farklı pürüzlülük yapısının yerel hız profilleri. T, pürüzlülüğün tepe kısmını temsil eder ve B, çukur kısmı temsil eder. (a), (c) R<sub>111</sub> paternin hız profilleri, lokal ve ortalama kayma uzunluğu sonuçları ve (b), (d) R<sub>333</sub> paterninin hız profilleri, lokal ve ortalama kayma uzunluğu sonuçlarıdır.

Simülasyonlar sonucunda elde edilen her bir yüzey tipinin kanal hız profilleri Şekil 4.26'da verilmektedir. Sıvı/katı etkileşim enerjilerinin  $\epsilon_{wf}$  her bir yüzey tipi boyunca kayma hızı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Detaylı olarak bu etkiyi anlamak için, hem oksijenler arasındaki hem de oksijen ile silikon arasındaki ( $\epsilon_{Si-O}$  ve  $\epsilon_{O-Os}$ ) sıvı/katı etkileşim enerjileri, her pürüzlü yüzey tipi için 10 kat ve 100 kat azaltıldı ve bu etkileşimin kayma uzunluğu üzerindeki etkisi (L<sub>s</sub>) araştırıldı. Uygulanan kuvvet miktarı, akış hızı kanal içinde 40-60 m/s olarak kalacak şekilde ayarlanmıştır.



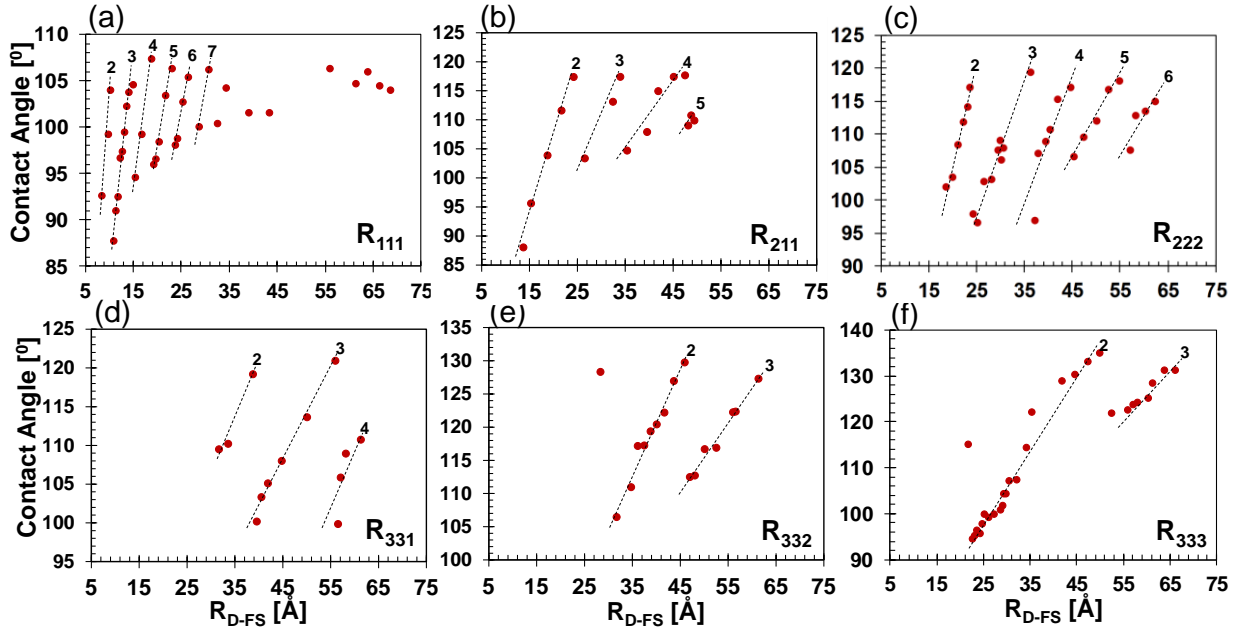
Şekil 4.26. Her yüzey tipinin hız profilleri. (a)  $\varepsilon = 1.0$  durum, (b)  $\varepsilon = 0.1$  durum, (c)  $\varepsilon = 0.01$  durum

Boşluktaki su miktarı hibrid Cassie-Baxter ve Wenzel durumunu göstermek için kullanılmasına rağmen, boşluktaki ortalama yoğunluk olukların ıslanmasını etkileyebilir. Bu nedenle, ıslatma davranışını karakterize etmek için bir araç olarak düşünülebilir. Yüzey desenleri 2 boyutta tasarlandığından, boşluk hacmi birim kalınlık başına hacim olarak sunulmuştur. Önceki çalışmalarımızdan, boşluklardaki suyun dağılımının beklendiği gibi boşluk hacminin bir fonksiyonu olarak tanımlanabileceği anlaşılabilir. Boşlukların hacmi ıslatma davranışını açıklamak için kullanılabilir. Ortalama kayma uzunluğu sonuçlarına baktığımızda, bunların Şekil 4.27'de gösterilen boşluk hacmiyle uyumlu olduğu görülmüştür. Her bir yüzey yapılandırılmış tip için boşluk hacmi, boşluk yapısı dikkate alınarak tam olarak hesaplanmaktadır. Tüm etkileşim enerjisi durumları için, kayma uzunluğu artan boşluk hacmi ile aynı azalan davranışı gösterir.



Şekil 4.27. Her bir yapılandırılmış yüzeyin hacim boşluğunun ilişkisi ile ortalama kayma uzunlukları

Düz yüzeydeki ıslatma açısı damlacık boyutundan bağımsız olarak ölçülebilirken, yapılandırılmış yüzeylerde nano-boyut etkileri meydana gelir. Önceki bölümde tartışıldığı gibi, aynı yüzey yapısı ile birlikte farklı miktarlarda suda farklı temas açısı değerleri ölçülmüştür. Çivilenme etkisi nedeniyle, damlacığın hacmi arttıkça yüzey yapılarında görünür temas açısını artmaktadır. Daha önce 3 farklı yüzey tipi ( $R_{111}$ ,  $R_{222}$  ve  $R_{333}$ ) ve 2 farklı ıslatma koşulu (hidrofilik ve hidrofobik) için temas açısının doğrusal varyasyonunu incelemiştik. Çalışmamızda kullandığımız diğer 3 yüzey tipi için de bu işlemi aynı şekilde gerçekleştirdik. Şekil 4.28, farklı yüzey yapılarındaki damlacık hacminin bir fonksiyonu olarak temas açısının varyansını gösterir.



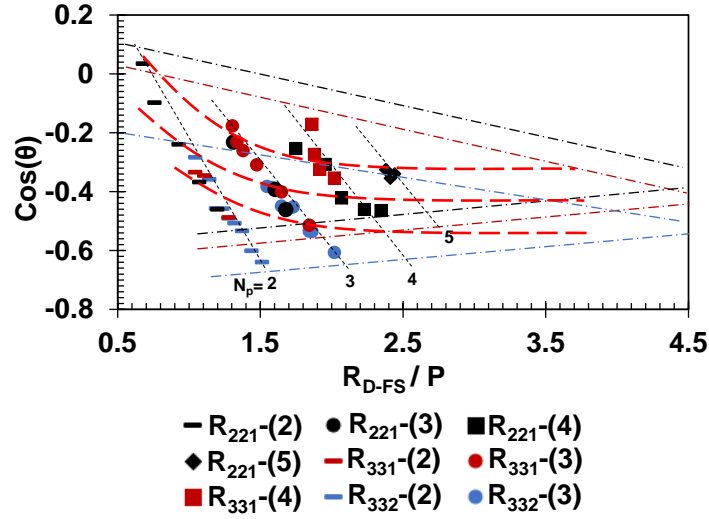
Şekil 4.28. Farklı yüzey yapılarındaki damlacık hacminin bir fonksiyonu olarak temas açısının değişimi. (a) pürüzsüz yüzey, (b)  $R_{111}$  yüzey, (c)  $R_{221}$  yüzey, (d)  $R_{222}$  yüzey, (e)  $R_{331}$  yüzey, (f)  $R_{332}$  yüzey, (g)  $R_{333}$  yüzey. Kesik çizgiler temas açısı ölçümlerini aynı sayıda desene bağlarken, üst ekler dropletin oturduğu desen sayısını verir.

Sabitlenme etkisini karakterize etmek ve her heterojen yüzey için doğru temas açısını tahmin etmek için, damlacık boyutunu karşılık gelen yüzeyin desen boyutuyla normalleştirdik. Burada, damlacık boyutunu sadece damlacık hacminin bir fonksiyonu olan serbest duran silindirik damlacık yarıçapı ( $R_{D-FS}$ ) olarak kullandık. Daha önce, çivilenmeye etki eden kuvvetin sonuçların 3 farklı yüzey tipi ve 2 ıslatma koşulu için göstermiştik ve çivilenme kuvvetini hesaplamıştık. Ayrıca, çivilenme etkisini ortadan kaldırarak, 3 yüzey tipi  $R_{111}$ ,  $R_{222}$  ve  $R_{333}$  için denge temas açısı sonuçları belirlemiştik. Bu sonuçların devamı olarak, tüm yüzey tipleri için makroskopik temas açılarını tahmin ettik ( $R_{111}$ ,  $R_{221}$ ,  $R_{222}$ ,  $R_{331}$ ,  $R_{332}$ ,  $R_{333}$ ). Her bir yüzeyin denge temas açısı sonuçları Tablo 4.3'de sunulmaktadır.

Tablo 4.3. Her yüzeyin denge temas açısı sonuçları

Smooth	$R_{111}$	$R_{221}$	$R_{222}$	$R_{331}$	$R_{332}$	$R_{333}$
95.0°	106.0°	111.0°	115.0°	119.0°	122.0°	125.0°





Şekil 4.29. Diğer 3 yüzey tipinin tümü için normalize edilmiş damlacık boyutunun ( $R_{D-FS}/P$ ) bir fonksiyonu olarak farklı yüzey heterojenliklerinde farklı boyutlu damlacıkların temas açılarının kosinüsü  $R_{221}$ ,  $R_{331}$ ,  $R_{332}$  yüzey tipleri. Semboller, kaplanan desen sayısını ve renkler yüzey deseni boyutunu temsil eder. Ters doğrusal eğri uydurulması  $1/R_{D-FS} \rightarrow 0$  gibi mikroskopik setlerin ortalama temas açlarına yaklaşık olarak uyum sağlar.

