

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ÇÖZÜCÜDE TEK POLİMER ZİNCİRİNİN RASTGELE
YÜRÜYÜŞ SİMÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE MARTİN

BALIKESİR, MAYIS 2015

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ÇÖZÜCÜDE TEK POLİMER ZİNCİRİNİN RASTGELE
YÜRÜYÜŞ SİMÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE MARTİN

BALIKESİR, MAYIS 2015

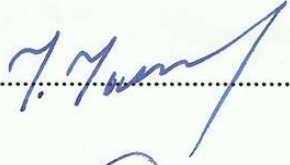
KABUL VE ONAY SAYFASI

Ayşe MARTİN tarafından hazırlanan “ÇÖZÜCÜDE TEK POLİMER ZİNCİRİNİN RASTGELE YÜRÜYÜŞ SİMÜLASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11/05/2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Taner TANRISEVER

.....


Üye
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....


Üye
Prof. Dr. Özlem Cankurtaran

.....


Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ÇÖZÜCÜDE TEK POLİMER ZİNCİRİNİN RASTGELE YÜRÜYÜŞ
SİMÜLASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
AYŞE MARTİN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. TANER TANRISEVER)

BALIKESİR, MAYIS – 2015

Çeşitli birim uzunluklardaki polimer zincirleri 3 boyutlu örgü içerisine çeşitli konformasyonlarda yerleştirilmiştir. Yerleşmeden sonra zincirlerin bu örgü içerisindeki 3 boyutlu hareketi Monte Carlo Metodu ile simüle edilmiştir. Simülasyonun ilerlemesi sırasında simülasyon ortamının teta şartlarında olduğu, zincir ve çözücü türleri arasında herhangi bir etkileşimin bulunmadığı düşünülmüştür. Her bir Monte Carlo Adımı sonrası zincirlerin aldığı konformasyonlar belirlenmiştir. Bu konformasyonlar göz önüne alınarak görelî zamana karşı zincir büyüklüğünde meydana gelen değişim incelenmiştir. Bu değişim her bir adımdan sonra Uçtan uca uzunluk değerinin hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Simülasyon ortamı FreeBSD 8.4-RELEASE işletim sistemi yüklü 1024 MB fiziksel hafıza, Intel Pentium 4 3.00 GHz sunucu olup, simülasyon dili olarak PHP 5.5.8 programlama dili kullanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Monte Carlo metodu, kendinden sakınarak yürüme, uçtan uca uzunluk, Flory – Huggins teorisi

ABSTRACT

**SIMULATION OF A SINGLE POLYMER CHAIN RANDOM MOTION IN
SOLUTION
MSC THESIS
AYŞE MARTİN
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY
(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. TANER TANRISEVER]**

BALIKESİR, MAY - 2015

Polymer chains in various unit length are placed in 3 dimension lattice with different conformations. After than, 3 dimension motion of chains are simulated by using Monte Carlo Method. During the simulation, it is thought that simulation medium is theta conditions and there is no interaction between chain and solvent molecules. After each Monte Carlo Step, conformation of chain is established. According to conformations, change of chain size and end to end distance are calculated. Simulation medium was FreeBSD 8.4-RELEASE operating system, 1024 MB physical memory, Intel Pentium 4 3.00 GHz server. Simulation language was PHP 5.5.8 programming language.

KEYWORDS: Monte Carlo method, self-avoiding walk, SAW, end to end distance, Flory Huggins theory

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	1
ABSTRACT	2
İÇİNDEKİLER	3
ŞEKİL LİSTESİ	3
SEMBOL LİSTESİ	6
ÖNSÖZ	7
1. GİRİŞ	8
2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	10
2.1 Molekül Boyutları	10
2.1.1 Molekül Ağırlığı	10
2.1.2 Kontur Uzunluğu	11
2.1.3 Uçtan-Uca Uzunluk	11
2.1.4 Jirasyon Yarıçapı, Rg	13
2.1.5 Amorf Yapı.....	15
2.1.6 Kristalin Yapı	16
2.1.7 Çapraz Bağlı Yapı	16
2.2 Zincir Hareketleri.....	17
3. SİMÜLASYON NEDİR?	20
3.1 Simülasyon Türleri.....	21
3.1.1 Simülasyonun Avantajları	22
3.1.2 Simülasyonun Dezavantajları	22
3.2 Monte Carlo Simülasyonu	23
4. POLİMER MODELLENMESİNDE YAKLAŞIMLAR	27
4.1 Flory Huggins Teorisi	27
4.1.1 Flory Huggins Teorisinin Sınırlamaları.....	28
4.2 Kendinden Sakınarak Yürüme (SAW)	29
4.2.1 Sürüngen Modeli	30
5. POLİMER ÇÖZELTİLERİ TERMODİNAMİĞİ	31
5.1 Çözünürlük Koşulu	32
5.1.1 İdeal Çözeltiler	32
5.1.2 Theta Koşulu.....	33
5.2 Çözücü ve Çözünen Karışımının Termodinamiği	34
6. MATERYAL VE YÖNTEM	37
7. SİMÜLASYON SİSTEMİ	44
8. SONUÇLAR	46
9. YORUMLAR	57
10. KAYNAKLAR	59
11. EKLER	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Kontur uzunluğu.....	11
Şekil 2.2:	Uçtan uca uzunluk, R.	12
Şekil 2.3:	Jirasyon Yarıçapı, Rg.	13
Şekil 2.4:	(a) İzotaktik (b) Sindiotaktik ve (c) Ataktik Polimer.	14
Şekil 2.5:	Polimerlerde konformasyonlar a) çubuk b) yumak.	15
Şekil 2.6:	Amorf yapılı polimer örneği.	16
Şekil 2.7:	Kristalin yapılı polimer örneği.	16
Şekil 4.1:	Örgü üzerinde eşit büyüklükte iki küçük molekülün şematik gösterimi.	27
Şekil 4.2:	Örgü üzerinde bir polimer zincirinin şematik gösterimi.	28
Şekil 4.3:	Sürünge hareketi yapan polimer zinciri.	30
Şekil 6.1:	3 Boyutlu kafes yapısı.	37
Şekil 6.2:	İlk Khun segmenti orta noktaya yerleştirildi.	38
Şekil 6.3:	İkinci Khun segmentinin yerleşebileceği olası konumlar.	38
Şekil 6.4:	İki tane Khun segmentinin yerleştiği zincir.	39
Şekil 6.5:	Son Khun segmenti için olası konumlar.	39
Şekil 6.6:	3 numaralı Khun segmentinin hücreye yerleşme olasılıkları.	40
Şekil 6.7:	Simülasyon algoritması.	41
Şekil 6.8:	1 numaralı Khun segmentinin en yakın komşu hücreleri. 2 numara hareketin yasaklığı olduğu konumdur.	42
Şekil 6.9:	Koyu renkle gösterilen hücreler hareketin izinli olduğu hücrelerdir.	42
Şekil 6.10:	1 Monte Carlo Adımı sonrası zincirin olası konformasyonu.	43
Şekil 8.1:	Rastlantısal yerleştirilen 3 farklı zincirin 300 Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.	46
Şekil 8.2:	Yumak halde yerleştirilen 3 farklı zincirin 300 Monte Carlo Adımına.....	47
Şekil 8.3:	Açık halde yerleştirilen 3 farklı zincirin 300 Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.	48
Şekil 8.4:	Rastlantısal, Yumak ve Açık halde yerleştirilen zincirin Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.	49
Şekil 8.5:	Kontur uzunluğunda yerleştirilmiş 30 birimlik zincirin kendinden sakınarak yürümesi sırasında P-P, S-S, P-S etkileşim sayılarındaki değişim.....	49
Şekil 8.6:	Kontur uzunluğunda (açık), yumak ve rastlantısal yerleştirilmiş 30 birimlik zincirin kendinden sakınarak 300 adım yürümesi sırasında segmentler arasındaki etkileşim sayılar değişimi.	50
Şekil 8.7:	500 birimlik zincirin 94. adımı. En büyük jirasyon yarıçap değerine.....	51
Şekil 8.8:	500 birimlik zincirin 516. adımı. En küçük jirasyon yarıçap değerine sahip konformasyon.	51
Şekil 8.9:	Zincirlerin boyut dağılımları. Zincirlerin kontur uzunluklarına karşı uçtan uca uzunluk değerleri.	52

Şekil 8.10: Zincirlerin boyut dağılımları. Zincirlerin kontur uzunluklarına karşı jirasyon yarıçap değerleri.	53
Şekil 8.11: $N^{1/2}$ değerlerine karşı Rort değerleri [37].	54
Şekil 8.12: Zincir uzunluklarına karşı R^2 değerleri değişimi.	54
Şekil 8.13: Zincir uzunluklarına karşı R_g^2 değerleri değişimi.	55
Şekil 8.14: R_g^2 değerlerine karşı R^2 değişimi.	56

SEMBOL LİSTESİ

R^2_g	:Jirasyon yarıçapı
R	:Uçtan uca uzunluk
r_i	:İki Khun segmenti arasındaki uzunluk
T_k	:Kurutma sıcaklığı
T_g	:Camsı geçiş sıcaklığı
L	:Kontur uzunluğu
ΔG	:Gibbs serbest enerjisi
ΔS	:Entropi değişimi
ΔH	:Entalpi değişimi
T	:Sıcaklık ($^{\circ}K$)
n_1	:Karışımdaki çözücü mol sayısı
n_2	:Karışımdaki çözünen mol sayısı
R	:İdeal gaz sabiti
N_0	:Örgüdeki toplam konum sayısı
N_1	:Örgüdeki çözücü molekülü sayısı
N_2	:Örgüdeki çözünen molekülü sayısı
Ω	:Moleküllerin hareket edebileceği konum sayısı
ΔE	:Karışımın enerjisi
E_i	:i. adımdaki enerji
ΔE_{11}	:Polimer zincirinin tekrarlayan birimleri arasındaki etkileşim enerjisi
ΔE_{22}	:Çözücü molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi
ΔE_{12}	:Polimer zinciri tekrarlayan birimi ile çözücü molekülü arasındaki etkileşim.
PP	:Polimer zinciri tekrarlayan birimleri arasındaki etkileşim sayısı
SS	:Çözücü molekülleri arasındaki etkileşim sayısı
PS	:Polimer zinciri tekrarlayan birimleri ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim sayısı

ÖNSÖZ

Öncelikle, yüksek lisans çalışmalarım süresince kendisinden çok fazla şey öğrendiğim değerli hocam Doç. Dr. Taner Tanrısever'e bu tez çalışmasının tamamlanmasında gösterdiği destek, motivasyon, yüksek sabır, hoşgörü ve anlayışı için sevgili eşi Gülçin Tanrısever'e güleryüzlü ve sevgi dolu yaklaşımı için çok teşekkür ederim.

Tanıdığım en özel insanlar olan Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına başta Nermin Karasu olmak üzere yardımları için sonsuz teşekkür ederim.

Bu süreçte destek ve hoşgörüsünü üzerimden hiç esirgemeyen Neda Soydan'a ve yüksek lisans eğitimimi tamamlamamda gösterdikleri anlayış için Eksoy Kimya ailesine, moral ve motivasyonumu hep yüksek tutabilmemde gösterdikleri sabır ve yardımlarından ötürü Ebru Çelebi, Didem Varol ve Ezgi Yurdakul'a çok teşekkür ederim.

Balıkesir'de geçirdiğim süre boyunca kendimi yalnız hissettirmeyen, bu çalışmanın tamamlanmasında karşılaştığım güçlüklerde her zaman bana destek olup yanımda duran, sevgili arkadaşlarım Berivan Ateş, Nur Özel, Gülnur Koç ve Yeşim Güvener'e sonsuz teşekkürler ederim.

Son olarak, en çok da bu tezin oluşumunda hayatımı kolaylaştırmak için harcadığı çaba, gösterdiği sabır ve sonsuz sevgisi için sevgili eşim Osman Martin' e teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Polimer, kovalent bağlarla bağlanmış Khun segmentleri ve yapısal birimlerden oluşan çok uzun molekülü tarif etmekte kullanılan bir terimdir. Terim iki kısımdan oluşan Yunanca kaynaklı bir terimdir. *Poli*, çok anlamına, *meros* ise parça anlamına gelmektedir. Polimer küçük basit moleküllerin devamlı olarak birbirini takip etmesi sonucu oluşan makro bileşiklerdir[1].

Organik kimyacılar 19. yüzyılın ortalarında bazı denemelerde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı bu maddeleri sentezlemişlerdir. Bugün sıkça kullanılan polivinilklorür (PVC) ve poliüretan (PÜ) gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretildi. Goodyear, kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretti. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir, fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştı. Polimerlerin ikinci büyük grubu olan Plastiklerin ilk ürünü, 1868 de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik Asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdi. 1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretildi. Takip eden yıllarda 1. dünya savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini ürettiler. Ancak dış etkenlere karşı son derece dayanıksızdı. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri ortaya çıkmıştır. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Staudinger ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır [2]. 1920 yılında Alman Kimyacı Staudinger "*makromolekül*" kavramını ortaya atmıştır. Selülöz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileriye sürdü. Polistiren ve polioksümetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri sunmuştur. 1926 yılında Svendberg Ultrasantrifüj yöntemi ile polioksümetilenin molekül ağırlığının 100.000 civarında olduğunu gösterdi. Makromolekül Hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1927 de selülöz asetat ve polivinil klorür, 1928 de polimetil metakrilat, 1929 da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Özellikle II. Dünya savaşında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuşlardır.

İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da ve endüstriyel ölçekte üreilmeye başlanmıştır. Polimerlerin düşük üretim maliyetleri, kolay şekil

almaları ve amaca uygun üretilebilmeleri nedeniyle kullanım alanları yaygınlaşmıştır [1].

En sık kullanılan giyeceklerden olan kotlara ve tişörtlere baktığımızda çoğunlukla pamuk karşımıza çıkar. Pamuk ipliği aslında selülozdan üretilen bir polimer zinciridir ve doğal bir polimerdir [3]. Pamuğun yanı sıra yün ve ipek de doğal polimerlerdendir. Bu doğal ipliklerin tekstil alanında kullanımı hala sürerken, son yıllarda gelişen teknoloji ve bilim ile birlikte çeşitli polimerlerden üretilen sentetik iplikleri de hemen her türlü tekstil alanında görmek mümkündür [4]. İnsan yapımı olan polimer bazlı sentetik ipliklere; yanmazlık, su geçirmezlik, kirlenmeme, elastikiyet gibi istenilen özellikler eklenebilir ve ileri teknoloji tekstil malzemeleri olan polimerler üretilebilir [3].

Polimerden üretilmiş malzemelerin belki de en çok kullanıldığı alan elektronik eşyalardır. Bu alanda kullanılan ürünlerde, genel olarak termoplastik özelliklere sahip polimerler tercih edilmesine rağmen, kesin kullanım alanına bağlı olarak doğru polimer çeşidinin seçilmesi çok önemlidir. Doğru polimer malzeme seçimi, ürünün güvenilirliğini ve kalitesini doğrudan etkilemektedir.

Tüm bunların dışında otomotiv, sağlık, yapı malzemeleri, yiyecek içecek endüstrisinde önemli bir kullanıma sahiptir.

Polimer zincirlerinin çözücü ile olan ilişkileri, konformasyonları, molekül boyutları ve hareketleri onların fiziksel ve termodinamik özelliklerinin değişmesine neden olur [5]. Değişim gösteren bu özellikler kullanım alanlarını doğrudan etkiler.

2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Polimer zincirlerinin çözücü içindeki konformasyonları, molekül boyutları ve hareketleri onların fiziksel özelliklerini etkilediğini söylemiştik. Öncelikle fiziksel özellikleri etkileyen bu terimleri daha yakından inceleyelim.

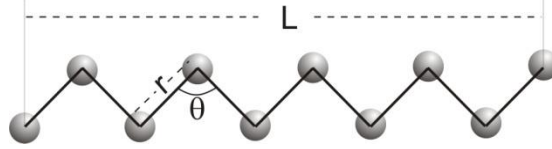
2.1 Molekül Boyutları

2.1.1 Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerlerin üstün mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5000-10000'nin altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Mekanik dayanıklılık, molekül ağırlığı yukarıda belirtilen değerlerin üstüne çıktığında ise hızla artış gösterir [5]. Molekül ağırlığının çok yüksek olması da mekanik davranışlar açısından fayda sağlarken, işlenebilirlikleri zorlaştırmaktadır. Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Polimerin molekül ağırlıklarını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir [5]. Son grup analizleri ve viskozite ölçümleri bunlardan bazılarıdır. İri moleküllü, zor çözünen ve buhar fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay değildir. Molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti halinde olması gerekir. Bundan dolayı polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır. İyi çözücülerle hazırlanan polimer çözeltilerinde polimer-çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer-polimer ve solvent-solvent etkileşim kuvvetlerinin toplamından daha büyüktür. Bu tür çözeltilerde bulunan polimer zincirleri çözücü molekülleriyle daha fazla temas etmek ister ve rastgele bükülmüş konformasyonları yerine uzamış hallerinde bulunmaya eğilim gösterirler [6].

