



Silika yüzeylerin ıslanma hareketlerinin moleküler dinamik ile modellenmesi

Murat Barışık*^{ID}

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir, 34469, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Nano-ölçek moleküler seviye modelleme
- Silikon-dioksit yüzey ve su arası ıslanma hareketleri
- Nano-ölçek yüzey yapısının ıslatma açısına etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 20.04.2017

Kabul: 28.07.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.406805

Anahtar Kelimeler:

Moleküler dinamik,
silika,
ıslatma açısı,
lotus etkisi

ÖZET

Yeni üretim tekniklerine paralel olarak nano-boyutlu teknolojiler çok geniş bir uygulama alanında kullanılmaya başlanmakta ve yeni uygulamalar geliştirmek için keşfedilmesi ve anlaşılması gereken konular süratle artmaktadır. Bu doğrultuda, yeni uygulamalarda sıkça yer bulan silikon ve silikon-dioksitin mikro/nano boyutlardaki malzeme özelliklerinin anlaşılmasına büyük ihtiyaç oluşmaktadır. Özellikle bu yüzeylerin ıslanma hareketlerinin anlaşılabilmesi ve hatta kullanılacak uygulamaya göre ayarlanabilmesi sayısız uygulama için önem arz etmektedir. Bu nedenlerle, nano-teknolojide sıkça kullanılan silikon-dioksit malzemesinin ve su moleküllerinin nano-ölçeklerde moleküler olarak modellenmesi bu çalışmada gerçekleştirildi. Modelleme moleküler dinamik hesaplamaları ile yapıldı. Silikon-dioksit yüzey üzerinde nano su damlacıkları oluşturup, denge halinde oluşan ıslatma açısı ölçümleri yapıldı. Literatürde işlem yükünü azaltmak için sıklıkla uygulanan, katı yüzey termal titreşimlerinin ıslatmaya olan etkisinin ihmal edilmesi ve modellenmemesinin ıslatma açısına olan etkisi incelendi. Katı moleküllerin termal titreşimlerinin ıslatma modellenen ıslatma fiziğine baskın bir etkisi olduğu görüldü. Geçtiğimiz yıllarda doğa taklidi olarak bilinen çalışma çevreleri tarafından hayata geçirilmeye çalışılan Lotus yaprağı etkisi temelli yüzey ıslatma kontrolü moleküler seviyede uygulandı. Yüzey üzerinde oluşturulan nano boyutlardaki yüzey yapısının ıslanma açısını değiştirebildiği gösterildi. Temiz (0 0 1) silika yüzeyinde nano ölçek çizgi gerilimi etkisi altında ölçülen ıslanma açısının deneysel silika ıslanma açısı aralığında olduğu bulundu.

Modelling wetting behavior of silica surfaces by molecular dynamics

H I G H L I G H T S

- Nano-scale molecular modelling
- Wetting behavior of silicon-dioxide surface with water
- Effects of nano-scale surface structures on wetting angle

Article Info

Received: 20.04.2017

Accepted: 28.07.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.406805

Keywords:

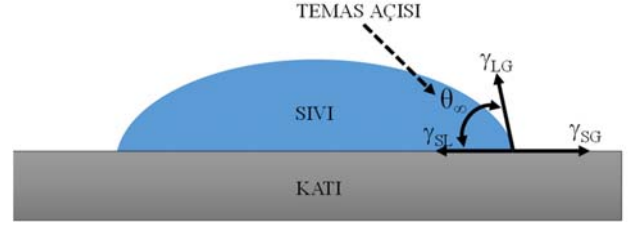
Molecular dynamics,
silica,
wetting angle,
lotus effect