Temas açısı ölçümleri aynı zamanda diğer katı/sıvı yüzey etkileşimi değerleri içinde yapılmak istenmiştir. Ancak  $\varepsilon = 0.1$  ve  $\varepsilon = 0.01$  durumlarında, yüzey süperhidrofobik duruma geldiği için, damlacık yüzey üzerinde durmamaktadır ve yüzeye ait temas açısı ölçümlerini gerçekleştirmek mümkün olmamıştır.

Huang ve diğ. kayma uzunluğunun bir fonksiyon olarak temas açısı ile ilişkilendirilebileceği göstermiştir (D. M. Huang et al., 2008). Young denkleminde, arayüzey gerilimi ve katı/sıvı etkileşim enerjisi ilişkisinin Laplace tahmini, temas açısı ile kayma uzunluğu arasındaki ilişkiyi açıklamak için birleştirilebilir:

$$L_s = 0.63nm \cdot (1 + \cos \theta)^{-2} \quad (4.8)$$

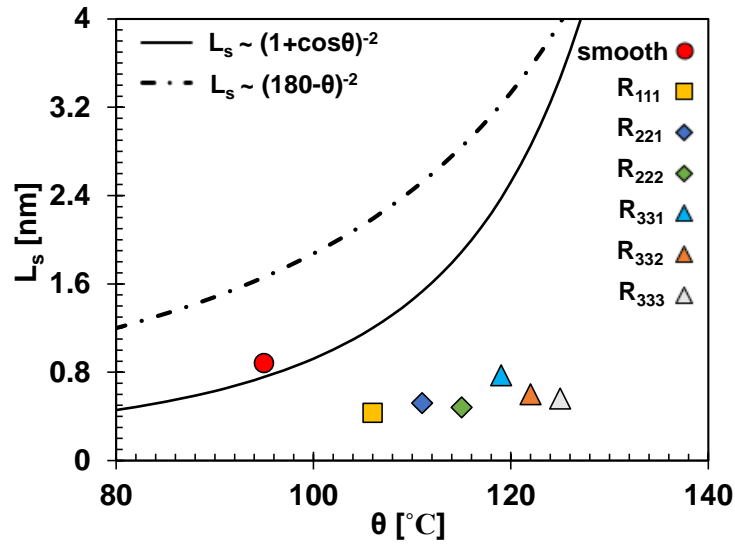
Huang ve değerlerinin bulguları Eqn. (4.8) sonuçlarımız için yakın bulunmuştur. Denklem (4.8), kayma uzunluğunun ( $L_s$ ) katı/sıvı sürtünme katsayısı  $\lambda$  ve kayma viskozitesi  $\eta$  ile ilişkili olduğu ileri sürülmektedir ( $L_s = \eta / \lambda$ ). Katı/sıvı etkileşimine dayanan varsayım, sıvı ile yüzey arasındaki kuvvetin ortalama kare etkileşiminden kaynaklandığını söylemektedir  $L_s = \eta / \lambda \sim \varepsilon_{wf}^{-2}$ , duvar-sıvı etkileşim enerjisi ile kayma uzunluğu böylece ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, kayma uzunluğu ( $L_s$ ) ve temas açısı ( $\theta$ ) arasındaki ilişkiyi, Young Denkleminin kombinasyonu ile sıvı ve katı arasındaki etkileşim enerjisi ilişkisini, statik temas açısının

bağımlılığı açısından arayüz gerilimlerinin Laplace yaklaşımı ile bağlayarak açıklamak mümkündür. Çivilenme etkisini ortadan kaldırarak heterojen yüzeyler için doğru temas açısı değerlerini çalışmamızda bulduk. Şekil 4.30, bu çalışmadaki tüm yüzeyler için, temas açısının fonksiyonu olarak kayma uzunluğunu gösterilmektedir.

Sender ve diğerleri temas açısı ile kayma uzunluğu arasındaki bağıntıyı  $1+\cos\theta$  teriminin limitini geliştirerek farklı bir ilişki teorisi daha ortaya atmışlardır. Bu teori şu şekilde açıklanabilir (Sender et al., 2009):

$$L_s = 12\mu m \cdot (180^\circ - \theta)^{-2} \quad (4.9)$$

Elde edilen sonuçlara göre nano boyuttaki yüzey pürüzlülüğünün kayma sınır şartına etkisi incelenmiş olup bu davranışın ıslanma açısına etkisi de incelenmiştir. Daha önceki çalışmalarda toplanmış olan literatür bilgileri baz alarak kendi çalışmalarımızın hangi forma uygun olduğunu tespit etmeye çalıştık. Daha sonra kendi elde ettiğimiz veriler üzerine iki temel çalışma tarafından önerilen modelleri uyguladık. Bu modellerin içerisinde Huang ve diğerlerinin sunduğu  $L_s \sim (\cos\theta+1)^{-2}$  teorisi ile sonuçlarımızın uyumlu olduğunu gördük (Şekil 4.30).



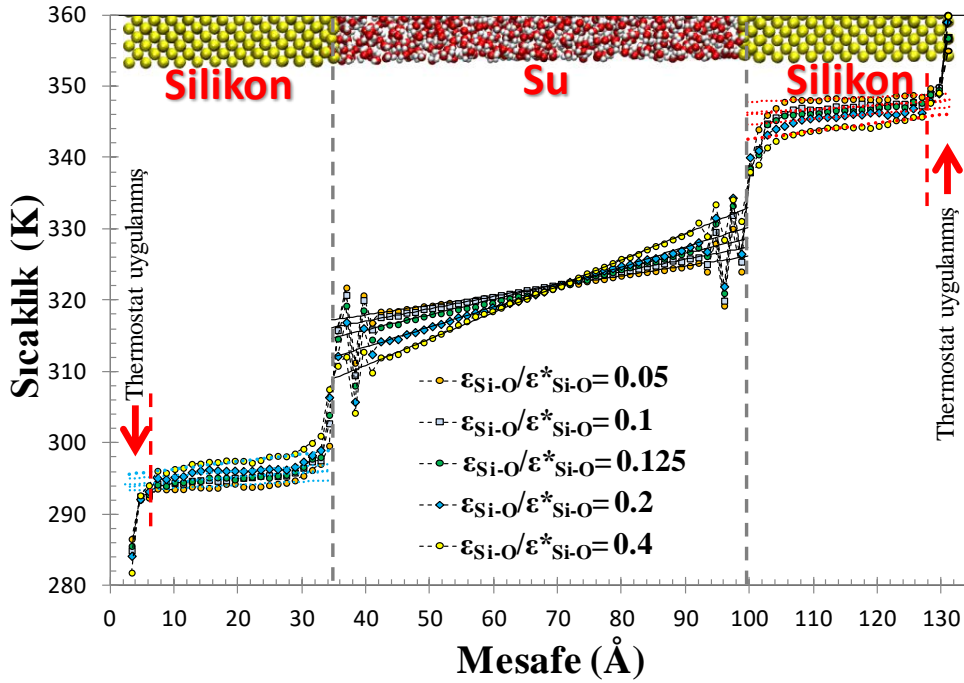
Şekil 4.30. Huang ve diğerlerinin sunduğu  $L_s \sim (\cos\theta+1)^{-2}$  teorisi ile (düz çizgi), Sender ve diğerlerinin sunduğu  $L_s \sim (180-\theta)^{-2}$  teorisi (kesikli çizgi) ve kayma uzunluğu ( $L_s$ ) ve ıslanma açısı değerlerinin ilişkisi. Renkler ve şekiller farklı yüzey tiplerini göstermektedir.

Her ne kadar sonuçlarımız Huang ve diğerlerinin teorisine yakın olsada, sadece düz yüzey için birebir bir uyumluluk gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak da yüzeyde pürüzlülük arttıkça

sürtünmede artacağı için kayma uzunluğunda azalma görülmesi olduğu düşünülmektedir. Bu teorilerin daha çok düz yüzeyler için uyum gösterdiği, yüzeydeki pürüzlülük miktarı arttıkça teoriden uzaklaştığı literatürdeki diğer çalışmalara bakıldığında görülebilmektedir.

#### 4.3. Yüzey Enerjisi Değişiminin Isı Transferine Etkisinin Bulunması (Ek İP):

Modellediğimiz kanallarda projemize ek olarak ısı transferi çalışmaları gerçekleştirdik. Duvarların en dış tabakalarına uyguladığımız moleküler termostat ile sabit sıcaklık durumu oluşturduk. Bu iki taraf arasında sıcaklık farkı oluşturarak ısı transferi yarattık. Bu ısı akışını belirli bir süre denge durumuna geçmesini bekleyedik ve ardından su moleküllerinin sıcaklıklarını ölçtük. Geçtiğimiz beş yılda gerçekleştirdiğimiz yayınlar içinde görüleceği gibi ısı transferi simülasyonları üzerine oldukça deneyimliyiz. Oluşturulan ısı akışında sıcaklık profillerinin dikkatle istatistiksel mekanik kuralları çerçevesinde aldık.