2.1.2 Kontur Uzunluğu

Kontur uzunluğu, lineer bir polimer zincirinde uçtan uca uzunluğun maksimum olduğu değerdir, Şekil 2.1’de gösterilmiştir [8]. Polimer zinciri, r uzunluğunda n tane bağ içermekte ve bağ açısı θ olan zincirin kontur uzunluğu L dir.



Şekil 2.1: Kontur uzunluğu.

2.1.3 Uçtan-Uca Uzunluk

Polimer zincirinin kovalent bağlarla bağlanmış atomlar içerdiğinden bahsetmiştik. Bu kovalent bağlar genellikle dönme yetenekleri sayesinde çeşitli konformasyonlar yaratır ve büyüklüklerini hesaplamak zordur. Bu yüzden Uçtan uca uzunluk, R, denilen bir ifade ortaya çıkmıştır, Şekil 2.2’ de gösterilmiştir. Uçtan uca uzunluk polimer zincirinin iki uç atomunun arasındaki uzunluktur. 0 ile 10 arasında numaralandırılmış 11 atom veya 11 segment arasındaki 10 adet bağ uzunluğu r_1-r_{10} olarak gösterilmiştir. Şekilde uçtan uca uzunluk 0 ve 10 nolu atom veya segmentler arasında görülmekte ve R ile ifade edilmiştir. N+1 atomlu bir polimer zinciri için N tane bağ söz konusudur. Bir A_{i-1} atomundan A_i atomuna giden bağ vektörü \vec{r}_i dir. Zincirdeki N tane bağ vektörünün toplamı end to end vektörüdür.

$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (2.1)$$

N tane bağa sahip pek çok zincir ya da aynı zincirin farklı konformasyonları olası halleri dikkate alındığında topluluk ortalaması $\langle \rangle$ ile gösterilir ve izotropik zincirlerin ortalama end-to-end vektörleri bu zincirler ya da zincir için herhangi bir yön tercih edilmediğinden olası bütün yönelimlerin ortalama end-to-end vektörü sıfırdır.

$$\langle \vec{R}_N \rangle = 0 \quad (2.2)$$

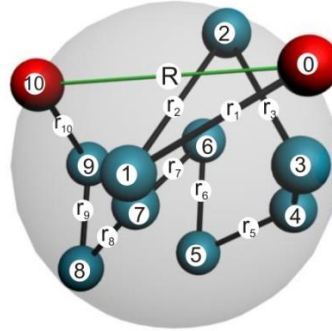
Bu nedenle zincir boyutlarını belirlemek için r_i karelerden yararlanılarak varolan negatif bileşenlerin pozitif değerlere dönüştürülmesi sağlanır.

$$\vec{R}_N^2 = \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \quad (2.3)$$

Uçtan uca uzunluk için;

$$\sqrt{\vec{R}_N^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \vec{R}_N^2} \quad (2.4)$$

yazılır. Bu uçtan uca uzunlukların kareleri ortalamasının karekökü olarak adlandırılır. Polimer zincirinin çözücü içindeki büyüklüğünü belirleyen önemli parametredir. Bu oldukları çözücü içinde ortalama zincir hacimleri ne kadar küçükse çözücünün o kadar kötü olduğu, ortalama zincir hacimleri ne kadar büyükse çözücünün o kadar iyi bir çözücü olduğu söylenebilir. Bu şekilde çözücünün o polimer için uygun olup olmadığı da saptanmış olur [7].



Şekil 2.2: Uçtan uca uzunluk, R.

2.1.4 Jirasyon Yarıçapı, R_g

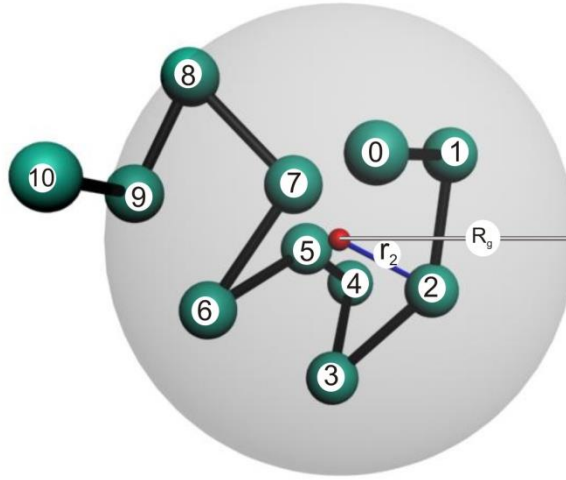
Uçtan-uca uzunlukların kareleri ortalaması karekökü iki uca sahip polimer molekülleri için anlamlıdır. Makro halkalı yapılar ya da yıldız polimerler gibi birkaç uca sahip polimerler için uçtan uca uzaklık tanımlanamaz. Bunun yerine zincir boyutlarını tanımlamak için jirasyon yarıçapı veya jirasyon yarıçapı kareleri ortalaması karekökü tanımlanır.

Jirasyon yarıçapı, bir cismin kendisi ile aynı kütleyle sahip sanal halkanın yarıçapına denir. Şekil 2.3' de görülmektedir. Polimer zinciri gibi dönen bir cismin ağırlık merkezinden dönme eksenine dik uzanan ortalama uzunluktur. Jirasyon yarıçapı, R_g , denilen nicelik ışık saçılması gibi çeşitli tekniklerle ölçülebilir.

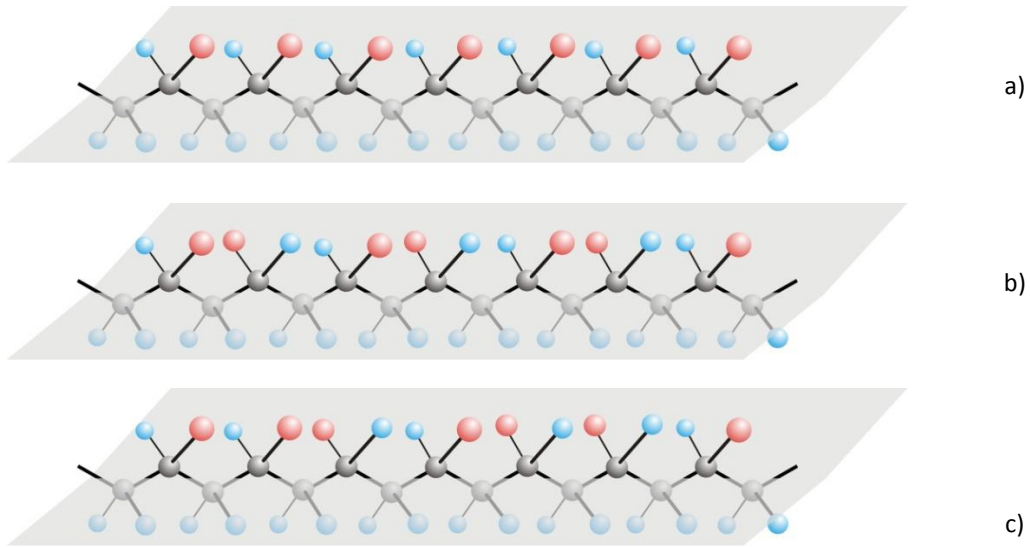
Bir molekül için jirasyon yarıçapının nasıl hesaplanabileceğini açıklayalım. Şekildeki kürenin ortasında yer alan küçük nokta jirasyon yarıçapına karşı gelen kürenin merkezini göstermektedir. 2 nolu grup ile bu kütle merkezi arasındaki mesafe r_2 ile gösterilmiştir. Herhangi bir m_i kütleli atom, grup veya segment ile bu kütle merkezi arasındaki mesafe r_i olmak üzere jirasyon yarıçapının karesi

$$\langle \vec{R}_g^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir.



Şekil 2.3: Jirasyon Yarıçapı, R_g .



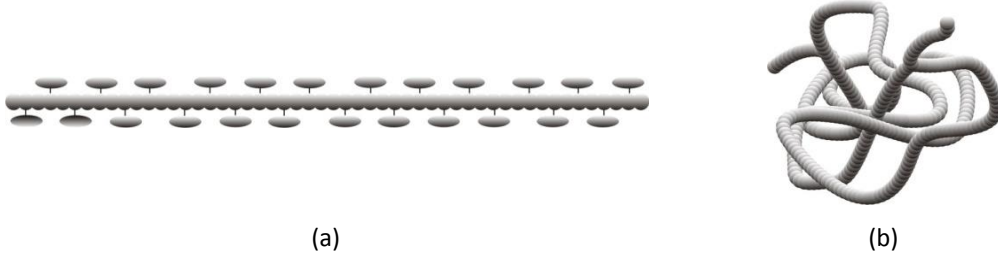
Şekil 2.4: (a) İzotaktik (b) Sindiotaktik ve (c) Ataktik Polimer.

İzotaktik polimerlerde; yan grupları polimer zinciri boyunca aynı yönde bulunurlar. Yan grupların tamamen aynı yönde olması polimer zincirlerinin düzenli şekilde bir araya gelmelerine yardım ederek polimerin kristallenme yeteneğini artırır. Şekil 2.4 (a) 'da gösterilmiştir.

Sindiotaktik polimerler; yan grupları zincirin bir sağında bir solunda (veya bir altında bir üstünde) bulunacak şekilde zıt konfigürasyonla sıralanır. Şekil 2.4 (b)'de gösterilmiştir.

Ataktik polimerler, yan grupları zincir boyunca yerleşme geometrilerinde belli bir düzen yoktur. Simetri göstermedikleri için kristallenmeye eğilimli değildirler. Şekil 2.4 (c)'de gösterilmiştir.

Bir polimer zincirinde, sayı ve uzunluk olarak farklı derecelerde dallanma da polimerlerde şiddetli düzensizliğe sebep olmaktadır. Örneğin gelişi güzel kopolimerlerde bu tür düzensizlik vardır. Bir polimerdeki düzensizlik bu polimerden oluşacak ürünün özelliklerini etkilemektedir. Düzensiz yapılar amorfudur ve düzenli yapıya geçildikçe kristallenme başlar bu düzenlilik sebebiyle ürün özellikleri değişir. Bir polimer zincirini düşünelim. Isıya bağlı olarak zincir hareketleri başlayacağından, konformasyon yani şekil değişimleri söz konusu olacaktır. Çözücü içerisindeki bir polimer zincir iki uç durum arasında bulunabilir. Bu iki uç durum Şekil 2.5' de çubuk ve sıkı yumak şeklinde gösterilmiştir [5].

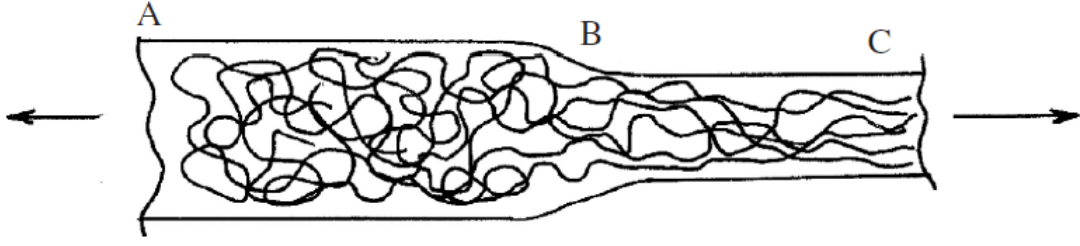


Şekil 2.5: Polimerlerde konformasyonlar a) çubuk b) yumak.

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi zincir doğrusal sert bir çubuk şeklinde olabileceği gibi, esnek ve geliş güzel sarılmış bir yumak şeklinde de bulunabilir. Polimer zinciri yeterince esnek ise yüzey alanını küçültmek böylece enerjisini düşürmek için yumak haline gelmeye çalışır. Isıya bağlı hareketler, ya yumaklaşmaya ya da çubuk şeklinde bir yapıya sebep olmaktadır.

2.1.5 Amorf Yapı

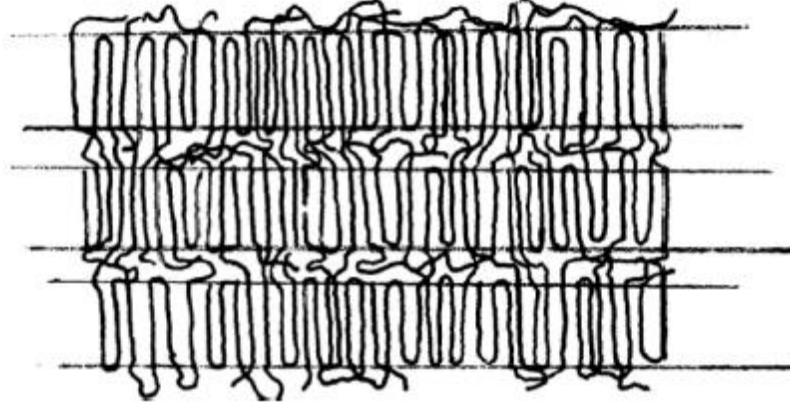
Amorf bir polimeri incelediğimizi düşünürsek, bir tabak spagettiye veya canlı bir solucan ya da yılan yığınınına benzetebiliriz. Şekil 2.6' da amorf polimer örneği gösterilmiştir. Polimeri oluşturan zincirler sürekli olarak geliş güzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar . Amorf bir polimere sıvı haldeyken kuvvet uygulanarak kısmi bir düzenleme sağlanabilir. Üzerindeki kuvvet kaldırıldığında polimer eski geliş güzel şekline döner. Polimer kuvvet altındayken, belli bir sıcaklığa kadar soğutulursa kısmi amorf düzenlemenin bozulmaması sağlanabilir. Bütün polimerler yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda ve çözeltide amorf haldedir ve önemli ticari polimerlerin yaklaşık yarısı amorftur. Tek bir polimer zincirinin amorf haldeki şekli bir kolye zinciri gibi düşünülebilir. Bu zincir yere atıldığında dağınık şekillerde olabildiği gibi, avuç içinde de toplanabilir. Her iki durumda da zincirin genel yapısı aynıdır.



Şekil 2.6: Amorf yapılı polimer örneği.

2.1.6 Kristalin Yapı

Burada atomlar üç boyutlu bir düzene göre dizilirler. Kristal yapı olarak adlandırılan bu yapı, metallerde, seramiklerde, cam seramiklerde ve bazı polimerlerde görülür. Şekil 2.7’de kristalin yapılı polimer örneği gösterilmiştir. Polimerlerin molekül yapıları karmaşık olduğundan, bu malzemelerde kristalleşme yüksek oranlarda görülemeyebilir [9].



Şekil 2.7: Kristalin yapılı polimer örneği.

2.1.7 Çapraz Bağlı Yapı

Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağlı polimer denilen bu

polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir [4].

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir. Bu cins polimerlerin belli bir erime noktası yoktur. Sıcaklık arttıkça akışkanlık da pek göstermez sadece yumuşama gözlenir [5].

2.2 Zincir Hareketleri

Polimerlerde harekete sebep olan ilk olgu camsı geçiş sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim gibi küçük moleküller için de geçerli olan atom hareketlerini sürdürürler. Ancak, zincirler eğilip-bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri, dışarıdan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar.

Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip bükülme hareketleri yapabilmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı, zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır. Tam amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse, polimer zincirlerinin enerjisi dolayısıyla hareketliliği dereceli artar.

Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki yarı kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Erime noktası üzerinde ise zincirler bağımsız hareket edebilir. Polimerlerin özellikleri ve kullanım yerleri camsı geçiş sıcaklıklarına yakından bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde kullanılan polimerlerde, dıştan gelen mekaniksel etkiler zincir hareketleriyle karşılanır ve polimere yüklenen enerji polimer örgüsü içerisinde kolayca dağıtılır [11].

Polimer çözeltilerinde görülen bir diğer hareket ise Brown Hareketidir. İlk defa 1827 yılında Robert Brown tarafından ortaya atılmıştır. Daha sonra Zsigmondy, bu

mikroskop altında kolloidal partiküllerin gelişigüzel hareketi olarak tanımlamıştır. Partiküllerin dispersiyon ortamındaki moleküller tarafından bombardımanı sonucu oluşur. Partikül büyüklüğünün küçültülmesi ile hareket hızı artar, viskozitenin artırılması ile de azalır. Dispersiyon ortamı su olduğunda Brown hareketleri çok hızlıdır [12].

