

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**TEK ve ÇİFT EKSENLİ SIVI KRİSTALLERDE
ISI İLETİM KATSAYISI, ENERJİ ve YOĞUNLUĞUN
MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON İLE HESAPLANMASI**

Ahmet YILDIRIM

FİZİK ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

Doç. Dr. Süleyman YILMAZ danışmanlığında, Ahmet YILDIRIM'ın hazırladığı "Tek ve Çift Eksenli Sıvı Kristallerde Isı İletim Katsayısı, Enerji ve Yoğunluğun Moleküler Dinamik Simülasyon İle Hesaplanması" konulu çalışma 10/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Süleyman YILMAZ

Üye : Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Üye : Prof. Dr. Hüsametdin BULUT

Üye : Doç. Dr. Yunus BABUR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol EROĞLU

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 916

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|---|----------|
| ÖZ | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | iv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | v |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 3 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 7 |
| 3.1. Sıvı Kristaller | 7 |
| 3.1.1. Sıvı kristallerin özellikleri..... | 7 |
| 3.1.2. Sıvı kristallerin düzen parametresi..... | 8 |
| 3.1.3. Sıvı kristal çeşitleri..... | 9 |
| 3.1.3.1. Termotropik sıvı kristaller..... | 9 |
| 3.1.3.1.1. Smektik faz..... | 10 |
| 3.1.3.1.2. Nematik faz..... | 12 |
| 3.1.3.1.3. Kolesterik faz..... | 13 |
| 3.1.3.2. Liyotropik sıvı kristaller..... | 14 |
| 3.2. Bilgisayar Simülasyon Yöntemleri..... | 15 |
| 3.2.1. Moleküler dinamik simülasyon | 16 |
| 3.2.1.1. Klasik mekanikler..... | 16 |
| 3.2.1.2. İntegrasyon algoritmaları | 22 |
| 3.2.1.2.1. Verlet algoritması | 22 |
| 3.2.1.2.2. Verlet hız algoritması | 24 |
| 3.2.1.2.3. Leap-frog algoritması | 25 |
| 3.2.1.2.4. Beeman algoritması | 26 |
| 3.2.1.3. Potansiyel enerji | 26 |
| 3.2.1.4. Periyodik sınır koşulları..... | 28 |
| 3.2.1.5. Komşu atom listesi | 29 |
| 3.2.1.6. Sıcaklık ve basınç kontrolü..... | 30 |
| 3.2.1.7. Moleküler dinamik simülasyon yönteminin uygulama alanları..... | 31 |
| 3.2.2. Sıvı kristallerin bilgisayar simülasyonu..... | 32 |
| 3.2.2.1. Örgü modelleri..... | 33 |
| 3.2.2.2. Katı parçacık modelleri..... | 34 |
| 3.2.2.2.1. Elipsoidler..... | 34 |
| 3.2.2.2.2. Küresel silindirler..... | 36 |
| 3.2.2.3. Gevşek parçacık modelleri..... | 36 |
| 3.2.2.3.1. Lennard-Jones potansiyeli..... | 36 |
| 3.2.2.3.2. Gay-Berne potansiyeli..... | 38 |
| 3.2.2.4. Atomistik modeller..... | 40 |
| 3.2.3. Müller-Plathe yöntemi..... | 40 |
| 3.2.4. Simülasyon detayları..... | 41 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 44 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 59 |
| KAYNAKLAR..... | 61 |
| ÖZGEÇMİŞ | 64 |
| EKLER..... | 65 |
| ÖZET..... | 84 |
| SUMMARY..... | 85 |

ÖZ

Doktora Tezi

TEK ve ÇİFT EKSENLİ SIVI KRİSTALLERDE ISI İLETİM KATSAYISI, ENERJİ ve YOĞUNLUĞUN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON İLE HESAPLANMASI

Ahmet YILDIRIM

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman : Doç. Dr. Süleyman YILMAZ
Yıl : 2011, Sayfa : 85**