ABSTRACT

In parallel with new manufacturing techniques, nano-scale technologies have started to be used in very wide application areas, issues that should be discovered and understood to develop new applications increase fast. Hence, there is a great need to understand the material properties of especially silicon and silicon oxide at micro/nano-scales, which are frequently found in new technologies. Specifically, the understanding and even the adjustment of the wetting behavior of these surfaces according to the application is important for numerous applications. For this reasons, molecular modeling of silicon-oxide materials and water molecules at nano-scales has been carried out in this study. Modelling was done by Molecular Dynamics calculations. By forming nano-water-droplets on silicon-dioxide surface, wetting angle measurements were performed at equilibrium states. The wetting control technique tried to be developed by biomimicry research fields based on the Lotus effect was applied at nano-scales. It has been shown that the nano-sized surface structures formed on the surface can change the wetting angle. The measured wetting angle under the influence of nanoscale line tension on the clean (1 0 0) silica surface was found within the experimental silica wetting angle range.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda gelişen üretim yöntemleriyle birlikte nanoteknoloji her geçen gün önemini arttırmakta, hemen hemen her alandan bilim insanının ve mühendisin ilgisini çekmektedir. Artan ilgiyle beraber, 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, nanoteknolojik uygulamalar rahatlıkla elde edilebilmektedir. Bu doğrultuda yeni nanoteknolojik uygulamalar süratle artmaktadır. Fakat halen nano-boyutlarda anlaşılammış fiziksel davranışlar mevcuttur. Bu bağlamda her ne kadar nanoteknolojik araçlar ve gereçler geçmişe göre daha kolay ulaşılabilir olsa da, bu alanda yeni uygulamalar geliştirmek için keşfedilmesi ve anlaşılması gereken konular artmaktadır. Teknolojik gelişimlere paralel olarak silikon ve silikon bazlı materyaller günümüzde büyük öneme sahiptir. Yarı iletken bir madde olan silikon, elektronik devrelerde ve mikroçiplerde sıkça kullanılmaktadır. Özellikle Mosfet (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)'lerin icadıyla silikon ve silikon oksit ilgi odağı olmaya başlamıştır. Silikonun kullanım alanları, enerji üreten güneş panellerinden elektronik devrelere ve mikroçiplere kadar uzanır. Ama gerek silikonun karmaşık yapısı gerekse polimorf veya amorf formlarının çokluğu nedeniyle hala tam olarak anlaşılammıştır. Bu sebeplerden ötürü silikon ve silikon oksit bazlı materyallerin mikro ve nano ölçekteki davranışlarının ve özelliklerinin çalışılması büyük önem arz etmektedir. Doğada silikon elementinin genellikle oksijenle birlikte bulunduğu hem polimorf hem de amorf oluşumları mevcuttur. Silikon doğada tamamen saf olarak bulunamaz; bu yüzden saf silikon elde etmek için silikonun bir dizi işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Fakat elde edilen saf silikon yapısının da normal ortam şartlarında hava ve suyla etkileşiminden sonra, yüzeyinde oksitlenmeler olduğu bilinmektedir [1, 2]. Bu oksitlenme durumu göz önüne alındığında, silikon yüzeylerin silikon oksit kaplı olduğu ve aslında silikon yüzey gerilimi değil silikon-oksit yüzey gerilimi göstereceği dikkate alınmalıdır. Bu doğrultuda, silikon tabanlı malzemelerin bütün uygulamalarında silikon yüzeylerin üstünde oluşan oksit tabakası olan silikon-oksitin yüzey davranışlarının incelenmesine büyük bir gereksinim vardır. Son yıllarda özellikle silikonun özelliklerini anlamak için hem deneysel hem de moleküler dinamik alanlarında birçok çalışma ortaya konmuştur ve bu çalışmalarda silikonun yüzey gerilimini anlamak için ıslanma özelliğini inceleyen çalışmalar ön plana çıkmaktadır [3, 4]. Islaklık özelliği silikon ve su arasındaki temas açısına bakarak anlaşılabilir. Temas açısı sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı 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 1'de temas açısı ve yüzeyler arası gerilim gösterilmiştir.



Şekil 1. Temas açısı ve yüzeyler arası gerilimler
(Contact angle and interfacial tensions)

Şekil 1'de gösterilen γ_{SG} katıyla gaz arasındaki yüzey gerilimi, γ_{SL} katıyla sıvı arasındaki yüzey gerilimi, γ_{LG} sıvıyla gaz arasındaki yüzey gerilimi ve son olarak θ_∞ ise ıslatma temas açısıdır. Bu değişkenlerle Young-Dupré denklemi ise Eş. 1 şeklinde yazılır [5].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_\infty \quad (1)$$

Fakat bu klasik makro ölçek teori küçük boyutlarda doğru sonuç verememektedir. Mikro/nano boyutta çalışmalar yapılırken önem verilmesi gereken hususlardan biride makro boyuttaki göz ardı edilen kuvvetlerin etkileşimlerinin, boyut küçüldükçe sonuca etki etme yüzdelерinin 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 [6]. Bu koşul göz önüne alınarak Young-Dupré denklemi değiştirildiğinde ortaya çıkan sonuç Eş. 2 şeklindedir.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta + \frac{\tau}{r_B} \quad (2)$$

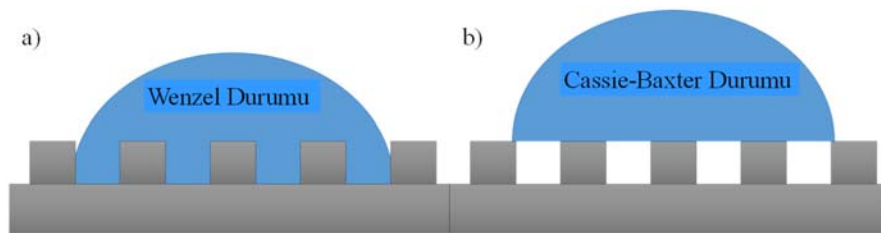
Burada θ mikro/nano boyuttaki temas açısı, τ çizgi gerilimini ve r_B su damlasının taban alanının yarıçapıdır [7]. Bu bağlamda eğer temas açısı 90° 'den küçükse, yüzey hidrofilik, 90° 'den büyükse yüzey hidrofobik olarak nitelendirilir. Hidrofilik yüzeylerde su yayılır ancak hidrofobik yüzeyler suyu iter ve suyun damla olarak kalmasına neden olur. Hidrofilik veya hidrofobik yüzeyler, kullanım alanlarına göre sisteme avantaj ya da dezavantaj sağlayabilirler. Örneğin; korozyon, kireçlenme ihtimali bulunan yüzeyler, eğer hidrofobikse üzerlerinde su tutmayacakları için bu riski elimine ederler. Ayrıca hidrofobik yüzeyler buzlanmayı önlediği yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Aynı şekilde hidrofilik yüzeyler boya veya kaplama uygulamalarında bu işlemlerin daha düzgün yapılmasını sağladıkları için, bu tür uygulamalarda gereklidirler. Aynı şekilde ısı transferi uygulamaları hidrofilik yüzeyler gerektirmektedir. Eş. 1 ve 2'de verilen teori ideal yüzeyler için geçerlidir. Eğer bir yüzey düz değil ise ıslatma temel olarak iki farklı şekilde oluşur. Bunlar Wenzel ve Cassie-Baxter durumlarıdır. Wenzel [8] tarafından ortaya konulan çalışmada, yüzey pürüzlülüğünün önemi anlatılmıştır ve bu çalışma sayesinde Wenzel durumu olarak adlandırılan ıslanma hali ortaya

çıkmiştir. Wenzel durumu yüzeyin suyun altında kalan kısmının tamamının ıslandığını ve yüzeyin pürüzlülüğü durumuna göre katıyla sıvı arasında yüzey gerilimlerinin değişebileceğini ortaya koyar. Diğer ıslanma hali ise Cassie-Baxter [9] durumudur. Cassie-Baxter durumunda ise sıvıyla katı yüzey arasında yüzey pürüzlülüğüne göre ıslatılmayan alanların bulunabileceğini iddia eder. Wenzel ve Cassie-Baxter ıslanma durumları Şekil 2’de gösterilmiştir. Bu iki durumda suyun temas ettiği yüzey alanları farklı olduğu için farklı yüzey gerilimleri suyu etkiler ve topografik olarak birbirine benzer yapıya sahip yüzeylerde farklı temas açıları görülebilir.