Günlük yaşantımızda; örneğin fotokopi mürekkebinin, kağıdın üzerine yapışıp ısı işleme tabi olduğu zaman süresi içinde de bu hareketler oluşur. Otomobil kaportasının boyanması sırasında da polimer zincirleri yine bu sürüngen hareketi yaparlar. Bu uygulamalarda, polimer zincirler mikron veya nanometre büyüklüğündeki küreler içerisinde bulunurlar ve bu küreler su veya organik çözücülerde dağıtılabirler. Daha sonra çözücü buharlaşmaya bırakılırsa, küreler sıkı paketlenerek film oluştururlar. Eğer kuruma sıcaklığı, T_g camı geçiş sıcaklığından, T_g büyük ise bu küreler polihedronlar oluştururlar. Eğer T_g , T_g den küçük ise polimer küreler bir toz film oluşturur. Her iki durumda da oluşan bu ilkel filmler tavlansa polimer küreler kaybolur. Yani polihedron ara kesitlerde polimer zincirler geçiş yaparak sınırları yok ederler. Toz filmde ise tavlama sonucu, ilk önce katı polimer akarak boşlukları doldurur. Sonra tavlama sıcaklığı daha da arttırılırsa polimer zincirler sürünerek ara kesitleri geçerler. Sonuç olarak sınırlar kaybolur ve mükemmel, dayanıklı bir film, yani kaplama oluşur. Transmisyon elektron mikroskopu, küçük açılı nötron saçılma ve zaman çözümlü floresans teknikleri kullanılarak polimer zincirlerin difüzyon katsayıları ve zincir ana zincir hareketi için gerekli enerji tayin edilebilir. Bu değerlerin bilinmesinde akademik olduğu kadar endüstriyel talepler de fazladır. Örneğin püskürtmeden sonra kaportanın ne kadar tavlanaacağı veya polimerin molekül ağırlığının ne olması gerektiği yukarıdaki parametrelerin bir ölçüsüdür. Aynı şekilde dayanıklı bir fotokopi filminin ihtiyacı olan parametreler de bu yöntemlerle deneysel olarak tayin edilebilir [13].

Polimerlerin kullanıldığı sektörlerin fazlalığı, bu sektörlerdeki yeri ve kullanım miktarları düşünüldüğünde, bir polimer için uygun bir çözücü seçmek ya da herhangi bir çözücü içinde nasıl hareket ettiğini ve molekül boyutlarını bilmek son derece önemlidir. Çünkü polimer parçacığının boyutu çözücüye bağlıdır ve kullanıldığı yerdeki verimi için istenilen boyut aralığında olması ya da hangi boyuta sahip olduğunun bilinmesi gerekir.

Tüm bu örneklere bakıldığı zaman polimer çözelti sistemlerinin oldukça karışık sistemler olduğu görülür. Çünkü bu moleküller bildiğimiz gibi çok büyük yapıli moleküllerdir ve karışım halinde buldukları sistemlerin deneysel olarak incelenmesi

hayli zordur. Deneysel olarak bu çözümleri incelemek mümkün olsa da karmaşık hesaplamalar, yüksek maliyetli cihaz kullanma zorunluluğu gibi dezavantajları vardır. Deneysel yöntemlerin yerine kullanılacak simülasyon denilen bir yol vardır. Gelişen bilgisayar teknoloji sayesinde tüm bu çalışmaların simülasyon teknikleri kullanılarak yapıldığı modeller geliştirilmiştir. Analitik yöntemlerin aksine simülasyon yöntemleri karmaşık problemlerin modellenmesi ve çözümünde daha başarılı olur [14].

3. SİMÜLASYON NEDİR?

Simülasyon, kelime anlamı olarak bir şeyin benzeri veya sahtesi anlamına gelmektedir. Terim anlamı ise gerçek bir dünya sistemin zaman üzerinden taklit edilmesidir [15]. Yani genişletilmiş zaman periyodu içinde, mantıksal ve matematiksel ilişkiler içerisindeki karmaşık gerçek hayat sistemlerinin yapısını, davranışını incelemek ve açıklamak için olayı bilgisayar ortamında canlandırıp olay üzerinde kontrol kurma gayretlerinin bütünüdür [16]. Simülasyon tekniği bir teoriden öte problemin çözümünde kullanılan bir metodolojidir. Simülasyon tekniğinin problemlere yaklaşımı sistemin yapısına ve bu yapıya bağımlı olarak kurulacak modele göre değişiklik gösterir [17]. Simülasyon modelinin çeşitli tanımları verilse de simülasyon sürecinin hem modelin kurulmasına hem de problemin incelenmesine ilişkin modelin analitik kullanımına dair geniş bir tanımın yapılması faydalı olacaktır. Simülasyon; sistemin davranışını anlamak veya sistemin işlemesi için göz önüne alınan değişik stratejileri değerlendirmek amacıyla yönelik olarak, gerçek sistem modelinin tasarlanması ve bu model ile deneylerin yürütülmesi süreci olarak da tanımlanabilir.

Buna göre simülasyon aşağıdaki işlevleri yerine getiren deneysel ve uygulamalı bir yöntemdir:

- Sistemin davranışını gözler ve tanımlar.
- Gözlenen davranış için geçerli olan teoriler ve hipotezler kurar.
- Bu teorileri, gelecekteki davranışı öngörmek için kullanır. Yani sistemdeki veya işleme yöntemindeki değişiklikler sonucu oluşacak olan etkileri araştırır [18].

Bir bilim dalı olmasının yanı sıra bir sanat olarak da algılanan simülasyon yaklaşımının tercih edilmesi, uygulaması ve bu uygulamanın başarılı olabilmesi için böyle bir yaklaşımın kullanımını gerektiren koşullarında gelişmiş olması gereklidir.

Bu koşulları şu şekilde sıralayabiliriz [19]:

Belirsizlik: Çevre koşullarındaki ve iç olaylardaki belirsizlik öğelerinin fazlalığı ve yönetsel kararların büyük ölçüde belirsizlik altında alınma zorunluluğu.

Rastlantısallık:Çevresel gelişmelerin belli bir kurala ve düzene bağlı olmadan rastsal rastlantısal olarak oluşması.

Deneysellik: Çevre koşulları ile içyapıdaki değişkenler, parametreler ve sistemi sınırlandıran kısıt ve varsayımlarda değişiklikler yaparak alternatif plan, karar ve yön oluşturma gereksiniminin bulunması.

Davranış analizi: Yönetim ve karar sistemlerinin, belli gelecekteki belli bir noktada içerdikleri çözümler değeri yerine, gelecek sahnesindeki davranışlarının ve farklı politikalara gösterdikleri tepkilerin analiz edilmesi gereksiniminin ön planda olması.

Sistem görüşü: Yapı, sistem ve olayların bir bütün olarak ve çok yönlü geniş bir görüşle incelenme gereksiniminin bulunması.

Evrimsellik: Yapı, sistem ve olayların zaman içindeki nicel ve nitel değişimlerinin incelenme zorunluluğunun bulunması.

3.1 Simülasyon Türleri

Sistem ya da sürecin durumuna göre ikiye ayrılır:

1. Sistemin zaman boyutunun herhangi bir anındaki durumunu gösteren simülasyon modeline statik simülasyon modeli, bu modelle yapılan simülasyona da statik simülasyon adı verilir. Statik simülasyon modeli ile genellikle Monte Carlo simülasyonu kastedilmektedir. Monte Carlo simülasyonu ileride açıklanacaktır.

2. Sistemin zaman boyutundaki gelişmesini gösteren simülasyon modeline dinamik simülasyon modeli, bu modelle yapılan simülasyona da dinamik simülasyon denir. Bu modellerdeki değişkenler veya varlıklar zaman içerisinde değişim ve etkileşimler gösterirler [20].

3.1.1 Simülasyonun Avantajları

- Simüle edilecek sistemin modeli kurulduktan sonra, değişik durumların analizi için istenildiği kadar kullanılabilir.
- Simülasyon yöntemleri, sistemden detaylı düzeyde veri elde edilemediği durumlarda elverişlidir.
- Simülasyon modeli üzerinde daha sonra yapılacak analiz için veri, çoğu kez gerçek hayattakinden daha ucuz ve kolay elde edilir.
- Simülasyon bir sistemdeki dahili karmaşık etkileşimleri etüd etme ve bunlar üzerinde çok sayıda deney yapma olanağı sağlar.
- Simüle edilen sistemin bilgisayar ortamında ayrıntılı bir şekilde gözlenebilmesi sistemin daha iyi anlaşılmasını, daha önce görülmemiş eksikliklerin giderilmesini, daha etkin fiziksel ve operasyonel sistemin kurulmasını sağlayabilir.
- Simülasyon, değişik şartlar altında sistemin nasıl olacağı hakkında çok az veriye sahip olduğumuz veya hiç veriye sahip olmadığımız yeni durumlar üzerinde deney yapma amacı ile kullanılabilir.
- Simülasyon tekniği analitik çözümlerin doğruluğunu ispatlamak için kullanılabilir.
- Simülasyon ile dinamik sistemlerin gerçek zamanı, daraltılmış veya genişletilmiş süre içinde incelenebilir.
- Simülasyon analistleri daha genel düşünmeye zorlar [21].

3.1.2 Simülasyonun Dezavantajları

- Bir sistemin bilgisayar simülasyonunu kurmak ve geçerli olduğu ispatlamanın maliyeti çok yüksektir. Genel olarak her bir sistem için ayrı bir program yazma gereği vardır. Simülasyon dilleri bu mahsurları bir dereceye kadar ortadan kaldırmıştır.
- Kurulan bir simülasyon programının bilgisayarda çalıştırılması çok zaman alabilir. Bunun ise maliyeti yüksektir.

- Araştırmacılar simülasyon tekniğini öğrendikten sonra onu analitik yöntemlerin daha uygun olduğu durumlarda da kullanma eğilimindedirler [21].

3.2 Monte Carlo Simülasyonu

Polimer çözeltilerini modellemede en çok kullanılan yöntem Monte Carlo Simülasyon yöntemidir. Monte Carlo Simülasyonunun ne olduğunu daha detaylı inceleyelim.

Monte Carlo yöntemi, matematik veya fizik problemlerinin, olasılık modellerine uygulanan rastgele denemeler yoluyla çözülmesi yöntemidir [22]. Bu yöntem, özellikle 1930'lerden sonra hızla gelişmeye başlamış bir tekniktir. Los Alamos Laboratuvarlarında nükleer silah geliştirilmesi projesinde çalışan bilim adamları tarafından ilk kez ortaya atılmıştır. Bu metot olasılık teorisine tabidir. Metodun bir probleme uygulanması, problemin tesadüfi sayıları kullanarak simülasyon edilip hesap edilmek istenen parametrenin bu simülasyonlarının sonuçlarına bakılarak yaklaşık hesaplanması fikrine dayanır. Metot da basit sayısal integral hesaplama yöntemlerinden, günümüz istatistik teorisinin yoğun hesaplama gerektiren Bayes çıkarsama yöntemlerini pratik ve rutin olarak uygulanabilir hale getiren modern simülasyon tekniklere ulaşan bir gelişim izlemişlerdir.

Simülasyon kelimesinin modern anlamda kullanılışı 1940 yılı sonlarında John Von Neumann ve Stanislaw Ulam'ın çalışmalarına Monte Carlo Simülasyonu adını vermeleri ile başlar. Monte Carlo simülasyonu, duyarlılık metodu, momentler metodu ve tam cebirsel çözümleme gibi risk analizi yöntemlerinden birisidir. Sonuçları diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, riski daha iyi temsil etmesi nedeniyle mühendislik, eğitimde ölçme ve değerlendirme, askeri savunma teknolojisi, fen ve mühendislik alanında, nükleer teknolojisi ve uzay sisteminde, istatistiksel analiz ve sosyoekonomik sahalarında sıkça başvuru alan bir yöntemdir.

Genel anlamda simülasyon, gerçeğin temsil edilmesi şeklinde tanımlanabilir. Simülasyon'un amacı, bir gerçek hayat sistemini girdi ve çıktılarıyla matematiksel olarak ifade etmek gerçek sistemi kurulan model üzerinden tanıyıp araştırmak, değişik kararları ve seçenekleri gerçek sistemde hiçbir değişiklik yapmadan deneyebilmektir. Bu teknik sayesinde analitik işlemleri çok karışık ve deneysel işlemleri de çok pahalı

olan nükleer savunma problemleri başarı ile çözülmüştür. 1950 yılı başlarında sayısal bilgisayarların gelişimi ile simülasyon kelimesi başka anlamlar da kazanmıştır. Bu sayede sosyal bilimciler de fizik ve kimyacılar gibi laboratuvar deneyimlerine benzer deneyleri bilgisayarda gerçekleştirme olanağı bulmuştur. Josep H.Mice simülasyonu, bir sistemin kendisi üzerinde doğrudan denemeler yapmak veya bu sistem ile ilgili bir problemin analitik çözümünü bulmak yerine sistemin modelini kurup denemelere girişme anlamında kullanılmıştır.

Monte Carlo tekniği, özel bir denemede ya da bir simülasyon çalışmasında bir ya da daha çok olasılık dağılımından rastgele sayılar seçme tekniğidir. Yöntem daha sonra çoklu integral değerlendirme problemleri gibi oldukça karmaşık olmayan problemlerin çözümüne kolaylıkla adapte edilmiştir. Bazı bilimciler yöntemin sadece varyans azaltma tekniklerinin örnekleme işlemlerinde kullanılması şeklinde sınıflandırılmasını önermişlerdir. Buna rağmen yöntemin bugünkü kullanımı, genellikle olasılık dağılımlarından rasgele değerlerin seçimi şeklindedir.

Geçmiş uygulamalarda şans oyunları bir simülasyon tekniği olarak adlandırılmış olmasına rağmen aralarında belirgin farklılıklar olduğu kesindir. Şans oyunu, oyuncuların faaliyetlerinin bir sonucu olarak bir modelin davranışını gözlemek ve karar vermek için bir oyun modelinin kullanılmasıdır.

Monte Carlo, şans oyunları ve model örnekleme yöntemlerini içermektedir. Simülasyon tekniklerinin en büyük dezavantajı, Monte Carlo, şans oyunları ve model örneklemesinde var olan düzgün bir terminolojiden yoksun olmasıdır. Buna karşılık uygulanabilir oldukları durumlarda, bir mühendis, bir ekonomist, bir yöneylem araştırmacısı veya bir işletme analisti görevini kolaylıkla üstlenebilir. Herhangi bir amaç için geliştirilen ve çalıştırılan bir simülasyon modeli kontrol edebilir koşullar altında sistemin dinamik davranışlarının kontrol altına alınmasına imkan sağlar. Daha güzel bir ifade ile, simülasyon teknikleri, ilgili problemlerinin analizinde bir laboratuvar hizmetini üstlenir. Simülasyonun ilk kullanımları, Joseph H. Mice ve Morgenthaler'in tanımlarına uygun olarak, mühendislik ve bilimsel çalışmalarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Literatürde, bu tür simülasyon modellerine Analog Simülasyon modelleri adı verilmektedir. Analog model, bir özelliğin benzeyen bir başka özellikle simgelandiği modellerdir. Bu tanıma göre analog simülasyonlar, kesin olarak kendisine benzeyen diğer bir sistemi temsil etmek için fiziksel bir sistemi kullanan simülasyonlardır. Ekonomide, işletmelerde ve diğer sosyal bilimlerde kullanılan simülasyon teknikleri, dinamik bir süreci temsil eden sayısal bir model üzerinde

denemeler yapmayı içerir. sistemin değişkenler arasındaki etkileşimini simülasyon modellerinde gözlemek daha kolaydır. Ancak yoğun bilgisayar kullanımını gerektirir. Gerçek sistemden toplanan bilgiler, bilgisayarda geliştirilen modellere uygulanarak sayısal birtakım sonuçlara ulaşmak hedeflenir. Bunların değerlendirilmesi ve yorumlanması yapılarak sistem performans ölçütlerine ait birtakım tahminlerde bulunulur. Simülasyon modelleri aracılığı ile en kötü durum senaryoları da incelenebilir. Simülasyon modeli, sadece matematik denklemlerine değil, denemelere dayanır ve model optimum sonuçlar ortaya çıkarmaz fakat simülasyon modelleri yardımı ile alternatif çözümler ortaya konarak, optimum sonuca en yakın çözüm seçilir [14,23].

Bu tarzda Monte Carlo simülasyonu gerçekleştirmek için rastgele, birbirinden bağımsız, reel ve düzgün olarak dağılmış (sıfırdan bire kadar) bir dizi sayı gereklidir. İlk Monte Carlo çalışmalarında rastgele sayı tabloları kullanılmıştır. Bu rastgele sayılar gerçek rastgele işlemlerden (radyoaktif bozunma veya elektronik aygıtlardaki termal gürültü gibi) doğrudan üretilen sayılardır. Bununla birlikte böyle bir yaklaşım ancak Monte Carlo hesaplamaları elle gerçekleştirildiği müddetçe uygulanabilir [24].

Bilgisayar hesaplamaları için herhangi önceden hazırlanmış tabloların kullanımı pratik değildir. Bu sebeple ihtiyaç duyulduğu zaman basit aritmetik işlemleri uygulayan belli hesaplamalar ile rastgele sayılar üretilir. Deterministik algoritmalar ile üretilen bu sayılar bu sebeple tahmin edilebilir ve tekrar üretilebilir niteliktedirler. Eğer bu sayılar oldukça uzun bir tekrarda düzgün dağılmışlar ve bağımsız iseler bu sayılar sözde rastgele (pseudo random) olarak değerlendirilebilirler. Bununla birlikte, belli parametre setlerini kullanan belli rastgele sayı üreticileri tarafından üretilen rastgele sayıların kalitesinin çok farklı olabileceği akılda tutulmalıdır [25].