Bu çalışmada, hem rastgele hem de 0° , 45° ve 90° lik moleküler yönelime sahip elipsoidal yapıdaki tek ve çift eksenli sıvı kristallerin ısı iletim katsayısı, enerji ve yoğunluk değerleri Moleküler Dinamik simülasyon ile hesaplanmıştır. Isı iletim katsayısı hesaplamaları için LAMMPS paket programıyla birlikte kullanılan Müller-Plathe metodu kullanılmıştır. Smektik, nematik ve izotropik fazlarda yapılan hesaplamalar sonucunda hem tek hem de çift eksenli moleküllerde ısı iletiminin paralel bileşenin dik bileşenden daha büyük olduğu gözlenmiştir. 45° lik moleküler yönelimde ise ısı iletim katsayısı değeri, paralel ve dik bileşenler arasında elde edilmiştir. Ayrıca çift eksenli moleküllerde ısı iletiminin paralel ve dik bileşenleri oranı, tek eksenli molekülerden daha büyük elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Tek eksenli sıvı kristal moleküllerin rastgele moleküler dağılımda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak enerji ve yoğunluk değerleri ve nematik fazda ısı iletim katsayısının paralel ve dik bileşenleri oranı literatürle uyumlu olarak elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER : Sıvı Kristaller, Moleküler Dinamik Simülasyon, Isı İletim Katsayısı, Müller-Plathe Metodu

ABSTRACT

PhD Thesis

CALCULATION OF HEAT CONDUCTIVITY COEFFICIENT, ENERGY AND DENSITY IN UNIAXIAL AND BIAXIAL LIQUID CRYSTALS WITH MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

Ahmet YILDIRIM

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Suleyman YILMAZ
Year : 2011, Page : 85**

In this study, heat conductivity coefficient, energy and density values of the uniaxial and biaxial liquid crystals at the ellipsoidal structure, both of which oriented randomly and has the molecular orientations of 0° , 45° , and 90° , were calculated by Molecular Dynamics simulation. Müller-Plathe method implemented in the LAMMPS package program has been used to calculate the heat conductivity coefficient. As a result of calculations made at the smectic, nematic and isotropic phases, both in the uniaxial and biaxial molecules, the parallel component of the heat conductivity has been greater than the observed perpendicular component. The heat conductivity coefficient value in the molecular orientation of 45° between the parallel and perpendicular components are obtained. Furthermore the heat conductivity ratio between the parallel and perpendicular components of the biaxial molecules has been greater than the obtained uniaxial molecules. The obtained results are compared with the available experimental and theoretical data. The heat conductivity ratio between the parallel and perpendicular components of molecules for the nematic phase and the simulation results for the energy and density as a function of temperature in randomly molecular orientation of the uniaxial liquid crystal molecules is in an excellent consistence with the results reported in the literature.

KEY WORDS : Liquid Crystal, Heat Conductivity, Molecular Dynamics Simulation, Müller-Plathe Method

TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmam boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaőtığım tüm zorlukların özümlemedesinde her türlü desteğini esirgemeyen danıőmanım Doç. Dr. Süleyman YILMAZ'a, teorik analiz kısmındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Erol EROĞLU'na ve çalıőmalarım boyunca bana maddi, manevi her türlü destekte bulunan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|--|----------|
| Şekil 3.1. Katı kristal ile izotropik sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı geçiş..... | 7 |
| Şekil 3.2. a) Moleküllerin yönelim düzeni, b) Düzen parametresi sıcaklık grafiği..... | 8 |
| Şekil 3.3. Sıvı kristallerin sınıflandırılması..... | 9 |
| Şekil 3.4. Temotropik sıvı kristallerin molekül şekilleri..... | 9 |
| Şekil 3.5. Smektik A fazının şematik görünümü..... | 11 |
| Şekil 3.6. Smektik C düzeni | 12 |
| Şekil 3.7. Nematik düzenin şematik görünümü..... | 13 |
| Şekil 3.8. Kolesterik fazın şematik gösterilmesi | 14 |
| Şekil 3.9. Liyotropik bir sıvı kristalin şekli..... | 15 |
| Şekil 3.10. Moleküler dinamik simülasyonun akış şeması..... | 20 |
| Şekil 3.11. İki boyutlu periyodik sistem..... | 28 |
| Şekil 3.12. Komşu atom listesi..... | 30 |
| Şekil 3.13. Katı elipsoid..... | 35 |
| Şekil 3.14. Tek ve çift eksenli sistemler..... | 35 |
| Şekil 3.15. Katı küresel silindir..... | 36 |
| Şekil 3.16. Lennard-Jones potansiyeli..... | 37 |
| Şekil 3.17. Yüklerin birbirini örtmesi..... | 38 |
| Şekil 3.18. Gay-Berne moleküllerinin şematik gösterimi..... | 40 |
| Şekil 3.19. Periyodik simülasyon kutusunun kesitler şeklinde gösterimi..... | 41 |
| Şekil 4.1. Birinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için enerjinin sıcaklığa göre değişimi, kare sembol bizim hesaplama, üçgen sembol literatürden (Berardi,2000)..... | 45 |
| Şekil 4.2. Birinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi, kare sembol bizim hesaplama, üçgen sembol literatürden (Berardi,2000)..... | 45 |
| Şekil 4.3. Birinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi..... | 46 |
| Şekil 4.4. $T^*=2.3$ 'de smektik faz görüntüsü..... | 46 |
| Şekil 4.5. $T^*=2.8$ 'de nematik faz görüntüsü..... | 47 |
| Şekil 4.6. $T^*=3.8$ 'de izotropik faz görüntüsü..... | 47 |
| Şekil 4.7. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için tek eksenli moleküllerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi..... | 48 |
| Şekil 4.8. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için tek eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi..... | 48 |
| Şekil 4.9. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için tek eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi..... | 49 |
| Şekil 4.10. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi..... | 50 |
| Şekil 4.11. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.12. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.13. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için çift eksenli moleküllerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi..... | 52 |
| Şekil 4.14. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için çift eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi..... | 53 |
| Şekil 4.15. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için çift eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi..... | 53 |
| Şekil 4.16. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için çift eksenli moleküllerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi..... | 55 |
| Şekil 4.17. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için çift eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi..... | 55 |
| Şekil 4.18. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için çift eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi..... | 56 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|--|-----------------|
| Çizelge 3.1. Temel niceliklerin indirgenmiş gösterimleri..... | 43 |
| Çizelge 4.1. Birinci simülasyon kutusu için tek eksenli moleküllerin indirgenmiş enerji, yoğunluk ve ısı iletim katsayısı değerleri..... | 44 |
| Çizelge 4.2. İkinci simülasyon kutusu için yönlendirilmiş tek eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri..... | 49 |
| Çizelge 4.3. Farklı moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri..... | 52 |
| Çizelge 4.4. İkinci simülasyon kutusu için yönlendirilmiş çift eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri..... | 54 |
| Çizelge 4.5. Farklı moleküler yönelimler için çift eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri..... | 56 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|------------|-------------------------------|
| λ | Isı iletim katsayısı |
| D | Isıl yayılım katsayısı |
| p | Düzen parametresi |
| χ | Anizotropik şekil parametresi |
| χ' | Anizotropik güç parametresi |
| U | Gay-Berne potansiyeli |
| \hat{n} | Yönelim vektörü |
| N | Parçacık sayısı |
| F | Kuvvet |
| m | Kütle |
| a | İvme |
| V | Hacim |
| P | Basınç |
| r | Konum |
| v | Hız |
| T | Sıcaklık |
| t | Zaman |
| Δt | Zaman adımı |
| E | Enerji |
| b | Bağ uzunluğu |
| b_0 | Dengedeki bağ uzunluğu |
| k_b | Bağ uzunluğu titreşim sabiti |
| k_θ | Bağ açısı titreşim sabiti |
| φ | Torsiyon açısı |
| δ | Faz değeri |
| q | Yük |
| r_c | Kesme mesafesi |
| σ | Parçacıklar arası mesafe |
| ρ | Yoğunluk |

1. GİRİŞ

Katı, sıvı ve gaz fazları maddenin en bilinen halleridir, fakat bilinenin aksine maddenin bunların dışında halleri de vardır. Maddenin tüm bu halleri birbirlerinden farklıdır çünkü her bir halde moleküller farklı bir düzene sahiptirler. Yeryüzünde doğal olarak bulunan veya kimyasal yolla elde edilen bazı organik maddeler; katı, sıvı ve gaz fazının dışında dördüncü bir faz özelliği gösterirler. Katı ve sıvı fazların karışımı ara faz özelliği sergileyen bu malzemelere sıvı kristaller denilmektedir.

Sıvı kristaller ve gösterdikleri ilginç faz değişimleri araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Her türlü mekanik etkiye, sıcaklık ve basınç değişimlerine son derece duyarlı olmaları, öte yandan elektriksel, manyetik ve optik özelliklerinde gözlenen anizotropik davranışlar nedeniyle sıvı kristaller, giderek artan bir ilgi ve geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Sıvı kristaller, ekran endüstrisinde yeni bir devir başlatmış ve temel bilimcilerde büyük ilgi uyandırmıştır (Lueder, 2001). İnsan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içerisindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeniyle, biyofiziksel araştırmalara da yeni bir kapı açmıştır.