Materyalin kullanım alanına göre çeşitli yüzeysel özelliklere sahip olması hedeflenir. Bu nedenle, maddelerin yüzey özelliklerinin ayarlanabilmesi birçok uygulama için büyük önem arz etmektedir. 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 bu yöntemlerin birçok dezavantajları mevcuttur ve uygulanmaları oldukça maliyetlidir. Buna karşılık, yüzey modifikasyonu amacıyla geçtiğimiz yıllarda çok yeni uygulamalar hayata geçirilmeye çalışılmaktadır. Doğatıklı olarak da tanımlanan yenilikçi araştırma alanları sayesinde, Lotus Yaprağı etkisi olarak bilinen su tutmaz yüzey özelliklerinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Araştırmacılar Lotus yapraklarını mikroskop altında incelediklerinde mikro/nano ölçekte tepeliklerin olduğunu gözlemlemişlerdir [10]. Bu tarz mikro/nano yapıların olduğu yüzeylerde suyun gerilimi katı yüzeyin geriliminden yüksek hale gelir ve bu sayede su yüzeyi ıslatamaz. Bu tarz mikro/nano ölçek yapıların insan eliyle yüzeylerde oluşturulması bir kaç yıldır büyük araştırma grupları tarafından denemektedir. Bu amaçla gerek çeşitli fotolitografik mikro/nano üretim yöntemleriyle gerekse de Femto saniye sürelerinde enerji kümeleri yollayan lazerleri kullanarak malzemeye zarar vermeden yüzeyin en üst tabakasını yakarak şekiller verilmeye çalışılmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde Jung ve Bushnan [11] PMMA (poly(methylmethacrylate)) ve PS’den (polystyrene) oluşan yüzeylerde yumuşak litografi yöntemiyle çeşitli mikro desenler oluşturmuşlar ve bu desenlerin ıslaklık açısına etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada ıslaklık açısını arttırmayı başaramamış olsalar da hidrofilik bir yüzeyden hidrofobik bir yüzeye geçişi sağlayamamışlardır. Lazer kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde Zorba vd. [3] silikon yüzeyin ıslanma açısını

66 dereceden 160 dereceye çıkarmışlardır. Daha yakın tarihli bir çalışmada ise Moradı vd. [12] femtosaniye lazer kullanarak oluşturdukları 7 farklı mikro/nano desenle paslanmaz çelik yüzeyde çeşitli ıslanma açıları elde etmişlerdir. Bu çalışmadaki ulaşılan en yüksek ıslanma açısı ise 160°’den büyüktür. Bu bahsettiğimiz çalışmalar gelişim aşamasındadır. Yüzlerce deney yapılarak ıslatma fiziği ve yapılar arasındaki bağlantı anlaşılmasına çalışılmaktadır. Fakat makro boyutlardaki ıslatma denklemleri ve teorileri bu yapıların yarattığı gerilim davranışını tahmin edememektedir.

Bu bahsettiğimiz ıslatma hareketleri 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. Ayrıca, deneylerdeki şartlar ideal durumda olamaması ve kolay kontrol edilememesinden ıslatma açısı yüzey yapısının boyutları ile halen direkt orantılanamamıştır. 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 modelinin oluşturulabilmesi ve incelenmek istenilen fiziksel davranışların bilgisayar ortamında simüle edilmesidir. Bilgisayar simülasyonları günümüzde yaygın olarak uygulanmaktadır. Katı mekaniğinden sıvı dinamiği hesaplarına kadar geniş bir yelpaze içindeki mühendislik problemleri birçok gelişmiş hesap yöntemi ile modellenmektedir. Fakat son yıllarda karşılaştığımız nano-ölçek mühendislik uygulamaları, bu geniş çapta bilinen ve uygulanan klasik yöntemlerle çözülememektedir. Mühendislik çevrelerinin çokça bilmediği, moleküler seviyelerde modelleme yapan teknikler gerekmektedir. Bu yöntemlerden en önemlisi Moleküller Dinamiği (MD). MD, nano ölçekteki herhangi bir sistemin bütün moleküllerini modeller, bu moleküller arasındaki moleküler kuvvetleri hesaplar ve Newtonun ikinci yasası doğrultusunda moleküllerin zamana göre hareketlerini bulur. 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. MD ile bu nano ölçek ıslatma hareketi kolaylıkla modellenilebilir. MD modelleri istenildiği



Şekil 2. a) Wenzel b) Cassie-Baxter ıslaklık durumları (a)Wenzel b)Cassie-Baxter wetting states

gibi kontrol edilebilir ve ölçümler deneysel hatalardan arınmış olarak direk alınabilir. Böyle bir çalışma ile yüzey yapılarının boyutları ve diğer tüm parametreler kontrollü olarak değiştirilip oluşan ıslatma açıları ölçülebilir. Bu doğrultuda çalışmamdaki temel amacım, nano-teknoloji için çok önemli olan silikon-dioksit malzemesini ve su moleküllerini MD ile simüle edebilmek, silikon-dioksit yüzeyler modelleyebilmek ve bu yüzeylerin nano-ölçekli su damlacıkları ile olan ıslatma hareketlerini incelemektir. Bu çalışmayı yaparken, moleküler modellemede kullanacağımız teknikleri dikkatle inceleyecek ve sonuç olarak, silikon-dioksit üzerinde Lotus yaprağında gözlemlenenlere benzer yapılar oluşturarak bu yapıların ıslatma özelliklerine olan etkisini gözlemleyeceğim.