Monte Carlo Simülasyonu da kendi içinde gruplara ayrılır:

- Klasik Monte Carlo: Örnekler dağılım fonksiyonlarından (Çoğunlukla klasik Boltzmann Dağılımı) çıkarılır. Kullanım alanları termodinamik özelliklerin tespiti, minimum enerji durumlarının çıkarılması olarak sıralanabilir.
- Kuantum Monte Carlo: Rastgele adımlar kuantum mekaniksel enerjileri ve dalga fonksiyonlarının hesabı için kullanılır.
- İz İntegrali Kuantum Monte Carlo: İstatistik kuantum mekaniksel integrallerinin hesabı, termodinamik özelliklerin tespiti için, Feynman iz integralleri kullanılarak yapılır.
- Simülasyon Monte Carlo: Moleküler dinamiğe stokastik etkiler dahil edilerek molekül dinamiği simüle edilir [25].

- Kinetik Monte Carlo: Doğada meydana gelen bazı süreçlerin zamana bağlı simüle edildiği yöntemdir.

Monte Carlo Metodu, analitik yollarla çözülemeyen problemleri simülasyon yöntemiyle yaklaşık olarak çözmemize yarar. Özellikle çok zor bir problemi, analitik yollarla çözebilmek için aşırı basitleştirmek yerine Monte Carlo metotları ile yaklaşık olarak çözmek daha doğru olacaktır. Örnek olarak bir atom reaktörünün çevresine, dışarıya sızacak radyasyonu minimize etmek için yapılacak duvarın kalınlığının hesaplanması problemini düşünelim. Bu problemi analitik yollardan çözemeyiz. Problemin zorluğu reaktördeki nötronların karmaşık hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Oysa Monte Carlo metotları ile problemi nötronların hareketlerini basitleştirmeye gerek olmadan yaklaşık olarak çözebiliriz. Bu yaklaşık çözüm basitleştirilmiş analitik çözümden daha fazla, gerçeğe yakın sonuçlar verir. Bu problem gibi çok zor problemlerde, Monte Carlo metotları kullanabileceğimiz bir tekniktir [19].

Tüm bu açıklamalar göz önüne alındığında yapılan bu modelleme çalışmasında Monte Carlo yönteminin kullanmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

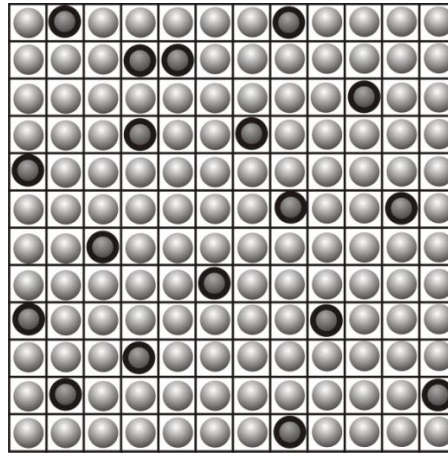
Polimer çözeltileri simüle edilerek zincirlerin çözücü içindeki konformasyonları, büyüklükleri, çözücü içinde nasıl hareket ettikleri ve çözücüyle olan termodinamik etkileşimleri modellenenbilir. Bu modellemeleri yapabilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç vardır.

4. POLİMER MODELLENMESİNDE YAKLAŞIMLAR

4.1 Flory Huggins Teorisi

1940 larda polimerik sistemlerin termodinamiğinin özel bir yolla ele alınmasına ihtiyaç duyulduğu kabul edildi. İdeal çözeltiler için kabul edilen yasaların bu polimer sistemlerinin termodinamik özelliklerini açıklamaya yetmediği düşünüldü.

İdeal olmayan polimer çözeltilerini anlayabilmek için, Paul J Flory ve Maurice Loyal Huggins isimli bilim insanları birbirlerinden bağımsız olarak bir örgü model teorisi geliştirdiler. Bu modelde, bir örgü üzerindeki boşlukların çözücü ve çözünen molekülleri tarafından işgal edilmesine dayanır. Bu teori günümüzde yaygın olarak Flory Huggins teorisi olarak bilinir [26] Şekil 4.1 de küçük molekülü bir maddenin çözeltilisinin iki boyutlu örgü modeli verilmiştir. Modeldeki her bir kare çözünen ya da çözücü moleküllerinin bulunabileceği hücrelerin büyüklüklerini gösterir; içi boş daireler çözünen molekülleri tarafından doldurulan hücrelere karşılık gelir. Şekil 4.1 çözünen ve çözücü moleküllerinin, büyüklüklerinin aynı olduğu varsayılarak oluşturulmuştur. Çözünen veya çözücü moleküllerinden birisi model içerisindeki hücrelerin herhangi birisinde bulunabilir. Küçük molekülü maddelerin çözeltilerinde bulunan moleküller birbirinden bağımsız hareket edebilirler [27].



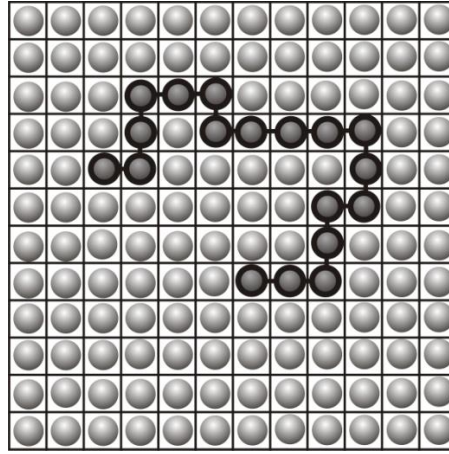
Şekil 4.1: Örgü üzerinde eşit büyüklükte iki küçük molekülün şematik gösterimi.

Flory Huggins'in Örgü Teorisine göre ise:

- Bir çözücü molekülü hacmi ve polimer zincirinin bir segment hacmi örgü üzerindeki bir boşluk hacmine eşittir.

- Moleküller rastlantısal olarak dizilir.

Aşağıdaki şekilde ise polimer çözeltileri için verilmiş iki boyutlu örgü modeli görülmektedir. Polimer zincirinin ucundaki parça (yinelenen birim olarak düşünülebilir), küçük moleküllerin çözeltilisinde olduğu gibi modeldeki herhangi bir boş hücreye yerleşme şansına sahiptir.



Şekil 4.2: Örgü üzerinde bir polimer zincirinin şematik gösterimi.

4.1.1 Flory Huggins Teorisinin Sınırlamaları

Flory Huggins Teorisi halen yaygın bir şekilde kullanılmakta ve polimer çözeltilerinin termodinamiğini açıklamakta büyük ölçüde başarılı olmaktadır. Ancak bazı kısıtlamaları vardır.

- Homojen segment yoğunluğuna sahip ve yeterince yoğun çözeltiler için geçerlidir.
- Karışımların hacim değişimi yoktur.
- Çözeltide çözücü moleküllerinin ve polimer segmentlerinin tercih edilen bir enerjisel sıralaması yoktur [28]. Flory'nin kendisi tarafından belirtilen sınırlamalar ve yaklaşımlar ise şu şekildedir:
 - Polimer molekülleri aynı büyüklüktedir.
 - Polimer segmentleri ve çözücü molekülleri örgü içinde birbiriyle yer değiştirebilir.
 - Polimerik çözünen tarafından işgal edilmemiş hücrelere komşu hücreler içinde, polimer segmentlerinin ortalama konsantrasyonu genel ortalama konsantrasyonuna eşit olacak şekilde alınır [29].

4.2 Kendinden Sakınarak Yürüme (SAW)

Karl Pearson'ın, ormanlık bölgelerin sivrisineklerden temizlenmesi için rastgele göç modeli üzerine çalışırken ortaya çıkmıştır. Karl Pearson 27 Temmuz 1905 te şu soruyu sorar; “Bir adam O noktasından başlar ve 1 metre düz çizgi boyunca yürür, herhangi bir açıyla döner ve 1 metre ikinci bir düz çizgi boyunca yürür, bu prosesi n defa tekrar ederse hareket n defa tekrarlandıktan sonra adamın başlangıç noktasına uzaklığı ne olur?” [30].

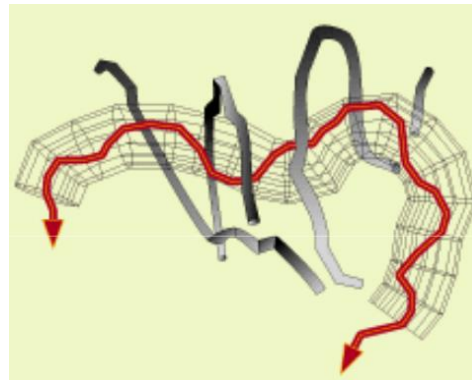
Bu hala oldukça zor bir problemdir fakat bu gibi problemlere nasıl çözüm getirileceği konusunda bir adım olmuştur. Rayleigh ilk olarak ileri ve geri gidilebilen tek boyutlu problemleri çözmüştür. Sonrasında daha zor durum olan $n/2$ adım x yönünde, $n/2$ adım y yönünde yapılan hareketi çözmüştür. Son olarak bu kısıtlamaları da kaldırarak istenilen sonucu üretmiştir. Rayleigh hayatının sonuna doğru bu problemi tekrar ele almıştır. Fakat bu defa 3 boyutlu olarak, rastgele uçuş diye adlandırılan problem üzerinde çalışmıştır. 1980 lerde bu problem mikro organizmaların hareketlerini incelemek için yeniden canlanmıştır.

1919-21 lerde George Polya tarafından rastgele örgü modeli tanıtıldı. Burada rastgele yürüyüşçü düzenli bir ağ üzerinde hareket eder. Bu ağ genel olarak hiper kübik örgü olarak adlandırılır. 2 boyutlu bir örgüde yürüyüşçü doğu, batı, kuzey ve güney yönlerinde $1/4$ olasılıkla hareket eder ve genellikle şu şekilde olur. d boyutlu örgüde hareket edilebilecek $2d$ olasılıkla yön vardır ve her birine hareket olasılığı $1/2d$ dir.

Daha detaylı açıklamak gerekirse, n tane tekrarlayan birim içeren bir polimer zinciri çözücü içerisinde konulduğu zaman, bu zincir 3 boyutlu halde bulunur. Bu konfigürasyonlar, tekrarlayan birimlerin kendi aralarındaki etkileşimleri ve çözücüyle olan etkileşimleri sayesinde meydana gelir. Böyle bir ortamda polimer zincirleri rastlantısal olarak 3 boyutlu hareket ederler. SAW diye adlandırılan bu tip rastlantısal yürüyüş modellerinde, her bir tekrarlayan birimin hareketi bir önceki tekrarlayan birimin hareketine bağlıdır.

4.2.1 Sürüngen Modeli

Pierre de Gennes tarafından yapılan çalışmada yumak halinde karmaşık şekilde bulunan polimer zincirlerinin bir tüp içine hapsedildiği düşünülmüştür. Bu rastlantısal harekette yumak halinde bulunan polimer zinciri Pierre de Gennes tarafından sürüngen modeline benzetilmiştir ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir.. Sürüngen modelinde tüp içerisine hapsedildiği düşünülen polimer yığını termal hareketler sayesinde tüp içerisinde sürüngen gibi hareket eder. Örneğin yukarıda da bahsedildiği gibi fotokopi mürekabinin, kâğıdın üzerine yapışıp ısı işleme tabi olduğu zaman süresi içinde de bu hareketler oluşur. Otomobil kaportasının boyanması sırasında da polimer zincirleri yine bu sürüngen hareketi yaparlar. Bu tip harekette, polimerler zincirlerinin ortamdaki enine hareketi engellenmiş olur.



Şekil 4.3: Sürüngen hareketi yapan polimer zinciri.

5. POLİMER ÇÖZELTİLERİ TERMODİNAMİĞİ

Polimer molekül karakterizasyonunun temeli olan polimer çözeltisi termodinamiği teorilerine girmeden önce, polimer çözeltisi kavramını basitçe anlamakla başlayalım.

Çözelti terimini, iki ya da daha fazla bileşiğin homojen bir karışım oluşturması olarak tanımlayabiliriz. Şekerin ya da tuzun suda çözünmesine benzer bir şekilde, polimerler de çözünme parametrelerine ve moleküler etkileşimlere bağlı olarak belirli çözücüler içinde çözünebilirler. Bir polimerin çözünme kabiliyeti moleküller arası ve molekül içi etkileşimlere bağlıdır. Tuz ya da şeker gibi küçük moleküllerden farklı olarak, makro molekül olarak adlandırılan polimerler iri yapıya ve zincirler arası etkileşimlere sahiptir [31].

Polimer zincirinin çözünmesinin 2 ana basamaktan oluştuğu tahmin edilir. Birinci basamakta, çözücü molekülleri polimer zincirlerinin içine girer ve zincirin hacmini genişleterek, yani şişirerek, karışımın jel fazına benzer bir hal almasına sebep olur.

Eğer polimer-çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer zincirleri arasındaki etkileşim kuvvetlerini yenebilirse, çözünme ikinci aşamaya geçer. İkinci basamakta, çözücü molekülleri, arası açılmış polimer zincirlerinin içine iyice yerleşerek içeride dağılmaya başlar ve karışım çözelti haline ulaşır. Polimer zincirinin göre molekül ağırlığına bağlı olarak çözeltinin viskozitesi de değişim gösterir Yüksek molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinin viskozitesi de yüksek olur. İkinci basamağın sonunda, polimer zincirlerinin çevresi çözücü molekülleriyle sarmalanır [32].

Bu etkileşimleri en genel haliyle irdelemek gerekirse, küçük mol kütleli organik sistemlerdeki temel kuralda olduğu gibi, benzer moleküller benzer molekülleri çözer diyebiliriz. Mesela, polistiren polimerini toluen ya da benzen gibi organik çözücülerde çözebiliriz. Benzer benzeri çözer kuralının temeli tabii ki sadece molekül yapılarının birbirleriyle olan şekil benzerliği değildir. İki farklı bileşiğin çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olması esas geçerli kuraldır ve bu çözünürlük parametresi değerleri birbirine yaklaştıkça çözünürlük artar. Hem küçük mol kütleli bileşiklerin çözünürlüğünü, hem de polimerik sistemlerin bir organik çözücü içindeki çözünürlüğünü öngörmek için bu parametrelerin hesaplanmasından faydalanabilir [33].

5.1 Çözünürlük Koşulu

Sabit sıcaklık ve sabit basınç gibi şartlar altında hazırlanan iki maddeden oluşmuş bir karışımın çözelti oluşturması için gerekli termodinamik koşul, karışımın Gibbs Serbest Enerjisinin (G_{12}), her iki maddenin saf halinin Gibbs Serbest enerjilerinin (G_1 ve G_2) toplamından küçük olması gerekir:

$$\Delta G_{\text{karışım}}^{\circ} = G_{12}^{\circ} - (G_1^{\circ} + G_2^{\circ}) \quad (5.1)$$

Yani, yukarıda verilen denklemdeki $\Delta G_{\text{karışım}}$ ifadesi, karışımın Gibbs serbest enerjisi değişimi, negatif olduğu takdirde karışım homojen bir çözelti oluşturabilir [34]. Gibbs serbest enerjisi değişiminin entalpi değişimi ve entropi değişimi ile bağıntısı:

$$\Delta G_{\text{karışım}} = \Delta H_{\text{karışım}} - T\Delta S_{\text{karışım}} \quad (5.2)$$

Denklemiyle verildiğinde, $\Delta H_{\text{karışım}}$ karışımın entalpi değişimini, $\Delta S_{\text{karışım}}$ ise karışımın entropi değişimini ifade eder [32-36].

5.1.1 İdeal Çözeltiler

Karışıma giren her iki maddenin moleküllerinin büyüklüğünün aynı olduğu ve her iki molekülün birbiriyle pozitif ve negatif etkileşim enerjilerinin eşit olduğu durumlara ideal çözelti koşulu adı verilir. Moleküller arası etkileşimin olmadığı durumda ideal çözelti oluşumu elverişlidir, çünkü entalpi değişimi sıfırdır;

$$\Delta G_{\text{karışım}} = 0 - T\Delta S_{\text{karışım}} \quad (5.3)$$

denklemine göre $\Delta G_{\text{karışım}}$ değeri her koşulda negatiftir [34].

İdeal bir çözeltinin oluşumu için gerekli termodinamik koşul, X mol kesri olarak üzere:

$$\Delta G_{\text{karışım}} = RT[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2] \quad (5.4)$$

olarak verilir.

Bu basit ve kısa denklem, iki maddeden oluşan karışımlar için gerekli olan temeli kurmaya yardımcıdır. Ancak, çok az çözelti, ideal çözelti olarak davrandığı için bu denklem her zaman geçerli değildir. Polimer çözeltilerinde ise, entalpi sıfır olsa dahi yukarıdaki denklemden büyük farklılıklar görülür. Bunun sebeplerinden biri, birinci maddenin küçük moleküllerden oluşan çözücü olduğu ve ikinci maddenin polimer molekülleri olduğu durumda, iki maddenin büyüklüklerinin eşit olma koşulunun bozulmasıdır [35].