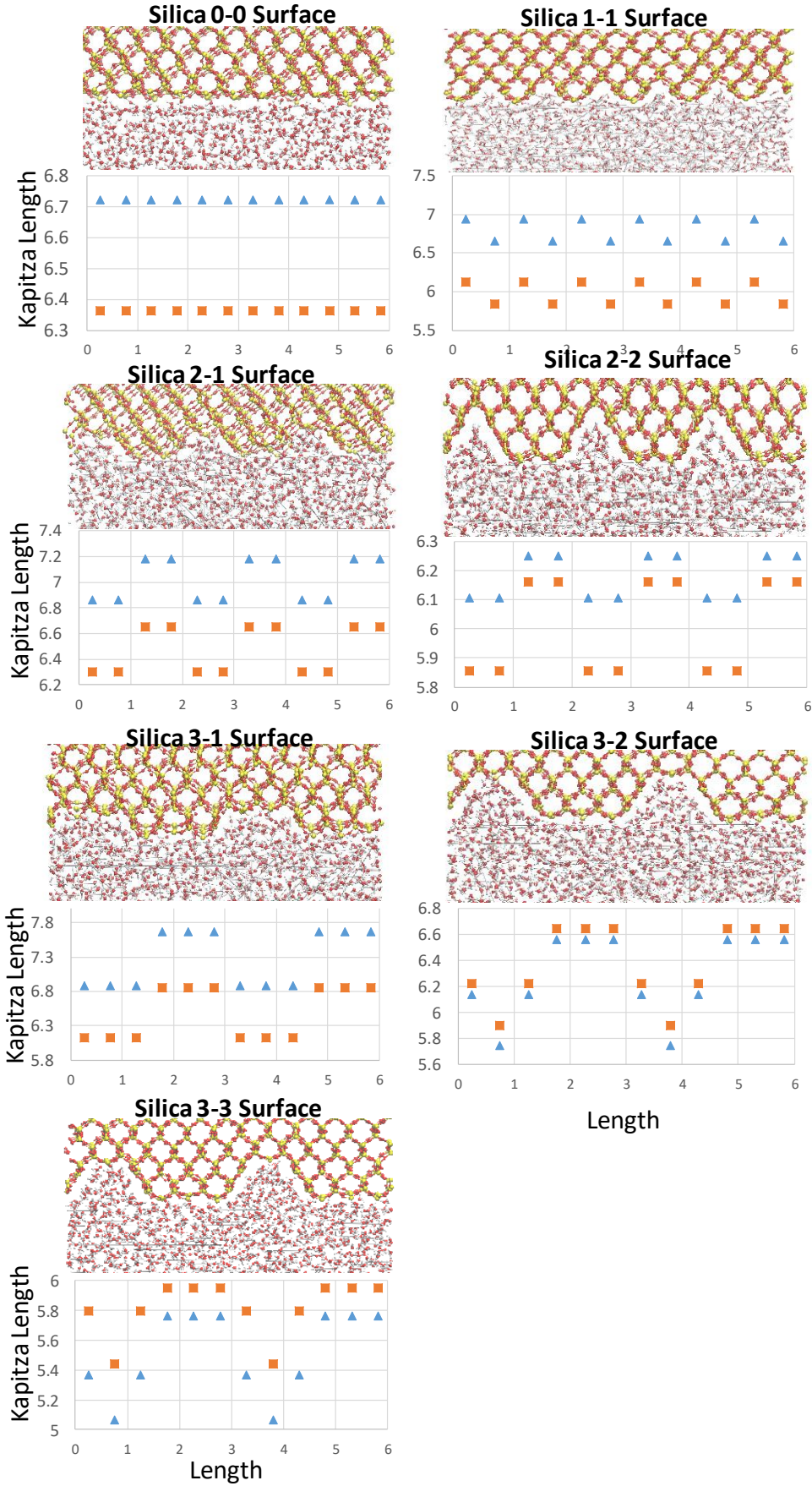
Şekil 4.31. Kanal içinde sıcak ve soğuk yüzeyler arasındaki ısı transferi dağılımı. Yüzey etkileşim parametresi değişimi ile sıcaklık atlamasındaki değişim.

Sıcaklık sıçraması, arayüzü oluşturan iki farklı malzeme arasındaki fonon dispersiyonlarında oluşan uyumsuzluk nedeniyle gelişti. Atlama, sıvıdan katıya sıcaklık profilini uzatarak duvar sıcaklığına erişildiği yerde ölçülen Kapitza uzunluğu ( $L_K$ ) ile aşağıdaki gibi hesaplanır.

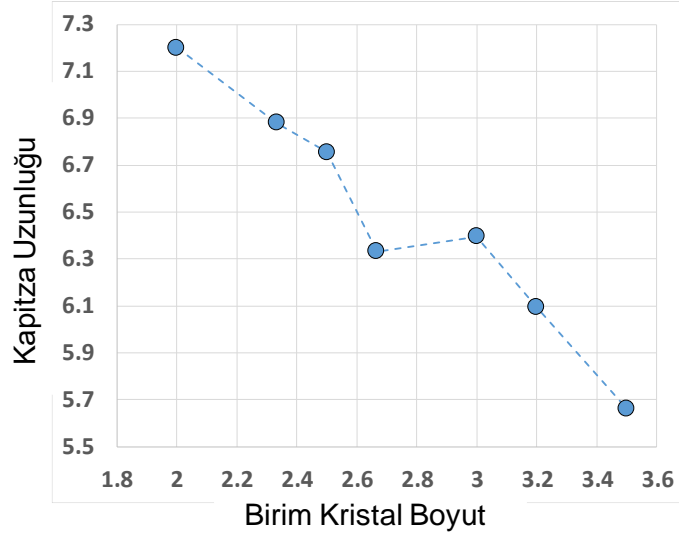
$$\Delta T_i = L_k \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right]_{y=0} \quad (4.10)$$

$\Delta T_i$ , arayüzdeki sıvı ve duvar sıcaklığı farkı ve  $\partial T / \partial y$ , sıvı taraftaki termal gradyandır. Araştırmacılar genellikle sıcaklık sıçraması ile sıvı ve yüzey parametreleri arasındaki ilişkiye odaklanmışlardır. Katı / sıvı ara yüzeyindeki Kapitza direncinin, bağıl moleküler termal titreşim frekanslarına (Kim vd., 2008), katı / sıvı etkileşim kuvvetine (Kim vd., 2008; Kou ve Bai, 2011; Ge vd.,2015), sıvı basıncına (Pham vd., 2013), yüzey sıcaklığına (Barışık ve Beşkök, 2014 ), yüzey topolojisine (Ge vd., 2006; Kim vd., 2008; Shi vd., 2012) bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Fakat, tamamıyla açıklayıcı teorik bir model halen mevcut değildir. Katı ve sıvı özelliklerine kuvvetle bağlıyken, 10nm ve üzeri kanllarda Kapitza uzunluğu kanal yüksekliğinden bağımsız olarak sabit bulunmuştur (Shi vd.,2012). Bu doğrultuda, bulunduğu kanalın boyutu ile normalize edilmiş sıcaklık sıçrama katsayısı olarak hesaplanabilir ve mikro / nano ölçekli etkileri hesaba katmak için bir Fourier's Law içinde sınır şartı olarak kullanılabilir. Bu doğrultuda modellediğimiz yüzeylerin ısı atlamalarını hesapladık.

Şekil 4.32 modellediğimiz her silika kanal içinde ısı transferi hesapları sonucunda ölçülen bölgesel ısı atlaması sonuçları verilmiştir. Düz yüzeyde ölçülen ısı atlamaları sabit bulunmuştur. Yüzey yapıları oluşturulduğunda tepe bölgelerinde ısı atlaması azalmakta fakat vadi bölgelerinde ısı atlamaları artmaktadır. Çalışmalarımız devam ediyor. Her bir yüzeydeki ortalama ısı atlaması Şekil 4.33'te verilmiştir. Yüzey yapısının birim boyutu arttıkça ısı atlamasında azalma gözlemlendi.



Şekil 4.32. Farklı silika yüzeylerinde lokal Kapitzza uzunluğu ölçümleri.



Şekil 4.33. Isı atlamasını karakterize eden Kapitza uzunluğunun yüzey yapısı kristal boyutu ile olan ilişkisi.

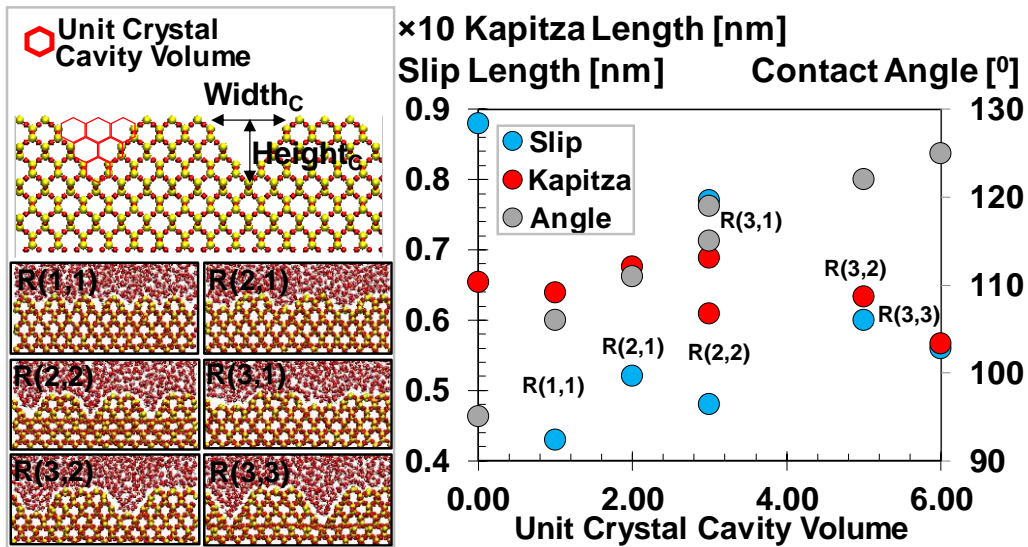
Bu noktada belirtmek isterizki, hız kayması ve sıcaklık sıçrama koşulları çok benzer sıvı/yüzey etkileşim mekanizmaları ile gelişir. Bu doğrultuda birbirleri arasında çok yakın bir ilişki olması beklenmektedir. Fakat literatürde sıcaklık atlamasını, aynı yüzeydeki kayma ile ilişkilendiren çalışmalar yok denecek kadar azdır.