Sıvı kristallerin ısı transfer özellikleri son yıllarda büyük bir ilgi alanı olmuştur. Çünkü, sıvı kristaller potansiyel bir kayganlaştırıcıdır (Eidenschink ve Kretschmann, 2009) ve burkulma vizkozitesi sıvı kristal ekranlarda anahtarlama zamanını belirler (Takatsu, 2006). Anahtarlama zamanını belirlemede sadece vizkozitenin değil aynı zamanda ısı iletiminde çok büyük bir rolü vardır (Sarman, 2010).

Sıvı kristallerin sergiledikleri dikkat çekici fiziksel ve termal özelliklerin belirlenebilmesi için teorik ve deneysel çalışmalara ek olarak son yıllarda bilgisayar teknolojisindeki büyük gelişme ile birlikte bilgisayar simülasyonu çalışmaları da sıvı kristalimsi davranışı araştırmak için kullanılan en yaygın teorik tekniklerden biri

olmuştur. Sıvı kristallerin simülasyonları, bilgisayar simülasyonu metodlarının iki genel türü olan Monte Carlo ve Moleküler Dinamik tekniklerine dayanır. Monte Carlo simülasyonları klasik çok parçacıklı sistemlerin statik özelliklerinin topluluk ortalamasını hesaplamak için kullanılırken, Moleküler Dinamik metodunda verilen bir sistemin hareket denklemleri küçük zaman basamaklarında nümerik olarak çözülür.

Bilgisayar simülasyonları, gerçek sistem özellikleri hakkında bilgi vermeyi ve verilen potansiyel içinde etkileşen oldukça küçük parçacık sistemlerine ait tam sonuçların üretilmesiyle model sistemlere dayandırılan teorilerin test edilmesini amaçlar. Sistem yüzey etkilerini indirmek ve hacim davranışına uygun yaklaşımı elde etmek için uzay boyunca tekrarlanabilir. Bilgisayar simülasyonları çözülmesi oldukça zor olan veya yaklaşık metodlarla çözülebilen istatistiksel mekanikteki problemlerin tam çözümlerini sağlamada da önemli bir role sahiptir (Frenkel, 1996).

Bu çalışmada izotermal-izobarik toplulukta (NPT) Moleküler Dinamik simülasyon ile tek eksenli (uniaxial) ve çift eksenli (biaxial) sıvı kristal ortamların analizi yapılmıştır. Gay-Berne potansiyeli kullanılarak tek eksenli ve çift eksenli sıvı kristallerle gerçekleştirilen bu çalışmada hem rastgele hem de 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelime sahip elipsoidal yapıdaki moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı, enerji ve yoğunluk değerlerinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sarman ve Evans (1993), Gay-Berne sıvısına şekil veren bir model sıvı kristalin tensörleri ısı yayılımı (D) ve ısı iletim (λ) katsayılarını hesaplamak için renk iletim algoritması ve ısı akış algoritması “*Evans*” kullanmıştır. Nematik fazdaki λ ve D 'nin enine bileşenleri düşük yoğunlukta ve aynı sıcaklıkta izotropik faz için hemen hemen aynı olarak bulunmuştur ve izotropik faz, nematik sıvı kristal faz ve smektik-B fazının iletimleri karşılaştırılmıştır. λ ve D 'nin paralel bileşenleri enine bileşenlerinin iki ve dört katı kadar büyük çıkmıştır. Smektik-B fazında ısı iletim oranı üç kat kadardır oysaki yayılım katsayısı bu fazın katıya benzer doğasından dolayı aslında sıfırdır. Sonuçlar Green-Kubo bağıntıları değerlendirilerek test edilmiştir.

Zannoni (1993), parçacıklar arasında kenardan kenara ve uçtan uca etkileşimleri arttıran güç parametreleriyle ($\mu=1, \nu=3$) birlikte Gay-Berne potansiyeliyle etkileşen 512 ve 1000 parçacıklı iki sistemin kapsamlı Monte Carlo çalışmalarını yapmıştır. Sistemin nematik, smektik ve izotropik fazları gözlemlenmiştir ve düzen parametreleri $\langle p_2 \rangle$, $\langle p_4 \rangle$, moleküller arası dağılım ve $\rho^* = 0.30$ ölçekli yoğunlukta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak diğer gözlenebilir nicelikler hesaplanmıştır.

