T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN BAĞI KURABİLEN MOLEKÜLER SIVILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER SİMÜLASYONLARLA İNCELENMESİ

HAKAN ÇAMOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GENETİK VE BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. GÖKHAN KAÇAR

EDİRNE-2022

HAKAN ÇAMOĞLU'nun hazırladığı **"Hidrojen bağı kurabilen moleküler sıvıların yapısal özelliklerinin moleküler simülasyonlarla incelenmesi"** başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Genetik ve Biyomühendislik Anabilim Dalında bir **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri: İmza

Prof. Dr. Canan ATILGAN

Doç. Dr. Gökhan KAÇAR

Dr. Öğr. Üyesi Güzin TUNCA ALPARSLAN

Tez Savunma Tarihi: 20/07/2022

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç. Dr. Gökhan KAÇAR

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GENETİK VE BİYOMÜHENDİSLİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

20/07/2022

Hakan ÇAMOĞLU

İmza

Yüksek Lisans Tezi

Hidrojen bağı kurabilen moleküler sıvıların yapısal özelliklerinin moleküler simülasyonlarla incelenmesi

T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Genetik ve Biyomühendislik Anabilim Dalı

ÖZET

Su ve suya benzer davranışa sahip alkoller basit kimyasal yapılara sahiptirler. Buna rağmen, saf halde ve karışımlarda tahmin edilmesi zor olan çeşitli fiziksel özellikler barındırırlar. Özellikle su, farklı sıcaklıklarda sıvı-sıvı geçişleri olarak bilinen, farklı yoğunluktaki alanları içeren faz geçişleri sergiler. Buna benzer şekilde, basit alkollerden metanolün yoğunluk anomalileri gösterdiği bilinmektedir. Bu davranışların temelinde van der Waals, elektrostatik ve hidrojen bağı gibi bağsız kuvvetler olduğu kabul edilse de hangi koşullar altında nasıl davranacağını öngörmek için gereken bilimsel bir bilgi kısıtlıdır. Bu bağlamda tez kapsamında, bu tür anormal davranışlara sahip temel sıvıları daha iyi anlamak için kaba-taneli bir simülasyon yaklaşımı geliştirmek amaçlanmıştır. Diğer bir deyişle, tezin amacı bilgisayar simülasyonlarını kullanarak su-su ve alkol-alkol karışımlarında görülen yapısal anormallikleri araştırmak için bir kaba-taneli hesaplama yöntemi geliştirip sunmaktır. Bu araştırma kapsamında geliştirilecek araçlarla moleküler düzeyde bu tür davranışlar hakkında sağlıklı bilgi edinmek mümkün olacaktır. Ayrıca, deneysel araştırmaların yetersiz kaldığı durumlarda moleküler modelleme araçları kullanılabilir hale gelecektir.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 50

Anahtar Kelimeler : Su, alkoller, fizikokimyasal özellikler, moleküler modelleme, kaba-taneli simülasyonlar, dağıtıcı parçacık dinamiği

Master's Thesis

Investigation of the structural properties of molecular liquids forming hydrogen bonds *via* molecular simulations

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Genetics and Bioengineering

ABSTRACT

The chemical structures of water and alcohols with water-like behavior are simple. However, they have various physical properties that are difficult to predict in their pure form and in mixtures. In particular, water exhibits phase transitions involving areas of different densities, known as liquid-liquid transitions at different temperatures. Similarly, methanol of simple alcohols is known to show density anomalies. Although it is accepted that these behaviors are based on non-bonded forces such as van der Waals, electrostatics and hydrogen bonding, the scientific knowledge required to predict how it will behave under which conditions has not yet been developed. In this context, this thesis aims to establish a coarse-grained simulation approach to better understand these elementary fluids with such strange behavior. The aim of the thesis is to develop and present a computational tool to investigate the structural anomalies seen in water-water and alcohol-alcohol mixtures using computer simulations. With the tools to be developed within the scope of this thesis, it will be possible to obtain viable information about such behaviors at the molecular level. In addition, molecular modeling tools will become available, where experimental research is insufficient.

Year : 2022

Number of Pages : 50

Keywords : Water, alcohols, physicochemical properties, molecular modeling, coarse-grained simulations, dissipative particle dynamics

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında kendine has öğretici tekniği ile yardımını esirgemeyen ve gerçekten öğrenmem için büyük yardımı dokunan, çalışmalar sırasında sorunla karşılaştığımda sorunu nasıl çözebileceğim hakkında büyük yardımı dokunan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gökhan KAÇAR'a teşekkür ederim. Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (proje no. 119Z034). Bu çalışmadaki simülasyonlar kısmen TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Performans ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynakları) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET....iv
ABSTRACT....v
TEŞEKKÜR....vi
İÇİNDEKİLER....vii
SİMGELER DİZİNİ....ix
Kısaltmalar Dizini....x
ŞEKİLLER DİZİNİ....xi
ÇİZELGELER DİZİNİ....xii
BÖLÜM 1....1
GİRİŞ....1
BÖLÜM 2....3
GENEL BİLGİLER....3
2.1. Araştırmanın Önemi....3
2.2. Araştırma Problemi....4
2.3. Moleküler Dinamik Simülasyonları....5
2.4. Kaba-Taneli Model....5
2.5. Dağıtıcı Parçacıklar Dinamiği....6
BÖLÜM 3....8
MATERYAL VE SİMÜLASYON DETAYLARI....8
3.1. Materyallerin Modellenmesi....8
3.2. DPD Simülasyon Parametrelerinin Hesaplanması....8
3.3. Hidrojen Bağ Etkileşimlerinin Hesaplanması....11

3.4. DPD'de Sıcaklık Etkisinin Modellenmesi 15
3.5. Simülasyon Detayları 19
3.5.1. DPD Simülasyon Detayları 19
3.5.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Detayları 19
BÖLÜM 4 21
ANALİZ YÖNTEMLERİ 21
4.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu 21
4.2. İzotermal Sıkıştırılabilirlik Hesaplamaları 21
4.3. Viskozite Hesaplamaları 22
4.4. Üçlü Açısal Dağılım Hesaplamaları 23
BÖLÜM 5 25
SONUÇLAR ve TARTIŞMA 25
5.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF) Sonuçları 25
5.2. Üçlü Açısal Dağılım Sonuçları 26
5.3. Viskozite Sonuçları 29
5.4. İzotermal Sıkıştırılabilirlik Sonuçları 30
5.5. Geleceğe Yönelik Çalışmalar 31
KAYNAKLAR 33
ÖZGEÇMİŞ 38

SİMGELER DİZİNİ

a_{ij}:	*i* ve *j* boncukları arasındaki DPD itici etkileşim kuvvetinin büyüklüğüdür
a_{ii} ve a_{jj}:	Kendi benzer boncukları arasındaki etkileşimleri
ρ_i:	Saf *i* bileşeninin boyutsuz sayı yoğunluğunu
$\hat{a}_{ij}$:	*i* ve *j* boncuklarının karıştırılması üzerine sıfır itmenin nötr etkileşimi
ϵ_{HB}:	Hidrojen bağı çekici etkileşim gücü
$\mathbf{f}_i$:	DPD boncuğuna etkiyen toplam kuvvet
$\mathbf{F}_{ij}^{C}$:	DPD koruyucu kuvvet
$\mathbf{F}_{ij}^{D}$:	DPD dağıtıcı kuvvet
$\mathbf{F}_{ij}^{H}$:	DPD rastgele kuvvet
κ_T:	Gerçek birimlerde izotermal sıkıştırılabilirlik
κ^{-1}:	Boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik
χ_{ij}:	Flory-Huggins parametresi
α:	Sayı yoğunluğu 3 ve üzeri olan sistemler için sabittir ve $\alpha \approx 0{,}101$
δ:	Deneysel çözünürlük parametresi
N:	Kaba-taneli boncuk sayısı
η:	Viskozite
p:	Basınç
r_0:	Morse potansiyeli denge mesafesi
r_{cut}:	Morse potansiyeli kesme mesafesi
r_{DPD}:	DPD birimlerinde fiziksel uzunluk ölçeği

$R_{k:}$	Kesme yarıçapı
σ:	Morse potansiyelinde potansiyel kuyunun derinliği
μ:	Kimyasal potansiyel

Kısaltmalar Dizini

CG:	Kaba-Taneli
CoM:	Kütle merkezi
DPD	Dağıtıcı Parçacık Dinamiği
HB	Hidrojen bağı
LJ	Lennard-Jones
PBC:	Periyodik Sınır Koşulları
RDF:	Radyal Dağılım Fonksiyonu
MB:	Mercedes-Benz Modeli
MD:	Moleküler Dinamik
MSD:	Ortalama Kare Yer Değiştirme

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Kaba-taneli modellerin şematik gösterimi……. 8

Şekil 5.1 Saf su ve alkol simülasyonlarının Radyal Dağılım grafikleri…… 25

Şekil 5.2 Saf su ve alkol simülasyonlarının üçlü açısal dağılım grafikleri…….. 26

Şekil 5.3 Saf alkol sistemlerinin hidrofilik ve hidrofobik gruplarının ayrı ayrı üçlü açısal dağılım grafikleri…… 27

Şekil 5.4 Saf su ve alkol sistemlerinin farklı sıcaklıklardaki üçlü açısal dağılım grafikleri…… 29

Şekil 5.5 Saf su ve alkol sistemlerinin farklı sıcaklıklardaki izotermal sıkıştırılabilirlik grafikleri……. 31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Saf su ve alkol boncukları için çözünürlük parametreleri ve uzunluk ölçeğini gösterir…….. 10

Çizelge 3.2 Saf su ve alkol sistemlerinin DPD itici etkileşim parametrelerini gösterir……. 10

Çizelge 3.3 Alkol sistemlerinin boncukları arasındaki kovalent bağ uzunluklarını gösterir……..…… 11

Çizelge 3.4. Hidrojen bağ enerjisi hesaplamaları için kullanılan parametreler ve değerlerini gösterir…… 14

Çizelge 3.5 Gerçek ve indirgenmiş DPD birimlerinde Morse potansiyelinin r_0 ve r_{cut} değerlerini gösterir……. 15

Çizelge 3.6 Saf suyun farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekim parametrelerini gösterir……. 17

Çizelge 3.7 Saf metanolün farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekim parametrelerini gösterir…….. 18

Çizelge 3.8 Saf etanolün farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse Çekici etkileşim parametrelerini gösterir……. 18

Çizelge 3.9 Saf 1-propanolün farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekici etkileşim parametrelerini gösterir…… 18

Çizelge 5.1 DPD simülasyonları sonucu elde edilen viskozite sonuçlarını gösterir. 30

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çözücü içeren kimyasal sistemler maddenin çeşitli hallerinde bulunabilir. Bu haller amorf ve kristal yapılar olarak gözlemlenebilir. Bazı durumlarda, aynı sıvı iki ayrı amorf yapıya sahiptir ve bu iki amorf form arasında sürekli olarak birinci dereceden bir faz geçişi olur. Bu tür durumlar su ve alkollerde yaygındır. Bu tür faz geçişlerinin dinamiklerini ve bu farklı fazlar tarafından üretilen malzeme özelliklerini anlamak, bireysel fazların yapısal özelliklerinin yanı sıra bunların oluşması için gereken dinamiklerin de tam olarak anlaşılmasını gerektirir. Literatürdeki deneysel ve hesaplamalı araştırmalar, bu faz geçişlerini tam olarak kavramak için yetersizdir.

Anormal davranışlar gösteren anormal sıvıların kökenlerine ilişkin tam bir bilgi, istenen niteliklere sahip yeni sıvı benzeri malzemelerin sentezi için bir referans kaynak görevi görecektir. İyi bir moleküler anlayış seviyesine gelindiğinde, bu bileşiklerin belirli yapısal ve fiziksel özellikleri kullanılabilir hale gelebilir. Normal sıvılara kıyasla termodinamik koşullardaki değişikliklere tepki olarak beklenmedik davranışlar sergileyen su, anormal bir sıvının öncü bir örneğidir. Bu anomalilerin hidrojen bağlarının oluşumuna bağlı olduğu bilinmektedir (Silverstein, Haymet, & Dill, 1998; Tanaka, 2012). Alkoller de bu potansiyele sahiptir (Magini, Paschina, & Piccaluga, 1982; Narten & Habenschuss, 1984). Örneğin metanol, suya benzer, hidrojen bağları oluşturan basit bir yapıya sahip küçük bir moleküldür (Gromnitskaya vd., 2004; Ludwig, 2005). Ayrıca, moleküler düzenlemede önemli bir farklılık vardır. Su, yayılan bir ağ ile karşılaştırılabilir bir yapıya sahipken, hidrojen bağı alkollerde kümelenmeye neden olur (Essafri & Ghoufi, 2019; Zoranic, Sokolic, & Perera, 2007). Sonuç olarak, su ve alkollerin saf sıvı halleri için moleküler düzeyde bilgiye sahip olmak, bu ilgi çekici yapısal özellikleri tam olarak kavramak için kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, doğrulama eksikliği nedeniyle, alkoller için faz diyagramlarının deneysel ve teorik tahminleri çok sınırlıdır. Moleküler simülasyonlar, bu sıvıların moleküler düzeyde anlaşılmasını sağlayan başlıca araçlardan

biridir ve yukarıda bahsedilen özellikler için tahmine dayalı bir modelleme yaklaşımı olarak hizmet edebilir.

Daha önce Monte Carlo simülasyonları (Silverstein vd., 1998) ve integral denklem yaklaşımları (Urbic, Vlachy, Kalyuzhnyi, & Dill, 2003; Urbic, Vlachy, Kalyuzhnyi, Southall, & Dill, 2000) yığın (bulk) suyun incelenmesinde kullanılmıştır. Daha fazla araştırma, MB modelinin (Ben-Naim, 1972), yoğunluk anomalisi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izotermal sıkıştırılabilirlikteki minimum, büyük ısı kapasitesi ve polar olmayan çözünmenin termodinamik özellikleri (Dias, Hynninen, Ala-Nissila, Foster, & Karttunen, 2011; Silverstein vd., 1998; Southall & Dill, 2000) için deneysel eğilimler dahil olmak üzere gerçek suyun birçok özelliğini niteliksel olarak tahmin ettiğini ortaya koymuştur. Benzer prosedür, sıvı haldeki metanolü (Primorac, Pozar, Sokolic, Zoranic, & Urbic, 2018) araştırmak için kullanılır.