$L_s$  ve  $L_k$ , yüzey özelliklerinin bir fonksiyonu olarak eşzamanlı olarak geliştiğinden, literatürde bulunan yüksek hız kaymasını göz önüne alan ancak sıcaklık sıçramasını ihmal eden mevcut çalışmalar oldukça yanıltıcıdır. Yakın geçmişte, araştırmacılar  $L_k$  ve  $L_s$  arasında olması muhtemel analogiyi ortaya çıkarmaya çalışmışlardır (Pham vd., 2014), (Pham vd, 2016), (Roy vd., 2013), (Thekkethala ve Sathian, 2015), (Sun vd., 2015). Aynı yüzey ve akış koşulları için kayma ve Kapitza uzunluklarını ölçmüşlerdir. Örnek olarak, Sun ve ark.  $L_s$  ve  $L_k$  ilişkileri için bir model geliştirmeye çalışmış, kaymama veya çok küçük kayma uzunluklarında  $L_k$  ihmal edilebilecek kadar küçük değerler almasına rağmen,  $L_s$  değeri arttıkça  $L_k$ 'nin üstel şekilde arttığını ortaya koymuşlardır. Fakat, yararlı olmasına rağmen, önermiş oldukları ilişik süreklilik denklemlerine uygulaması karmaşıktır. Bundan yola çıkarak, bizim amacımız  $L_s$  ve  $L_k$  değerleri arasında daha kolay bir şekilde uygulanabilecek bir çözümün varlığını irdelemektir.  $L_s$  ve  $L_k$  ilişkisi için daha basit bir anlayış gaz akışlarında Prandtl sayısına ( $Pr$ ) dayalı olarak incelenmiştir. Prandtl sayısı, momentum yayılım oranını arayüzdeki kayma gerilmesini ve ısı akışını da tanımlayan termal yayılma oranını hesaplar. Bu doğrultuda, gaz akışlarında  $L_k = L_s / Pr$  olarak uygulanmıştır. Dolayısıyla, ilgili akışkanın  $Pr$  değeri, gaz akışları için Kapitza uzunluğuna kayma uzunluğunun oranını sağlayabilir (Roy et al.,2013).



Benzer bir  $L_s$  ve  $L_k$  ilişkisini sıvılar içinde gözlemlenmeyi beklenebilir. Momentum ve yüzey ile ısı değişimi gaz akışınlarından daha karmaşık olması itibari ile, oluşacak doğrusal ilişkinin farklı oranlarda gerçekleşmesini bekleyebiliriz. Bu konuda geniş bir literatür araştırması sonucu  $L_s$  ve  $L_k$  değerlerinin her ikisinde hesaplanmış mevcut çalışmalara doğrusal  $L_k = \kappa \times L_s$  fonksiyonunu uyguladık. Orantı parametresi  $\kappa$  değerleri 0.13'ten 7.13'e kadar farklı değerler alırken başarılı sonuçlar elde ettik. Sonuç olarak, enerji denkleminin boyutsuz olmayan çözümü termal sınır şartı olarak  $\alpha = \kappa \times \beta$  kullanabileceğini gözlemledik.

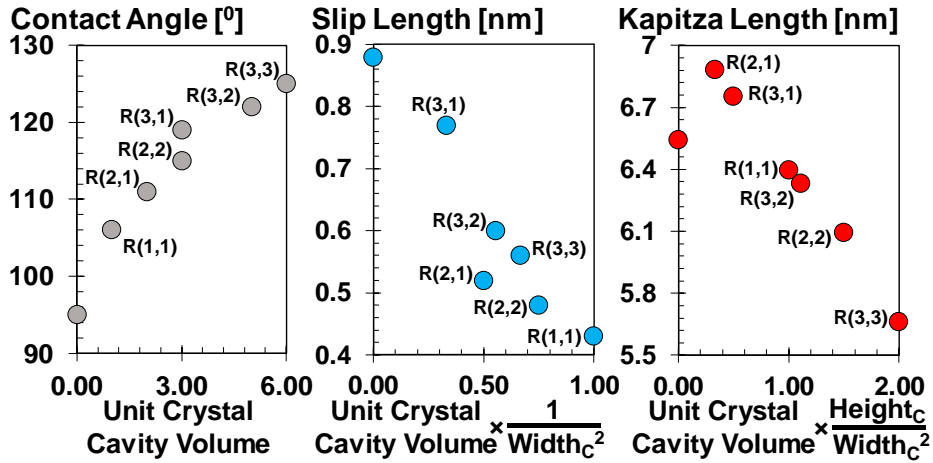
Şekil 4.34 projemizde sırasıyla hesapladığımız Islanma açısının, kayma uzunluğunun ve ısı atlama uzunluğunun (Kapitza uzunluğu) yüzey üzerinde açılan oyukun hacmi cinsinden değişimi gösterilmektedir. Kapitza uzunluğu değerleri kayma hızı ile aynı ölçekte verilebilmek için 10'a bölündü. Oyuk hacminin artmasıyla ıslatma açısının yükseldiği, yüzeyin super hydrophobic limitine doğru gittiğini gözlemledik. Fakat hız kayması ve sıcaklık atlamasının genel bir davranışı bu grafikte gözlemlenemedi. Detaylı olarak bakılırsa hız kaymasının yüzeydeki iniş çıkışın artması ve düz bölgelerin azalmasıyla azladığı görülebilir. Basitçe söylemek gerekirse, hiç bir düz bölgesi kalmayan, saedec iniş çıkışa dönen R(1,1) yüzeyi en düşük kayma hızını yaratmaktadır. Ardından diğer en düşük kayma hızı yine iniş çıkış olan R(2,2)'de görülebilir. Oyukta düz alanları kalan R(2,1) yüzeyi R(1,1)'e göre daha fazla kayma yaratmaktadır. Bu davranış sürtünme kuvvetleriyle direkt ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.34. Birim kristal yapı hacmi hesabı. Oyuk yükseklik ve genişlik tanımları. Farklı boyutlarda yüzey yapılarına sahip silika yüzeyler. Islanma açısının, kayma uzunluğunun ve ısı atlama uzunluğunun (Kapitza uzunluğu) yüzey yapısının hacmi cinsinden değişimi.

Kapitza uzunlukları ise tam tersine en çok derinliği olan oyuklu yüzeylerde en düşük değerlerini vermektedir. Şekil 4.34'de görüldüğü gibi en derin R(3,3) yüzeyi en düşük sıcaklık atlamasını yaratmaktadır. Girişlerin daha çok olduğu duvarlar ısı transferi için daha tercih edilebilir gözükmemektedir. Diğer en düşük Kapitza R(2,2) yüzeyindedir. Yine aynı oyuk derinliğine sahip R(3,2) yüzeyi R(2,2)'den daha fazla düz yüzeyi olduğu için daha yüksek sıcaklık atlaması oluşturmaktadır. Burada anladığımız kadarıyla kayma hızı yüzey yapısı genişliği ile ters, Kapitza yüzey yapısı derinliği ile doğru orantılı olarak azalmaktadır.

Yukarıdaki bilgi ışığında kayma ve Kapitza uzunluklarının davranışını Şekil 4.35'de karakterize ettik. İncelememiz doğrultusunda kayma hızının oyuk hacmi bölü oyuk genişliğinin karesi cinsinden azaldığını gördük. Kapitza uzunluğunun ise oyuk hacmi ve oyuk yüksekliği bölü oyuk genişliğinin karesi cinsinden azalın bir değişim gösterdiğini bulduk.



Şekil 4.35. İslanma açısının oyuk hacmi cinsinden değişimi. Kayma uzunluğunun oyuk hacmi bölü oyuk genişliğinin karesi cinsinden değişimi. Kapitza uzunluğunun oyuk hacmi ve oyuk yüksekliği bölü oyuk genişliğinin karesi cinsinden değişimi.

Projemizde sunduğumuz ıslanma açısının, kayma uzunluğunun ve ısı atlama uzunluğunun yüzey yapısının özellikleri cinsinden değişimi karakterizasyonu kullanılarak yüzeyler istenildiği gibi ayarlanabilir. Burada ıslanmanın, akışın ve ısı transferinin aynı anda değişimini optimize ederek istenilen özellikler elde edilebilir. Çalışmalarımıza devam ediyoruz.

## 5. TARTIŞMA/SONUÇ

Nano ölçekli uygulamaların günlük kullanımı her geçen gün daha geniş bir alana hitap etmektedir. Ayrıca bu uygulamalara erişilebilirlik de giderek yaygınlaşmaktadır. Normal ölçekli cihazların elde edemediği başarı, nano ölçekli uygulamalarla kolayca elde edilebilmektedir. Bununla birlikte, nano ölçekte henüz tam olarak anlaşılabilen bazı fiziksel davranışlar vardır. Özellikle sıvı akışları söz konusu olduğunda, sayısız devrimci uygulamada karşılaşılan nano ölçekli sıvı davranışlarını hala tam olarak çözememiştir. Mühendislik ve uygulamalı bilim için çeşitli alanlarda, katı-akışkan arayüzey etkileşimlerinin etkileri artan bir ilgi çekmektedir. Bu nedenle, nano ölçekte katı-sıvı etkileşimlerinin fiziksel davranışlarını anlamaya önemli bir ihtiyaç vardır.

Günümüzde gelişmiş üretim teknolojileri, istenen moleküler yapıda ve dizide atomic olarak pürüzsüz yüzeyler üretebilmektedir. Bu tarz uygulamalarda, yüzey enerjileri, katı-sıvı yüzeyler arasındaki arayüzeysel olaylarda nanoboyut önemli rol oynamaktadır. Nano ölçekteki ıslatma davranışı sürekli ortamlar davranışına göre farklılık göstermektedir. Nano ölçekli ıslatma, iki boyutlu bir yüzey özelliği olmak yerine, yüzey normal yönündeki kapsamı göz ardı edilemez olan sonlu üç boyutlu bir bölgeden gelen etkileşim tarafından yönetilir. Bu çalışmalar, ince filmler ve iki boyutlu malzemeler kullanan en son yüzey mühendisliği uygulamaları tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. İnce film kaplama çalışmalarında, ıslanmanın, çok yakın ara yüz malzemesinden büyük ölçüde etkilenmediği ve katı moleküllerin baskın olduğu fikri ortaya konmaktadır. Bu fikri test etmeye yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır, ancak bölgenin ıslanma davranışı hakkında net bir sonuç yoktur. Ayrıca, araştırmacılar ıslatma açısını katı yüzey ve yakın sıvı yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tahmin edebilen analitik modeller önermişlerdir. Ancak, bu çalışmalar çoğunlukla homojen bir katı yoğunluk varsayılarak arayüz sıvı yoğunluğuna odaklanmıştır. Biz bu çalışmamızın bir aşamasında farklı moleküler dağılımlarda tek kristalli ve amorf silikon yüzeylerde ıslanma davranışını inceledik. Spesifik olarak, en yüksek ve en düşük katı yüzey moleküler yoğunluklarında altı farklı silikon kristal yapısı seçilirken, benzer bir yüzey yoğunluğu aralığında altı farklı amorf silikon yapısında yapılmıştır. Çizgi gerilimi etkilerinden arındırılmış silindirik su nano damlacıkları kullanılarak bu yüzeylerde ıslatma açıları ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda ıslanma açıları atomik yönelimlere bağımlılık göstermiştir; temas açıları yüzey tipinin değişmesi ile % 38'e kadar değişiklik göstermiştir. Bu çalışmada esas amaç, açı üzerindeki değişiklikte çok, ıslanma varyasyonunu yaratan molekülleri belirlemektir. Çalışmada arayüzeyde farklı yüksekliklerde ortalama katı yoğunluğu ölçülmüştür. Daha sonra, bu ölçülen yoğunluk değerleri ile ıslanma davranışı arasında bir korelasyon üretmeye çalıştık. Sonuçlarımıza göre molekül çapının üç katı uzunluk ve fazlası ıslanma davranışını açıklamak için yetersiz kalmaktadır ( $h \geq 0.39$  nm). Öte yandan, 0.13 ve 0.26 nm'ye uzanan

katı bölgenin yoğunluğu, ıslatma açısının katı yapıya bağlı varyasyonunu daha iyi yansıtırken, bu varyasyon hem tek kristalli hem de amorf silikon yüzeyler için çok benzerdir. Sonuçlar, arayüz açılarının bir fonksiyonu olarak temas açılarını tahmin etmek için mevcut teorik girişimlere iyi bir katkı sağlayacaktır.