5.1.2 Teta (Θ) Koşulu

Polimerlerin çözünecekleri çözücüleri en kaba tabiriyle iki ana sınıfa ayırabiliriz; iyi çözücüler ve kötü çözücüler. İyi çözücülerle hazırlanan polimer çözeltilerinde polimer – çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer - polimer etkileşim kuvvetlerinden daha büyüktür. Bu tür çözeltilerde bulunan polimer zincirleri, çözücü molekülleriyle daha fazla temas etmek ister ve rastgele bükülmüş konformasyonları yerine uzamış hallerinde bulunmaya eğilim gösterirler. Böyle çözeltilerde polimer – polimer etkileşimlerinin, polimer çözücü etkileşimlerine baskın gelmesini sağlayacak kadar çöktürücü katıldığında polimer zincirleri büzölmeye başlar. Polimerin çökmesinden hemen önce teta koşulu denilen bir noktada, polimer polimer etkileşim kuvvetleri, polimer - çözücü etkileşim kuvvetleriyle denkleşir. Teta noktası denilen noktada polimer zincirlerinin kendi arasındaki etkileşim kuvvetleri birbirine eşit olur. Bu noktada sistemin Gibbs serbest enerji değişimi sıfırdır:

$$\Delta H_{\text{karışım}} = T \Delta S_{\text{karışım}} \quad (5.5)$$

Denklemiyle açıklanır. Bu koşulun gerçekleştiği sıcaklığa teta sıcaklığı, karışımda kullanılan çözücüye ise theta çözücüsü denir [36].

5.2 Çözücü ve Çözünen Karışımının Termodinamiği

Çözücü ve çözünen karışımının entropisini istatistiksel bir teoriyle açıklamak gerekirse, çözücü ve çözünen parçacıkları hayali bir örgü üzerinde yerleştirilir [26-28]. Şu an için çözücü ve çözünen molekülleri küresel ve aynı boyuttadır. Ayrıca çözücü molekülüyle çözünen molekülünün yer değiştirmesi esnasında komşu parçaların etkileşimlerinde değişiklikler olmaz. Şekil 4.1 de sınırlı iki boyutlu örgü yapısı görülmektedir. Mavi renk daireler çözücü moleküllerini, siyah daireler çözünen moleküllerini gösterir. Bu durumda, parçacıkların örgü üzerine yerleşmesinde herhangi bir sınırlama yoktur [26].

N_0 örgü pozisyonlarının sayısı olsun, N_1 çözücü moleküllerinin ve N_2 de çözünen moleküllerinin sayısı olsun [37]. Yaklaşımına göre; örgü üzerindeki bütün pozisyonlar işgal edilmiştir ve şu şekilde tanımlanır:

$$N_0 = N_1 + N_2 \quad (5.6)$$

Buradaki temel problem yolların sayısını hesaplayabilmektir. Eğer tüm N_0 moleküllerinin ayırt edilebilir olduğunu hayal edersek, ilk molekülü örgü içinde rastgele hareket ettirmek için toplam N_0 tane yol vardır. $N_0 - 1$ tane ikinci molekül için ve üçüncü molekülü hareket ettirebilmek için $N_0 - 2$ tane yol vardır şeklinde devam eder. Bu nedenle, N_0 parçacık için örgü üzerindeki toplam yol sayısı Ω' ile verilir [36].

$$\Omega' = N_0(N_0 - 1)(N_0 - 2)(N_0 - 3)\dots\dots (1) = N_0! \quad (5.7)$$

Bir çözücü molekülü bir çözünen molekülünden ayırt edilebildiği halde çözücü ve çözünen moleküllerini birbirlerinden ayırt edemeyiz. Bu yüzden Ω' tanımında düzeltme yapmak gerekir. N_1 çözücü ve N_2 çözünen moleküllerinin permütasyonları yol sayısını (Ω') verir.

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!N_2!} \quad (5.8)$$

Ortamda sadece saf çözücü ve saf çözünen olduğu düşünülürse eşitlik aşağıdaki hale gelir:

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \frac{N_1!}{N_1!} = \frac{N_2!}{N_2!} = 1 \quad (5.9)$$

Boltzmann'a göre, verilen sistemin entropisi:

$$S = k \ln \Omega \quad (5.10)$$

$$S_{sis} = \Delta S_{karışım} = S - S_1 - S_2 \quad (5.11)$$

yada

$$S_{sis} = \Delta S_{karışım} = k \ln \Omega - k \ln \Omega_1 - k \ln \Omega_2 \quad (5.12)$$

S_{sis} , konfigürasyonel entropiyi belirtir. Denklem 5.12 içinde 5.8 ve 5.9 yerine konulursa, denklem 5.13 elde edilir.

$$S_{sis} = \Delta S_{karışım} = k [\ln N_0! - \ln N_1! - \ln N_2!] \quad (5.13)$$

Denklemleri daha basite indirmek için Stirling's yaklaşımı kullanılırsa,

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (5.14)$$

Denklem 5.6 ve 5.14, denklem 5.13 de yerine konulursa,

$$S_{sis} = \Delta S_{karışım} = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1+N_2} \right] \quad (5.15)$$

Son olarak, $R = N_A k$ ve $N_i = N_A n_i$, ilişkilerinden

$$S_C = \Delta S_{mix} = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (5.16)$$

Karışımın entropisi denklem 5.17 deki hesaplanmış olur [36-37].

Zincirler arası etkileşimlerin ihmal edildiği sonsuz seyreltik bir polimer zincirinin hareketi incelendiğinde, bu zincirin her hareketinde sonra sistemin sahip olduğu enerjiyi hesaplamak istersek biraz daha farklı yaklaşmak gerekir. Yani, kendinden sakınarak yürüme yapan bir polimer zincir modelinde zincirin her tekrarlayan birimi en yakın komşusuyla etkileşim halindedir. Bu çözücü yada zincirin başka bir tekrarlayan birimi olabilir. Bu etkileşim enerjisi şu şekilde ifade edilir [36]:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \quad (5.17)$$

$\Delta\epsilon$ 'nin negatif yada pozitif değer alması zincirin iyi ya da kötü çözücü içinde olduğuyla ilgili bilgi verir. Polimer zincirini toplam enerjisi zincirin bulunduğu konformasyondaki tüm en yakın komşuların enerjilerinin toplamına eşittir. Örneğin i . Konformasyondaki enerji, ϵ_i , şu şekilde yazılır:

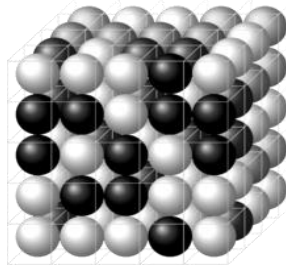
$$\epsilon_i = n_i \times \Delta\epsilon \quad (5.18)$$

Yapılan bu çalışmada zincirin her adımından sonraki $\epsilon_{11}, \epsilon_{12}, \epsilon_{22}$ değerlerindeki değişim hesaplanmıştır. Ω değerinin hesaplanması yapılırsa her adımdan sonra entropideki değişim kolaylıkla hesaplanmış olur [36-37].

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, çeşitli konformasyonlardaki polimer zincirinin theta (Θ) şartlarında, zincirin zamana bağlı hareketi ve bu hareketler sonucu aldığı konformasyonlar simüle edilmiştir. Bu simülasyonları gerçekleştirebilmek için *Monte Carlo Simülasyon* yöntemi, zincirin yürüyüş modeli olarak ise *kendinden sakınarak yürüme* (self avoiding walk, SAW) modeli kullanılmıştır. Tüm bu simülasyon Flory – Huggins Teorisi dikkate alınarak yapılmıştır.

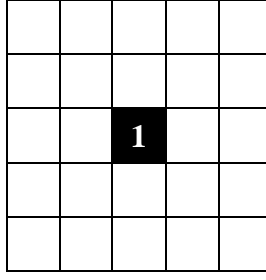
Bu simülasyonda Flory – Huggins teorisinde olduğu gibi birbirine eşit büyüklükte hücrelerden oluşan 3 boyutlu bir kafes modeli düşünülmüştür. Her bir hücre aşağıdaki şekildeki gibi moleküllerle doldurulmuştur.



Şekil 6.1: 3 Boyutlu kafes yapısı.

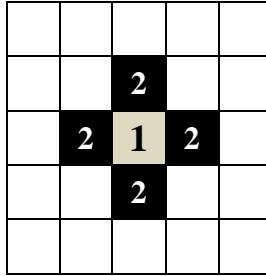
3 boyutlu kafes modelinde her bir hücre birbirine eşit büyüklüktedir. İçerisine yerleştirilen çözücü moleküllerinin de bu hücrelerle eşit büyüklükte olduğu kabul edilmiştir. Polimer zinciri yerleştirilirken ise her bir hücrenin polimer zincirinin her bir Khun segmentine eşit olduğu kabul edilmiştir.

Yerleştirme yapılırken öncelikle boş kafese ait orta nokta bulunur. İstenilen uzunluktaki polimer zincirinin ilk Khun segmenti yerleştirilir, Şekil 6.2.



Şekil 6.2: İlk Khun segmenti orta noktaya yerleştirildi.

İkinci Khun segmentinin yerleşebileceği olası konumlar belirlenir. Bu konumlar belirlenirken kendinden sakınarak yürüme teorisine göre bazı kabuller yapılmıştır. Şöyleki bir sonraki Khun segmenti, kendinden önce hücreye yerleşen Khun segmentine en yakın komşu hücrede olmalıdır. Bu yerleşim sırasında iki Khun segmenti arasında 90 ve 180° lik açı olabileceği kabul edilmiştir. Bu kabullenmelere göre ikinci Khun segmentinin yerleşebileceği 4 olası farklı konum aşağıda Şekil 6.3’de koyu renklerle gösterilmiştir. Bu dört konumdan birine yerleşme olasılığı eşit şansa sahiptir.



Şekil 6.3: İkinci Khun segmentinin yerleşebileceği olası konumlar.

Yerleşecek olan Khun segmenti için olası konumlar belirlendikten sonra hangi konuma yerleşileceği Monte Carlo Yöntemine göre belirlenir. 1 ile 4 arasında sayılardan oluşan bir zar olduğu düşünülüp bu zar atılır ve yeni Khun segmenti bu sonuca göre yerleştirilir. Ortamda zincirin yerleşmesini etkileyecek herhangi bir etmen olmadığı için yerleşme işlemi tamamen rastlantısal olarak belirlenmiş olur. Örneğin zara göre seçilen konumun 3 olduğunu kabul edersek yeni görüntü Şekil 6.4’deki gibi olur.

		1		
		2		

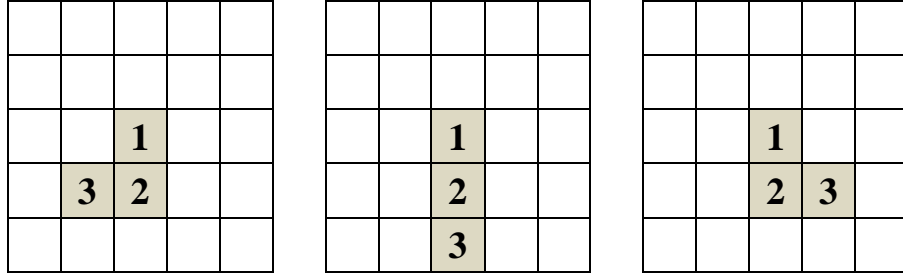
Şekil 6.4: İki tane Khun segmentinin yerleştiği zincir.

Son Khun segmentini hücreye yerleştirmek için olası konumlar Şekil 6.5’de koyu renkle gösterilmiştir. Bu kez 3 farklı olası konum vardır. Çünkü 2 numaralı Khun segmenti 1 numaraya bağlıdır ve 2 numaraları Khun segmentine en yakın komşu hücrelerinden bir tanesi 1 numaralı Khun segmenti tarafından doldurulmuştur. Bu durumda bu konuma yeniden Khun segmenti yerleşmesi söz konusu olamaz. 3 numaralı Khun segmenti için olası konumlar 3 tane kalmış olur.

		1		
	3	2	3	
		3		

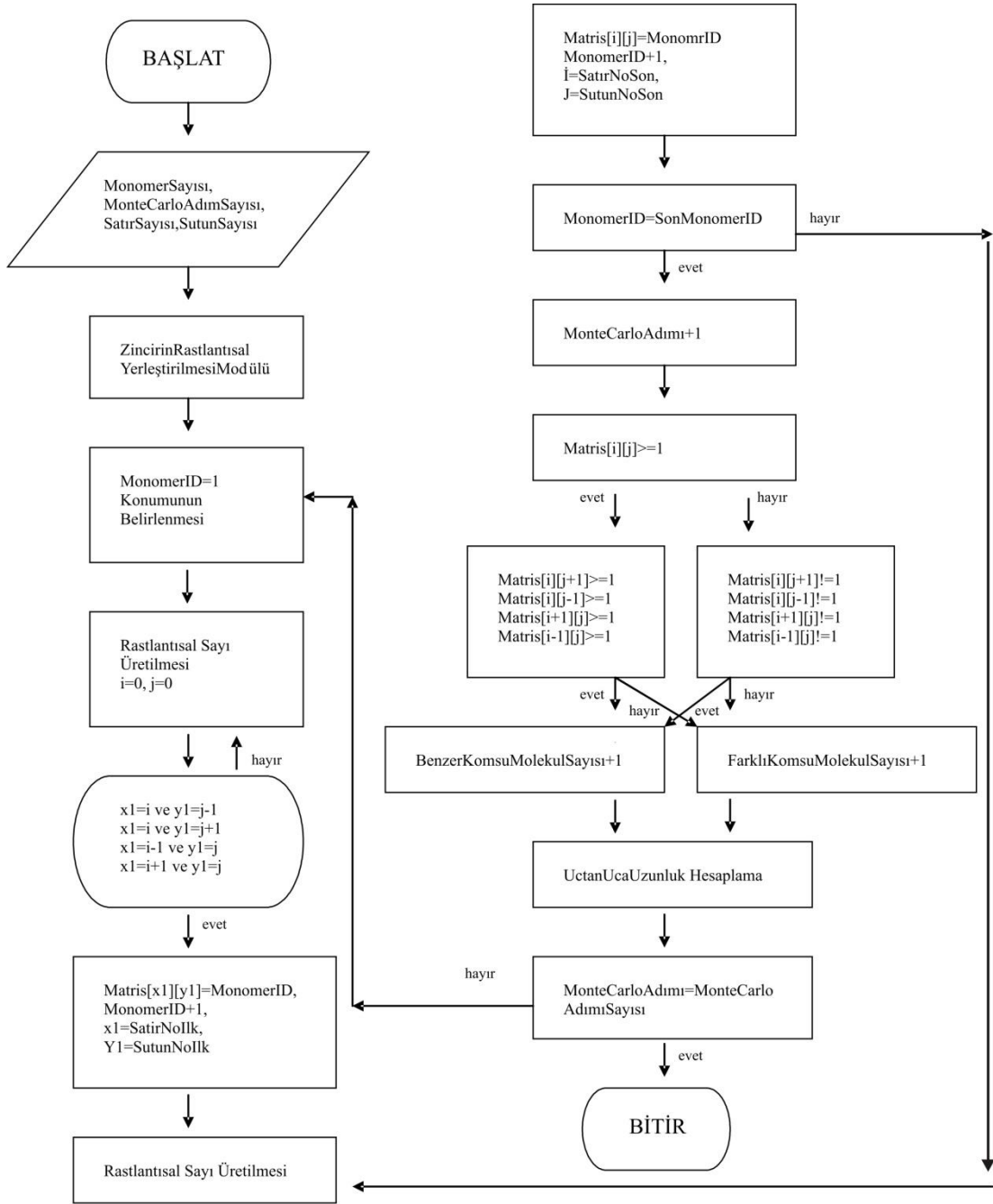
Şekil 6.5: Son Khun segmenti için olası konumlar.

Son Khun segmentinin belirlenen bu 3 konumdan hangisine yerleşeceği yine bir önceki yöntemle belirlenir. Burada da yine her 3 konumdan birine yerleşme olasılığı eşittir. Bu durumda olası son konformasyonlar şu şekillerde olabilir, Şekil 6.6:



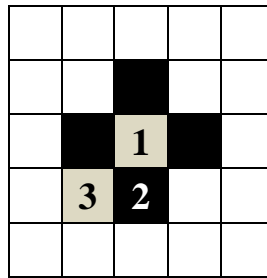
Şekil 6.6: 3 numaralı Khun segmentinin hücreye yerleşme olasılıkları.

Bu şekilde bir algoritma geliştirilerek hücre üzerine istenilen birim uzunluğuna sahip polimer zincirleri rastlantısal olarak yerleştirilebilir. Geliştirilen simülasyonda kullanılan algoritma Şekil 6.7' de verilmiştir.

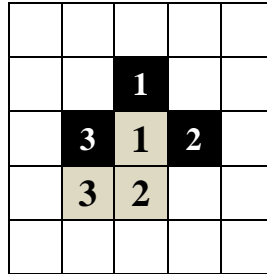


Şekil 6.7: Simülasyon algoritması.