Bu temel sıvıları analiz etmek için parçacık tabanlı simülasyonlar da sıkça kullanılmıştır (Ishiyama, Sokolov, & Morita, 2011). Mahoney ve Jorgensen'in ufuk açıcı yayınları (Mahoney & Jorgensen, 2000, 2001) beş bölgeli bir atomistik su modelinin yoğunluk anomalisini ve gözlemlenen difüzyon sabitini doğru bir şekilde temsil edebileceğini göstermektedir. Nayar, Agarwal, & Chakravarty (2011) birkaç su modelini karşılaştırarak, sıvı suyun yerel tetrahedral düzenini ve yoğunluk anomalisini analiz etmişlerdir. Daha sonra, Agarwal, Alam, & Chakravarty (2011) saf sıvı-suyun termodinamik anomalilerini araştırırken, Bandyopadhyay, Mohan, Ghosh, & Choudhury (2013) yoğunluk anomalileri, yapısal düzen ve hidrojen bağlantılı ağ arasındaki ilişkiyi araştırmıştır.

Bu tez kapsamında bahsedilen yapıların yapısal ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi için kaba-taneli bir simülasyon yöntemi olan Dağıtıcı Parçacık Dinamiği (DPD)'de kullanılmak üzere için gerekli simülasyon parametrelerini belirlemek için bir hesaplama yöntemi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefe göre önceden literatürde geliştirilen su ve alkoller için modellemede kullanılan Mercedes-Benz (MB) modeli ve istatistiksel mekanik yöntemlerinin DPD yöntemine uygulanması ve DPD parametrelerinin hesaplanması çalışma yaklaşımı olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Araştırmanın Önemi

Atomik modeller, suyun deneysel yapısını ve ortaya çıkan yapısal anomaliyi büyük ölçüde tahmin edebilmesine rağmen, saf alkoller için simülasyon çalışmaları suya göre çok daha sınırlıdır. Metanol ve su ile bunların karışımları en çok araştırılan sıvılar arasındadır (Chang & Dang, 2005; Laaksonen, Kusalik, & Svishchev, 1997) ve bunu saf etanol ve 1-propanolün moleküler dinamik simülasyonları takip etmektedir (Benmore & Loh, 2000; Ogawa, Ishii, & Ohtori, 2016).

Atomik modellere ek olarak, bu basit yapılı alkollerin ve suyun kaba-taneli modellerinin oluşturulması ve davranışlarının tahmin edilmesi önemlidir çünkü biyoprosesler de dahil olmak üzere birçok proseste bu sıvılar solvent olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, daha önceden bahsedilen kaba-taneli simülasyon yöntemleri, daha büyük zamansal ve uzunluk ölçeklerinde içsel moleküler yapı ve etkileşimleri analiz etmek için yararlıdır. Dağıtıcı parçacık dinamiği (DPD), en yaygın olarak kullanılan kaba-taneli yaklaşımlardan biridir (Español & Warren, 1995; Groot & Warren, 1997). DPD, nispeten basit parametrelendirmesi ve termodinamik özellikleri tahmin etme yeteneği nedeniyle kolloidler ve polimerler (Santo & Neimark, 2021; Wang vd., 2021) gibi karmaşık sıvıların moleküler yapısını ve özelliklerini araştırmak için etkili bir teknik haline gelmiştir.

Tez kapsamında su ve basit alkollerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için geliştirilmesi hedeflenen DPD parametrizasyonuyla beraber; DPD yönteminin kullanımının artırılması, farklı ve yeni sistemler için deneysel verilerle daha iyi bir uyum göstermesi beklenmektedir. Ek olarak, geliştirilecek bu parametrizasyon ile DPD yönteminin ilaç taşıyıcı biyopolimerler, mRNA taşıyıcı lipozomlar, DNA, RNA, vb. biyomoleküllerin modelleme ve simülasyonlarında kullanılacak bir yöntem olması amaçlanmaktadır.

2.2. Araştırma Problemi

Temelde, DPD belirlenen kaba-taneli boncukların benzer boyutta olduğunu varsayar ve bu yöntem daha sonra Flory-Huggins ortalama alan teorisine haritalanır (Flory, 1941). Sonuç olarak, tipik DPD parametrelendirmesi, aynı tip boncukların kendi aralarındaki itme gücü için aynı değerleri doğurur (Groot & Warren, 1997). Boncukların eşit boyutta olduğunu varsaymak, farklı grupların etrafındaki yerel yoğunlukları gerçekçi tahmin etmez. Farklı moleküler gruplar etrafındaki yerel yoğunluk varyasyonunu hesaba katmak, basit hidrojen bağı sıvılarının spesifik fiziksel özelliklerini elde etmeleri için önemlidir. Daha önce boncukların etrafındaki yerel yoğunlukların saf-sıvı yoğunlukları tarafından belirlendiği alternatif bir DPD parametreleştirmesi önerilmiştir (Kacar, Peters, & de With, 2013). Bağsız DPD etkileşimleri saf itici etkileşimlerdir. Bu nedenle hidrojen bağları gibi çekici etkileşimler modellenmez. Hidrojen bağları gibi çekici etkileşimlerin modellenmesi, suyun ve alkoller gibi diğer hidrojen bağlayıcı sıvıların kesin yapısını ve fiziksel özelliklerini anlamak için kritik öneme sahiptir. Örneğin, su/alkol kombinasyonlarıyla ilişkili deneysel negatif fazlalığı araştırmak için hidrojen bağı çekiciliğinin modellenmesi gerekir. Tez kapsamındaki başlıca araştırma problemimiz bu hidrojen bağı etkileşimlerinin tezde belirtilen su ve alkollerin yanı sıra büyük bir malzeme yelpazesini kapsayacak şekilde jenerik bir yöntem olarak modellenmesidir.

DPD'de hidrojen bağları modellenmesi daha önce çalışılmıştır (Kacar & de With, 2016). Bu çalışmada koruyucu DPD potansiyeline fazladan bir bağlanmamış potansiyel bileşen eklenerek hidrojen bağı etkileşimleri simüle edilmiştir (Kacar & de With, 2016). Bu teknikte, suyun deneysel negatif hacim fazlalığını ve üç boyutlu moleküler yapısını elde etmek için DPD simülasyonları kullanılmıştır (Kacar & de With, 2020). Ayrıca, sulu çözeltilerdeki polietilen glikol gibi daha karmaşık sistemlerin fiziksel özellikleri araştırılmaktadır (Kacar, 2017, 2018). Bu araştırmalar, DPD yönteminin deneysel parametreleri düzgün bir şekilde tanımlarken basit sıvıların moleküler yapısını karakterize etme kapasitesini göstermektedir.

Bu tez kapsamında DPD'de hidrojen bağı çekici etkileşimlerini modellemek için Morse potansiyeli kullanılması hipotez olarak belirlenmiştir. Elde edilen verinin validasyonu içinse basit sıvıların üç boyutlu tetrahedral kafes yapısının yanı sıra fiziksel özellikleri ve sıcaklığa göre değişen DPD etkileşimleri hesaplanacaktır. Oda sıcaklığında

çekici hidrojen bağı etkileşimlerinin, daha önce yayınlanmış istatistiksel mekanik tabanlı bir teknik kullanılarak elde edilmesi ve bir Morse potansiyeli şeklindeki sıcaklığa bağlı hidrojen bağı çekim kuvvetleri, farklı sıcaklıklarda deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri kullanılarak hesaplanması hedeflenmiştir.

2.3. Moleküler Dinamik Simülasyonları

Moleküler dinamik (MD) yöntemleri (Frenkel & Smit, 2001), bir hesaplama alt yapısı kullanılarak atomların, moleküllerin vb. fiziksel hareketlerini incelemek ve çeşitli özelliklerini hesaplamak için geliştirilen bir tekniktir. Atomlar belirli bir süre boyunca etkileşime girer ve sistemin dinamiği hakkında bilgi verir. MD'de kullanılan birimler gerçek birimlerdir. MD'de Newton'un hareket yasaları sayısal olarak çözülerek atomların yörüngeleri elde edilir. Genel kullanımda atomları arası potansiyeller veya moleküler mekanik kuvvet alanları kullanılarak parçacıkların potansiyel enerjileri hesaplanmaktadır. Moleküler düzeyde sistemler çok sayıda parçacıktan oluştuğu için, analitik olarak sistemin özelliklerini ve hareketlerini hesaplamak pek mümkün değildir. Deneysel yöntemlerin yetersiz kaldığı veya mümkün olmadığı durumlarda MD simülasyonları mantıklı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Deneysel verilere göre daha ucuz maliyeti nedeniyle de tercih edilmektedir. MD simülasyon tekniği gerçeğe yakın sonuçlar veren simülasyon tekniklerinin başında gelmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada MD simülasyonları, DPD simülasyon sonuçlarımızı karşılaştırmak için referans olarak kullanılmıştır.

2.4. Kaba-Taneli Model

Kaba-taneli (CG) modeller, atomistik moleküler dinamiğe göre daha büyük uzunluk ve zaman ölçeklerinde biyomoleküler süreçleri, polimerik malzemeleri vb. sistemleri modellemek için popüler yöntemlerdendir. Bilgisayar ortamında gerçekleştirilen simülasyonların hızı, bilgisayar gücüne bağlıdır. Dolayısı ile sistemin boyutu arttıkça simülasyonlar daha uzun sürmektedir. Kaba-taneli simülasyon yöntemi belirlenen bir grup atomu, molekülü bir kaba-tane olarak modelleme imkânı sunmaktadır ve bu da daha az atom sayısı, bağ sayısı ve açı sayısı vb. ile sonuçlanmaktadır. Kaba-taneli model ile sistemdeki hesaplanması gereken etkileşim sayısı azaldığı için bilgisayarın üzerine binen yük azalır ve bu durum daha uzun zaman adımlarına daha kısa sürede erişebilme şeklinde sonuçlanır.

2.5. Dağıtıcı Parçacıklar Dinamiği

DPD tekniği Hoogerbrugge ve Koelman tarafından ortaya konmuş ve ardından Español ve Warren tarafından geliştirilen (Español ve Warren, 1995; Groot ve Warren, 1997; Hoogerbrugge ve Koelman, 1992) en yaygın kaba-taneli yöntemlerden biridir. DPD kaba-taneli bir simülasyon yöntemidir ve dolayısıyla bir grup atom bir boncuk tarafından temsil edilmektedir. Bir boncukta kaç atomun temsil edileceği sistemi hazırlayan kişiye bağlıdır. Eğer boncuktaki atom sayısı çok fazla olursa simülasyon süresi azalacaktır ancak gerçekçi sonuçlardan da uzaklaşacaktır. Modelleme aşamasının kaba-tane modeli oluşturma işleminde kovalent bağlardan dolayı açıkta kalan boşluklar hidrojen atomu ile doldurulmaktadır. Her boncuk eşit kütleye sahiptir ve yumuşak konservatif (tutucu) potansiyeller aracılığıyla birbirleriyle etkileşirler.

DPD tekniğinde çekici etkileşimler mevcut değildir ve saf itici etkileşimlerden oluşmaktadır. Klasik DPD tekniğinde, belirli bir DPD boncuğuna etkiyen toplam kuvvet $\mathbf{f}_i$ olarak tanımlanır ve üç kuvvetin toplamıdır; tutucu kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{C}$ dağıtıcı kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{D}$ ve rastgele kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{R}$. Birbirine bağlı boncuklar arasındaki harmonik kuvvet $\mathbf{F}_{ij}^{H}$ olarak tanımlanır ve böylece toplam kuvvet Denklem 2.1'deki haliyle ifade edilmektedir:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^{C} + \mathbf{F}_{ij}^{D} + \mathbf{F}_{ij}^{R} + \mathbf{F}_{ij}^{H}). \tag{2.1}$$

Tutucu kuvvet, sistemin denge yapısını karakterize ederken, rastgele ve dağıtıcı kuvvetler kolektif olarak çalışır ve termostat görevi görür. Tutucu, dağıtıcı, rastgele ve harmonik kuvvetler sırası ile Denklem 2.2-2.5'te verilmiştir.

$$\mathbf{F}_{ij}^{C} = \begin{cases} a_{ij}\left(1 - r_{ij}/R_c\right)\hat{\mathbf{r}}_{ij} & r_{ij} < R_c \\ 0 & r_{ij} \geq R_c \end{cases} \tag{2.2}$$

Denklem 2.2'de a_{ij}, i ve j boncukları arasındaki DPD itici etkileşim kuvvetinin büyüklüğüdür ve $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = \left|\mathbf{r}_{ij}\right|$, ve $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/\left|\mathbf{r}_{ij}\right|$.

$$\mathbf{F}_{ij}^{D} = -\gamma \omega^{D}(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij}\boldsymbol{\upsilon}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}. \tag{2.3}$$

Dağıtıcı kuvvetler için $\boldsymbol{\upsilon}_{ij} = \boldsymbol{\upsilon}_i - \boldsymbol{\upsilon}_j$, $\omega^{D}\left(r_{ij}\right) = \left[\omega^{R}(r_{ij})\right]^2$ ifade eder. Bu çalışmada γ değeri için Groot ve Warren çalışmasında önerildiği gibi 4,5 olarak alınmıştır (Groot & Warren, 1997).

$$\mathbf{F}_{ij}^{R} = \sigma\omega^{R}(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \tag{2.4}$$

Rastgele kuvvetler için $\omega^{R}(r_{ij}) = 1 - r_{ij}/R_c$ bağıntıları, parçacıklar arası r_{ij} uzaklığının fonksiyonu olan ve R_c kesme mesafesinde sıfır olan ağırlık fonksiyonlarıdır. $\sigma^2 = 2\gamma k_{\mathrm{B}}T$ ve θ_{ij} Gauss istatistikleriyle rastgele dalgalanma gösteren değişken bir ifadedir. Harmonik kuvvet,

$$\mathbf{F}_{ij}^{H} = \sum C_S(r_{ij} - r_{ij,0}) \tag{2.5}$$

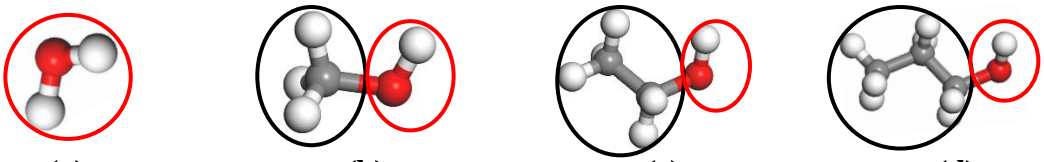
şeklinde ifade edilir. Burada, C_S bağlı boncuklar arasındaki yay sabitidir ve $r_{ij,0}$ denge halindeki bağ mesafesidir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE SİMÜLASYON DETAYLARI

3.1. Materyallerin Modellenmesi

Bu çalışmada DPD simülasyon tekniği kullanılmasının sebebi, klasik dinamik yöntemlerinin polimer ya da biyolojik moleküllerin uzun zamanlardaki yapı ve özellikleri için çalışmaya elverişli olmaması ve bu amaçla kullanılan DPD yönteminin mevcut durumunun iyileştirilmesidir. Kaba-taneli bir yöntem olan DPD, uzun zaman gerektiren yapısal özellikleri elde etmek için kullanılan elverişli bir yöntemdir. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi çalışmamızda su, metanol, etanol ve 1-propanol modellerimizin kaba-taneli olarak modellenmiştir. Her sistemde -OH grupları bir kaba-tane olacak şekilde modellenmiş ve geriye kalan atomlar hidrofobik kısımlar olacak şekilde bir kaba-tane olarak modellenmiştir. Kovalent bağların koparılması ile ortaya çıkan atom boşluğu, toplam yükün sıfır olması için yeterli sayıda hidrojen atomu ile doldurulmuştur. Sonuç olarak, metanol için metan + su, etanol için etan + su ve 1-propanol için propan + su kaba-taneleri olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.1 Sistemlerin kaba-taneli modellerini göstermektedir. Şekilde a, b, c ve d sırasıyla su, metanol, etanol ve 1-propanolü göstermektedir. Kırmızı şekiller hidrofilik, siyah şekiller hidrofobik grupları göstermektedir.