Bu çalışma kapsamındaki bir başka araştırmamızda, bir silika levha ve bir su molekülü arasındaki bağlanma enerjisi, Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları için bağlanmamış moleküler etkileşim parametreleri sağlamak amacıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Mevcut literatürde, farklı atomların etkileşimi için gerekli parametreler, aynı çiftlerin etkileşim parametrelerinden karıştırma modelleri kullanılarak sıklıkla tahmin edilmektedir. Bu yaklaşım, deneysel olarak ölçülen davranıştan farklı bir bağlanma sağlar. Bunun yerine, gerekli etkileşim parametreleri DFT tarafından tahmin edilebilir. Ancak, standart DFT hesaplamalarında, ek düzeltme modellerinin gerekli olması için elektron korelasyonlarında dağılım kuvvetleri dikkate alınmaz. Bu dispersiyon düzeltme modelleri hala geliştirilme aşamasındadır ve literatürde farklı düzeylerde çok sayıda model mevcuttur. İki katmanlı grafen, silikon ve silika yapısal parametrelerini hesaplamak için farklı dağılım düzeltme modellerini test ettik. Uzun menzilli elektron etkileşimleri için Becke-Johnson modeli deneysel ölçümlere en yakın sonuçları verdi. Becke-Jonson sönmülemeli DFT-D3 yöntemi kullanılarak, farklı bölgelerdeki bağlanma enerjilerinin, su molekülünün silika levha üzerine girintisi yapılarak tahmin edildi. Silika oksijeni ve su arasındaki etkileşim parametrelerinin potansiyel enerji eğrilerinden hesaplandığı saf bağlanmamış etkileşimler geliştiren bağlanma yerlerini belirledik. Silika/su van der Waals etkileşimleri için tahmini parametreleri kullanarak, silika yüzeyinde su damlacıklarının moleküler dinamik simülasyonlarını gerçekleştirdik. Gözlemlenen yüzey ıslanması, düz ve temiz silika yüzeyinde yaklaşık  $12.4^\circ$  su temas açısı ile silika deneysel olarak ölçülen ıslatma davranışını geri kazanmıştır. Lennard Jones modeli için uygun etkileşim parametreleri sağlamak, mevcut karmaşık yüzey etkileşim modellerine doğru ve aynı zamanda basit bir alternatiftir.

Yüzey ıslanması, yüzey bilimi için önemli bir özelliktir. Bu özellik, ara yüzey gerilimlerindeki denge sebebi ile gözlenmektedir ve klasik olarak Young denklemi aracılığı ile elde edilen temas açısı ile ölçülebilir. Yüzeylerin ıslanma davranışlarının kontrol edilebilmesi birçok uygulama için oldukça önemlidir. Bu kontrolün sağlanabilmesi için yüzey ve diğer maddeler arasındaki gerilimin istenen özellikte düzenlenmesi gerekmektedir. Geleneksel olarak, yüzey ıslanmasının kontrolü kaplamalar veya kimyasallar kullanılarak sağlanmaya çalışılmaktadır, ancak lotus etkisinin keşfi ile yüzey örüntüsü ıslanma özelliğinin kontrolünde önemli bir araç haline gelmiştir. Buna benzer olarak, gül yaprağının etkisinin keşfi de verilebilir. Bu keşifler

sonucunda nano ölçekli pürüzlerin/yapıların ıslanma davranışı üzerindeki etkisi önem kazanmıştır. Buna rağmen, bu etkinin nasıl değiştiği tam olarak anlaşılamamıştır. Wenzel ve Cassie-Baxter gibi makroskopik modeller ile veya bu modellerin birleştirilmesi ile temas açısı tahmini yapılmaya çalışılmıştır. Yine de nano ölçekte pürüzlü/yapılı yüzeylerde ıslanmayı kontrol eden mekanizma hala tam olarak açıklanamamıştır.

Bu doğrultuda, nano ölçekli yapılara sahip yüzeylerin ıslanma özelliklerinin inceledik. Temel olarak, gül yaprağı üzerinde bulunan nano ölçekli sütunların yardımı ile yüzey ıslanma özelliklerinin kontrolü araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda moleküler dinamik simülasyonları kullanılmaktadır. Öncelikle pürüzlü yüzeylerin incelenmesi yerine pürüzsüz silika yüzeyler üzerinde çalışılmaktadır. Su molekülü ve silika yüzeyler arasındaki uygun etkileşim parametrelerinin elde edilmesi için ab initio hesaplamaları yapılmıştır. MD simülasyonlarında deneysel temas açılarının kalibrasyonu ve sağlanmasından sonra, yapılandırılmış silika yüzeyler üzerinde sütun yüksekliği, derinliği, sütunlar arasındaki mesafe ve ıslatma açısının etkisinin incelenmesi için silika yüzeyler sistematik olarak seçilmiştir.  $\beta$ -kristobalit silis formunun, yüzey örüntülerinin boyutlarının kafes parametreleri ile sınırlandırıldığını gösteren amorf silika özelliklerini yakaladığı belirlenmiştir. Elde etmiş olduğumuz sonuçlar, Cassie-Baxter veya Wenzel ıslatma modellerinin, küçük ölçeklerde ıslatma mekanizmalarını tahmin etmekte başarısız olduğunu göstermektedir. Wenzel modelinin nano örüntülü silika yüzeylerde gözlenmesine rağmen teorik olarak kullanışlı olmayan Wenzel model tahmininde hidrofilik yüzeylerin temas açısı artmaktadır. Bu da, nano örüntülü yüzeylerin mekanizmalarının, makroskopik koşullar nano örüntülerde gözlenebilmesine rağmen, makroskopik ölçeklerdeki benzerlerinden tamamen farklı olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, ortalama alan teorilerinin uygulanabilirliğinin kontrol edilmesi için boşluklardaki yoğunluk katmanları incelenmiştir. Buna rağmen, ara yüzeylere yakın yoğunluk profilleri ile ıslatma açısı arasında ikna edici bir bağlantı gözlenmemiştir. Ayrıca, hibrit Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri girintili yüzeylerin temas açısını tahmin etmesi için kullanılmıştır, ancak bu hibrit modelin genel olarak örüntülü yüzeylerde ıslatma açısını düşük hesapladığı görülmüştür.

Wenzel fraksiyonu olarak boşluk içerisindeki yoğunluk tahmininin başarısız olmasına rağmen, pürüz boşluğu içerisindeki ortalama su yoğunluğu hem örüntü boyutunu hem de ölçek etkisini yansıtabilmektedir. Bu nedenle, boşluklardaki ortalama yoğunluk, örüntülü yüzeyin ıslatma açısını yüzey özellikleri ile ilişkilendirmek için kullanılmaktadır. Boşluk içindeki ortalama su yoğunluğunun esas değerini yakınsaması ile nano örüntülenmiş yüzeyin temas açısının arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, gözlenen ıslanma davranışı hidrofilik yüzeylerle sınırlıdır. Dolayısı ile ıslatma mekanizması şu şekilde açıklanabilir; boşluk

içerisinde sıvının esas davranışı gözlenmektedir, birbirine yakın ara yüzeylerin etkileri azalmaktadır ve katı – sıvı temas yüzeylerinde ıslatma azalmaktadır. Yani nano örüntülü hidrofilik yüzeyde daha az hidrofilik davranış görülür ve boşluk içindeki su yoğunluğu arttıkça temas açısı artar.

Nano pürüzlü/yapılı yüzeylerde ıslatma kontrolünün araştırılması için boşluk hacmi ile ortalama boşluk yoğunluğu ilişkilendirilmiştir ancak boşluk hacminin nano örüntülü yüzey üzerindeki ıslanma davranışını kısmen elde edebildiği bulunmuştur. Boşluk hacmi; boşluk derinliği ve genişliğinin bir fonksiyonu olduğundan, yüzey ıslanmasını karakterize etmek için boşluk hacmi kullanıldığında sütun genişliğinin etkisi ihmal edilmiştir. Bu nedenle, ıslatma davranışını karakterize etmek için boşluk hacmi, boşluk genişliği ve sütun genişliğinden oluşan boyutsuz yüzey parametresi önerilmektedir. Buna ek olarak, sonuçlar yüzey pürüzlülüğüne bağlı en yüksek temas açısı değişikliklerinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Belirli bir yüzey parametresi değerinden sonra, temas açısı değişimi durmaktadır. Ayrıca, kararlı temas açısı değerleri elde etmek için yüzey parametresinin 0.5'ten büyük olması gerektiği bulunmuştur.