Sarman (1994), tek eksenli moleküllerden meydana gelen bir sıvı kristalin yönelim vektörünün açısız hızını ayarlayan Gaussian kısıtlamalı bir algoritma planlamıştır. Bu çalışmada uzamış (prolate) ve oval (oblate) şeklindeki elipsoid sıvılardan meydana gelen iki nematik sıvı kristalin ısı iletimlerini hesaplamak için dengede ve dengede olmayan moleküler dinamik yöntemler kullanılmıştır. Uzamış sıvıda yönelim vektörüne paralel ısı iletimi λ_{\parallel} , yönelim vektörüne dik ısı iletiminden λ_{\perp} daha büyüktür. Oval sıvıda ise $\lambda_{\perp} > \lambda_{\parallel}$ 'tir.

Allen ve ark. (1996), nematik sıvı kristallerin Frank elastik sabitlerinin Moleküler Dinamik hesaplanmasını yapmıştır. Gay-Berne potansiyelinin iyi bilinen iki değişik şekli kullanılmıştır, 1000-8000 molekül aralığında büyük boyutlardaki sistemler kullanılarak ve dalga vektörünün bir fonksiyonu olarak moleküllerin yönelim dalgalanmaları ölçülerek elastik sabitler belirlenmiştir. Simülasyonların bazılarında Lagrangian kısıtlamalarının bir seti, nematik yönelimini sabitlemek için hareket denklemlerine eklenmiştir. Diğer fazlarda bu tür kısıtlamalar uygulanmamıştır.

Wilson (1997), Moleküler Dinamik simülasyonları sekiz-site Lennard-Jones alkil zinciriyle bağlı iki Gay-Berne parçacığından meydana gelen sıvı kristal moleküller için tanımlamıştır. Hesaplamalar 6.4 ns'ye kadarlık simülasyon zamanları için *NPT* ve *NVE* topluluklarda 512 molekül için yapılmıştır. Sistem sırasıyla izotropik sıvı, smektik-A, smektik-B fazlarını sergiler. Simülasyonlar, izotropik sıvıdan soğutmada yaklaşık olarak 6 ns'lik bir periyotluk zamanın üzerinde smektik-A sıvı kristal gelişimini gösterir. Model moleküller esnek olarak görünmüşler ve smektik-A fazında şekil değiştirebilirler. Sıcaklık azaldığı zaman smektik moleküllerde tabakaların yerleşiminde küçük bir artışa neden olan uygunsuz şekil damlalarının sayısı artmıştır.

Berardi ve Zannoni (2000), $N=8192$ 'lik bir sistemin çekici-itici çift eksenli Gay-Berne parçacıkları izotermal izobarik sistemde Monte Carlo simülasyonu ile incelemiştir. Bu termotropik model sistemde tek eksenli ve çift eksenli nematik ve çift eksenli ortogonal smektik faz gözlenmiştir. Hem şekil olarak hem de etkileşim olarak pozitif çift eksenliler, çift eksenli istifleme eğilimindedir, aynı zamanda smektik tabakanın oluşumunda da etkileri vardır. Negatif çift eksenliler ise sabit ve geniş bir çift eksenli nematik özellik sağlar.

Miguel ve Vega (2002), $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$ anizotropi parametreleriyle Gay-Berne modelinin faz diyagramını, bilgisayar simülasyonları yardımıyla değerlendirmiştir. Sıcaklıkların birkaç değeri için *NPT* simülasyonları, referans bir yoğunlukta katının serbest enerjisinin belirlenmesine yardımcı olan katı fazlar için yapılmıştır.

Literatürdeki izotropik ve nematik fazların serbest enerjileri ve hal denklemi kullanılarak sıvı-katı dengesi, seçilen sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Başlangıç noktası olarak bu sıvı-katı denge sonuçlarını alma, sıvı-katı denge eğrisinin Gibbs-Duhem integrasyonu ile geniş bir sıcaklık aralığında belirlenmesine yardımcı olmuştur.