3.2. DPD Simülasyon Parametrelerinin Hesaplanması

Klasik DPD yaklaşımda bağsız etkileşimler yumuşak ve tamamen iticidir. Groot ve Warren'in (Groot & Warren, 1997) öncü çalışması, DPD'yi Flory-Huggins çözüm teorisine (Flory, 1941; Huggins, 1941) eşleyerek boncukların benzer boyutlarda

modellenmesiyle sonuçlanmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan parametrizasyonda ise boncukların etrafındaki yerel hacimler, boncukların saf sıvı yoğunluklarının bir fonksiyonudur ve a_{ij} parametreleri, yoğunluğa bağlı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır (Kacar vd., 2013).

$$a_{ij} = \hat{a}_{ij} + \frac{p}{0.0454(a_{ii}\rho_{i,\text{pure}} + a_{jj}\rho_{j,\text{pure}})}\chi_{ij}k_{\text{B}}T, \qquad \hat{a}_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}, \tag{3.1}$$

$$a_{ii} = \frac{p - \rho_{i,\text{pure}}k_{\text{B}}T}{\alpha\rho_{i,\text{pure}}^2 r_{\text{DPD}}^3} \text{ ve } \alpha = 0.101. \tag{3.2}$$

Denklem 3.1-3.2'de a_{ii} ve a_{jj}, i ve j tanelerinin kendi-benzer boncukları arasındaki etkileşimleri, $\hat{a}_{ij}$ i ve j boncuklarının karıştırılması üzerine sıfır itmenin nötr etkileşim parametresidir ve ρ_i, saf i bileşeninin boyutsuz sayı yoğunluğunu temsil etmektedir. Groot ve Warren'ın parametrizasyon çalışmalarından α parametresi sayı yoğunluğu 3 ve üzeri olan sistemler için sabittir ve $\alpha \approx 0{,}101$ olarak alınmıştır. Basınç için aşağıdaki Denklem 3.3 kullanılmıştır.

$$p = \rho k_B T + \alpha a \rho^2 r_{DPD}^3 \tag{3.3}$$

Bu alternatif parametrizasyon ile boncukların etrafındaki yerel yoğunluk değişimlerinin boncukların saf sıvı yoğunlukları ile karakterize edilmesi sağlanmaktadır ve farklı büyüklükte atom grubu içeren kaba-taneler daha gerçekçi modellenmiştir. Flory-Huggins parametresi χ_{ij} (Flory, 1953) boncukların karışabilme derecesidir ve deneysel çözünürlük parametrelerinden δ aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$\chi_{ij} = \bar{V}(\delta_i - \delta_j)^2 / k_B T. \tag{3.4}$$

Denklem 3.4'te $\bar{V}$ ortalama boncuk hacmidir ve ortalama yoğunluktan Denklem 3.5 kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$\bar{V} = \rho^{-1} = \left(\sum_i N_i \rho_{i,\text{pure}}^{-1}\right) / \sum_i N_i \tag{3.5}$$

Çözünürlük parametrelerini belirlemek için Hansen'in grup katkı tekniği kullanılmıştır (Hansen, 2007). DPD simülasyonlarında, tüm boncukların kütle değerleri bire eşittir.

Sistemlerimizde su molekülü bir kaba-tane ile modellenirken, alkoller için iki kaba-tane kullanılmıştır. DPD uzunluk ölçeğinin gerçek birimlerde karşılık geldiği

fiziksel uzunluk ölçeğini hesaplamak için her sistemin bileşimini dikkate alıyoruz. Bu bağlamda bu çalışmada her sistemin saf sıvı yoğunluk değerini hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\bar{V} = \rho^{-1} = \left(\sum_i x_i \rho_{i,\text{pure}}^{-1} \right) \tag{3.6}$$

Denklem 3.6'da sistemin ortalama boyutsuz sayı yoğunluğu ρ, her bir boncuğun saf sıvı sayı yoğunluğundan hesaplanmaktadır. DPD'de fiziksel uzunluk ölçeği $r_{DPD}^3 = 3/\rho$ olarak hesaplanır. Parametrizasyonumuzdaki her kaba-tane çeşitli saf-sıvı yoğunluklarına karşılık geldiğinden, her sistemin fiziksel uzunluk ölçeği farklı değerlere karşılık gelir (bkz. Çizelge 3.1). Çizelge 3.1, belirli bir boncuğun tahmin edilen çözünürlük parametre değeri ile ilişkili olduğu her moleküler yapının saf-sıvı sayı yoğunluklarını göstermektedir.

Çizelge 3.1. δ çözünürlük parametresi, $\rho_{i,\text{saf}}$ 298,15 K'de boyutsuz saf-sıvı yoğunluğu ve r_{DPD} fiziksel uzunluk ölçeği. Saf su için r_{DPD} as 4,478 Å olarak hesaplanmıştır.

Sistem	**Boncuk**	$\boldsymbol{\delta}$ **[(J/mol)$^{0.5}$]**	$\boldsymbol{\rho_{i,saf}}$ **[boncuk/Å^3]**	$\boldsymbol{r_{DPD}}$ **[Å]**
Metanol	Metan	13,8	0,03317	4,483
	Su	47	0,03342	
Etanol	Etan	15,5	0,01765	5,064
	Su	47	0,03342	
1-propanol	Propan	13,6	0,01217	5,520
	Su	47	0,03342	

Boncukların aralarındaki DPD itici etkileşim parametreleri Denklem 3.1 ve Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Boncuk *i* ve *j* için DPD itici etkileşim parametrelerini göstermektedir. Hesaplamalar 298,15 K sıcaklığı içindir.

Sistem	$\boldsymbol{a_{ii}[k_BT]}$	$\boldsymbol{a_{ij}[k_BT]}$	$\boldsymbol{a_{jj}[k_BT]}$
Su	25,22	—	—
Metanol	25,43	55,33	25,00
Etanol	47,04	60,13	10,80
1-propanol	61,25	73,28	6,00

Birbirine kovalent bağ ile bağlı olan boncukların aralarındaki bağların uzunlukları, sistemlerin saf hallerindeki atomik moleküler dinamik simülasyonları ile

hesaplanmıştır. Moleküler dinamik simülasyonları GROMACS (GROMACS, 2021) simülasyon paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boncukların aralarındaki kovalent bağ uzunlukları, moleküler dinamik sonucunda elde edilen simülasyon verilerinin DPD kaba-taneli modellerimize uygun şekilde kütle-merkezi hesaplanması ile elde edilmiştir. Elde edilen bağ uzunlukları gerçek birimlerdedir ve Çizelge 3.1'deki r_{DPD} kullanılarak DPD birimlerine çevrilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Alkol sistemlerinin boncukları arasındaki kovalent bağ uzunluklarını göstermektedir.

Sistem	**Kovalent bağ uzunluğu [Å]**	**Kovalent bağ uzunluğu [r_{DPD}]**
Metanol	1,35	0,30
Etanol	1,77	0,35
1-propanol	2,47	0,45

3.3. Hidrojen Bağ Etkileşimlerinin Hesaplanması

Çalışmamızda hidrojen bağı, su ve alkollerin yapısı ve özelliklerinde kritik öneme sahiptir. Ek olarak hidrojen bağı etkileşimleri su ve alkoller için olduğu kadar doğadaki her sistem için kritik öneme sahiptir. Modellerimizde, hidrojen bağı katkısı -OH grupları arasındaki çekime dayanmaktadır. Klasik DPD yöntemi saf itici ve yumuşak etkileşimlerden oluştuğu için çekici etkileşimlerden yoksundur. Ekleyeceğimiz hidrojen bağı çekici etkileşimi ile DPD'de daha gerçekçi sonuçlar alınması amaçlanmaktadır. Hidrojen bağlarını temsil etmek için Morse tipi etkileşim kullanılmıştır.

$$V_{Morse} = \epsilon_{HB}\left[e^{-2\sigma(r-r_0)} - 2e^{-\sigma(r-r_0)}\right] \qquad r < r_{\mathrm{cut}} \tag{3.7}$$

Denklem 3.7'de ϵ_{HB}, hidrojen bağı çekici etkileşim gücü, σ potansiyel kuyunun derinliği, r_0 hidrojen bağı denge mesafesi ve r_{cut} potansiyelin kesme mesafesidir. Eğer boncuklar arası mesafe r_{cut} değerinden büyük ise bu boncuklar arası çekici etkileşim gerçekleşmemektedir. e_{HB} parametresi daha önceden geliştirilen bir istatistiksel mekanik yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Urbic'in (Urbic, 2012), suyun fiziksel özelliklerini temsil etmek için istatistiksel bir mekanik modelin inşa edildiği çalışması, hidrojen bağı kuvvetini doğrudan hesaplamak için kullanılmıştır.

Bir N-parçacık sistemi için sonuç bölme fonksiyonu *Q*, kimyasal potansiyele şu Denklem 3.8'de ifade edildiği şekilde bağlıdır:

$$\mu = -\frac{k_B T}{N} \ln Q. \tag{3.8}$$

Suyun kafes yapısını tanımlamak için, Urbic'in tanımı (Urbic, 2012), üç boyutlu su molekülleri sistemini kafes biçiminde deforme olmuş buz benzeri bir yapı olarak ele alır. Bu konfigürasyondaki su molekülleri, çevreleyen moleküllere üç farklı bağlantı durumuna sahip olabilir: hidrojen bağları, van der Waals bağları ve sıfır etkileşim durumu. Akla gelebilecek her bağlantı, ilk olarak Urbic & Dill (2010) tarafından önerildiği gibi, sıcaklık, basınç ve etkileşim enerjilerinin bir fonksiyonu olarak izotermal-izobarik istatistiksel ağırlıkların hesaplanmasında ele alınır. Her bir bağlantıya karşılık gelen istatistiksel ağırlıklar, toplam bölüntü fonksiyonu Q'ya eşittir. Hidrojen bağ katkısı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta_{HB} = 4\pi^2 c(T) v_{ef}^{HB} \exp\left(\frac{\epsilon_{HB} + \epsilon_{LJ} - p v_{HB}/2}{k_B T}\right) \sqrt{\frac{4 k_B T \pi}{k_s}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_s}{4 k_B T}}\right) \tag{3.9}$$

Denklem 3.9'da $c(T)$ kinetik enerji katkısı, v_{ef}^{HB} iki su molekünün hidrojen bağları yapabileceği efektif hacim, ϵ_{HB} hidrojen bağı çekici gücü, ϵ_{LJ} komşu su molekülleri arasındaki van der Waals enerji katkısı, v_{HB} su molekülünün hacmi ve T ve p sırası ile sıcaklık ve basıncı göstermektedir. v_{HB} için $x_v v_{HB} = v_{cage}$, $v_{cage} = \frac{8\sqrt{3} r_{HB}^3}{9}$ bağıntıları kullanılmıştır ve parametreleri verilmiştir (bkz. Çizelge 3.4).

Su kafesinde su molekülleri arasında etkileşimin olmadığı durum şu şekilde verilmiştir:

$$\Delta_o = 2\pi^2 c(T) \frac{k_B T}{p} \exp\left(\frac{-p v_o}{2 k_B T}\right). \tag{3.10}$$

Denklem 3.10'da v_o, van der Waals gaz yaklaşımından aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır:

$$v_o = \frac{k_B T}{p} + v_d. \tag{3.11}$$

Denklem 3.11'de v_d, moleküller için erişilemeyen sert çekirdek hacmidir.

Su molekülleri arasında oluşan van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağının olmadığı durumda Δ_{LJ} olarak toplam bölüntü fonksiyonuna katkıda bulunur. Δ_{LJ} için bağıntı Denklem 3.12'de verilmiştir.

$$\Delta_{LJ} = 2\pi^2 c(T) v_{ef}^{LJ} \exp\left(\frac{\epsilon_{LJ} - p v_{LJ}/2}{k_B T}\right). \quad (3.12)$$

Denklem 3.12'de v_{ef}^{LJ}, diğer molekül ile van der Waals temasına sahip bir su molekülünün etkin öteleme hacmidir ve v_{LJ} iki molekül arasındaki Lennard-Jones mesafesinden hesaplanan Lennard-Jones etkileşiminin yaklaşık hacmidir ($v_{LJ} = \sigma_{LJ}^3$).