Zincir hücre içerisine yerleştirildikten sonra boş kalan hücrelerin çözücü molekülleri ile doldurulduğu düşünülür. Yerleşme işlemi tamamlandıktan sonra hareket işlemi başlar. Hareket her zaman 1 numara ile başlar. Öncelikle tüm hücre taranarak 1 numaralı Khun segmentinin konumu tespit edilir ve ardından 1 numaralı Khun segmentinin en yakın komşu hücreleri bulunur. Bu hücrelerin hangi molekülle dolu olduğuna bakılır. Eğer en yakın hücrelerde çözücü molekülü varsa o hücreler Khun segmentinin hareket etmesi için izinli hücrelerdir. Khun segmenti moleküllerinden herhangi biri varsa o hücre yasaktır bu nedenle hareket edecek olan Khun segmenti o hücreye gidemez. Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da gösterilmiştir.



Şekil 6.8: 1 numaralı Khun segmentinin en yakın komşu hücreleri. 2 numara hareketin yasaklığı olduğu konumdur.



Şekil 6.9: Koyu renkle gösterilen hücreler hareketin izinli olduğu hücrelerdir.

Zincir üzerindeki tüm segmentler yukarıda anlatıldığı gibi sırasıyla hareket eder. Son Khun segmentinin uygun hücreye hareketi gerçekleştikten sonra bir monte carlo adımı tamamlanmış olur. Şekil 6.10’da tamamlanmış olan yürüyüş görülmektedir. İstenilen sayıda adım tamamlandıktan sonra yürüyüş sonlandırılır.

		1		
	3	2		

Şekil 6.10: 1 Monte Carlo Adımı sonrası zincirin olası konformasyonu.

Her Monte Carlo Adımı tamamlandıktan sonra zincirin konformasyonuna bağlı olarak zincirin uçtan uca uzunluğu Eşitlik 2.4'e göre hesaplanır. Her bir Khun segmenti arası uzunluk vektörel olarak toplanır. Yürüyüş tamamlandıktan sonra elde edilen uçtan uca uzunluk değerlerinin ortalaması alınır. Böylece yürüyüş sonunda ortalama bir uçtan uca uzunluk değeri elde edilmiş olunur. Bunun yanı sıra polimer – çözücü, polimer – polimer, çözücü - çözücü arasındaki etkileşim sayıları da yine geliştirilen program tarafından hesaplanarak, harekete bağlı değişim incelenmiştir.

7. SİMÜLASYON SİSTEMİ

Simülasyonun gerçekleştirildiği sunucu ve yazılımlara özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

Sunucu İşlemcisi : Intel Pentium 4 3.00 GHz

Sunucu Hafızası : 1024 MB

İşletim Sistemi : FreeBSD 8.4-RELEASE

Programlama Dili : PHP 5.5.8 (cli) Copyright (c) 1997-2013 The PHP Group Zend Engine v2.5.0, Copyright (c) 1998-2013 Zend Technologies with Zend OPcache v7.0.3-dev, Copyright (c) 1999-2013, by Zend Technologies

Veritabanı Sunucusu : mysql Ver 14.14 Distrib 5.6.15, for FreeBSD8.4 (i386)

Web Sunucusu: Apache/2.2.26 (FreeBSD)

Simülasyon Programı Modül ve Kullanıcı Değişkenleri:

Değişkenler/DDeğişkenler ve Değişkenler/SDeğişkenler.php dosyalarında aşağıdaki tabloda yer alan kullanıcı değişkenleri yer almaktadır. Bu parametreler kullanılarak zincir uzunluğu, matrisin iki veya üç boyutlu olması ve simülasyon zamanı (Monte Carlo Adımlarının sayısı) değiştirilebilir.

M1Sayisi: Segment sayısı

MMaxX: Huggins Matrisinin X Boyutu

MMaxY: Huggins Matrisinin Y Boyutu

MMaxZ: Huggins Matrisinin Z Boyutu, Değişkenin değeri 0 olursa 2 boyutlu matrise dönüşür.

UygunHücreBulmaDenemesiSayisi: Her segment

\$UygunHucreBulmaDenemesiSayısı kadar hareket ettirilmeye çalışılır. Hareket edemez ise program sonlandırılır.

MonteCarloAdimSayisi: Matris içine yerleştirilen zincirin istenilen toplam hareket sayısıdır.

MolekulYerleştirmeDenemesi: İstenilen uzunluktaki zincirin segmentlerini matris üzerine yerleştirebilmek için \$MolekulYerlestirmeDenemesiSayisi kadar deneme yapılır.

BenzerMolekulSayisi: Kendisi türünden olan en yakın komşu hücreleri sayar.

MonomereBenzemeyenMolekulSayisi: Kendi türünden olmayan ve dolu olan komşu hücreleri sayar.

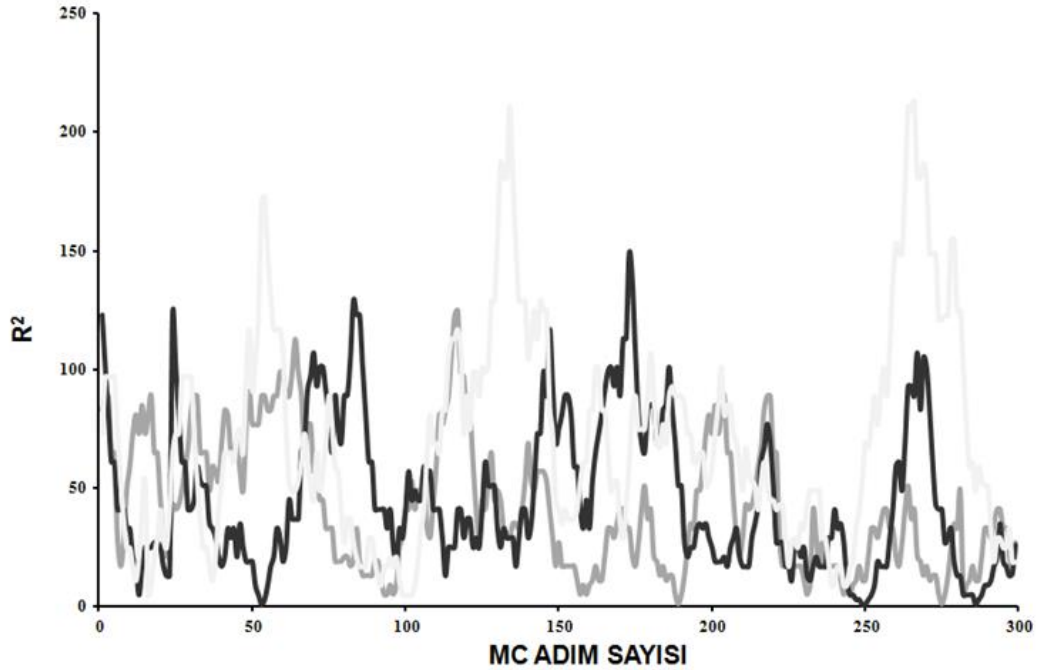
Simülasyon için AcikZincirYerlestir.php, YumakZincirYerlestir.php ve ZincirYerlestir.php modülleri ile polimer zincirleri üç farklı şekilde yerleştirilmiştir.

8. ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada tek bir polimer zinciri theta çözücü içine çeşitli konformasyonlarda yerleştirilip belli zaman aralıklarında ne kadar hareket ettiği ve hareketler sonunda aldığı konformasyonlar incelenip zincirin uçtan uca uzunluk değerleri hesaplanmıştır. Simülasyonda 30 birim uzunluğunda polimer zinciri kullanılmıştır. Kullanılan 3 boyutlu kafes yapının büyüklüğü $30 \times 30 \times 30$ şeklindedir. Her bir zincir 300 tane Monte Carlo adımı atmıştır. Zincir 3 farklı şekilde ortama bırakılmıştır:

Rastlantısal Zincir

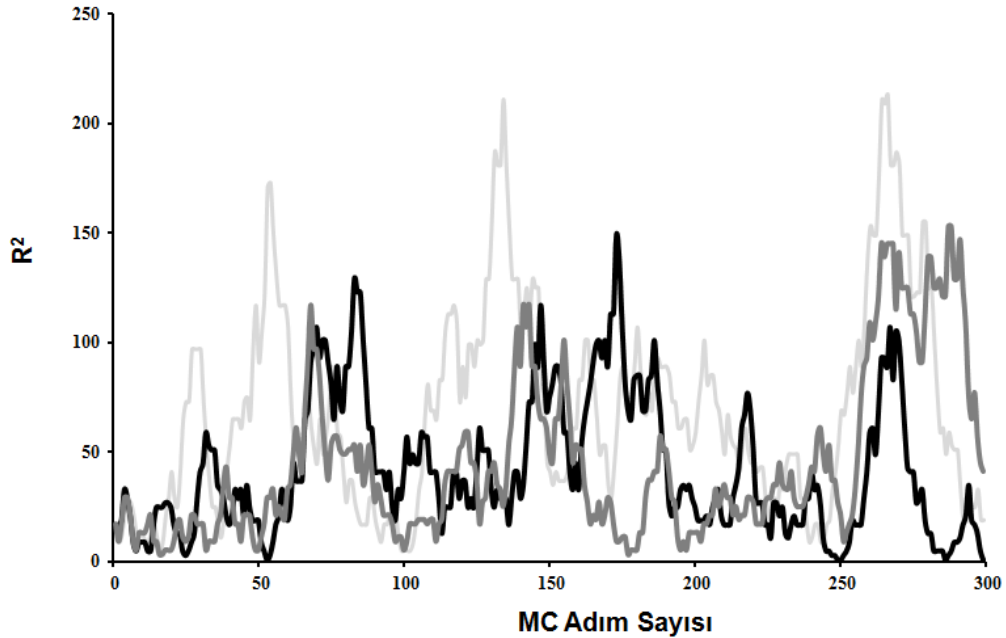
Zincir yukarıda anlatıldığı gibi rastlantısal biçimde ortama yerleştirilmiştir. 300 Monte Carlo Adımı atarken her bir adım sonrası Khun segmentleri arası etkileşim sayıları Şekil 8.5’de, Khun segmenti - çözücü molekülleri arasındaki etkileşim sayıları Şekil 8.6’da ve uçtan uca uzunluk değeri Şekil 8.1 ve Şekil 8.4’ de incelenmiştir.



Şekil 8.1:Rastlantısal yerleştirilen 3 farklı zincirin 300 Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.

Yumak Zincir

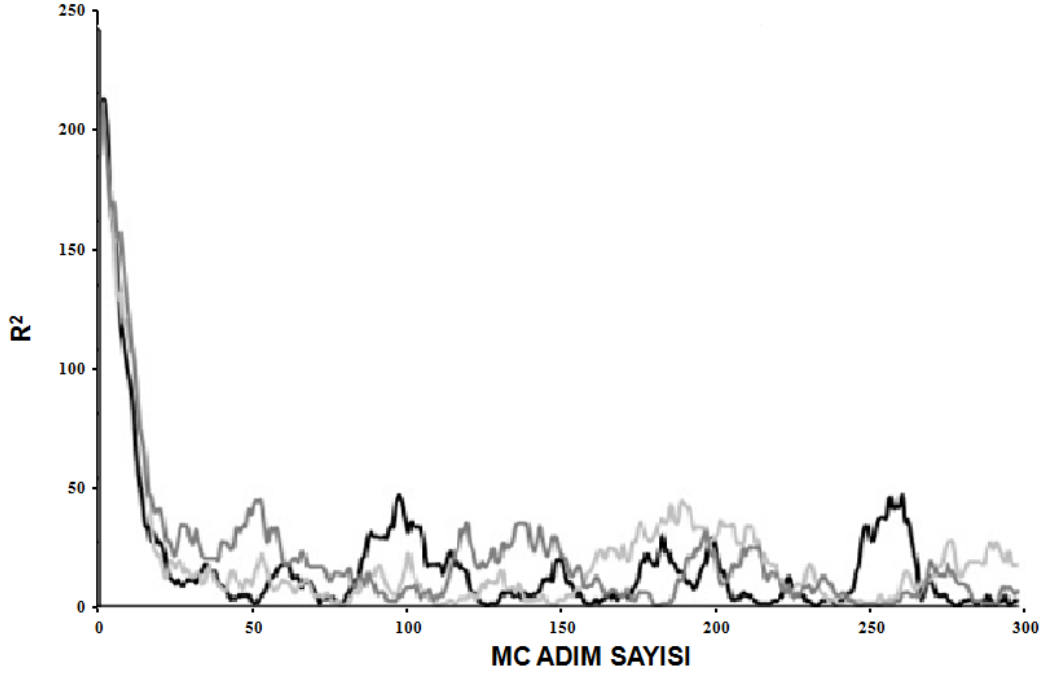
Zincir, yumak şeklinde sarılarak matrise yerleştirilmiştir. 30 birimlik zincirin yumak halinde olduğu düşünülerek ortama yerleştirilerek rastlantısal olarak 300 Monte Carlo Adımı atırılmıştır. 300 Monte Carlo adımı boyunca uçtan uca uzunluk değerlerinin değişimi Şekil 8.2, Şekil 8.4' te, Kuhm segmentleri arasındaki etkileşim sayılarındaki değişimler Şekil 8.5 ve Khun segmenti – çözücü arasındaki etkileşimler Şekil 8.6' da gösterilmiştir.



Şekil 8.2: Yumak halde yerleştirilen 3 farklı zincirin 300 Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.

Açık Zincir

Zincir kontur uzunluğunda matrise yerleştirilmiştir. 30 birimlik zincirin açık halde olduğu düşünülerek ortama yerleştirilerek rastlantısal olarak 300 Monte Carlo Adımı atırılmıştır. Başta maksimum uçtan uca uzunluk değerine sahip olan zincir hareket sayısı arttıkça ortalama bir değere ulaşmıştır. Bunun yanı sıra Khun segmentleri arasındaki etkileşim sayısı başlangıçta minimum düzeydedir, Şekil 8.5. Hareket ilerledikçe bu sayının artmaya başladığı görülür.

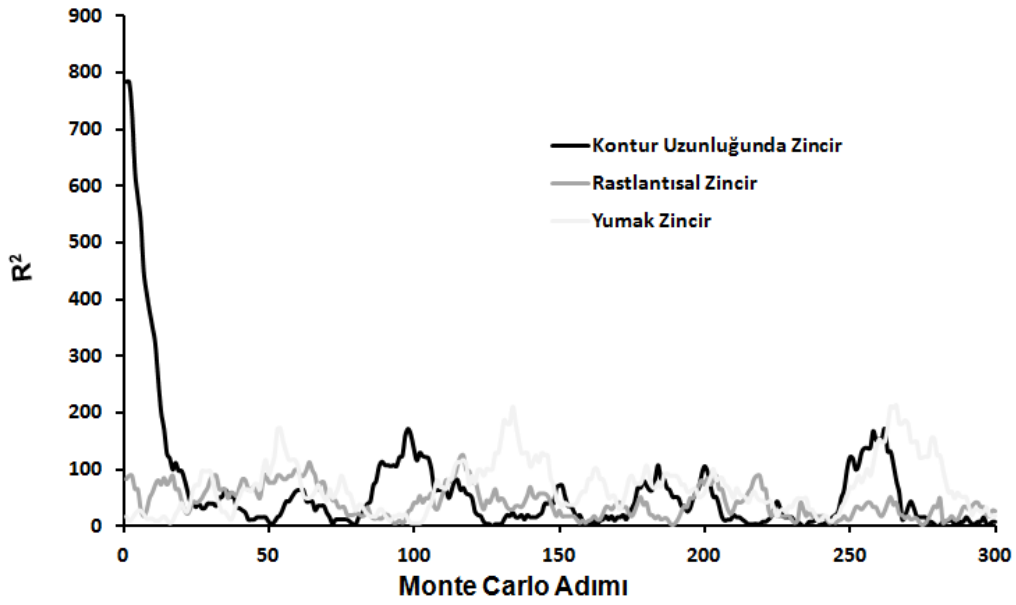


Şekil 8.3: Açık halde yerleştirilen 3 farklı zincirin 300 Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.