2. TEORİK METOT (THEORETICAL METHOD)

2.1. Suyun ve Silikanın Modellenmesi (Modelling of Water and Silica)

Suyun çeşitli fiziksel özelliklerinden yola çıkarak, birçok ampirik su modelleri ortaya konmuştur. Ancak oluşturulan bu modellerden herhangi biri suyu tam anlamıyla diğerlerinden daha düzgün bir şekilde açıklayamaz. Bu yüzden oluşturulacak modelde, suyun hangi özelliklerinden yararlanılmak isteniyorsa, o özellikleri daha doğru şekilde açıklayan modelin seçilmesi daha akıllıca olur. Oluşturulan bu modeller suyu rijit ya da esnek cisim olarak veya modeli ifade etmek için kullanılması gerekli olan noktaların sayısına göre sınıflandırılabilir. Buna göre literatürde adı sıkça geçen su molekül modellerinden bazıları şunlardır; TIP3P (Transferable Intermolecular Potential 3P) [13], TIP4P (Transferable Intermolecular Potential 4P) [13], SPC (Simple Point Charge) [14], SPC/E (Simple Point Charge Extended) [14]. Oluşturulan simülasyonda sabit SPC/E su modeli kullanılmıştır. Sabitlik, SHAKE algoritması kullanılarak sağlanmıştır. Buna göre OH bağ uzunluğu 0,1nm 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 Eş. 3'de gösterilen LJ ve elektrostatik potansiyel fonksiyonuyla hesaplanmıştır.

$$E_{LJ+Elektrostatik} = 4\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{r} - \frac{\sigma^6}{r} \right] + \frac{Cq_i q_j}{r^2} \quad (3)$$

Eş. 3'de σ moleküler çap, r moleküller arası mesafeyi, ϵ 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 on ikinci kuvvet terimi daha fazla küçüleceği için iki atom birbirini çekme eğiliminde olur ama eğer r uzaklığı σ 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. Etkileşim parametreleri literatürden alınmıştır. Daha önceki çalışmamda bu etkileşim parametrelerinin ve su modelinin doğruluğunu MD simülasyonunda elde ettiğim yoğunluk ve atom dağılım fonksiyonlarını deneysel değerler ile karşılaştırarak doğruladım [4]. Silikon oksit malzeme beta-kristobalite kristal yapısında modellenmiştir. Bu kristal yapı bal peteği şeklinde olması ile her üç ekseninde de periyodik sınır koşulu uygulanması için oldukça uygundur. Buna ilaveten beta-kristobalite yapının kati moleküler yoğunluğu doğada gözlemlenen amorf yapıdaki silikon dioksit moleküler yoğunluğuna benzerdir ve birçok çalışmada bu nedenle sıkça kullanılır. Temel olarak iki farklı yüzey durumu oluşturulmuştur. Şekil 3'de görüldüğü üzere, düz silikon yüzey ve atomik pürüzlü yüzey beta-kristobalite yapısından elde edilmiştir. Silika yapısı içerisindeki silikon ve oksijen molekülleri çoklu etkileşim potansiyel hesapları kullanılarak birbirleri ile kuvvet etkileşiminde modellenmiştir. Bal peteği yapısının oluşumunu rahatlıkla sağlayabilen Tersoff çoklu molekül potansiyeli kullanılmıştır. Su ve silikon arası etkileşimler Van der Waals kuvvet etkileşimi olarak modellenmiştir. Genel olarak literatürdeki L-J potansiyel parametreleri aynı cins atomlar içindir. Genel olarak, farklı atomların birbirlerine etkileşimleri incelenecek olduğu zaman Lorentz-Berthelot (LB) ve benzeri ortalama hesabi kuralları uygulanır [15]. Örneğin LB kuralına göre silikon ve oksijen atomları arasındaki etkileşimi modellemek için kullanılacak parametrelerin bulunması Eş. 4 ve Eş. 5'te gösterilmiştir.

$$\sigma_{Si-O} = \frac{\sigma_{Si-Si} + \sigma_{O-O}}{2}, \quad (4)$$

$$\epsilon_{Si-O} = \sqrt{\epsilon_{Si-Si} \times \epsilon_{O-O}} \quad (5)$$

Fakat bu basit ortalama hesapları gerçek yüzey etkileşimlerini tahmin edememektedir. Bu aşamada Silikon ve oksijen atomları arasındaki etkileşimleri modellemesinde LB kuralı yerine, daha önceki çalışmamda doğruluğunu kantladığım parametreler kullanılmıştır [4]. Atomlar arası etkileşimleri modellemek için kullanılan parametreler Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Hesaplamalarda kullanılan Lennard-Jones Parametreleri (Lennard Jones parameters used in calculations)