Tam bir su kafesi için bölüntü fonksiyonu, su-su etkileşimlerine karşılık gelen üç istatistiksel ağırlığın tümü birlikte eklendiğinde son halini almaktadır.

$$Q_1 = \left(\Delta_{HB} + \Delta_{LJ} + \Delta_o\right)^n \quad (3.13)$$

Denklem 3.13'te n, bir su kafesinde komşuluk düzenini temsil eden bir parametredir. Suyun, 4 ile 6 arasında değişen koordinasyon sayılarına sahip kümeler oluşturduğu bilinmektedir (Ludwig, 2001). Benmore, Gallington, & Soignard (2019) raporunda buz benzeri bir su yapısı için n'nin değeri 4,2'dir. Urbic'e göre (Urbic, 2012), *N* tanecikli bir sistem için toplam bölüntü fonksiyonu *Q* Denklem 3.14'deki ifade ile hesaplanmaktadır:

$$Q = Q_1^{N/3}. \quad (3.14)$$

Bu çalışmada sistemler 24.000 kaba-tane içerek şekilde modellenmiştir. Bu çalışmada, bölüntü fonksiyonu hesaplanması için Denklem 3.4 suyun deneysel kimyasal potansiyeli (-237,14 kJ/mol (Albert, Guy, & Damidot, 2006)) kullanılmıştır. Devamında su boncukları arasındaki hidrojen bağı çekici etkileşim gücü Denklem 3.8-3.14 yardımıyla 14,6 $k_B T$ olarak tarafımızca hesaplanmıştır. Denklem 3.8-3.14 çözümleri için kullanılan parametreler Çizelge 3.4 içerisinde açıklamaları ile verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hidrojen bağ enerjisi hesaplamaları için kullanılan parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer	Açıklama
v_{ef}^{LJ}	74147.3 Å	LJ durumunun efektif hacmi
ϵ_{LJ}	0.636 kj/mol	İki molekül arasındaki LJ enerjisi
r_{HB}	2.767 Å	İki molekül arasındaki içsel HB mesafesi
k_s	225.83 kcal/mol	HB'nin açı esnekliği
σ_{LJ}	3.293 Å	İki molekül arasındaki içsel LJ mesafesi
v_{ef}^{HB}	42369.9 Å^3	HB durumunun efektif hacmi
p	1.43×10^{-5} kcal/mol / Å^3	Basınç
μ	-237.14 kj / mol	Kimyasal potansiyel
N	24000	Parçacık sayısı
v_{HB}	24.249 Å^3	HB durumunun hacmi
v_{LJ}	35.708 Å^3	Moleküllerin en yakın $\sigma_{LJ}2^{1/6}$ mesafesinde bulunduğu kübik sıkı-paket kristal hacmi
v_d	16.85 Å^3	Moleküller için erişilemeyen sert çekirdek hacmi
v_o	41288.27 Å^3	Test molekülü için mevcut olan hacim
$c(T)$	$1{,}1121566 \times 10^{-2}$ 1/Å^3	Kinetik enerji katkısı
x_v	1.12	Güçlü ve zayıf HB durumlarının hacimleri arasındaki oran

Sistemimizdeki alkollerde hidrojen bağı etkileşimleri -OH grupları ile gerçekleşmektedir ve daha önce belirtildiği gibi boncuğun nötr yükse sahip olması için moleküle hidrojen atomu eklenmiştir. Bu bağlamda -OH grubu H_2O halini almakta ve su için hesaplanan 14,6 k_BT değeri 298,15 K sıcaklığı için alkoller sistemlerinde de aynı şekilde kullanılmıştır.

Önceki öncü çalışmada belirtildiği gibi (Kacar & de With, 2020), Morse potansiyelinin kuyu derinliği için $6/r_{DPD}$ değeri kullanılmıştır ve tüm sistemler için aynı şekilde kullanılmıştır. Morse potansiyeli parametrelerinden r_0 ve r_{cut} değerlerini belirlemek için moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Su için bu parametrelerden denge hidrojen bağı mesafesi r_0, su molekülünün CoM koordinatı kullanılarak türetilen ilk radyal dağılım fonksiyonunun (RDF) birinci koordinasyon kabuğunun tepe noktası olarak tanımlanmıştır. Çevreleyen su moleküllerinin ilk koordinasyon kabuğunun konumu bu değerle temsil edilir. Alkoller için r_0 değeri, -OH gruplarının CoM koordinatlarından hesaplanan RDF'nin ilk sıfır olmayan değerinden belirlenir. Alkoller için r_0 hesaplama yaklaşımının su için olandan biraz farklıdır çünkü

alkol sistemlerimiz iki kaba-taneli boncuk ile temsil edilmiştir ve aradaki kovalent bağ etkisini yok etmek için bu şekilde belirlenmiştir. Ayrıca, alkollerde (tüm alkoller için yaklaşık 0,5 Å) RDF'in ilk tepe (peak) yaptığı ile ilk sıfır olmayan değeri arasındaki fark, alkolün kaba-tanelenme durumu ile açıklanabilir. Daha önce belirtildiği gibi, fonksiyonel gruplar, yük nötrlüğünü korumak için uygun miktarda H atomu ile kapatılır ve bunun sonucunda, DPD simülasyonlarında, alkollerin -OH grubu pratik olarak bir su molekülü haline gelmektedir. Sonuç olarak, atomistik simülasyonlardan tahmin edilen -OH grubunun kütle-merkezi koordinatı ile DPD gösteriminde -OH grubuna karşılık gelen boncuğun kütle-merkezi koordinatı arasında bir uyumsuzluk vardır. Sonuç olarak, r_0'ı atomistik formdan kaba-taneli gösterime aktarırken bu küçük uyuşmazlık dikkate alınmıştır.

Morse potansiyeli kesme mesafesi r_{cut} için RDF'lerin birinci koordinasyon kabuğunun bittiği nokta (birinci ve ikinci RDF tepeleri arasındaki yerel minimumun konumu) kullanılmıştır. Çizelge 3.5 simülasyonlarda kullanılan r_0 ve r_{cut} değerlerini göstermektedir.

Çizelge 3.5. Gerçek ve indirgenmiş DPD birimlerinde Morse potansiyel parametreleri r_0 ve r_{cut} değerleri.

Sistem	$\boldsymbol{r_0}$ **[Å]**	$\boldsymbol{r_{\text{cut}}}$ **[Å]**	$\boldsymbol{\text{Å}/r_{\text{DPD}}}$	$\boldsymbol{r_0\,[r_{\text{DPD}}]}$	$\boldsymbol{r_{\text{cut}}\,[r_{\text{DPD}}]}$
Su	2,90	3,22	4,478	0,65	0,72
Metanol	2,24	3,23	4,483	0,50	0,72
Etanol	2,18	3,19	5,064	0,43	0,63
1-propanol	2,20	3,22	5,520	0,40	0,58

3.4. DPD'de Sıcaklık Etkisinin Modellenmesi

DPD itici etkileşimleri ve Morse çekici etkileşimleri sıcaklığa göre değişmektedir. DPD itici etkileşimlerinin sıcaklığa bağlılığı, aşağıdaki denklem (Wang vd., 2018) kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$a_{ii}(T) = [(\kappa^{-1}(T)N_m - 1)/2\alpha\rho]k_BT \tag{3.15}$$

Denklem 3.15 su, metanol, etanol ve 1-propanol gibi saf sıvıların itici etkileşimlerini hesaplamak için kullanılabilir. DPD simülasyonlarında kullanılan aynı türdeki boncukların kendi aralarındaki a_{ii} iten etkileşimlerinin hesaplanması şu şekilde gerçekleştirilir: Denklem 3.15'e entegre edilen gözlenen izotermal sıkıştırılabilirlik değeri, su için $a_{\text{su}}(298K) = 24{,}93\ k_BT$ olarak elde edilir. Bu sonuç, Çizelge 3.2'de

gösterilen tahmini DPD etkileşiminden farklıdır. Bunun sebebi olarak da ilgili çizelgede gösterilen değer benzer kaba-taneler için sabit basınç koşulu göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.2'de önceden elde edilen DPD etkileşimlerini, deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değeri (yani, Denklem 3.15) kullanılarak elde edilen DPD itici etkileşim değerine bölünmüştür. Bu yöntem su, metanol, etanol ve 1-propanol için de aynı şekilde kullanılmıştır. Denklem 3.2'deki basıncı referans alan yaklaşım tarafından tahmin edilen DPD itme kuvveti değerlerini Denklem 3.15'teki deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerlerinden elde edilen DPD itici etkileşim parametresi ile oranlayarak bir ölçeklendirme (scaling) faktörü elde edilmiştir.

Denklem 3.7'deki Morse potansiyel sabiti ϵ_{HB}'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değiştiği kabul edilir, burada fonksiyon sigmoid bir fonksiyon olarak getirilerek sıcaklığa bağlı bir nicelik haline gelmiştir (Li, Tang, Li, & Karniadakis, 2015; Tang, Li, Li, Deng, & Karniadakis, 2016).

$$\epsilon_{HB}(T) = \frac{\Delta A}{1.0 + exp\{-\beta(T^* - T^*_{ref})\}} \tag{3.16}$$

Denklem 3.16'da T^*_{ref} , referans indirgenmiş DPD sıcaklığıdır ve 298,15 K için 1 olarak alınır. T^*, $T^* = T/298{,}15$ K ile hesaplanan indirgenmiş sıcaklıktır; burada T, Kelvin cinsinden sıcaklıktır. β ise fonksiyonun keskinliğini karakterize eden ve negatifse daha düşük kritik çözelti sıcaklığına (LCST) ve pozitifse üst kritik çözelti sıcaklığına yol açan büyüklük katsayısıdır (Tang vd., 2016). ΔA parametresini, tüm sistemler için $T = 298{,}15$ K'de karşılık gelen $\epsilon_{HB}(T) = 14{,}6$ kullanarak hesaplıyoruz. Oda sıcaklığında, T^* değeri 1 olur ve Denklem 3.16 ile $\epsilon_{HB} = \Delta A/2$ olarak elde edilir. Buradan yola çıkarak $\Delta A = 29{,}2\ k_B T$ olarak hesaplanmıştır. ΔA sabit tutularak, karşılık gelen sıcaklık değeri için $\epsilon_{HB}(T)$ hesaplanabilir. Sıcaklık değiştikçe, Denklem 3.16'nın paydasındaki sıcaklık farkı değişir ve hedef sıcaklıkta $\epsilon_{HB}(T)$ için yeni bir değer hesaplanır. β, Denklem 3.16'nın keskinliğini tanımlamaktadır ve böylece bu parametrenin deneysel boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik değerlerinin sıcaklığa göre eğiminden elde edilmiştir. Sıvıların izotermal sıkıştırılabilirliği farklı sıcaklıklara göre çizilirse, saf su için β değeri 278-288 K ve 298-333 K sıcaklık aralıkları için sırasıyla -0,02 ve 0,03 olarak hesaplanmıştır. Su için bu sıcaklık aralıklarında deneysel veriler iki farklı eğime sahiptir ve iki farklı keskinlik parametre değeri vardır. Saf alkol sistemleri için β değerleri metanol, etanol ve 1-

propanol için sırasıyla 0,156, 0,195 ve 0,231'dir. İzotermal sıkıştırılabilirlik değerlerinin tahmini için gerçekleştirilen DPD simülasyonları *NPT* ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. Simülasyonların basınç değeri, daha önce açıklandığı gibi elde edilen DPD parametreleri kullanılarak DPD hal denkleminden (Equation of State - EoS) hesaplanmaktadır. Deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri, Denklem 3.15 ve Denklem 3.2'den hesaplanan DPD kendi kendini itme değerleri, tahmini Morse potansiyel güçleri, kullanılan basınç değerleri ve DPD simülasyonlarından elde edilen boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri, su, metanol, etanol ve 1-propanol için sırası ile için Çizelge 3.6-3.9'da gösterilmektedir.

Çizelge 3.6'da hesaplanan Morse çekimi, Denklem 3.15'ten hesaplanan DPD itmesi ve simülasyonlarda kullanılan DPD parametreleri gösterilmiştir. Deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri için veriler Kell (1970) çalışmasından elde edilmiştir.

Çizelge 3.6. Saf suyun farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekimi parametrelerini göstermektedir. Denklem 3.15'ten türetilen etkileşim parametreleri a^*_{DPD} olarak gösterilmiştir. Simülasyonlarda kullanılan DPD parametreleri a_{DPD} olarak gösterilmiştir. Deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik ve boyutsuz deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri sırasıyla κ_T^{Deney} ve κ^{Deney} olarak gösterilmiştir.

Sıcaklık $[K]$	$\boldsymbol{\kappa_T^{\text{Deney}}}$ $[\text{bar}^{-1}]$	$\boldsymbol{\kappa^{\text{Deney}}}$	$\boldsymbol{a^*_{DPD}}$ $[k_B T]$	$\boldsymbol{a_{DPD}}$ $[k_B T]$	$\boldsymbol{\epsilon_{HB}(T)}$ $[k_B T]$	**Basınç** $[k_B T/r_c^3]$
278	49,17	15,84	24,49	24,78	14,61	19,49
288	46,74	16,10	24,92	25,21	14,60	19,81
298	45,25	16,11	24,93	25,22	14,60	19,78
308	44,44	15,92	24,61	24,90	14,61	19,55
313	44,24	15,76	24,36	24,64	14,61	19,37
323	44,18	15,36	23,70	23,97	14,62	18,85
333	44,50	14,86	22,88	23,14	14,63	18,23

Çizelge 3.7. Saf metanolün farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekimi parametrelerini göstermektedir. Denklem 3.15'ten elde edilen etkileşim parametreleri a^*_{DPD} olarak görüntülenir. Simülasyonlarda kullanılan DPD parametreleri a_{DPD} olarak gösterilmiştir. Deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik ve boyutsuz deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri sırasıyla κ_T^{Deney} ve κ^{Deney} olarak gösterilmiştir.

Sıcaklık $[K]$	κ_T^{Deney} $[\text{bar}^{-1}]$	κ^{Deney}	a^*_{DPD} $[k_BT]$	a_{DPD} $[k_BT]$			$\epsilon_{HB}(T)$ $[k_BT]$	**Basınç** $[k_BT/r_c^3]$
				a_{ii}	a_{ij}	a_{jj}		
248	88,3	21,12	33,20	41,84	91,03	41,13	14,40	24,98
263	97,5	18,35	28,62	36,07	78,48	35,46	14,46	21,90
268	100,8	17,51	27,25	34,34	74,72	33,76	14,48	20,95
273	104,3	16,71	25,93	32,67	71,08	32,12	14,50	20,10
278	107,9	15,95	24,68	31,10	67,66	30,57	14,52	19,20
283	111,7	15,23	23,48	29,59	64,37	29,08	14,54	18,50
288	115,7	14,53	22,33	28,14	61,22	27,66	14,56	17,65
293	119,9	13,87	21,23	26,75	58,21	26,30	14,58	16,50
298	124,3	13,23	20,18	25,43	55,33	25,00	14,60	16,20

Çizelge 3.8. Saf etanolün farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekici parametreleri. Denklem 3.15'ten türetilen etkileşim parametreleri a^*_{DPD} olarak gösterilmiştir. Simülasyonlarda kullanılan DPD parametreleri a_{DPD} olarak gösterilmiştir. Deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik ve boyutsuz deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri sırasıyla κ_T^{Deney} ve κ^{Deney} olarak gösterilmiştir.