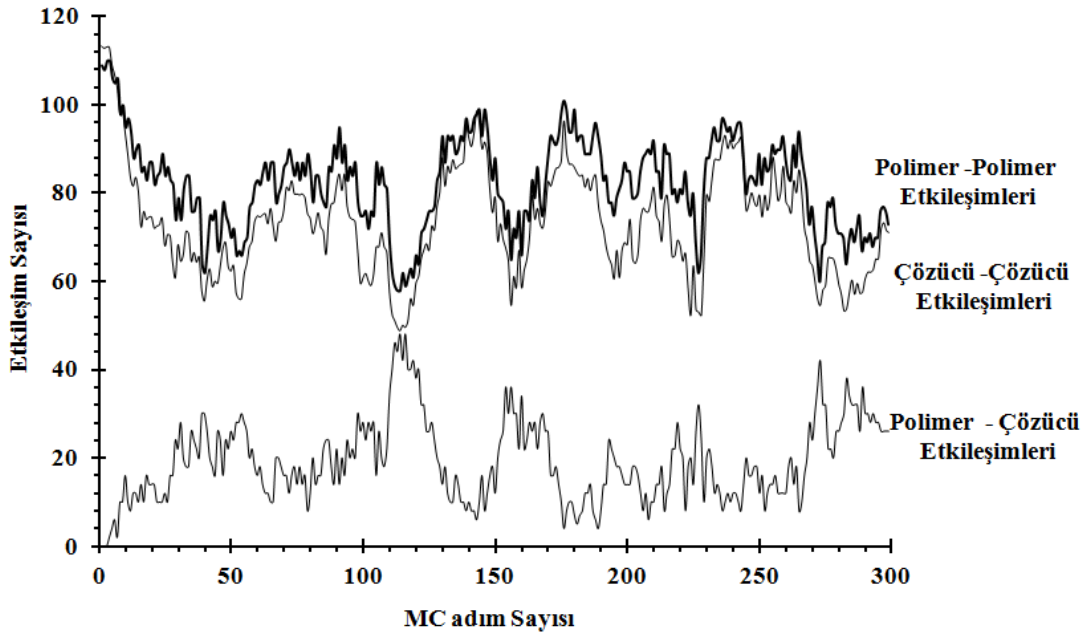
Başlangıçta açık ve yumak şeklinde yerleştirilmiş zincirlerin hareketleri grafiksel olarak incelendiğinde, belli bir zaman sonra uçtan uca uzunluk değerlerinin rastlantısal yerleştirilmiş zincirin uçtan uca uzunluk değerine yaklaştığı görülmektedir, Şekil 8.4. Açık yerleştirilen zincir, sahip olduğu konformasyondan dolayı başlangıçta maksimum uçtan uca uzunluk değerine sahip olsa hareket devam ettikçe bu değer ilk andakine göre azalmaktadır. Khun segmentleri arası etkileşimler bu konformasyonda minimum seviyededir, Şekil 8.5. Hareket devam ettikçe bu birimler arası etkileşim sayısı da artmaya başlamıştır. Yumak halde yerleştirilen zincir için tam tersi durum söz konudur. Hareket devam ettikçe bu değerler de rastlantısal yerleştirilen zincir gibi ortalama bir değere ulaşır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde istenilen büyüklüğe sahip bir polimer zincirinin rastlantısal olarak meydana getirilebildiği ve temel düzeyde 3 boyutlu hareketinin başarılı bir şekilde simüle edildiği görülür. Bu çalışma daha da geliştirilirse, Khun segmentleri ve çözücü arasındaki etkileşimler kullanılarak zincirin istenilen andaki enerjisi, bulunduğu ortamın entropisi gibi değerler de hesaplanabilir.

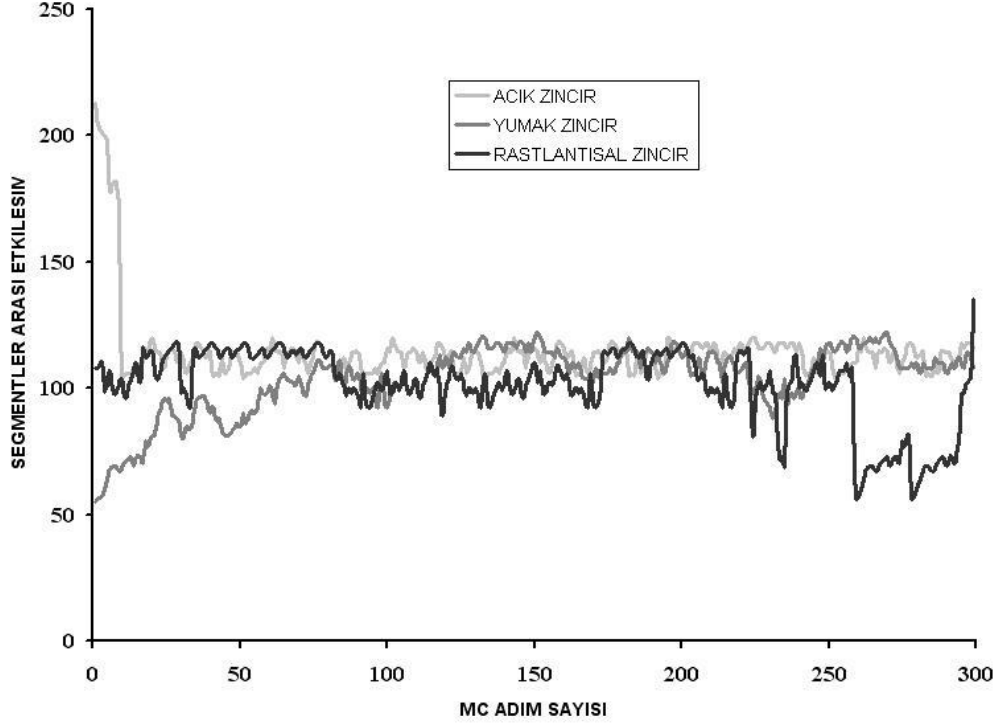
Aşağıdaki grafiklerde tüm veriler toplu halde gösterilmiştir.



Şekil 8.4: Rastlantısal, Yumak ve Açık halde yerleştirilen zincirin 300 Monte Carlo Adımına karşı uçtan uca uzunluk değerlerindeki değişim.

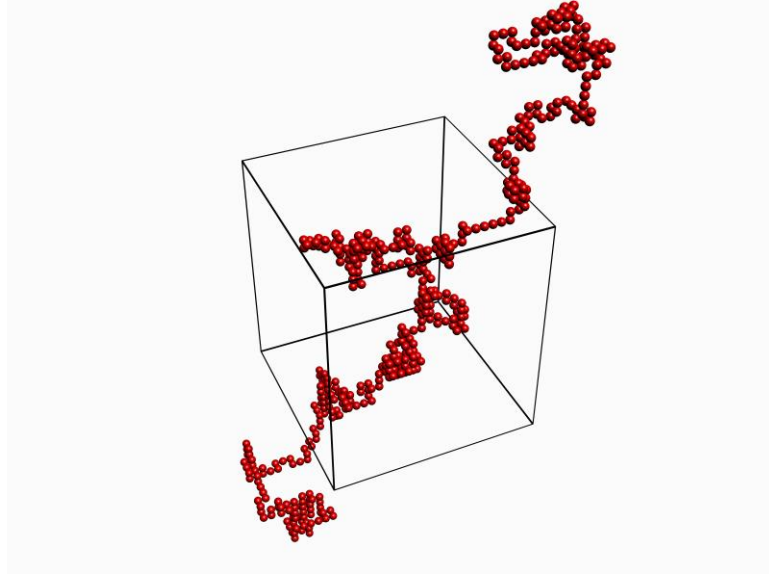


Şekil 8.5: Kontur uzunluğunda yerleştirilmiş 30 birimlik zincirin kendinden sakınarak yürümesi sırasında P-P, S-S, P-S etkileşim sayılarındaki değişim.

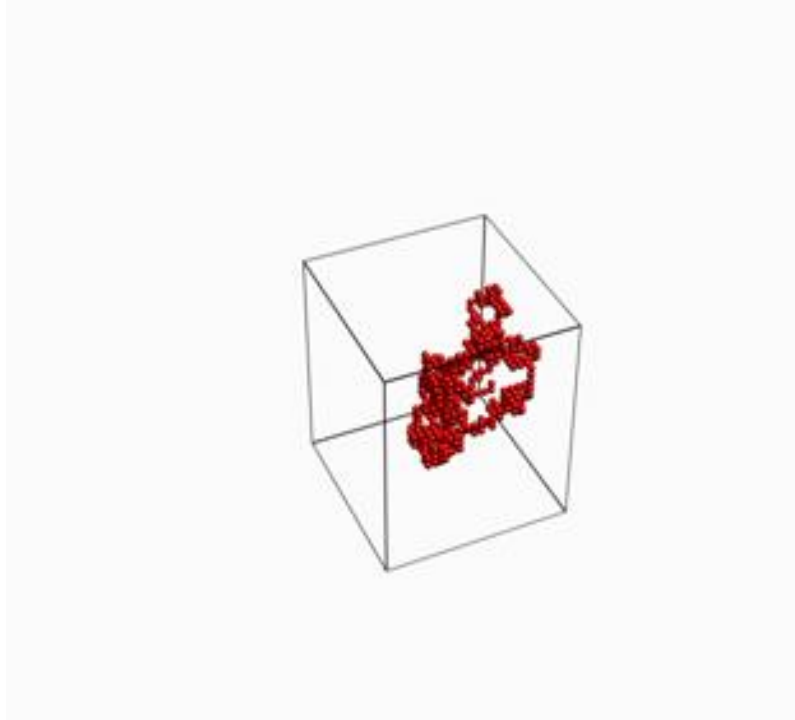


Şekil 8.6: Kontur uzunluğunda (açık), yumak ve rastlantısal yerleştirilmiş 30 birimlik zincirin kendinden sakınarak 300 adım yürümesi sırasında segmentler arasındaki etkileşim sayıları değişimi.

Şekil 8.7’ de 500 birimlik zincirin 94. Monte Carlo adımında en uzun jirasyon yarıçapına sahip olduğu zincir konformasyonu, Şekil 8.8’de ise aynı zincirin en küçük jirasyon yarıçapındaki zincir konformasyonlarından biri görülmektedir.



Şekil 8.7: 500 birimlik zincirin 94. adımı. En büyük jirasyon yarıçap değerine sahip konformasyon



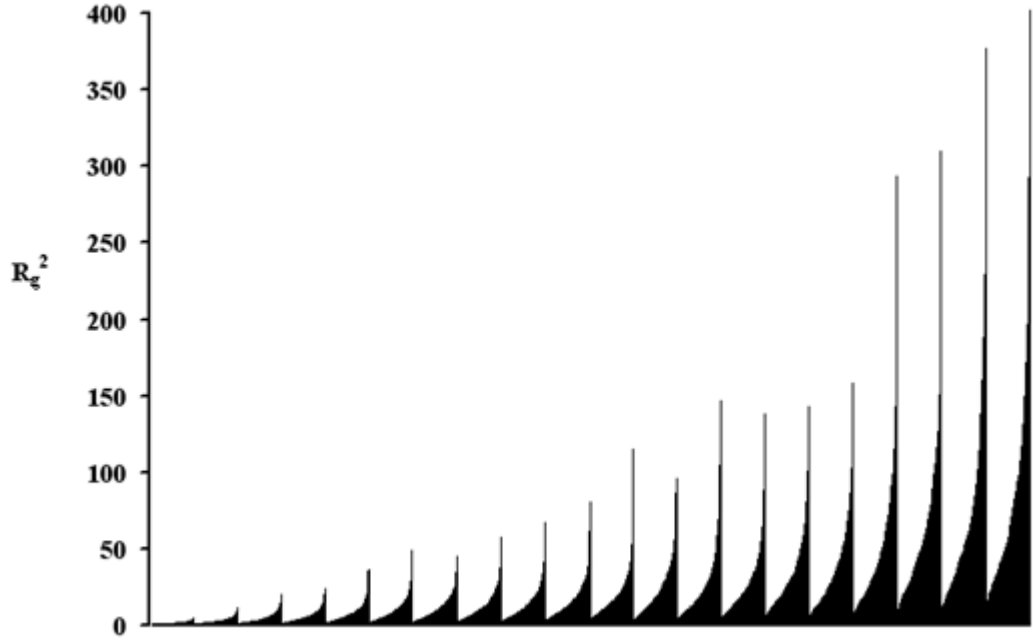
Şekil 8.8: 500 birimlik zincirin 516. adımı. En küçük jirasyon yarıçap değerine sahip konformasyon.

Yapılan diğer bir çalışmada zincir rastlantısal yerleştirerek hareket ettirmek yerine, farklı uzunluklarda yzlerce zincir rastlantısal yerleştirilmiştir. Rastlantısal yerleştirilen zincir uzunlukları 10 br den 500 br e kadar değiştirilmiştir. Her farklı uzunluğa sahip zincir 500'er defa rastlantısal yerleştirilmiştir. Zincirlerin kontur uzunluklarına karşı uçtan uca uzunlukları Şekil 8.9' da görülmektedir.



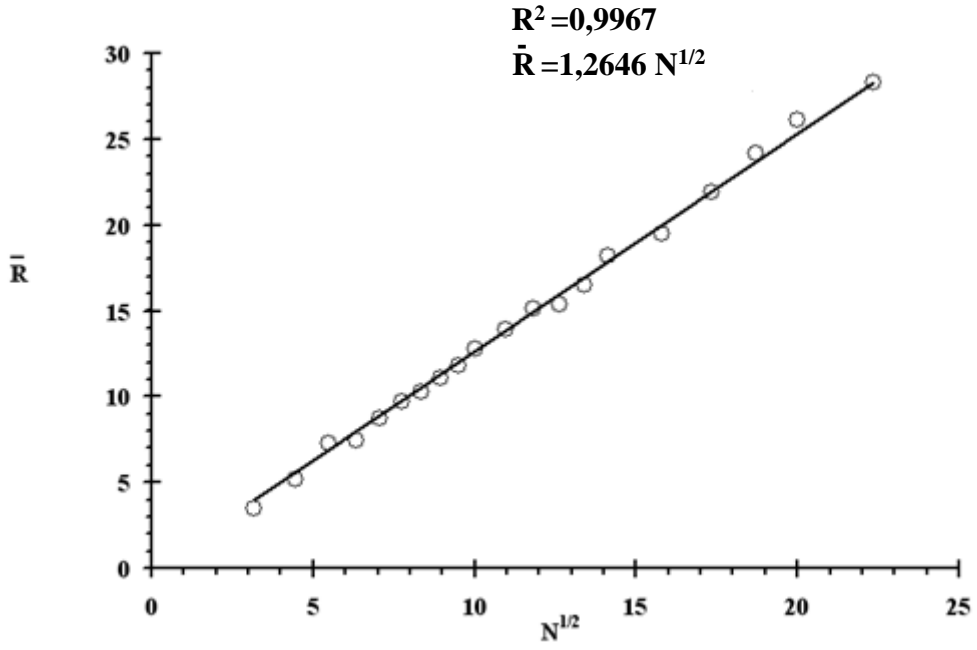
Şekil 8.9: Zincirlerin boyut dağılımları. Zincirlerin kontur uzunluklarına karşı uçtan uca uzunluk değerleri.

Tüm elde edilen verilen grafıklere geçirilmiştir. 10 birimden 500 birime kadar farklı uzunluklardaki zincirler 500'er defa rastlantısal olarak ortama yerleştirilmiş ve uçtan uca uzunluk değerleri hesaplanmıştır.

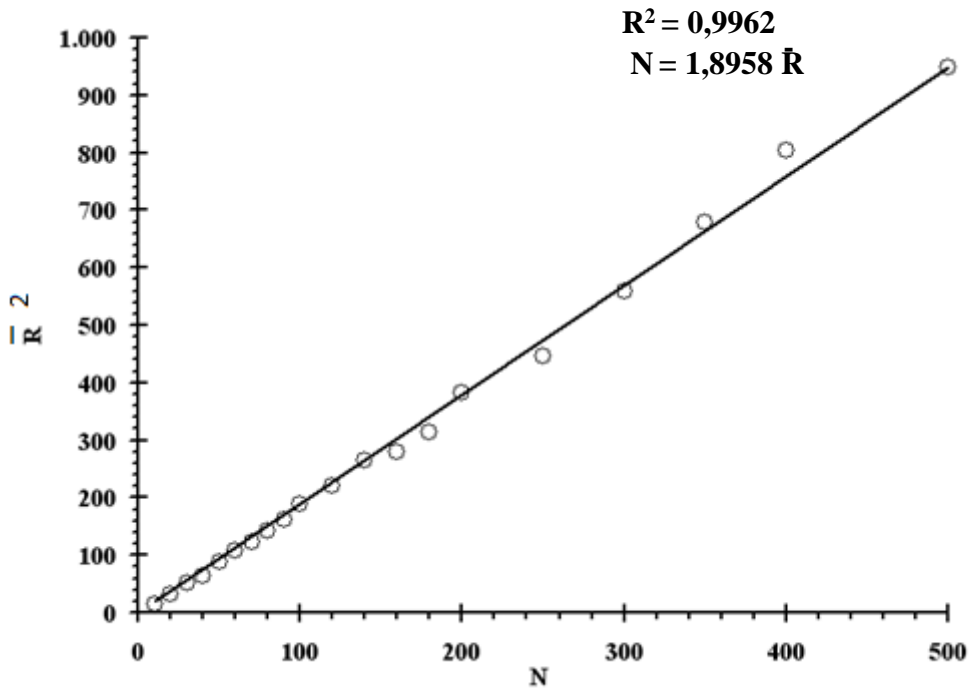


Şekil 8.10: Zincirlerin boyut dağılımları. Zincirlerin kontur uzunluklarına karşı jirasyon yarıçap değerleri.