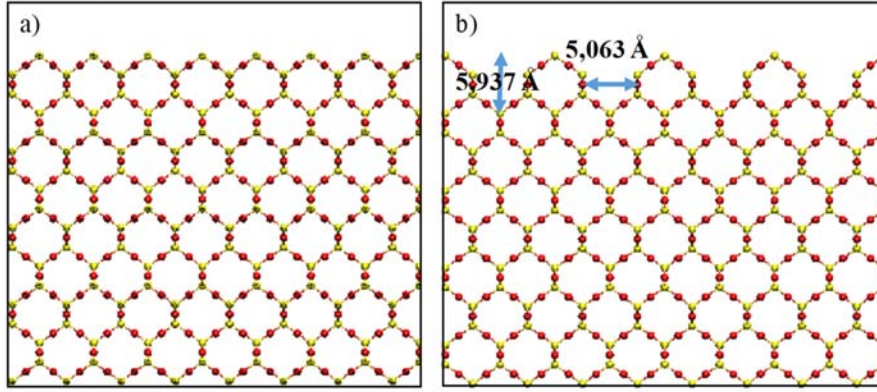
Atomik Çiftler	σ (Å)	E(eV)	q(e)
O-O	3,166	0,006739	-0,8476
H-H	0	0	0,4238
Si-O	2,633	0,01511	0

Uzun erimli potansiyeller modellemek için PPPM (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 denklemini çözülür. Son olarak interpolasyon yöntemiyle atomlara etkileyen elektrik alanı bulunarak, spesifik bir atoma etkileyen uzun erimli elektrostatik etkileşimler bulunur [16].

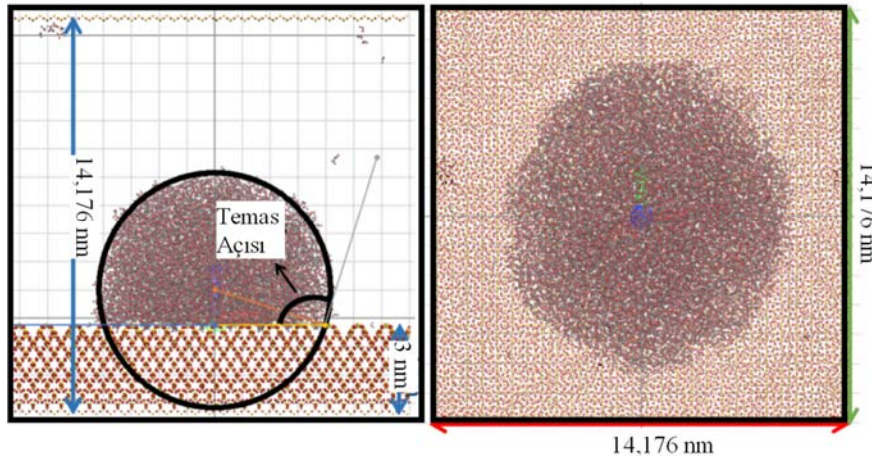
2.2. Simülasyon Detayları (Simulation Details)

Silikon dioksit beta kristobalit (001) kristal yapısı Şekil 3’de görülebileceği üzere, doğal halinde düz olarak kullanılmış ya da en üst bal peteği yapılarıdaki moleküller çıkarılarak pürüzlü (desenli) hale getirilmiştir. Oluşturulan yapılar nano-ölçek mertebelerindedir. Yeni teknolojilerde nano boyutlarda yüzey yapıları gözlemlenmeye başlanmıştır [17]. Katı kristal yapısının ve desenlerin periyodik olması dikkatle ayarlanmıştır. Kırmızı atomlar oksijenleri ve sarı atomlar silikonları temsil etmektedir. Literatürde en sık kullanılan teknik, hesaplama yükünden kurtulabilmek amacıyla yüzeyleri oluşturan katı moleküller arasında kuvvet hesaplarının yapılmamasıdır. Daha önceki çalışmalar yüzeylerde kuvvet hesapları sonucu oluşan termal titreşimlerin yüzey enerjisine etkisinin çok az olduğu ve bu nedenle ıslatma hareketlerine etkisinin ihmal edilebileceğidir [18, 19]. Bu doğrultuda, katı moleküller etkileşimleri olan ve olmayan simülasyonlar gerçekleştirilerek termal titreşimlerin etkisi incelenmek istenmektedir. Tüm simülasyonlar 9216 su molekülü ile gerçekleştirilmiştir. Su molekülleri hem desenli hem de normal yüzey üzerine

birakılmıştır. Simülasyon kutusu sırasıyla x, y ve z eksenleri boyunca 14,176, 14,176 ve 14,179 nanometredir. Simülasyon kutusu x ve y yönlerinde periyodik sınır koşullarına sahiptir. Şekil 4’te simülasyon kutusu ile ilgili detaylar gösterilmiştir. Sarı, kırmızı ve gri olarak gösterilen atomlar sırasıyla silikon, oksijen ve hidrojen atomlarıdır. Moleküler dinamik yazılımı olarak açık kaynaklı LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) kullanılmıştır. Zaman adımı olarak 0,001 ps aralıklarla Verlet algoritması kullanılarak atomların konumları hesaplanmıştır. Sistem sıcaklığı sabit molekül sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık ensemble ile 27^o C sıcaklığa getirilmiştir. Ardından sabit molekül sayısı, sabit hacim ve sabit enerji ensemble kullanılarak moleküllere hiçbir termostat eklenmemiştir. Moleküler sonuçlar (sıcaklık ve yoğunluk) 0,05nm boyutlarında kübik kutulardaki her bir zaman adımıdaki sonuç avarajlanarak 600 ps zaman boyunca ölçülmüştür. Her 600 ps’da bir sonuç olarak simülasyonlar 6ns ilerletilmiştir. Elde edilen her sonuçta su damlacığının merkezi belirlenmiş ve bu merkezler üst üste gelecek şekilde bütün sonuçlar tekrar avarajlanmıştır. MS Excel’de bulunan fonksiyonlar sayesinde, elde edilen