Silika yüzeylerde ıslanma davranışının incelenmesi çalışmasının devamında yapılan çivilenme etkisi çalışmasında nano desenli silika yüzeylerde ıslanma MD tarafından incelenmiştir. İki farklı ıslatma koşulunda üç farklı yüzey morfolojisi oluşturulmuştur. Sonuçlarımız nanopatternize yüzeylerin ıslanma açısının damlacık hacmine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Temas açısı, damlacığın hacminin artmasıyla çivilenme etkisinden dolayı artmaya devam eder ve etki altında kaldığı çivilenme kuvvetine yenileceği noktaya kadar bu artışı sürdürür. Bu yenilme etkisinden sonra bir sonraki heterojen yüzeye ilerleyek aynı süreci tekrarlar. Bu ıslatma salınımları, salınım aralığını azaltarak kendini tekrar eder ve sonuçta temas açısı, damlacık boyutu büyümesi ile belirli bir denge değerine dönüşür. Bu fenomen, bir yüzeydeki fiziksel / kimyasal heterojenlikler nedeniyle üç fazlı temas hattı üzerinde gelişen çivilenme kuvvetinden kaynaklanır. Çivilenme kuvveti, sıvı cephesini ölçülebilir bir durumda tutar ve denge değerinden önemli ölçüde farklı bir ıslatma açısı oluşturur. Önceki araştırmacılar, belirli bir katı-sıvı-buhar için, çivilenme kuvveti ve çivilenme-boşaltma mekanizmalarının temel anlayışının eksik olması nedeniyle kolayca açıklanamayan sürekli bir temas açısı değerleri gözlemlerler. Genel olarak, (i) çivilenme etkilerinin ihmal edilebilir hale gelmesi için boyut sınırı ve (ii) çivilenme kuvvetinin genel katkısı henüz bilinmemektedir. Yaklaşık 300 farklı boyuttaki damlacıkları simüle ederek yüzey ıslatma üzerindeki çivilenme etkilerini çözdük ve karakterize ettik. İlk olarak, temas açısının sabitlenmiş halde sabit bir damlacık taban boyutunda damlacık boyutu büyümesine göre doğrusal olarak değiştiğini sunduk. Bu davranışı “mikroskopik davranış” olarak



adlandırıyoruz. Burada, çivilenme etkilerinin, karşılık gelen ıslatma durumunda oluşan damlacık şeklinden bağımsız olarak, doğrudan damlacık hacminden (RD-FS) hesaplanan damlacık büyüklüğü ile ilişkili olduğunu gözlemledik. Bu serbest duran damlacık yarıçapını, karşılık gelen yüzeyin desen boyutuyla (RD-FS / P) normalleştirdiğimizde, farklı boyut heterojenliklerine göre farklı boyut damlacıklarının ıslatma davranışları arasında bir "benzerlik" gözlemledik. Bu çalışmanın en önemli bulgularından biridir. Damlacık boyutunun heterojenite boyutuna oranı aynı olduğunda, temas açısı değişimi, damlacık ve yüzey modelinin boyutundan bağımsız olarak sabit bir doğrusal varyasyonda evrensel bir davranış göstermiştir. İkinci olarak, bu doğrusal varyasyonların gradyanını belirleyerek her mikroskopik setteki temas açılarının değişimini karakterize ettik. Young tahminlerine çivilenme etkisi olarak da tanımlanan yüzey ıslatma koşullarından bağımsız olarak mikroskopik set eğimlerin varyasyonunda evrensel bir davranış gözlemledik. Her mikroskopik setin bu temas açısı gradyanları, belirli bir mikroskopik setin ( $(1 / (RD-FS / P) Ave)$ ) ortalama normalleştirilmiş damlacık boyutunun ters doğrusal fonksiyonu olarak azalır. Bu bağlamda, çivilenme etkileri damlacık büyüklüğü, yüzey heterojenite büyüklüğü ve ıslanma durumundan bağımsız olarak RD-FS / P'nin bir fonksiyonu olarak bulunur. Damlacık boyutunun azalmasıyla, çivilenme etkisi azalır ve ihmal edilebilir hale gelir ve temas açısı, karşılık gelen yüzeyin heterojenliğine ve ıslanma durumuna bağlı olarak denge değerine ulaşır. Bunu "makroskopik davranış" olarak tanımladık. Özellikle, serbest duran damlacık çapı, yüzey yapısının boyutunun yaklaşık 24 katına eşit olduğunda çivilenme etkisinin ortadan kalktığını bulduk.

Ayrıca, yüzey desenli silika nano kanallarından kuvvetle çalışan su akışı için moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirdik. Bu çalışmada, suyun sınırlı bir kanal uzunluğunda silika nanokanallarda taşınmasının kayma davranışı, tasarlanan yüzey paternleri için tahmin edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün kayma davranışı üzerindeki etkileri, yüzey nanoyapısının morfolojisinin sistematik olarak değiştirilmesi ile araştırılmaktadır. Yüzeyde oluşan nano boyutlu yüzey yapılarının kayma davranışını değiştirdiğini gösterdik ve yüzey yapılarının kayma uzunluğu ile ilişkisini belirledik. Hız kaymasını belirleyen katı-sıvı etkileşimleri aynı zamanda yüzey ıslanma dinamiklerini de belirleyebilir. Bu nedenle, hız kayması ve ortaya çıkan sıvı taşınması, ıslatma dinamikleri veya temas açısı ile tahmin edilebilir ve hatta kontrol edilebilir. Bu sebeple yedi farklı yüzey yapısında ve üç farklı katı/sıvı etkileşim parametresinde akış davranışını inceledik ve bu akışlara ait kayma uzunluklarını hesapladık. Hesapladığımız kayma uzunlukları değerleri ile pürüzlü yüzeylerdeki oyuk yapısı arasında bir ilişki kurduk. Oyuk hacmi ile kayma uzunlukları arasında uyumlu bir ilişki olduğunu gördük. Dolayısıyla, farklı tasarlanmış yüzey yapıları için kayma davranışı, önerilen teoriler kullanılarak bu yapılandırılmış yüzeyler üzerinde ölçülen temas açıları ile

karşılaştırdık. Daha sonra elde ettiğimiz veriler üzerinde iki temel çalışma tarafından önerilen modelleri uyguladık. Sonuçlarımız Huang ve diğerlerinin teorisine yakın olsa da, bire bir uyumluluk sadece düz yüzey için gözlemledik. Bunun nedeni olarak da, yüzeydeki pürüzlülük arttıkça sürtünmenin artması ve kayma uzunluğunun azalması olduğunu düşünmekteyiz. Literatürdeki diğer çalışmalardan, bu teorilerin düz yüzeyler için daha uygun olduğu ve yüzeydeki pürüzlülük miktarı arttıkça teori uzaklaştığını da farkettilik.

Devamında aynı kanallarda ısı transferi çalıştık. Nano-ölçek kanallarda baskın hale gelen ara yüz ısı direncinin sıcaklık atlamalarına neden olduğunu gördük. Bu sıcaklık atlamalarının yüzey yapılarının değişimi ile nasıl değiştiğini araştırdık. Sıcaklık atlamalarını Kapitza uzunluğu cinsinden ölçtük. Kapitza uzunluğunun kanal boyunca bölgesel olarak hesapladık. Yüzey yapısı boyunca Kapitza'nın yüzey yapısının tepelerinde arttığını ve çukur bölgelerinde azaldığını gözlemledik. Bu bölgesel Kapitza değerlerinin ortalaması olarak çalıştığımız her bir yüzey çeşidi için bir ortalama Kapitza hesapladık. Bu ortalama Kapitza'nın yüzey yapıları boyunca artan alan ile aslında azaldığını gözlemledik.

Bütün bu geniş çaplı çalışmamız sonucunda değişik boyutlardaki yüzey yapıları üzerinde çivilenme/takılma etkilerinden arındırılmış denge ıslanma açısının, ortalama kayma uzunluğunun ve ortalama Kapitza uzunluğunun yüzey yapısının geometrik özellikleri cinsinden değişimini karakterize ettik. Islanma açısının yüzey yapısı hacminin artması ile arttığını gördük. Kayma hızının yüzey yapısının hacmi bölü yüzey yapısının genişliğinin karesi cinsinden azaldığını bulduk. Kapitza uzunluğunun ise yüzey yapısının hacmi çarpı yüzey yapısının yüksekliği bölü yüzey yapısının genişliğinin karesi cinsinden azaldığını keşfettik. Bu karakterizasyon sayesinde ihtiyaç duyulan ıslanma, akış miktarı yada ısı transferi miktarı yüzey yapıları ile ayarlanabilir.

## 6. REFERANSLAR

- Akbarinia, A., Abdolzadeh, M., Laur, R. 2011. " Critical investigation of heat transfer enhancement using nanofluids in microchannels with slip and non-slip flow regimes ", *Applied Thermal Engineering*, 31(4), 556-565.
- Allen M. P., Tildesley D. J. 1989. " Computer simulation of liquids ", Oxford, New York: Oxford university press.
- Andrews, J. E., Wang, Y., Sinha, S., Chung, P. W., & Das, S. 2017. " Roughness-Induced Chemical Heterogeneity Leads to Large Hydrophobicity in Wetting-Translucent Nanostructures ", *Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 10010–10017.
- Argyris, D., Tummala, N. R., Striolo, A., Cole, D. R. 2008. " Molecular structure and dynamics in thin water films at the silica and graphite surfaces ". *The Journal of Physical Chemistry C* 112(35), 13587-13599.
- Bardia, R., Liang, Z., Keblinski, P., & Trujillo, M. F. 2016. " Continuum and molecular-dynamics simulation of nanodroplet collisions ", *Physical Review E*, 93(5), 53104.
- Barisik, M. 2018. " Modelling wetting behavior of silica surfaces by molecular Dynamics ", *JOURNAL OF THE FACULTY OF ENGINEERING AND ARCHITECTURE OF GAZI UNIVERSITY*, 33(1), 337–344.
- Barisik, M., & Beskok, A. 2013. " Wetting characterisation of silicon (1,0,0) surface. *Molecular Simulation* ", 39(9), 700–709.
- Barisik, M., & Beskok, A. 2014. " Temperature dependence of thermal resistance at the water/silicon interface ", *International Journal of Thermal Sciences*.
- Barisik, M., Beskok, A. 2012. " Surface–gas interaction effects on nanoscale gas flows ", *Microfluidics and Nanofluidics*, 13(5), 789-798.
- Barisik, M., Beskok, A. 2016. " Law of the nano-wall" in nano-channel gas flows ", *Microfluidics and Nanofluidics*, 20(3), 1-9.
- Barrat, J. L., Bocquet, L. 1999. " Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface ", *Physical review letters*, 82(23), 4671.
- Berendsen, H.J.C., Grigera, J. R., Straatsma, T. P. 1987. " The missing term in effective pair potentials ", *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269-6271.
- Berland, K., & Hyldgaard, P. 2014. " Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional ", *Physical Review B- Condensed Matter and Materials Physics*.
- Brinkmann, M., Kierfeld, J., Lipowsky, R. 2004. " A general stability criterion for droplets on structured substrates ", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 37(48), 11547.
- Buongiorno, Jacopo. 2006. " Convective transport in nanofluids ", *Journal of Heat Transfer*, 128(3), 240-250.
- Cao, B. Y., Sun, J., Chen, M., Guo, Z. Y. 2009. " Molecular momentum transport at fluid-solid interfaces in MEMS/NEMS: a review ", *International journal of molecular sciences*, 20(11), 113601.
- Cassie, A. B. D., Baxter, S. 1944. " Wettability of porous surfaces ", *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- ChemSusChem, 4(3), 331-340.
- Chen, C., Zhang, N., Li, W., Song, Y. 2015. " Water Contact Angle Dependence with Hydroxyl Functional Groups on Silica Surfaces under CO<sub>2</sub> Sequestration Conditions ". *Environmental science & technology* 49, 14680-14687.