Şekil 8.10'da çeşitli kontur uzunluklarındaki zincirlerin jirasyon yarıçapları görülmektedir.

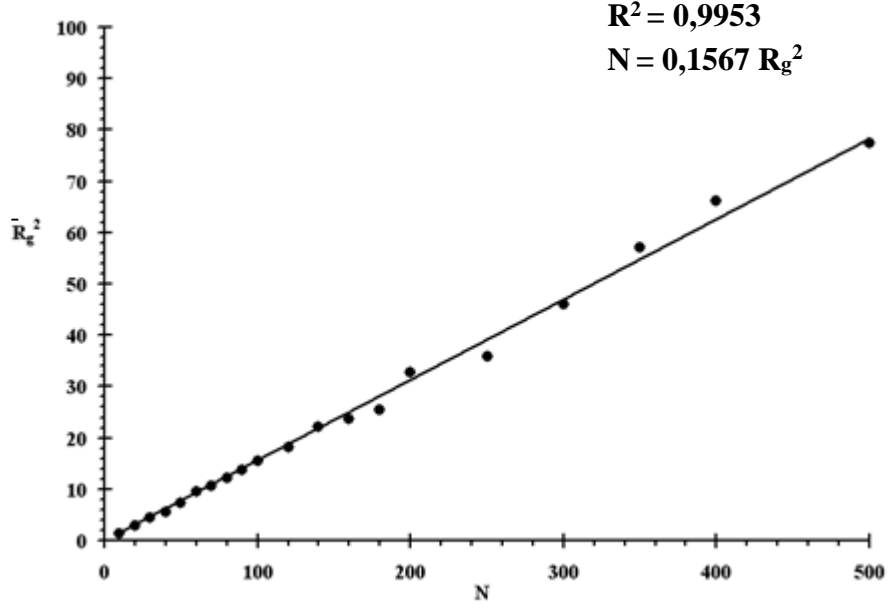


Şekil 8.11: $N^{1/2}$ değerlerine karşı Rort değerleri [37].



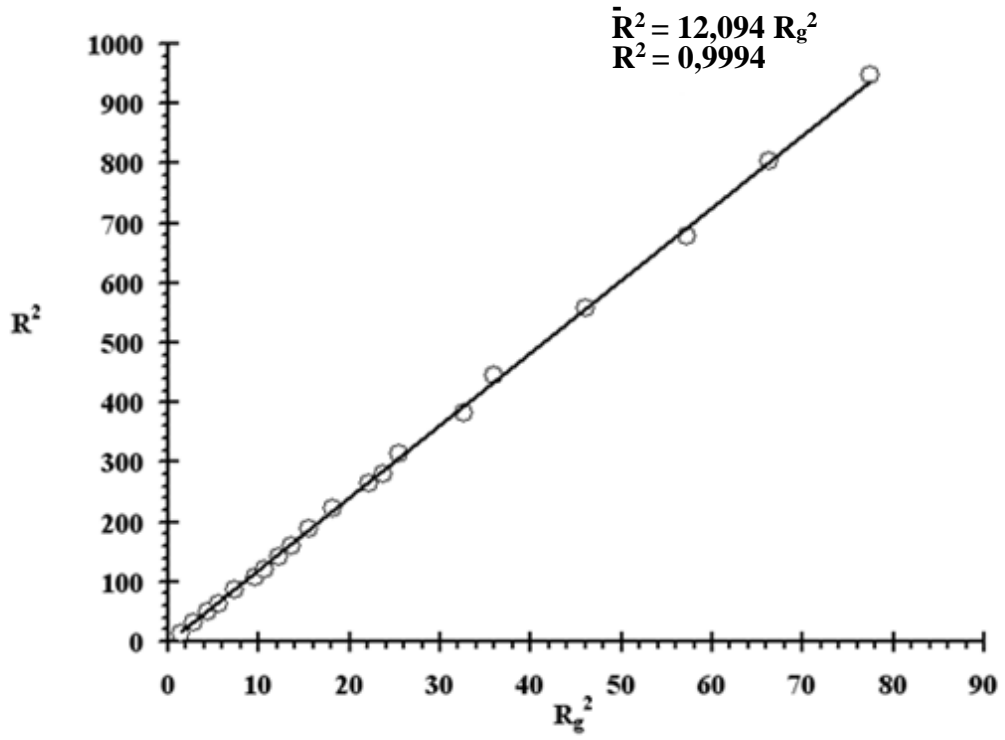
Şekil 8.12: Zincir uzunluklarına karşı \bar{R}^2 değerleri değişimi.

Zincir uzunluklarına karşı uçtan uca uzunluk değerleri grafiğe döküldüğünde sonuçların lineer dağıldığı görülmüştür.



Şekil 8.13: Zincir uzunluklarına karşı \bar{R}_g^2 değerleri değişimi.

Aynı zamanda jirasyon yarıçaplarının karelerine karşı bir grafik oluşturulduğunda da sonuçlar lineer çıkmıştır.



Şekil 8.14: R_g^2 değerlerine karşı R^2 değişimi.

Jirasyon yarıçaplarının karelerine karşı uçtan uca uzunluk değerleri de grafiğe döküldüğünde yine lineer bir eğri elde edilmiştir [38].

9. YORUMLAR

Çalışma boyunca Flory-Huggins Kafes (Lattice) modeline ve kinetik Monte Carlo yöntemine göre tek polimer zinciri kafes içine 3 farklı şekilde yerleştirilmiş ve Kendinden sakınarak yürüme (self avoiding walk) modeline göre zincirin 300 Monte Carlo adımı boyunca uçtan uca uzunluk değişimleri ve çözücü-çözücü, segment-segment ve çözücü-segment değişimleri incelenmiştir. Bu çalışma sonunda elde edilen verilerden biri, yumak ya da kontur uzunluğunda bırakılan zincirlerin, rastlantısal olarak üretilmiş zincirler gibi uçtan uca uzunluk ve çözücü-çözücü, segment-segment ve çözücü-segment etkileşimlerine ulaştıkları bulundu. Bu nedenle çalışmanın ikinci kısmında 10-500 Khun segment uzunluklarında ve herbiri yaklaşık olarak 500 defa üretilen zincirlerin uçtan uca uzunlukları ve jirasyon yarıçapları hesaplanmıştır. Öncelikle 30 birim uzunluğa sahip zincirler rastlantısal olarak, Monte Carlo yöntemine bağlı kalarak ortama bırakılmış ve her biri yine Monte Carlo yöntemi ve Flory Huggins teorisi temel alınarak simülasyon ortamında yürütülmüştür. Her bir zincir 300 defa hareket etmiştir. Zincir hareketlerinin her biri Monte Carlo adımı olarak adlandırılmıştır. Her hareket sonunda zincirin uçtan uca uzunluk değeri, her tekrarlayan birimin birbiriyle olan etkileşim sayısı ve her tekrarlayan birimin çözücüyle olan etkileşim sayısı hesaplanmıştır. Grafikler incelendiğinde rastlantısal olarak yerleştirilen bu zincirlerin paralel sonuçlara sahip olduğu görülmüştür.

Sonrasında kontur uzunluğunda olan (açık) bir zincir ortama bırakılmıştır. Monte Carlo ya bağlı olarak hareket ettirilerek rastlantısal zincir hareketinde hesaplanan değerlerin hepsi burada da hesaplanmıştır. Aynı işlemler ve hesaplamalar yumak şeklinde ortama bırakılan bir zincir içinde yapılmıştır.

Açık zincirde başlangıçta en yüksek uçtan uca uzunluk değeri, en yüksek tekrarlayan birim – çözücü değeri ve en düşük tekrarlayan birimler arası etkileşim sayısı elde edilmiştir. Hareket devam ettikçe tüm bu değerler rastlantısal zincirin sahip olduğu değerlere yaklaşmıştır.

Yumak halde ortama bırakılan zincirde ise başlangıçta açık zincirin tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Hareket ilerledikçe yine rastlantısal hareket eden zincire paralel sonuçlar bulunmuştur.

Yumak ve açık yerleştirilen zincirler rastlantısal hareket etmeye bırakılırsa teta ortamda benzer sonuçlar verdiği görüldükten sonra rastlantısal zincirin hareketi daha detaylı incelenmiştir. 10 ile 500 birim arası uzunluklara sahip zincirler rastlantısal olarak üretilip ortama bırakılmış. Yürümlerine izin verilmeden jirasyon yarıçapları ve uçtan uca uzunluk değerleri ölçülmüştür. Grafikler incelendiğinde zincir uzunluğu arttıkça jirasyon yarıçapı ve uçtan uca uzunluk değerleri paralel olarak artış göstermiştir. Bu da beklenen bir sonuçtur [37-38].

Literatürde yapılan araştırmalar incelendiğinde jirasyon yarıçapı ile uçtan uca uzunluk değerleri arasında lineer ilişki olduğu görülür [37]. Elde edilen sonuçları çeşitli şekillerde grafiğe geçirdiğimizde literatürdeki ile paralel sonuçlar bulunmuştur.

Aynı zamanda yine literatür taraması yapılmış ve polimer çözeltilerinin bu gibi özelliklerinin hesaplandığı, yürüyüşünün incelendiği yazılım programlarının yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. Hazırlanan bu simülasyon programında polimer – çözücü arasındaki etkileşimler hesaplanmaktadır. İlerleyen çalışmalar için hesaplanan bu büyüklükler kullanarak polimerin çözücü içindeki enerji değişimler, enerji değişimine bağlı olarak entropilerdeki değişimler de hesaplanabilir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Ekşi, O., (2007). “Plastik esaslı malzemelerin ısıll şekil verme özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne.
- [2] Savruk, N., Hançerlioğulları, A., Başar, Ş., “A design for apex fusion reactor model by using Monte Carlo Method”, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 18, 201-210, (2005).
- [3] Yurtsever, Ç., İstanbul Teknik Üniversitesi Orbital Dergisi, İTÜKİM, 1, 23-29, (2013).
- [4] Ay, B., (2007). “Organik polimerler ve kullanım alanları”, Bitirme Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- [5] MEGEP, Plastik teknolojisi, Polimerlerin fiziksel özellikleri 2, sayfa 26, Ankara, (2006).
- [6] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Ve Teller E., Equations Of State Calculations By Fast Computing Machines. J. Chem. Phys. 21, 1087, (1953).
- [7] Teraoka, I. Polymer Solutions, Polytechnic University, Brooklyn, New York.
- [8] Saçak M., Polimer kimyasına giriş, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, (1998).
- [11] Akkurt, S., Plastik Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi, İstanbul, (1991).
- [10] Strobl, G., “The physics of polymers: Concepts for understanding their structure and behaviour”, Springer, (1997).
- [12] Philipse, A. P., “Notes on Brown Motion”, (26 Eylül 2014), <http://www.chem.uu.nl/fcc/www/fcc.html>, (2011).
- [13] Pekcan, Ö., (30 Mart 2014), <http://Bilimakademisi.Org/Portfolio-İtems/Prof-Dr-Onder-Pekcan-Arastirma-Alani/>.
- [14] Hançerlioğulları, A., “Monte Carlo Simülasyonu ve MCNP kod sistemi” Kastamonu, (2006).
- [15] Ören, T., “Benzetim: Temel Kavramlar Ve İlerlemeler”, Türkiye Bilişim Ansiklopedisi, Papatya Yayıncılık, İstanbul, (2006).
- [16] Karayalçın, İ.İ., “Yöneylem (Hareket) Araştırması Kantitatif Planlama Ve Karar Verme Yöntemleri”, İstanbul, (1993).
- [17] Howard, K., “Quantitative Analysis For Planning Decisions”, Mcdovald And Evans Ltd, London, 176, (1975).

- [18] Özden, H.Ü., “Simülasyon”, İstanbul Ticaret Üniversitesi, (2008).
- [19] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Ve Teller E., “Equations Of State Calculations By Fast Computing Machines”. J. Chem. Phys. 21, 1087, (1953).
- [20] Düvenci, Ç.B., “İleri Lojistik Sistemleri Tasarımı Ve Analizi”, Beykent Üniversitesi.
- [21] Çakır, O., I. Ulusal Parçacık Hizlandiricileri Yaz Okulu, Ankara, (2005).
- [22] Bados, J. G., Gilles, P., Kırılğan Nesnelere, (Çev. Anahid Hazaryan), Tübitak Popüler Bilim Kitapları, 2. Basım, (1999)
- [23] Al-Harthi, M., A., “Matlab programming of polymerization processes using Monte Carlo techniques”, Chemical Engineering Department, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia.
- [24] Özden, H. Ü., “ [Http://Www.Slideshare.Net/Omerhusrev/Simulasyon](http://www.slideshare.net/Omerhusrev/Simulasyon)”, (2008).
- [25] Hançerlioğulları, A., Apex Hibrid Reaktör Modellemesi İçin Monte Carlo yöntemi Kullanılarak Nötron Transport Hesaplamalarının Yapılması, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, (2003).
- [26] Andersson, C., Flory-Huggins Theory, Applied In Atmospheric Aerosol Modelling, Stockholm University (2008).
- [27] Karasulu, B., Paralel Hesaplama Tekniğinin Monte Carlo Simülasyonunda Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Maltepe Üniversitesi, (2006).
- [28] Fundamentals Of Materials Science Fall, Lecture 24, Flory-Huggins Theory, (2005).
- [29] Ishida, H. Properties Of Polymers, Department Of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.
- [30] Stanley, R.P., Chen, Y. C., Self-Avoiding Walks.
- [31] Hildebrand, J. H., R. L. Scott, The Solubility of Non-Electrolytes. New York, Reinhold, (1950).
- [32] Gnanou Y., Fontanille M., Organic and Physical Chemistry of Polymers, John Wiley and Sons, INC., Publication, USA, (2008)
- [33] Barton, A. F. M., Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, (1983).
- [34] Teraoka, I., Polymer Solutions, An Introduction to Physical Properties, Polytechnic University, John Wiley and Sons, INC., Publication, Brooklyn, New York, (2002).
- [35] S. Trainoff, P. J. Wyatt, in International GPC Symposium 98. R. Nielson, Ed. Waters Milford (1999).

- [36] Sun, S. F., *Physical Chemistry of Macromolecules, Basic Principles and Issues*, St John's University, John Wiley and Sons, INC., Publication, New York, (2001).
- [37] Zheng, Y., Chen, R., Zhao, D.L., Wu, D., "Computer simulation of a single polymer chain in different solvents", *Chinese Journal of Polymer Science* 20,1, 59-64, (2002).
- [38] Vanich, P., "Monte Carlo Simulation of Linear Semiflexible Polymer Chains Near an Impermeable Surface", Master Thesis, Kasetsart University, (2007).

EKLER

EK A: Program Dosyaları

HucreSay.php

Sec.php

sqlkomut.php

AnaProgramRandom.php

AnaProgramYumak.php

AnaProgramAcik.php

HareketModulleri/1_Bir/x_alt.php

HareketModulleri/1_Bir/y_sag.php

HareketModulleri/1_Bir/y_sol.php

HareketModulleri/1_Bir/z_arka.php

HareketModulleri/1_Bir/z_on.php

HareketModulleri/2_Iki/y_sag.php

HareketModulleri/2_Iki/x_ust.php

HareketModulleri/2_Iki/z_arka.php

HareketModulleri/2_Iki/z_on.php

HareketModulleri/2_Iki/y_sol.php

HareketModulleri/3_Uc/x_alt.php

HareketModulleri/3_Uc/x_ust.php

HareketModulleri/3_Uc/y_sag.php

HareketModulleri/3_Uc/z_arka.php

HareketModulleri/3_Uc/z_on.php

HareketModulleri/4_Dort/z_on.php

HareketModulleri/4_Dort/z_arka.php

HareketModulleri/4_Dort/x_alt.php

HareketModulleri/4_Dort/y_sol.php

HareketModulleri/4_Dort/x_ust.php

HareketModulleri/5_Bes/y_sol.php

HareketModulleri/5_Bes/y_sag.php

HareketModulleri/5_Bes/x_alt.php

HareketModulleri/5_Bes/x_ust.php

HareketModulleri/5_Bes/z_on.php

HareketModulleri/6_Alti/z_arka.php

HareketModulleri/6_Alti/y_sag.php
HareketModulleri/6_Alti/x_ust.php
HareketModulleri/6_Alti/x_alt.php
HareketModulleri/6_Alti/y_sol.php
Degiskenler/SDegiskenler.php
Degiskenler/DDegiskenler.php
Degiskenler/Degiskenler.php
Degiskenler/SQL.conf.php
Moduller/MolekulSayisiKontrolu.php
Moduller/Table.php
Moduller/EED.php
Moduller/Yuruyus.php
Moduller/ZincirYerlestir.php
Moduller/ZincirHareketi.php
Moduller/sql.php
Moduller/HucreSay.php
Moduller/HucreSayYeni.php
Moduller/YumakZincirYerlestir.php
Moduller/AcikZincirYerlestir.php
sql/menu.php
sql/index.php
sql/index-yedek.php
sql/head.php
sql/config.konf.php
sql/atommol.php
resimhazirla
resimhazirla/MatrisGoster.php
resimhazirla/data