Şekil 3. a) Düz b) desenli silika yüzeyleri (a) Flat b) patterned silica surfaces)



Şekil 4. Simülasyon alanının yandan ve üstten görünüşü (Side and top view of simulation domain)

yoğunluk dağılımlarından damlacık şekli bulunmuş ve bu şekilden ıslatma açıları hesaplanmıştır. Şekil 4’de örnek bir damlacık şekli ve hesaplanan ıslatma açısı gösterilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

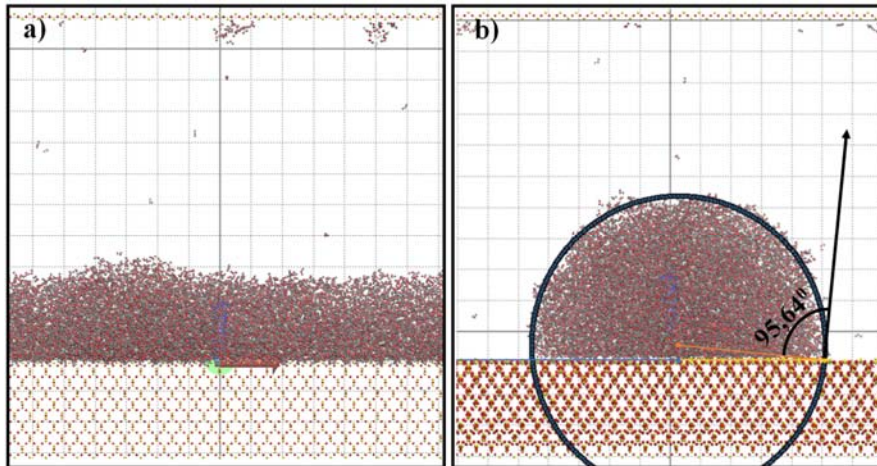
3.1. Katı Termal Titreşimlerinin Islanma Durumuna Etkileri (Effect of Solid Thermal Vibrations on Wetting Behavior)

Bu kısımda, termal titreşimlerin etkilerini görmek için desenli ve desensiz yüzeyler aynı koşullarda termal titreşimli ve termal titreşimsiz olmak üzere iki şekilde ayrı ayrı modellendiler. Şekil 5 düz yüzey üzerinde titreşim ile ve titreşimsiz durumda su damlacığının davranışını göstermektedir. Titreşimlerin olmadığı yüzey zerinde çok yüksek bir ıslatma gerçekleşmekte ve damlacık yüzeyi tamamen kaplamaktadır. Fakat titreşimler açıldığında, silika yüzey üzerinde hidrofobik ve hidrofilik arası bir davranış gözlemlenmektedir. Bu damlacıkta gerçekleştireceğimiz ıslatma açısı ölçümü 95° olarak sonuç vermektedir. Açıkça göreceğimiz üzere termal titreşimlerin modellenip modellenmemesi yüzey enerjisini oldukça değiştirmektedir. Şekil 5(b)’de aldığımız sonuç katı yüzey enerjisine ve katı-sıvı arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Terik kısımda anlattığımız üzere, katı-sıvı arası Van der Waals etkileşimlerin hesaplanması kullanılan LJ potansiyelinin parametrelerine bağlıdır. Bir önceki çalışmamda, bu parametrelerin basit ortalama hesapları ile bulunmasının fiziksel olmadığını kanıtladım. Silikon yüzey için gerçekleştirdiğim çalışmamda, deneysel olarak temiz silikon üzerinde ölçülen ıslatma açısını yakalayabilecek kuvvet parametrelerini belirleyebildim. Giriş kısmında anlattığım üzere, nano boyutlu damlacıklarda genel yüzey gerilimlerine ilaveten, çizgi gerilimi etkili olmaya başlar. Bu çizgi gerilimi damlacık boyutu büyüdükçe etkisiz hale gelir. Daha önceki çalışmamda, deneysel olarak temiz silikon yüzey üzerinde deneysel olarak ölçülen 88° ıslatma açısını çizgi gerilimleri etkisi altında 112° olarak tahmin edebilecek kuvvet