- Cheng, J-T., Giordano, N. 2003. " Fluid flow through nanometer-scale channels ", *Physical review E*, 10(11), 4638-4706.
- Cho, J. H. J., Law, B. M., Rieutord, F. 2004. " Dipole-dependent slip of Newtonian liquids at smooth solid hydrophobic surfaces ", *Physical review letters*, 92(16), 166102.
- Choi, C-H, Westin, K. J. A., Breuer, K. S. 2003. " Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels ", *Physics of Fluids (1994-present)*, 15(1), 2897-2902.
- Cottin-Bizonne, C., Cross, B., Steinberger, A., Charlaix, E. 2005. " Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts. ", *Physical review letters*, 94(5), 56102.
- Cottin-Bizonne, C., Jurine, S., Baudry, J., Crassous, J., Restagno, F., Charlaix, E. 2002. " Nanorheology: an investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces ", *The European Physical Journal E*, 9(1), 47-53.
- Craig, V. SJ, Neto C., Williams D. RM. 2001. " Shear-dependent boundary slip in an aqueous Newtonian liquid ", *Physical review letters*, 87(5), 54504.
- Dutta, P., Beskok A. 2001. " Analytical solution of combined electroosmotic/pressure driven flows in two-dimensional straight channels: finite Debye layer effects ", *Analytical chemistry*, 73(9), 1979-1986.
- Gad-el-Hak, M. 1999. " The fluid mechanics of microdevices—the Freeman scholar lecture ", *Journal of Fluids Engineering*, 121(1), 5-33.
- Ghorbanian, J., Beskok A. 2016. " Scale effects in nano-channel liquid flows ", *Microfluidics and Nanofluidics*, 20(8), 121.
- Groenendijk, M. N. W., Meijer, J. 2006. " Surface microstructures obtained by femtosecond laser pulses ", *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 55(1), 183-186.
- Heiranian, M., Wu, Y., & Aluru, N. R. 2017. " Molybdenum disulfide and water interaction parameters ", *Journal of Chemical Physics*, 147(10).
- Ho, T. A., Argyris, D., Papavassiliou, D. V., Striolo, A. Lee, L. L., Cole, D. R. 2011. " Interfacial water on crystalline silica: a comparative molecular dynamics simulation study ". *Molecular Simulation* 37(3), 172-195.
- Hooman, K., Ejlali A. 2010. " Effects of viscous heating, fluid property variation, velocity slip, and temperature jump on convection through parallel plate and circular microchannels ", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37(1), 34-38.
- Hooman, K., Hooman, F., Famouri, M. 2009. " Scaling effects for flow in micro-channels: variable property, viscous heating, velocity slip, and temperature jump ", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36(2), 192-196.
- Huang, C., Xu, F., & Sun, Y. 2017. " Effects of morphology, tension and vibration on wettability of graphene: A molecular dynamics study ", *Computational Materials Science*, 139, 216–224.
- Huang, D. M., Sendner, C., Horinek, D., Netz, R. R., Bocquet, L. 2008. " Water slippage versus contact angle: a quasiuniversal relationship ", *Physical review letters*, 101(22), 226101.
- Huang, P., Breuer, K. S. 2006. " Direct measurement of slip length in electrolyte solutions ", *Physics of Fluids (1994-present)*, 19(2), 28104.
- Ismail, A. E., Grest, G. S., & Stevens, M. J. 2006. " Capillary waves at the liquid-vapor interface and the surface tension of water ". *Journal of Chemical Physics*.

- Iverson, B. D., Cremaschi, L., Garimella S. V. 2009. " Effects of discrete-electrode configuration on traveling-wave electrohydrodynamic pumping ", *Microfluidics and nanofluidics*, 6(2), 221-230.
- Jabbarzadeh, A., J. Atkinson, D., Tanner R. I. 1998. " Wall slip in the molecular dynamics simulation of thin films of hexadecane ", *The Journal of chemical physics*, 110(5), 2612-2620.
- Jiji, L. M., Danesh-Yazdi A. H. 2011. " Flow and heat transfer in a micro-cylindrical gas-liquid Couette flow ", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(13), 2913-2920.
- Joseph, P., Cottin-Bizonne, C., Benoit, J. M., Ybert, C., Journet, C., Tabeling, P., Bocquet, L. 2006. " Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels ", *Physical review letters*, 97(15), 156104.
- Joseph, P., Tabeling P. 2005. " Direct measurement of the apparent slip length ", *Physical Review E*, 71(3), 35303.
- Jung, C. Y., Bushnan, B. 2006. " Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity ", *Nanotechnology*, 17(19), 4970.
- Klimeš, J., Bowler, D. R., & Michaelides, A. 2010. " Chemical accuracy for the van der Waals density functional ". *Journal of Physics Condensed Matter*.
- Kou, Z. H., Bai M. L. 2011. " Effects of wall slip and temperature jump on heat and mass transfer characteristics of an evaporating thin film ", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38(7), 874-878.
- Koumoutsakos, P., Jaffe, R. L., Werder, T., Walther, J. H. 2003. " On the validity of the no-slip condition in nanofluidics ",
- Kuo, C. C., Hsu H. J. 2014. " Development and application of hybrid mold with microfeatures in micro-hot embossing ", *Materials and Manufacturing Processes*, 28(11), 1203-1208.
- Lee, D. J., Cho, K. Y., Jang, S. Song, Y. S., Youn, J. R. 2012. " Liquid slip on a nanostructured surface ", *Langmuir*, 28(28), 10488-10494.
- Lee, K. P., Leese H., Mattia D. 2012. " Water flow enhancement in hydrophilic nanochannels ", *Nanoscale*, 4(8), 2621-2627.
- Lichter, S., Martini, A., Snurr, R. Q., Wang, Q. 2007. " Liquid slip in nanoscale channels as a rate process ", *Physical review letters*, 98(22), 226001.
- Maali, A., Bhushan B. 2012. " Measurement of slip length on superhydrophobic surfaces ", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1967), 2304-2320.
- Manca, O., Mesolella, P., Nardini, S., Ricci, D. 2011. " Numerical study of a confined slot impinging jet with nanofluids ", *Nanoscale research letters*, 6(1), 1-16.
- Matin, M. R., Mirdamadi H. R., Ghayour M. 2013. " Effects of nonlocal elasticity and slip condition on vibration of nano-plate coupled with fluid flow ", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 48, 85-95.
- Maynes, D., Webb, B. W., Crockett, J., Solovjov, V. 2013. " Analysis of laminar slip-flow thermal transport in microchannels with transverse rib and cavity structured superhydrophobic walls at constant heat flux ", *Journal of heat*
- Mirramezani, M., Mirdamadi H. R. 2012. " The effects of Knudsen-dependent flow velocity on vibrations of a nano-pipe conveying fluid ", *Archive of applied mechanics*, 82(7), 879-890.
- Miyamoto, S., Kollman, P. A. 1992. " SETTLE: an analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models ". *Journal of computational chemistry* 13(8), 952-962.



Moradi, S., Kamal, S., Hatzikiriakos, S. G. 2015. " Superhydrophobic Laser Ablated Stainless Steel Substrates and their Wettability ", *Surface Innovations*, 3(SI4), 1-12.

Munetoh, S., Motooka, T., Moriguchi, K., Shintani, A. 2007. " Interatomic potential for Si--O systems using Tersoff parameterization ", *Computational Materials Science*, 39(2), 334-339.

Neinhuis, C., Barthlott, W. 1997. " Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces ", *Annals of botany*, 79(6), 667-677.

Neto, C., Evans, D. R., Bonaccorso, E., Butt, H. J., Craig, V. S. 2005. " Boundary slip in Newtonian liquids: a review of experimental studies ", *Reports on Progress in Physics*, 68(12), 2859.

Phan, A., Ho, T. A., Cole, D. R., Striolo, A. 2012. " Molecular structure and dynamics in thin water films at metal oxide surfaces: Magnesium, aluminum, and silicon oxide surfaces ". *The Journal of Physical Chemistry C* 116(30), 15962-

Plimpton, S. 1995. " Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics ", *Journal of computational physics*, 117(1), 1-19.

Plimpton, S., Pollock, R., Stevens, M. 1997. " Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations ", in *Proc of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing*, Minneapolis

Qi, Z., Wang, Y., He, H., Li, D., & Xu, X. 2013. " Wettability alteration of the quartz surface in the presence of metal cations ", *Energy and Fuels*, 27(12), 7354–7359.

Qiu, T., Lee, T. C., Mark, A. G., Morozov, K. I., Münster, R., Mierka, O., Fischer, P. 2014. " Swimming by reciprocal motion at low Reynolds number ", *Nature communications*, 5

Ramos-Alvarado, B., Kumar, S., & Peterson, G. P. 2015. " Wettability of graphitic-carbon and silicon surfaces: MD modeling and theoretical analysis ". *Journal of Chemical Physics*, 143(4).

Ramos-Alvarado, Bladimir, Satish Kumar, and G. P. Peterson. 2016. " Hydrodynamic slip in silicon nanochannels ", *Physical Review E*, 93(3), 33117.

Rashidi, V., Mirdamadi H. R., Shirani E. 2012. " A novel model for vibrations of nanotubes conveying nanoflow ", *Computational Materials Science*, 51(1), 347-352.