Sıcaklık $[K]$	κ_T^{Deney} $[bar^{-1}]$	κ^{Deney}	a^*_{DPD} $[k_BT]$	a_{DPD} $[k_BT]$			$\epsilon_{HB}(T)$ $[k_BT]$	**Basınç** $[k_BT/r_c^3]$
				a_{ii}	a_{ij}	a_{jj}		
283	103,3	23,76	37,57	54,62	70,53	12,54	14,52	28,61
293	112,0	21,40	33,67	48,95	63,21	11,24	14,57	26,02
298	115,0	20,61	32,35	47,04	60,74	10,80	14,60	25,14
303	119,9	19,54	30,60	44,49	57,45	10,22	14,63	23,98
308	123,0	18,85	29,45	42,81	55,28	9,83	14,65	23,22
313	128,9	17,79	27,71	40,29	52,03	9,25	14,68	22,07

Çizelge 3.9. Saf 1-propanolün farklı sıcaklıkları için elde edilen DPD itici ve Morse çekici parametrelerini göstermektedir. Denklem 3.15'ten türetilen etkileşim parametreleri a^*_{DPD} olarak gösterilmiştir. Simülasyonlarda kullanılan DPD parametreleri a_{DPD} olarak gösterilmiştir. Deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik ve boyutsuz deneysel izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri sırasıyla κ_T^{Deney} ve κ^{Deney} olarak gösterilmiştir.

Sıcaklık $[K]$	κ_T^{Deney} $[bar^{-1}]$	κ^{Deney}	a^*_{DPD} $[k_BT]$	a_{DPD} $[k_BT]$			$\epsilon_{HB}(T)$ $[k_BT]$	**Basınç** $[k_BT/r_c^3]$
				a_{ii}	a_{ij}	a_{jj}		
298	100,6	30,03	47,91	61,25	73,28	6,00	14,60	34,06
313	107,6	27,55	43,81	56,01	67,02	5,49	14,66	30,80
328	116,4	24,93	39,48	50,48	60,39	4,94	14,71	27,60
343	128,3	21,97	34,97	44,23	52,92	4,33	14,80	23,89

3.5. Simülasyon Detayları

Tez çalışması kapsamında çeşitli simülasyonlar hem karşılaştırma için hem de parametrizasyon için gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma için gerçekleştirilen MD simülasyonları, DPD simülasyon parametrelerinin belirlenmesi için de kullanılmıştır. Tez kapsamında önerilen, DPD yöntemine hidrojen bağı eklenmesi için gerçekleştirilen simülasyonlara ek olarak klasik DPD tekniğinde de simülasyonlar karşılaştırma için kullanılmıştır.

3.5.1. DPD Simülasyon Detayları

Gerçekleştirilen tüm simülasyonlar LAMMPS simülasyon paketi (Plimpton, 1995) ile gerçekleştirilmiştir. İzotermal sıkıştırılabilirlik hesaplamaları için *NPT* ortam koşulları kullanılmış olup, viskozite, RDF ve üçlü açısal dağılım hesaplamaları için gerçekleştirilen simülasyonlar *NVE* ortam koşullarının da gerçekleştirilmiştir. İlk simülasyon kutusu boyutları $20 \times 20 \times 20\, r_{\mathrm{DPD}}^3$'tür ve ortalama sayı yoğunluğu 3'e karşılık gelen 24.000 boncuk içerir. Simülasyonların koşturulmasında, ilk $5{\times}10^5$ zaman adımı dengeleme için ve geri kalanı veri toplama için olmak üzere toplam 10^6 zaman adımlı simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda hidrojen bağı etkileşimleri (yani Morse potansiyelinin katkısı) her zaman dahil edilmiştir. Simülasyonlarda zaman adımı Δt = 0,001 t_{DPD} olarak ayarlanmıştır. Periyodik sınır koşulları (PBC) tüm simülasyonlarda kullanılmıştır.

Tüm sistemlerde kovalent bağ gücü 100 $k_{\mathrm{B}}T/r_{DPD}^2$ olarak kullanılmaktadır. DPD yöntemindeki aşırı itme, ilave Morse potansiyeli ile alkollerde gerçekçi olmayan uzun kovalent bağlarına yol açmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, 0,1 doğruluk toleransı ve maksimum 1 yineleme sayısı ile kovalent bağları ara zaman adımlarında denge değerlerine sıfırlamak için SHAKE algoritması (Ryckaert, Ciccotti, & Berendsen, 1977) kullanılmıştır.

3.5.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Detayları

Saf su ve üç farklı alkolün MD simülasyonlarını DPD sonuçlarımızla karşılaştırmak ve bağ uzunluklarını DPD sistemlerinde kullanmak için gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta moleküller, oda sıcaklığındaki saf-sıvı yoğunluklarında sıvıların bulunduğu simülasyon kutularına rastgele yerleştirilmiştir. Tüm moleküler

dinamik simülasyonları GROMACS (Bekker vd., 1993; GROMACS, 2021) paketinde gerçekleştirilmiştir. Tüm sistemler için en dik azalanlar (steepest-descent) algoritması ile 20.000 adımlık enerji minimizasyonu gerçekleştirilmiştir. OPLS-AA kuvvet alanı tüm sistemler için kullanılmıştır ve su için TIP4P su modeli kullanılmıştır. Sistemler başlangıçta denge için *NPT* koşullarında simüle edilmiş olup sonrasında veri üretimi için *NVT* simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Sabit basınç ve sabit hacim simülasyon adımlarının her biri 2 ns olmak üzere toplam 4 ns simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. *NVT* çalışmasının son 1 ns'lik bölümü veri analizi için kullanılmıştır. Zaman adımı 0,002 ps olarak ayarlanmıştır. Leap-frog algoritması, Newton'un hareket denklemlerini tüm sistemlere entegre etmek için kullanılmıştır. PBC *x*, *y* ve *z* yönleri için uygulanmıştır. Sıcaklık ve basınç kontrolü için sırasıyla Nosé-Hoover termostat (Hoover, 1985; Nose, 1984) ve Parrinello-Rahman barostat (Parrinello & Rahman, 1980) kullanılmıştır. Hidrojen bağları SHAKE algoritması ile kontrol edilmiştir. Bağlı olmayan van der Waals etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimler için kesme değeri 1,1 nm olarak ayarlanmıştır.

BÖLÜM 4

ANALİZ YÖNTEMLERİ

4.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu

Bir parçacık sisteminde, radyal dağılım fonksiyonu atomların, parçacıkların ve benzerlerinin yoğunluğunun bir referans parçacıktan uzaklığın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini açıklamak için kullanılabilir. RDF, artan ayırma mesafesi ile bir malzemedeki partikül yoğunluğunun korelasyonunu ölçen istatistiksel mekanikte temel bir özelliktir. RDF çeşitli nedenlerle önemlidir: Birincisi, RDF bilgisi termodinamik parametreleri, özellikle izotermal sıkıştırılabilirliği belirlemek için kullanılabilir. Moleküller arası potansiyel enerji fonksiyonunun ikili toplamı yeterliyse, basınç ve iç enerji hesaplamaları için de yeterli olabilir. İkincisi, RDF'yi anlamak, karışık dalgalanma teorisinin temeli olan doğrudan korelasyon fonksiyonu integrallerini hesaplamamızı sağlayacaktır. Üçüncüsü, RDF, maddelerin, özellikle sıvıların karakterizasyonunda kullanılan bir özelliktir ve bunun bilgisi, sıvıların ve sıvı karışımların yapısal özelliklerini gösterir. Lennard-Jones potansiyeli gibi moleküller arası potansiyel için uygun bir form verildiğinde, akışkan teorisindeki ilk ilkelerden (*ab initio*) RDF değerlerini türetebiliriz.

Basit sıvıların yapısal özelliklerini, aşağıdaki bağıntıyla hesaplandığı gibi radyal dağılım fonksiyonları $g(r)$ olarak alttaki gibi hesaplanır:

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle \Delta N_{ij}(r \to r + \Delta r) \rangle V}{4\pi r^2 \Delta r N_i N_j}. \tag{4.1}$$

Denklem 4.1'de $\langle \Delta N_{ij}(r \to r + \Delta r) \rangle$ kısmı, bir kabuktaki i boncuklarının etrafındaki r den $r + \Delta r$ 'ye kadar olan ortalama j boncuk sayısını verir. V, sistemin hacmi ve N, boncuk sayısıdır.

4.2. İzotermal Sıkıştırılabilirlik Hesaplamaları

Saf alkollerin ve suyun farklı sıcaklıklardaki davranışları için boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik hesaplamaları yapılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Farklı

sıcaklıklarda gerçekleştirilen simülasyonlar *NPT* ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. DPD ortamında boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik hesaplamaları aşağıdaki bağıntı ile gerçekleştirilmiştir.

$$\kappa_T = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\langle V^2\rangle - \langle V\rangle^2}{\langle V\rangle} \qquad \text{ve} \qquad \kappa^{-1} = \frac{1}{\rho k_{\mathrm{B}} T \kappa_T} \tag{4.2}$$

Denklem 4.2'de κ^{-1} ve κ_T, sırasıyla boyutsuz ve deneysel izotermal sıkıştırılabilirliği göstermektedir. Denklem 4.2'de $\langle\cdots\rangle$ topluluk ortalamalarını, V simülasyon kutusu hacmini ve ρ moleküllerin sayı yoğunluğunu temsil eder. Elde edilen hesaplamalar, sonuçlar kısmında verilmiştir.

4.3. Viskozite Hesaplamaları

Viskozite, akmazlık veya akışkan olmaya karşı direnç olarak tanımlanmaktadır. Viskozite, akışkanların, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı göstereceği direncin bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Hidrojen bağı eklentili DPD simülasyonlarımızda viskozite hesaplamaları gerçekleştirilmiş ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

Gerçekleştirilen simülasyonlar sonucunda sıvıların viskoziteleri, Boromand, Jamali, & Maia (2015) ile benzer prosedür izlenerek DPD simülasyonları yoluyla tahmin edilmiştir. Hesaplama, otokorelasyon fonksiyonlarının integrallerine dayalı sistemlerin taşıma özelliklerini tanımlayan Green-Kubo formalizmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zwanzig, 1965). Kesme viskozitesi η aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$\eta = \frac{V}{k_B T}\int_0^\infty dt \langle P_{cross}(0) P_{cross}(t)\rangle \tag{4.3}$$

Denklem 4.3'te V, sistemin hacmi, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. P_{cross} gerilim tensörünün köşegen dışı öğesidir. P_{cross}, P_{xy}, P_{yz} ve P_{xz}'nin aritmetik ortalamasından hesaplanır. Entegrasyon hesabındaki veri hesaplama (dump) aralığı, 5 adım aralığında 400 korelasyon uzunluğu ile 2000 adım olarak hesaplanmıştır. Kayma viskozitesi değerleri ilk olarak DPD birimlerinde hesaplanmıştır. Daha sonra gerçek birimlere çevirmede aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır (Ghoufi, Emile, & Malfreyt, 2013).

$$\eta_{\text{gerçek}} = \eta_{DPD}\tau k_B T / r_{DPD}^3 \tag{4.4}$$

Denklem 4.4'te τ, DPD biriminin karşılık geldiği gerçek zaman ölçeği değerini temsil eder.

Tüm sistemlerde τ değerleri, DPD simülasyonlarından hesaplanan D_{DPD} öz-difüzyon sabitlerini, D_{deney} deneysel değerine eşitleyerek şu şekilde tahmin edilmiştir (Groot & Rabone, 2001):

$$\tau = \frac{N_m D_{DPD} r_{DPD}^2}{D_{\text{deney}}}. \tag{4.5}$$

Denklem 4.5'te N_m, topluluk olarak alınan kaba-taneleme derecesidir, çünkü kaba-taneli şemamızda tek su molekülü tek bir kaba-taneye karşılık gelir. Öz-difüzyon katsayısı DPD simülasyonlarında şu şekilde hesaplanabilmektedir.

$$D_{DPD} = \frac{1}{6t_{DPD}} \langle \left[\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right]^2 \rangle \tag{4.6}$$

Denklem 4.6'da $\langle \quad \rangle$, içindeki ifade, ortalama kare yer değiştirmeye (MSD) karşılık gelmektedir. Burada N parçacıkların sayısı ve $\vec{r}_i$, DPD süresi t_{DPD}'ye göre bir boncuk değişikliklerinin konum vektörüdür.

4.4. Üçlü Açısal Dağılım Hesaplamaları

Bu bölümde, simülasyonları gerçekleştirilen saf su ve alkol sistemlerinin üçlü açısal dağılımları incelenmektedir. DPD ortamında gerçekleştirilen hesaplamaları atomistik moleküler dinamik simülasyonları ile karşılaştırılmıştır. Hesaplama, bir referans molekülün belirli bir kesme yarıçapı R_k mesafesi içerisindeki iki başka molekül ile arasındaki açının hesaplanmasıyla yapılmıştır. R_k, sistemlerin kütle merkezlerinin RDF grafiklerinden tahmin edilmiştir. Bahsedilen grafikler sonuçlar kısmında verilmiş olup grafiklerin 1. koordinasyon kabuklarının bittiği nokta R_k yarıçapı olarak alınmıştır (bkz. Şekil 5.1). Hesaplamaları gerçekleştirilen DPD ve MD simülasyonları koordinatları, moleküllerin ve kaba-taneli boncukların kütle merkezi koordinatlarıdır.