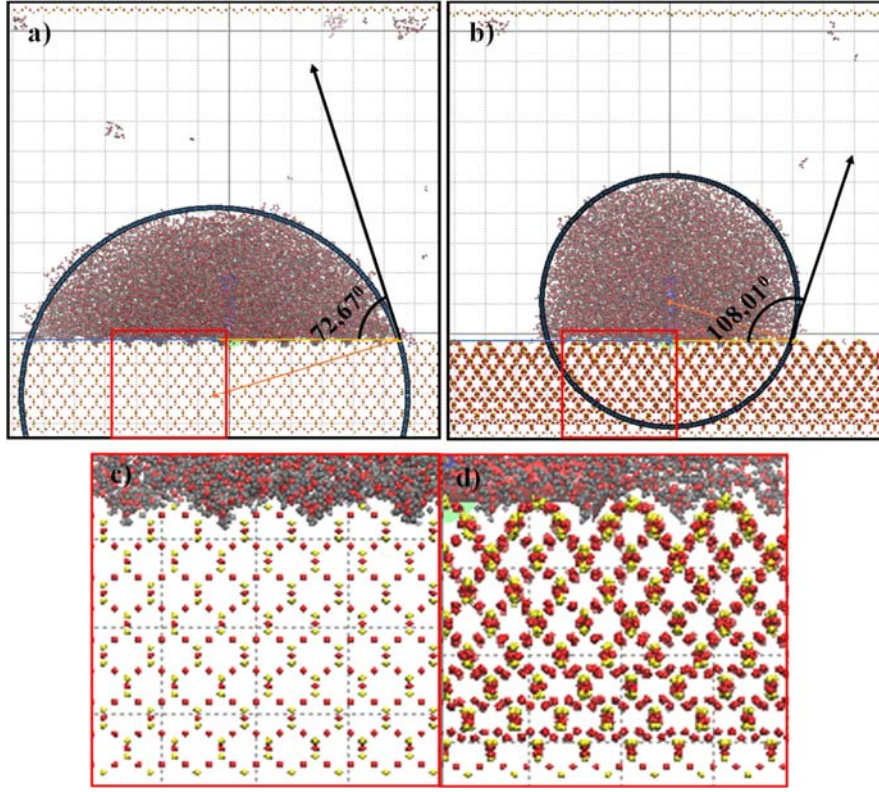
parametrelerini belirledim. Buradaki çalışmamda silika içinde bulunan silikon ile suyun oksijeni arasında bu daha önce belirlediğim parametreyi kullanırken, silikada bulunan oksijen ve suda bulunan oksijen arasında ise genel oksijen-oksijen parametresini kullandım. Belirtmem gerekir ki, aynı oksijen-oksijen parametresi suyu oluşturan oksijenler arasında da kullanılmaktadır ve doğruluğu kanıtlanmıştır. Bu şekilde yaptığımız hesaplamalar olan 95° ıslatma açısından çizgi etkisi çıkarıldığında $\sim 60-70^{\circ}$ ıslatma açısı elde edilecektir. Silika üzerinde yapılan deneylerde ıslatma açısının yüzey durumlarına göre geniş bir aralıkta değişim gösterdiği görülmektedir ($0^{\circ}-70^{\circ}$) [20, 21]. Bu çalışmamızda elde ettiğimiz ıslatma açısı, temiz silikon-dioksit üzerinde alınmış deneysel ölçümler ile benzerlik göstermektedir (65°) [23]. Desenli yüzey durumunda termal titreşimlerin etkisi Şekil 6’da gösterilmektedir. Düz yüzeylerde gözlemediğimiz sonuca benzer olarak, katı yüzeylerde titreşim olmadığı ıslatma açısı titreşimli durumdan düşük çıkmaktadır. Şekil 6 (c) ve (d)’de yüzey su etkileşimlerini daha yakından görebiliriz. Titreşimler modellendiğinde, su moleküllerinin silika içine daha çok temas içinde olduğu anlaşılmaktadır.

3.2. Yüzey Deseninin Islanma Durumuna Etkisi (Effect of Surface Pattern on Wetting Behavior)

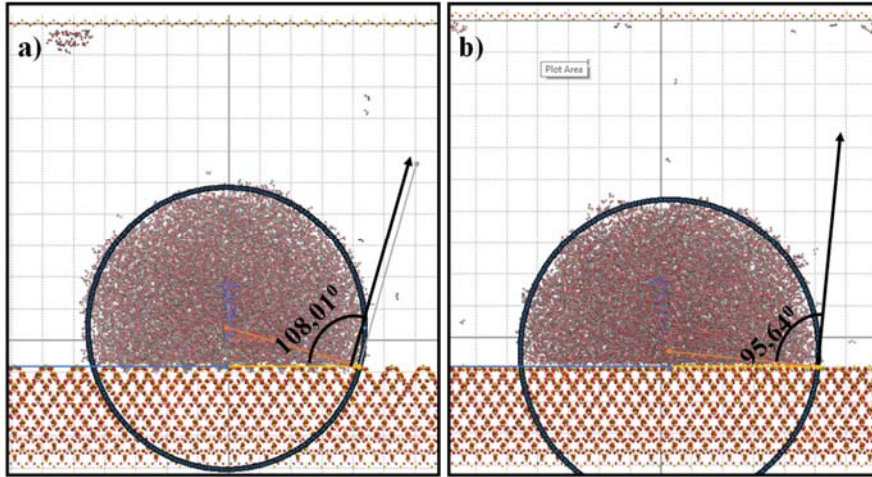
Yüzey modifikasyonları ile yüzeyin ıslanma karakterini ve dolayısıyla yüzey gerilimini değiştirmek fikrini moleküler seviyede gözlemleyebilmek adına düz yüzey ve nano-ölçek yapıları sahip yüzeyler üzerinde su damlacıklarını yerleştirdim. Şekil 7 incelendiğinde desenli ve desensiz yüzey arasında 10° ’lik açı farkı olduğu görülecektir. Şekil 3’de boyutlarının gösterildiği desenli ve desensiz yüzeyler arasındaki farkın sadece 0,5-0,6 nm genişliğinde boşluklar veya tümsekler olmasına rağmen ıslanma davranışında ciddi bir değişim gözlemlenebildi. Yüzeyin fiziki yapısındaki bu küçük değişikliklerin bu şekilde büyük sonuçlar ortaya çıkarması bu ölçekte hüküm süren nano fiziki hareketlerin ne kadar önemli ve faydalı olabileceğini görmekteyiz.