Rignanese, G-M., De Vita, A., Charlier, J-C., Gonze, X., Car, R. 2000. " First-principles molecular-dynamics study of the (0001) a- quartz surface ". *Physical Review B* 61(19), 13250.

Roy, Pratanu, Anand N. K., Banerjee D. 2013. " Liquid slip and heat transfer in rotating rectangular microchannels ", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 62, 184-199.

Schmatko, T., Hervet, H., Leger, L. 2005. " Friction and slip at simple fluid-solid interfaces: the roles of the molecular shape and the solid-liquid interaction ", *Physical review letters*, 94(24), 244501.

Sendner, C. 2009. " Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: Slip, viscosity, and diffusion ", *Langmuir*, 25(18), 10768-10781.

Shi, Z., Barisik M., Beskok A. 2012. " Molecular dynamics modeling of thermal resistance at argon-graphite and argon-silver interfaces ", *International Journal of Thermal Sciences*, 59, 29-37.

Sofos, F., Karakasidis T. E., Liakopoulos A. 2013. " Parameters affecting slip length at the nanoscale ", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 10(3), 648-650.

Sokhan, V. P., Nicholson D., Quirke N. 2001. " Fluid flow in nanopores: an examination of hydrodynamic boundary conditions ", *The Journal of Chemical Physics*, 115(8), 3878-3887.





- Stillinger, F. H., Weber, T. A. 1985. " Computer simulation of local order in condensed phases of silicon ", *Physical review B*, 31(8), 5262.
- Su, Y., Straathof, N. J., Hessel, V., Noel, T. 2014. " Photochemical transformations accelerated in continuous-flow reactors: basic concepts and applications ", *Chemistry–A European Journal*, 20(34), 10562-10589.
- Suk, M. E., Aluru N. R. 2013. " Molecular and continuum hydrodynamics in graphene nanopores ", *RSC Advances*, 3(24), 9365-9372.
- Sun, J., Wang W., Wang H. S. 2015. " Viscous dissipation effect in nano-confined shear flows: a comparative study between molecular dynamics and multi-scale hybrid simulations ", *Microfluidics and Nanofluidics*, 18(1), 103-109.
- Svoboda, M., Malijevský, A., & Lísal, M. 2015. " Wetting properties of molecularly rough surfaces ". *Journal of Chemical Physics*, 143(10).
- Tersoff, J. 1988. " Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties ", *Physical review B*, 38(14), 9902.
- Tersoff, J. 1989. " Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems ", *Physical review B*, 39(8), 5566.
- Thomas, J. A., McGaughey A. JH, Kuter-Arnebeck O. 2010 " Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulation ", *International journal of thermal sciences*, 49(2), 281-289.
- Thompson, P. A., Robbins M. O., Grest G. S. 1995. " Structure and Shear Response in Nanometer-Thick Films ", *Israel Journal of Chemistry*, 35(1), 93-106.
- transfer, 135(2), 21701.
- Voronov, R. S., Papavassiliou D. V., Lee L. L. 2006. " Boundary slip and wetting properties of interfaces: correlation of the contact angle with the slip length ", *The Journal of chemical physics*, 124(2), 204701.
- Voronov, R. S., Papavassiliou D. V., Lee L. L. 2007. " Slip length and contact angle over hydrophobic surfaces ", *Chemical physics letters*, 441(4), 273-276.
- Wenzel, R. N. 1936. " RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER ", *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.
- Wu, Y., Wagner, L. K., & Aluru, N. R. 2016. " Hexagonal boron nitride and water interaction parameters ". *Journal of Chemical Physics*, 144(16).
- Xu, J., Li Y. 2007. " Boundary conditions at the solid–liquid surface over the multiscale channel size from nanometer to micron ", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(13), 2571-2581.
- Yang, C., Wang, Q., Nakayama, A., Qiu, T. 2015. " Effect of temperature jump on forced convective transport of nanofluids in the continuum flow and slip flow regimes ", *Chemical Engineering Science*, 137, 730-739.
- Yang, X., Zheng, Z. C. 2010. " Effects of Channel Scale on Slip Length of Flow in Micro/Nanochannels ", *Journal of Fluids Engineering*, 132(6), 61201.
- Yen, T. H. 2015. " Effects of wettability and interfacial nanobubbles on flow through structured nanochannels: an investigation of molecular dynamics ", *Molecular Physics*, 113(23), 3783-3795.
- Yen, T. H., & Soong, C. Y. 2016. "Hybrid Cassie-Wenzel model for droplets on surfaces with nanoscale roughness", *Physical Review E*, 93(2), 1–11.



Yen, T. H., Soong C.-Y. 2016. " Effective boundary slip and wetting characteristics of water on substrates with effects of surface morphology ", *Molecular Physics*, 114(6), 797-809.

Yilbas, B. S. 2014. " Laser texturing of zirconia surface with presence of TiC and B 4 C: Surface hydrophobicity, metallurgical, and mechanical characteristics ", *Ceramics International*, 40(10), 16159-16167.

Yoshida, J. I., Kim, H., Nagaki, A. 2011. " Green and sustainable chemical synthesis using flow microreactors ",

Young, T. 1805. " An Essay on the Cohesion of Fluids ", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.

Zhang, C., Chen, Y. 2014. " Slip behavior of liquid flow in rough nanochannels ", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 203-208.

Zorba, V., Persano, L., Pisignano, D., Athanassiou, A., Stratakis, E., Cingolani, R., Tzanetakis, P., Fotakis, C. 2006. " Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation ", *Nanotechnology*, 17(13), 3234.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. MURAT BARIŞIK
Proje No:	217M460
Proje Başlığı:	Nano Yüzey Yapıları Kullanarak İslanma Ve Akış Kontrolü
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2018 - 01/08/2020
Onaylanan Bütçe:	266700.0
Harcanan Bütçe:	199436.73
Öz:	<p>Projemizin amacı nano-ölçek yüzey yapılandırmanın yüzey ıslanmasına, akışa ve ısı transferine olan etkilerinin incelenmesidir. Bu nano-ölçek mekanizmaları moleküler dinamik yöntemi ile simüle ettik. Silika-su arasındaki gerekli parametreleri quantum hesapları ile bulduk. Standart yoğunluk-fonksiyonları kabüllerinin hesaplayamadığı fakat dispersive van-der-Waals kuvvetlerinin doğru bulunması için gerekli uzun erimli elektron etkileşimlerini DFT-D3 grubundan Becke-Johnson modeliyle hesapladık. Devamında silikon yüzeylerin kristal yapısı ve amorf özelliklerine göre ıslanmasındaki değişimini karakterize ettik. Farklı katı yüzey molekül yoğunluklarında farklı silikon kristal yapıları seçerken, benzer yüzey molekül yoğunluğu aralığında amorf silikon yapılarını farklı şok soğutmalar yaparak elde ettik. Katı moleküler dizilimlerin ıslanmaya etkisini karakterize ettik. Devamında silika yüzeylerin ıslanmasını inceledik. <math>\beta</math>-kristobalit formunun, amorf-silika özelliklerine benzerliği doğrultusunda seçtik. Farklı yüzey yapıları oluşturarak ıslanmada oluşan değişimi inceledik. Mevcut Cassie-Baxter ve Wenzel ıslatma modellerinin, bu nano-ölçek ıslatma mekanizmalarını tahmin edemediğini gösterdik. İslanma açısının yüzey yapısının geometrik özellikleri ile değişimini karakterize ettik. Devamında yüzey yapılarının neden olduğu çivilenme/takılma etkilerinin literatürde ilk defa detaylı karakterize ettik. Temas çizgisi çıkıntıya takılmış bir damlacığın ıslatma açısı damlacık hacminin büyümesi/küçülmesi ile doğrusal oranda artıp/azaldığını ve bu davranışın boyutlardan ve yüzey ıslatma özelliklerinden bağımsız olarak yüzey yapısının ve damlacığın büyüklüklerinin oranı cinsinden oluştuğunu gösterdik. Devamında çalıştığımız değişik yapılara sahip yüzeylerden nano-kanallar oluşturduk. Bu kanallarda basınçla sürülen akışların hız profillerini ve arayüzlerinde oluşan kayma hızlarını ölçtük. Yüzey yapılarının ıslanma açısını arttırarak yüzeyi hydrophobik yapmasına rağmen beklenen aksine kayma hızını azalttığını bulduk. Mevcut literatürde ıslanma açısının artmasıyla kayma uzunluğu artışını açıklayan modellerin düz olmayan yüzeylerde geçerli olmadığını gösterdik. Devamında aynı kanal setinde duvardan duvara tek yönde iletim ile ısı transferi çalıştık. Sıcaklık profillerinden arayüz ısı direnci nedeniyle oluşan sıcaklık atlama larını Kapitz a uzunluğu cinsinden ölçtük. Kapitza nın da artan ıslanma açısına karşın azaldığını gösterdik. Sonuçta ıslanma açısını, kayma hızını ve Kapitza uzunluğunu yüzey yapısının hacmi, yüksekliği ve genişliği cinsinden karakterize ettik. İhtiyaç duyulan ıslanma, akış yada ısı transferi yüzey yapılarıyla ayarlanabilir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Nano Yüzey Yapıları; Yüzey İslanması; Nano-ölçek Akışlar; Nano Isı Transferi; Moleküler Dinamik;
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Projeden Yapılan Yayınlar:	<p>1- Wetting of single crystalline and amorphous silicon surfaces: effective range of intermolecular forces for wetting (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>2- Parametrizing nonbonded interactions between silica and water from first principles (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>3- Molecular Dynamic Studies On Wetting Behavior Of Nanopatterned Surfaces (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>4- Calculating and Modeling Micro/nano-scale Effects in Fluid Transport (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>5- Molecular Dynamic Studies Of Pinning Effect On WettingBehavior Of Nano-Patterned Surfaces (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>6- MOLECULAR DYNAMICS STUDIES ON WETTING BEHAVIOR OF SILICON SURFACES AND HEAT TRANSFER CHARACTERISTICS OF ELECTROLYTE SOLUTION FILLED SILICON NANOCANNELS (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> <p>7- MOLECULAR DYNAMICS STUDIES ON MANIPULATION OF SURFACE WETTING USING NANOSCALE SURFACE STRUCTURES (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p>
----------------------------	--

TÜBİTAK