Üçlü açısal dağılım (threebody angular distribution), sıvı suyun üç boyutlu yapısı ve dört yüzlü hakkında bilgiler vermektedir. Üç cisim açısal dağılımı, çok cisim potansiyeline eklenir. Bu, belirli bir boncuk üzerine etki eden çok cisim potansiyelinin, Stillinger-Weber potansiyelinde (Lu, Dama, & Voth, 2013; Stillinger & Weber, 1985)

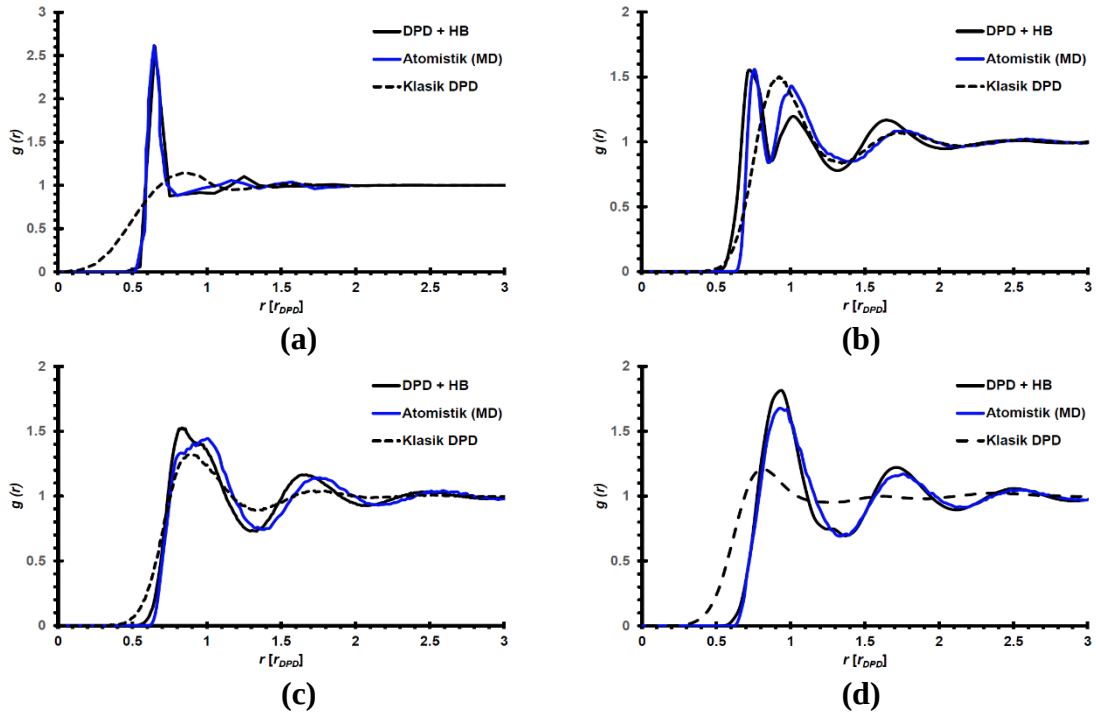
görülebileceği gibi, üçlü açısal dağılımından kaynaklandığı anlamına gelir. Bu nedenle, ortalama kuvvet potansiyelini (Potential of mean force - PMF) doğru bir şekilde elde etmek için üçlü açısal dağılımının doğru temsili gereklidir. Ayrıca, üçlü açısal dağılımlar, hidrojen bağlarının oluşumundan dolayı saf su sıvılarında ve düşük moleküler ağırlıklı alkollerde bulunan üç boyutlu yerel sıralamayı nicelleştirmektedir (Bellissima vd., 2017). Üçlü açısal dağılımların hesaplanması daha önce su ve metanolün karşılık gelen dörtlü kafes yapılarını gösteren iki modlu üç gövdeli açısal dağılımlara sahip olduğunu göstermiştir (Kacar & de With, 2020; Scherer & Andrienko, 2018).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF) Sonuçları

Sonuçlar bölümünde hem atomistik moleküler dinamik hem de DPD simülasyonlarında moleküllerin kütle merkezlerinin radyal dağılım sonuçlarını gösterilmektedir. Şekil 5.1'de saf su, metanol, etanol ve 1-propanolün tüm moleküler kütle merkezine dayanan RDF sonuçları gösterilmiştir.



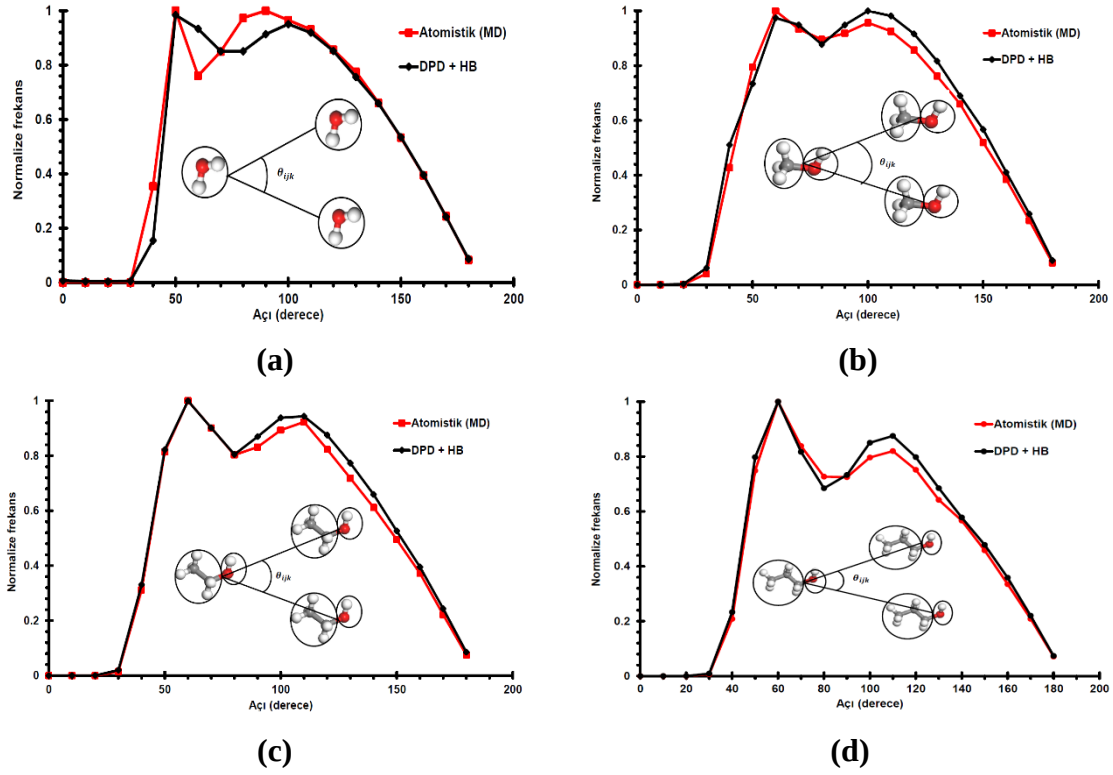
Şekil 5.1. Saf sistemlerin 298,15 K sıcaklığında, kütle merkezlerinin RDF sonuçlarını göstermektedir. Siyah çizgi (a) su, (b) metanol, (c) etanol ve (d) 1-propanol sistemlerinde hidrojen bağı içeren DPD simülasyonunu göstermektedir. Kesikli siyah ve mavi çizgiler sırası ile klasik DPD ve atomistik moleküler dinamik simülasyonunu göstermektedir.

Şekil 5.1'de, Groot & Warren (1997) tarafından önerilen klasik DPD parametreleştirme için kullanılan hesaplanmış RDF grafikleri mavi renkte gösterilmiştir. Tüm basit sıvıların yapısına ilişkin tahminlerimizin moleküler dinamik sonuçlarıyla iyi bir uyum gösterdiği Şekil 5.1'de açıkça görülmektedir. Klasik DPD sonuçları, saf DPD

potansiyelinin yumuşak yapısını gösteren daha az yapı gösterir. Morse potansiyelinin DPD'ye dahil edilmesi, potansiyeli sert hale getirmiştir.

5.2. Üçlü Açısal Dağılım Sonuçları

DPD'de üçlü açısal dağılımları, başlangıçta tanımlanmış bir kesme yarıçapı içinde etkileşime giren üç boncuk belirleyerek hesaplanmıştır. Kesme yarıçapı değerleri, RDF profillerinde bulunan birinci kabuk komşularının konumundan hesaplanır. Daha sonra her üç molekül için tek bir açı hesaplanır. İşlem sistemdeki tüm boncuklar için tekrarlanır. Şekil 3.2'de, hesaplanmış üç cisim açısal dağılımlarını ve üç komşu molekül arasındaki açının şematik temsilini sunulmuştur. Karşılaştırma, tamamen atomlu MD simülasyonlarından elde edilen tüm molekülün kütle merkezi koordinatları ile yapılmıştır.

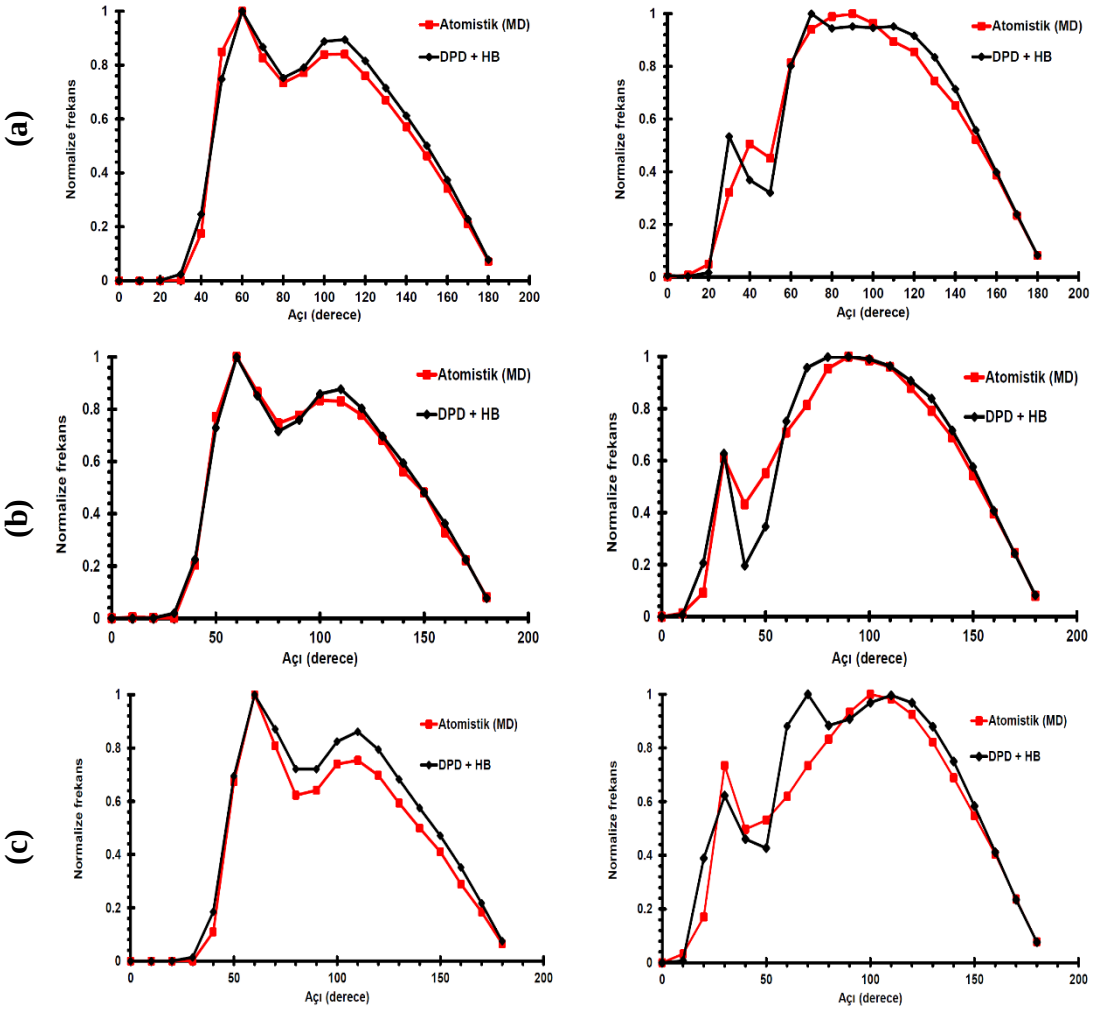


Şekil 5.2. (a) Su, (b) metanol, (c) etanol ve (d) 1-propanolün saf sıvıları için 298,15 K sıcaklığında hesaplanmış üçlü açısal dağılım sonuçlarını göstermektedir. Kırmızı çizgiler ve semboller olarak gösterilen veriler, tüm atomlu MD simülasyonlarından elde edilmiştir. Siyah semboller ve çizgiler, hidrojen bağlı DPD tahminlerini temsil etmektedir.

Tüm sıvılar için Şekil 5.2'de elde edilen iki modlu dağılımlar, üç boyutlu dört yüzlü kafes yapılarının göstergesidir. Genel olarak, gerçekleştirilen hidrojen bağlı DPD simülasyonları, tüm atom MD sonuçlarından dağılımların şeklinin yanı sıra en olası

açıların konumunu doğru bir şekilde tahmin etmiştir. Ayrıca, iki tepe arasındaki yerel minimumların konumları genel olarak oldukça iyi tahmin edilmektedir. Alkoller için, hesaplanan DPD ve MD sonuçları arasındaki benzerlik, daha küçük bir molekül olan suya göre daha yüksektir.