Şekil 5. Desensiz yüzey üstünde su damlacığının katı yüzey moleküllerin titreşimlerini a) olduğu b) olmadığı durumdaki davranışı (Water droplet behavior on flat surface in case of a) with b) without the solid molecular vibrations)



Şekil 6. Desenli yüzeyde termal titreşimin etkileri a) Termal titreşimler ihmal edilirken ve b) termal titreşimler modellenirken ıslatma açıları c) Titreşimsiz d) titreşimli yüzeylerin su molekülleri ile olan etkileşimlerinin yakından görünümü (Thermal vibration effect on patterned surface Wetting angles when a) thermal vibrations were neglected b) thermal vibrations were modelled Closer view to interactions of water with c) vibrating d) non-vibrating surfaces)



Şekil 7. Desenin ıslanmaya etkisi a) desenli yüzey b) desensiz silika yüzey üzerinde ıslatma açısı (The effect of surface pattern on wetting: Wetting angle on a) patterned b) flat silica surface)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yeni gelişen teknolojilerin yoğun olarak ihtiyaç duyduğu silika yüzeylerin nano boyutlardaki davranışlarını incelemek üzere moleküler seviyede modelleme gerçekleştirildi. Bu doğrultuda Moleküler Dinamik tekniği kullanıldı. Hesaplama zamanını azaltmak amacı ile silika yüzeylerin molekülleri arasındaki etkileşimlerin hesaplanmamasının ıslatma hareketleri üstünde sanıldığı gibi aksine büyük bir etki

yaptığı gözlemlendi. Katı moleküller termal titreşimlere sahip yüzeylerin, termal titreşimlerin oluşturulmadığı yüzeylere göre daha yüksek ıslanma açısına sahip olduğu gözlemlendi. Silika ve su molekülleri arasındaki moleküler kuvvet parametresini belirlemede literatürde kullanılan basit ortalama metodlarının doğru sonuç vermeyeceği görüldü. Önceki silikon çalışmamızdan aldığımız silikon-oksijen etkileşim parametresini ve su için kullanılan oksijen-oksijen etkileşim parametresini, silikada bulunan silikon ve

oksijen moleküllerinin sudaki oksijen ile etkileşiminde kullanıldığında, temiz silika üzerinde deneysel olarak ölçülmüş ıslatma açısının moleküler simülasyonlarda yakalanabildiği gözlemlendi.

Biyobenzetim olarak adlandırılan ıslatma açısı manipülasyon tekniği nano-ölçeklerde denendi. Silika yüzey üzerinde yapılar oluşturulduğunda ıslatma açısının değiştirilebildiği kanıtlandı. Sonuç olarak yüzey yapıları ile yüzey geriliminin değiştirebileceği, nano boyuttaki yapısal değişimin bile ciddi bir etki yaratabildiği görülmüştür.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Murat Barışık, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Yedinci çerçeve Marie Curie Actions tarafından sağlanan TÜBİTAK-115C026 numaralı yurda dönüş desteğine teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Kim B.S., Shin S., Shin S.J., Kim K.M., Cho H.H., Micro-nano hybrid structures with manipulated wettability using a two-step silicon etching on a large area, *Nanoscale research letters*, 6 (1), 1-10, 2011.
- Haller I., Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces, *Journal of the American Chemical Society* 100 (26), 8050-8055, 1978.
- Zorba V., Persano L., Pisignano D., Athanassiou A., Stratakis E., Cingolani R., Tzanetakis P., Fotakis C., Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation, *Nanotechnology*, 17 (13), 3234, 2006.
- Barışık M. ve Beskok A., Wetting characterisation of silicon (1, 0, 0) surface, *Molecular Simulation*, 39 (9), 700-709, 2013.
- Young T., An Essay on the Cohesion of Fluids *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87, 1805.
- Brinkmann M., Kierfeld J., Lipowsky R., A general stability criterion for droplets on structured substrates *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 37 (48), 11547, 2004.
- Wang J.Y., Betelu S., Law B.M., Line tension approaching a first-order wetting transition: Experimental results from contact angle measurements *Physical Review E*, 63, 31601, 2001.
- Wenze, R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Industrial & Engineering Chemistry*, 28 (8), 988-994, 1936.
- Cassie A.B.D. ve Baxter S., Wettability of porous surfaces *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551, 1944.
- Neinhuis C. ve Barthlott W., Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces, *Annals of botany*, 79 (6), 667-677, 1997.
- Jung C.Y. ve Bushnan B., Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity, *Nanotechnology*, 17 (19), 4970, 2006.
- Moradi S., Kamal S., Hatzikiriakos S.G., Superhydrophobic Laser Ablated Stainless Steel Substrates and their Wettability, *Surface Innovations*, 3 (SI4), 1-12, 2015.
- Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L., Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *The Journal of Chemical Physics*, 79 (2), 926-935, 1983.
- Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P., The missing term in effective pair potentials, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (24), 6269-6271, 1987.
- Allen M.P. ve Tildesley D.J., *Computer simulation of liquids*, New York: Oxford university press, Oxford, 1989.
- Plimpton S., Pollock R., Stevens M., Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations in Proc of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing Minneapolis, 1997.
- Lee D.J., Cho K.Y., Jang S., Song Y.S., Youn J.R., Liquid slip on a nanostructured surface, *Langmuir*, 28 (28), 10488-10494, 2012.
- Werder T., Walther J.H., Jaffe R.L., Halicioglu T., Koumoutsakos P., On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1345-1352, 2003.
- Park J.H. ve Aluru N.R., Temperature-dependent wettability on a titanium dioxide surface, *Mol. Simul.*, 35, 31-37, 2009.
- Kanta A., Sedev R., Ralston J., Thermally-and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania, *Langmuir*, 21 (6), 2400-2407, 2005.
- Cruz-Chu E.R., Aksimentiev A., Schulten K., Water-silica force field for simulating nanodevices, *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110 (43), 21497, 2006.
- Martinez N., Wettability of silicon, silicon dioxide, and organosilicate glass, Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. University of North Texas, 2009.
- Williams R. ve Goodman A.M., Wetting of thin layers of SiO₂ by water, *Applied Physics Letters*, 25 (10), 531-532, 1974.