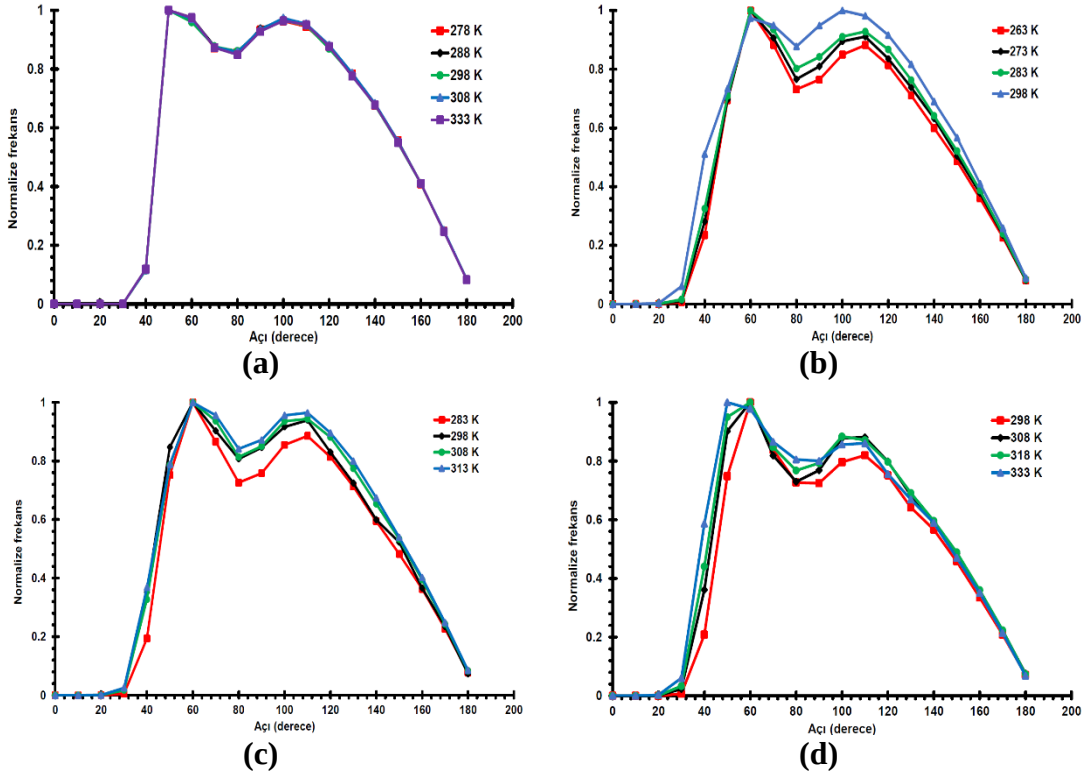
Daha fazlasını araştırmak için, hidrofobik-hidrofobik ve hidrofilik-hidrofilik etkileşimlerin genel yerel yapıya katkılarını tahmin etmek için farklı boncuk çiftlerinin üçlü açısal dağılımları hesaplanmıştır. Tüm molekülden farklı olarak bu hesaplama sadece hidrofobik-hidrofobik ve hidrofilik-hidrofilik boncuk çiftleri dikkate alınarak yapılmıştır.



Şekil 5.3. (a) Metanol, (b) etanol ve (c) 1-propanolün saf sıvılarının 298,15 K sıcaklığı için hesaplanmış üçlü açısal dağılımları. Sağ sütun şekilleri hidrofobikler arasındadır ve sol sütun şekilleri hidrofilik boncuklar arasındadır. Kırmızı çizgiler ve semboller olarak gösterilen veriler, tüm atomlu MD simülasyonlarının sonucunu göstermektedir. Siyah semboller ve çizgiler, hidrojen bağlı DPD tahminlerini temsil etmektedir.

Şekil 5.3’te görülebileceği gibi, DPD simülasyon sonuçlarının MD sonuçlarıyla iyi bir şekilde uyumlu olduğu gösterilmiştir. Benzer tip boncuklar etrafındaki hidrofobik grupların üçlü açısal dağılımının, MD karşılığına çok daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Hidrofilik boncuklar için, yani -OH gruplarından boncuk, küçük açılarda küçük ve dar bir tepe ve daha yüksek açı değerlerinde çok daha yüksek ve daha geniş bir tepe gösterir. Sonuç olarak, tez kapsamında önerilen parametrizasyon kullanılarak gerçekleştirilen DPD simülasyonları, tamamen atomlu MD simülasyonları ile uyumlu sonuçlar vermektedir, bu sayede suda ve düşük moleküler ağırlıklı alkollerde bulunan moleküllerin dört yüzlü yönelimini göstermektedir (Kacar & de With, 2020; Scherer & Andrienko, 2018).

Tez kapsamındaki hedeflerden biri de çeşitli sıcaklıklarda DPD sistemleri simüle edilerek yapısal değişikliklerin araştırılmasıdır. Şekil 5.4’te, 278 K ile 333 K sıcaklıkları arasında değişen sıcaklıklarda suyun açısal dağılımlarında gözle görülür bir fark gözlenmemiştir. Bunun nedeni olarak, değişken sıcaklıklarda suyun simülasyon parametrelerinin çok fazla değişmemesi gösterilebilir. Alkollerde, sudan farklı olarak, sıcaklık arttıkça alkollerin tetrahedral yapısı bozulur. Su, metanol, etanol ve 1-propanol sistemlerinin farklı sıcaklıklarda simülasyonları için kullanılan parametreler sırasıyla Çizelge 3.6-2.8'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklar için DPD simülasyonları sonucunda elde edilen açı dağılımlarını göstermektedir. Su, metanol, etanol ve 1-propanol sırasıyla (a), (b), (c) ve (d) ile gösterilmiştir. Hesaplama gerçekleştirilen koordinatlar, CoM koordinatlarıdır.

5.3. Viskozite Sonuçları

Çizelge 5.1'de, tez kapsamında gerçekleştirilen parametrizasyon ve ilgili DPD simülasyonlarının, su ve düşük moleküler ağırlıklı alkollerin deneysel kesme (shear) viskozitelerini iyi tahmin ettiği açıkça görülmektedir. Başka bir deyişle, önerdiğimiz parametrizasyon ile gerçekleştirilen simülasyonlardan tahmin edilen viskozite sonuçları, deneysel viskozite değerlerine oldukça yakındır. DPD simülasyonlarından tahmin edilen viskozite değeri, Denklem 4.5'te verilen suyun deneysel sıvı viskozitesine bağlıdır. Ayrıca, kaba-taneleme derecesi hesaplanan viskoziteyi etkiler, öyle ki artan boncuk boyutları kendi kendine difüzyon sabitlerinde azalmaya yol açar; viskoziteyi azaltır. Bizim durumumuzda, Denklem 3.1'e dahil edilen boncuk boyutlarındaki farktan dolayı her bir boncuk tarafından neden olunan aşırı basınç sıfır olduğundan, sistemin genel sıkıştırılabilirliği etkilenmemiştir. Sistemdeki basınç, boncuklar arasında ortaya çıkan bir itme ile Flory-Huggins etkileşim parametrelerinden etkilenir. Öte yandan, bu indüklenen itme, farklı sistemlerin tahmini viskozite değerini belirler. Bu nedenle, boncuk

boyutlarının Denklem 3.2 ile dahil edildiği parametrizasyonumuz, hidrojen bağı etkileşimleri ile kullanılarak deneysel verilere yakın sonuçlar vermiştir.

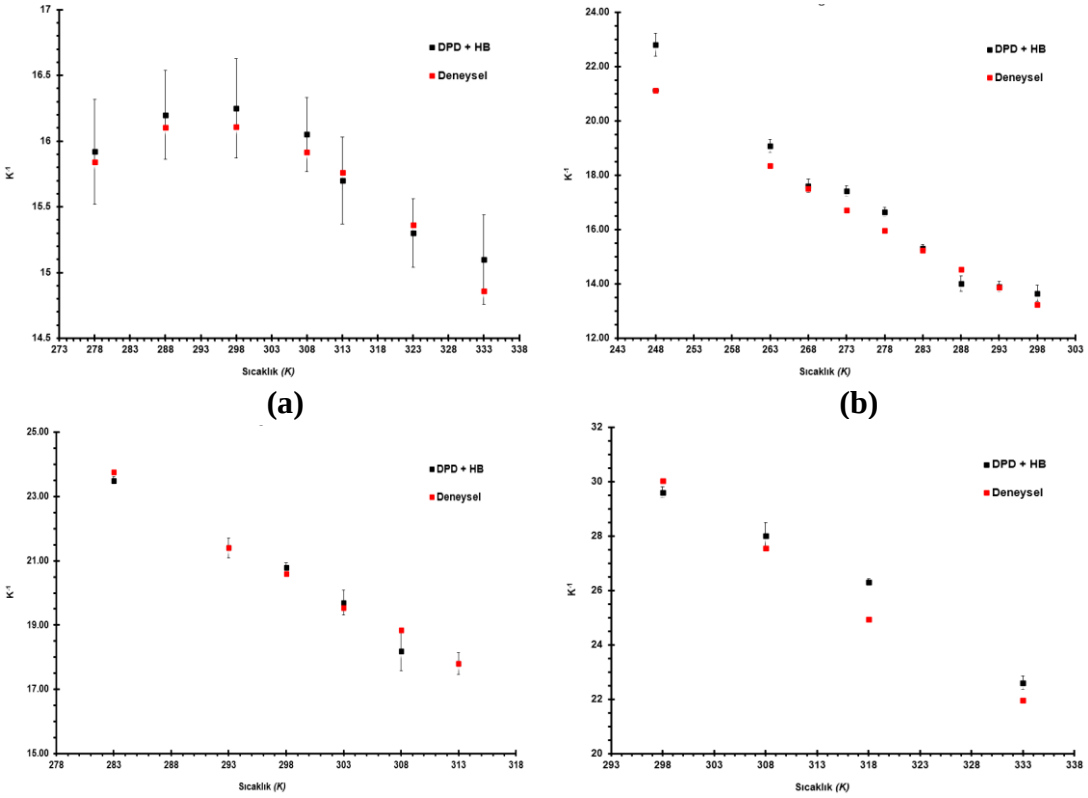
Çizelge 5.1. DPD simülasyonlarından hesaplanan kesme viskozitesi η_{DPD}, DPD simülasyonlarından hesaplanan self-difüzyon katsayısı D_{DPD}, literatür D_{exp}'den deneysel self-difüzyon katsayısı, gerçek birimlerde birim DPD zamanı τ, DPD simülasyonlarından hesaplanan ve gerçek birimlere dönüştürülen kayma viskozitesi $\eta_{\text{gerçek}}$ ve literatürden deneysel kesme viskozitesi η_{deney}. Deneysel değerler, ilgili referanslarda 298 K sıcaklık ve 1 bar basınçta rapor edilmiştir.

	D_{DPD} $[r_{DPD}^2/t_{DPD}]$	D_{deney} $\times 10^{-9}$ $[\text{m}^2/\text{s}]$	τ [ps]	η_{DPD} $[k_BT/r_{DPD}^3 \cdot s]$	$\eta_{\text{gerçek}}$ $\times 10^{-3}$ [Pa.s]	η_{deney} $\times 10^{-3}$ [Pa.s]
Su	$7{,}27\times 10^{-2}$	2,42	6,02	3,20	0,88	0,89
Metanol	$2{,}32\times 10^{-2}$	2,27	2,06	5,65	0,53	0,54
Etanol	$1{,}80\times 10^{-2}$	1,01	4,61	6,68	0,97	1,00
1-propanol	$6{,}17\times 10^{-3}$	0,59	3,19	15,45	1,21	1,95

Karşılaştırma için deneysel viskozite değerleri $\eta_{\text{gerçek}}$ referans alınmıştır, su için (Gonzalez & Abascal, 2010), metanol için (Pal & Gaba, 2008), etanol için (*Pure Component Properties Database, Chemical Engineering and Materials Research Information Center*, 2007) ve 1-propanol için (Pal & Gaba, 2008). Hesaplamalar için kullanılan D_{deney} değerleri su, metanol, etanol ve 1-propanol için sırasıyla (Wang, 1965), (Partington, Hudson, & Bagnall, 1952) ve (Pratt & Wakeham, 1977) kaynaklarından alınmıştır.

5.4. İzotermal Sıkıştırılabilirlik Sonuçları

DPD simülasyonlarının, saf alkollerde ve saf su sistemlerinde, deneysel verilerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 5.5, DPD simülasyonlarının bir sonucu olarak elde edilen sonuçları ve karşılaştırma için deneysel verileri göstermektedir. DPD ölçeğinde karşılaştırma yapabilmek için sonuçlar boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik değerlerine dönüştürülmüş ve su (Valves, 2021), etanol (Khasanshin & Aleksandrov, 1984), metanol (Chauhan, Singh, & Singh, 2020; Goodwin, 1987), 1-propanol (Pang, Seng, Teng, & Ibrahim, 2007) dönüşümlerinde moleküllerin farklı sıcaklıklardaki yoğunlukları dikkate alınmıştır.



Şekil 5.5. Sırasıyla deneysel ve DPD simülasyonlarından elde edilen boyutsuz izotermal sıkıştırılabilirlik değerleri Deneysel ve DPD + HB olarak belirtilmiştir. Şekil a, b, c ve d sırasıyla su, metanol, etanol ve 1-propanol'ü göstermektedir. Karşılaştırma için deneysel veriler, su için (Kell, 1970) metanol için (Taravillo, Pérez, Núñez, Cáceres, & Baonza, 2007), etanol için (Diaz Peña & Tardajos, 1979; Kartsev & Zabelin, 1978), 1-propanol için (Diaz Peña & Tardajos, 1979).

5.5. Geleceğe Yönelik Çalışmalar

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışma ile DPD tekniğinde mevcut olmayan çekici etkileşimlerden hidrojen bağı, Morse potansiyeli ile DPD'ye entegre edilmiştir. Buna ek olarak, istatistiksel mekanik yöntemi kullanılarak jenerik bir hidrojen bağı etkileşimi hesaplama prosedürü ortaya konmuştur. Böylece, bu çalışmada önerilen parametrizasyon ile modellenen alkoller, su ve buna benzer etkileşimler içeren bileşikler, endüstriyel alan gibi önemli çeşitli alanlardaki deneysel çalışmalara öncülük edebilir. Deneysel çalışmalar ile hesaplanamayan özellikler veya deneysel çalışmalar için gerekli olan atomik ölçekteki veriler, geliştirilen parametrizasyon yöntemi ile elde edilebilir. Ek olarak, MD simülasyon tekniği için büyük atom sayıları içeren çalışmalar yapmak zordur. Bu tip büyük sistemler, geliştirilen parametrizasyon yöntemi ile kaba-taneli

modellenerek, daha uzun zaman adımlarına daha hızlı ulaşabilecek ve daha gerçekçi sonuçlar elde edilebilecektir.

Tez kapsamında elde edilen yaklaşım ile DPD yönteminin su ve alkol karışımları için kullanılmasının da önü açılmıştır. Bu sayede, endüstriyel alanda kullanılan farklı solventlerin (mikrokarışmazlık, sıcaklığa bağlı faz değişimi vb.) fizikokimyasal özelliklerinin DPD yöntemiyle tayini bu tez kapsamında elde edilen sonuçların kısa vadede uygulamaları olarak sıralanabilir. Ek olarak, tez kapsamında geliştirilen bu parametrizasyonun fizyolojik ortamda bulunan protein, DNA, RNA, vb. biyomoleküllerin DPD yöntemi ile modellenmesini bir adım öteye ilerleteceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Agarwal, M., Alam, M. P., & Chakravarty, C. (2011). Thermodynamic, Diffusional, and Structural Anomalies in Rigid-Body Water Models. *Journal of Physical Chemistry B, 115*(21), 6935-6945.

Albert, B., Guy, B., & Damidot, D. (2006). Water chemical potential: A key parameter to determine the thermodynamic stability of some hydrated cement phases in concrete? *Cement and Concrete Research, 36*(5), 783-790.

Bandyopadhyay, D., Mohan, S., Ghosh, S. K., & Choudhury, N. (2013). Correlation of Structural Order, Anomalous Density, and Hydrogen Bonding Network of Liquid Water. *Journal of Physical Chemistry B, 117*(29), 8831-8843.

Bekker, H., Berendsen, H. J. C., Dijkstra, E. J., Achterop, S., Vondrumen, R., Vanderspoel, D., . . . Renardus, M. K. R. (1993). Gromacs - a Parallel Computer for Molecular-Dynamics Simulations. *Physics Computing '92*, 252-256.

Bellissima, S., González, M. A., Bafile, U., Cunsolo, A., Formisano, F., De Panfilis, S., & Guarini, E. (2017). Switching off hydrogen-bond-driven excitation modes in liquid methanol. *Scientific Reports, 7*(1), 10057.

Ben-Naim, A. (1972). Statistical mechanics of water-like particles in two-dimensions. *Molecular Physics, 24*(4), 705-721.

Benmore, C., Gallington, L. C., & Soignard, E. (2019). Intermediate range order in supercooled water. *Molecular Physics, 117*(18), 2470-2476.

Benmore, C. J., & Loh, Y. L. (2000). The structure of liquid ethanol: A neutron diffraction and molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics, 112*(13), 5877-5883.

Boromand, A., Jamali, S., & Maia, J. M. (2015). Viscosity measurement techniques in Dissipative Particle Dynamics. *Computer Physics Communications, 196*, 149-160.

Chang, T. M., & Dang, L. X. (2005). Liquid-vapor interface of methanol-water mixtures: A molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B, 109*(12), 5759-5765.

Chauhan, R. S., Singh, P., & Singh, C. P. (2020). Isothermal compressibility and bulk modulus for methanol under the effect of pressure and temperatures. *Chinese Journal of Physics, 63*, 45-50.

Dias, C. L., Hynninen, T., Ala-Nissila, T., Foster, A. S., & Karttunen, M. (2011). Hydrophobicity within the three-dimensional Mercedes-Benz model: Potential of mean force. *Journal of Chemical Physics, 134*(6).

Diaz Peña, M., & Tardajos, G. (1979). Isothermal compressibilities of n-1-alcohols from methanol to 1-dodecanol at 298.15, 308.15, 318.15, and 333.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics, 11*(5), 441-445.

Español, P., & Warren, P. (1995). Statistical-Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters, 30*(4), 191-196.

Essafri, I., & Ghoufi, A. (2019). Microstructure of nonideal methanol binary liquid mixtures. *Physical Review E, 99*(6).

Flory, P. J. (1941). Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics, 9*(8), 660-661.

Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.

Frenkel, D., & Smit, B. (2001). *Understanding Molecular Simulation*: Academic Press, Inc.

Ghoufi, A., Emile, J., & Malfreyt, P. (2013). Recent advances in Many Body Dissipative Particles Dynamics simulations of liquid-vapor interfaces. *The European Physical Journal E, 36*(1), 10.

Gonzalez, M. A., & Abascal, J. L. F. (2010). The shear viscosity of rigid water models. *Journal of Chemical Physics, 132*(9).

Goodwin, R. D. (1987). Methanol thermodynamic properties from 176 to 673 K at pressures to 700 bar. *Journal of physical and chemical reference data, 16*(4), 799-892.

GROMACS. (2021). GROMACS (Version 2021.2).

Gromnitskaya, E. L., Stal'gorova, O. V., Yagafarov, O. F., Brazhkin, V. V., Lyapin, A. G., & Popova, S. V. (2004). Ultrasonic study of the phase diagram of methanol. *Jetp Letters, 80*(9), 597-601.

Groot, R. D., & Rabone, K. L. (2001). Mesoscopic Simulation of Cell Membrane Damage, Morphology Change and Rupture by Nonionic Surfactants. *Biophysical Journal, 81*(2), 725-736.

Groot, R. D., & Warren, P. B. (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics, 107*(11), 4423-4435.

Hansen, C. M. (2007). *HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook* (2nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.

Hoover, W. G. (1985). Canonical Dynamics - Equilibrium Phase-Space Distributions. *Physical Review A, 31*(3), 1695-1697.

Huggins, M. L. (1941). Solutions of long chain compounds. *Journal of Chemical Physics, 9*(5), 440-440.

Ishiyama, T., Sokolov, V. V., & Morita, A. (2011). Molecular dynamics simulation of liquid methanol. I. Molecular modeling including C-H vibration and fermi resonance. *Journal of Chemical Physics, 134*(2).

Kacar, G. (2017). Dissipative particle dynamics parameterization and simulations to predict negative volume excess and structure of PEG and water mixtures. *Chemical Physics Letters, 690*, 133-139.

Kacar, G. (2018). Characterizing the structure and properties of dry and wet polyethylene glycol using multi-scale simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics, 20*(17), 12303-12311.

Kacar, G., & de With, G. (2016). Hydrogen bonding in DPD: application to low molecular weight alcohol–water mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics, 18*(14), 9554-9560.

Kacar, G., & de With, G. (2020). Parametrizing hydrogen bond interactions in dissipative particle dynamics simulations: The case of water, methanol and their binary mixtures. *Journal of Molecular Liquids, 302*.

Kacar, G., Peters, E. A. J. F., & de With, G. (2013). A generalized method for parameterization of dissipative particle dynamics for variable bead volumes. *Epl, 102*(4).

Kartsev, V., & Zabelin, V. (1978). Isothermal compressibilities of liquid straight-chain alcohols. *Russ. J. Phys. Chem, 52*(8), 1221-1222.

Kell, G. S. (1970). Isothermal compressibility of liquid water at 1 atm. *Journal of Chemical and Engineering Data, 15*(1), 119-122.

Khasanshin, T. S., & Aleksandrov, A. A. (1984). Thermodynamic properties of ethanol at atmospheric pressure. *Journal of engineering physics, 47*(3), 1046-1052.

Laaksonen, A., Kusalik, P. G., & Svishchev, I. M. (1997). Three-dimensional structure in water-methanol mixtures. *Journal of Physical Chemistry A, 101*(33), 5910-5918.

Li, Z., Tang, Y. H., Li, X. J., & Karniadakis, G. E. (2015). Mesoscale modeling of phase transition dynamics of thermoresponsive polymers. *Chemical Communications, 51*(55), 11038-11040.

Lu, L., Quan, X., Dong, Y., Yu, G., Xie, W., Zhou, J., . . . Zhu, Y. (2015). Surface Structure and Interaction of Surface/Interface Probed by Mesoscale Simulations and Experiments. In *Advances in Chemical Engineering* (Vol. 47, pp. 85-162): Elsevier.

Lu, L. Y., Dama, J. F., & Voth, G. A. (2013). Fitting coarse-grained distribution functions through an iterative force-matching method. *Journal of Chemical Physics, 139*(12).

Ludwig, R. (2001). Water: From clusters to the bulk. *Angewandte Chemie-International Edition, 40*(10), 1808-1827.

Ludwig, R. (2005). The structure of liquid methanol. *Chemphyschem, 6*(7), 1369-1375.

Magini, M., Paschina, G., & Piccaluga, G. (1982). On the Structure of Methyl-Alcohol at Room-Temperature. *Journal of Chemical Physics, 77*(4), 2051-2056.

Mahoney, M. W., & Jorgensen, W. L. (2000). A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *Journal of Chemical Physics, 112*(20), 8910-8922.

Mahoney, M. W., & Jorgensen, W. L. (2001). Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water. *Journal of Chemical Physics, 114*(1), 363-366.

Narten, A. H., & Habenschuss, A. (1984). Hydrogen-Bonding in Liquid Methanol and Ethanol Determined by X-Ray-Diffraction. *Journal of Chemical Physics, 80*(7), 3387-3391.

Nayar, D., Agarwal, M., & Chakravarty, C. (2011). Comparison of Tetrahedral Order, Liquid State Anomalies, and Hydration Behavior of mTIP3P and TIP4P Water Models. *Journal of Chemical Theory and Computation, 7*(10), 3354-3367.

Nose, S. (1984). A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods. *Journal of Chemical Physics, 81*(1), 511-519.

Ogawa, M., Ishii, Y., & Ohtori, N. (2016). Dynamic Behavior of Mesoscopic Concentration Fluctuations in an Aqueous Solution of 1-Propanol by 1MD Simulation. *Chemistry Letters, 45*(1), 98-100.

Pal, A., & Gaba, R. (2008). Volumetric, acoustic, and viscometric studies of molecular interactions in binary mixtures of dipropylene glycol dimethyl ether with 1-alkanols at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics, 40*(5), 818-828.

Pang, F.-M., Seng, C.-E., Teng, T.-T., & Ibrahim, M. H. (2007). Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids, 136*(1), 71-78.

Parrinello, M., & Rahman, A. (1980). Crystal-Structure and Pair Potentials - a Molecular-Dynamics Study. *Physical Review Letters, 45*(14), 1196-1199.

Partington, J. R., Hudson, R. F., & Bagnall, K. W. (1952). Self-Diffusion of Aliphatic Alcohols. *Nature, 169*(4301), 583-584. doi:DOI 10.1038/169583a0

Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics. *Journal of Computational Physics, 117*(1), 1-19. doi:DOI 10.1006/jcph.1995.1039

Pratt, K. C., & Wakeham, W. A. (1977). Self-Diffusion in Water and Monohydric Alcohols. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions Ii, 73*, 997-1002.

Primorac, T., Pozar, M., Sokolic, F., Zoranic, L., & Urbic, T. (2018). A simple two dimensional model of methanol. *Journal of Molecular Liquids, 262*, 46-57.

Pure Component Properties Database, Chemical Engineering and Materials Research Information Center. (2007).

Ryckaert, J. P., Ciccotti, G., & Berendsen, H. J. C. (1977). Numerical-Integration of Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints - Molecular-Dynamics of N-Alkanes. *Journal of Computational Physics, 23*(3), 327-341.

Santo, K. P., & Neimark, A. V. (2021). Dissipative particle dynamics simulations in colloid and Interface science: a review. *Advances in Colloid and Interface Science, 298*, 102545.

Scherer, C., & Andrienko, D. (2018). Understanding three-body contributions to coarse-grained force fields. *Physical Chemistry Chemical Physics, 20*(34), 22387-22394.

Silverstein, K. A. T., Haymet, A. D. J., & Dill, K. A. (1998). A simple model of water and the hydrophobic effect. *Journal of the American Chemical Society, 120*(13), 3166-3175.

Southall, N. T., & Dill, K. A. (2000). The mechanism of hydrophobic solvation depends on solute radius. *Journal of Physical Chemistry B, 104*(6), 1326-1331.

Stillinger, F. H., & Weber, T. A. (1985). Computer-Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon. *Physical Review B, 31*(8), 5262-5271.

Tanaka, H. (2012). Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization. *European Physical Journal E, 35*(10).

Tang, Y. H., Li, Z., Li, X. J., Deng, M. G., & Karniadakis, G. E. (2016). Non-Equilibrium Dynamics of Vesicles and Micelles by Self-Assembly of Block Copolymers with Double Thermoresponsivity. *Macromolecules, 49*(7), 2895-2903.

Taravillo, M., Pérez, F. J., Núñez, J., Cáceres, M., & Baonza, V. G. (2007). Thermodynamic Properties of Compressed Liquid Methanol in the Vicinity of the Freezing Line. *Journal of Chemical & Engineering Data, 52*(2), 481-486.

Urbic, T. (2012). Analytical model for three-dimensional Mercedes-Benz water molecules. *Physical Review E, 85*(6).

Urbic, T., & Dill, K. A. (2010). A statistical mechanical theory for a two-dimensional model of water. *Journal of Chemical Physics, 132*(22).

Urbic, T., Vlachy, V., Kalyuzhnyi, Y. V., & Dill, K. A. (2003). Orientation-dependent integral equation theory for a two-dimensional model of water. *Journal of Chemical Physics, 118*(12), 5516-5525.

Urbic, T., Vlachy, V., Kalyuzhnyi, Y. V., Southall, N. T., & Dill, K. A. (2000). A two-dimensional model of water: Theory and computer simulations. *Journal of Chemical Physics, 112*(6), 2843-2848.

Valves. (2021). Densities Of Liquid Water From 0 to 100 Celcius. Retrieved from https://www.vip-ltd.co.uk/Expansion/Density_Of_Water_Tables.pdf

Wang, J. H. (1965). Self-Diffusion Coefficients of Water. *Journal of Physical Chemistry, 69*(12), 4412-&.

Wang, J. H., Han, Y. F., Xu, Z. Y., Yang, X. Z., Ramakrishna, S., & Liu, Y. (2021). Dissipative Particle Dynamics Simulation: A Review on Investigating Mesoscale Properties of Polymer Systems. *Macromolecular Materials and Engineering, 306*(4).

Wang, S., Yang, S., Wang, R., Tian, R., Zhang, X., Sun, Q., & Liu, L. (2018). Dissipative particle dynamics study on the temperature dependent interfacial tension in surfactant-oil-water mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 169*, 81-95.

Zoranic, L., Sokolic, F., & Perera, A. (2007). Microstructure of neat alcohols: A molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics, 127*(2).

Zwanzig, R. (1965). Time-Correlation Functions and Transport Coefficients in Statistical Mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry, 16*, 67-&.

ÖZGEÇMİŞ

Hakan ÇAMOĞLU, 1995 yılında Ünye'de doğmuştur. İlk okul eğitimimi Ordu'da, orta okul ve lise eğitimimi İstanbul'da tamamlamıştır. 2015 yılında Lisansüstü eğitimine Trakya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Genetik ve Biyomühendislik Mühendisliği bölümünde başlamıştır ve 2019 yılında tamamlamıştır. Yüksek lisans eğitimine de aynı bölümün anabilim dalında, 2020 yılında bahar döneminde başlamıştır. Orta derecede Python kodlama ve Linux işletim sistemi, iyi derecede Office programları bilgisine sahiptir. Bunlara ek olarak Adobe tarafında, Adobe Indesign, Adobe After Effect, Adobe Photoshop, Adobe Premiere Pro programlarına hakimdir. GROMACS, LAMMPS ve MAPS v4.3, v4.4 (Scienomics) gibi simülasyon programlarını iyi derecede kullanabilmektedir.