Sato (2006), nematik sıvı kristallerin dinamikleri üzerine büyük bir dış alanın etkisini, izotermal izobarik koşullar altında Moleküler Dinamik simülasyonla araştırmıştır. Büyük bir manyetik alanın varlığında nematik sıvı kristalin meydana geldiği sistem için ikinci dereceden yönelim düzen parametresinin $\langle P_2 \rangle$ bir fonksiyonu olarak moleküler dinamikler, dış alan uygulanmayan benzer bir sistemle karşılaştırılmıştır. Moleküllerin ötelenme hareketi, ötelenme difüzyon katsayısı tensörü ve anizotropinin bir fonksiyonu olarak belirlenir ve teorik olarak tahmin edilen değerlerle karşılaştırılır. Moleküllerin dönme dinamikleri birinci ve ikinci dereceden yönelimsel zaman korelasyon fonksiyonlarıyla analiz edilmiştir. Dış alan uygulanmayan bir sistemdeki gibi $\langle P_2 \rangle$ arttığında dik yönelimdeki ötelenme difüzyon katsayısı azalmasına rağmen, yönelim ile ilgili paralel ötelenme difüzyon katsayısı büyük alan tarafından kısıtlanmıştır. Bununla birlikte güçlü manyetik alanın önemsiz bir etkisi dönen moleküler dinamiklerde gözlenmiştir.

Hamaneh ve Taylor (2008), bir polimer yüzeyde sıvı kristal bağlanma (anchoring) birkaç farklı uzunluk ölçeğindeki etkileşimlerden ortaya çıkar. Moleküler düzeyde bir sıvı kristal molekül altlık bir polimer zincirle yönelim eğiliminde olabilir, nanometre mertebesindeki mikro kanallar yüzey gerilmelerinden dolayı nanometre ölçekteki dalgalanmalar veya bir polimer zincirin periyodik olarak tekrarlanan yapısından oluşabilir. Daha büyük bir ölçekte, homojen olmayan yüzey ve mikro kanalların ikincil etkisi vardır. Sıvı kristal sabitlemede polimer yüzeyin topografisi ve moleküler düzey etkileşiminin önemli ilişkisini araştırmak için atomistik Moleküler Dinamik simülasyonların toplam 900 ns'den daha fazlası yapılmıştır. Polivinil alkol altlık üzerine 32 adet 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) molekülünün varlığında elde edilen sonuçlarda sıvı kristal yönelim düzeninin altlık zincir yönelimi tarafından belirlendiği görülmüştür.

Brown ve ark. (2009) sıvı kristal nano damlacıkların kümelenmesini Moleküler Dinamik simülasyonla araştırmıştır. Paralel Moleküler Dinamik kodda çift eksenli elipsoidal parçacıklar için Gay-Berne potansiyeli uygulanarak Berardi'nin (2007) önceki çalışmaları daha geniş zaman aralığında büyük sistemler için genişletilmiştir. Küçük sıvı kristal nano damlacıkları çözelti içinde hareketsiz değildir ve küçük damlacıklar geniş bir zaman aralığında sadece bir damlacık içine kümelenirler. Nematik ve izotropik düzendeki sıcaklıklar için bu damlacık geniş bir zaman aralığında hareketsizdir ama yüksek sıcaklıklarda düzgün fazlar için bu hareketsizlik bozulmaktadır.

Sarman ve Laaksonen (2010), Gay-Berne sıvısının temelinde izotropik-nematik, nematik-smektik-A sıvı kristal fazların ısı iletimini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Isı iletimini hesaplamak için dengede olmayan Moleküler Dinamik simülasyonlar ve Green-Kubo yöntemi kullanılmıştır. İzotropik fazda ısı iletiminin paralel ve dik bileşenleri eşittir fakat nematik fazda paralel bileşen bir plato değere doğru artar iken dik bileşen azalan sıcaklık ile lineer olarak azalır. Bu davranışın nedeni, düzen parametresi ısı transferini artırırken, paralel yöndeki artan mobilitedir. Fakat artan kenar-kenar çarpışmaları dik yönde moleküler mobiliteye engel olur. Paralel ve dik bileşenler arasındaki oranın yaklaşık olarak 2.5:1 olduğu gözlenmiştir ki bu oranlar 5CB gibi gerçek sistemler için de hemen hemen aynıdır.

Sarman ve Laaksonen (2011), tek ve çift eksenli nematik sıvı kristalleri temsil eden bir moleküler model sistemin ısı iletimini hesaplamak için dengede olmayan Moleküler Dinamik ısı akış algoritması kullanmıştır. Diskotik nematik fazda ısı iletiminin dik bileşeni paralel bileşenden daha büyüktür. Kalamitik nematik fazda ise paralel bileşen daha büyüktür. Çift eksenli nematik fazda ısı iletiminin üç bileşeni vardır. Moleküllerin uzun eksenli boyunca olan ısı iletimi en büyük, geniş-kenarlı eksen boyunca ısı iletimi en küçük ve bu iki eksene dik olan yönelimde ise ısı iletiminin büyüklüğü bunların arasındadır.

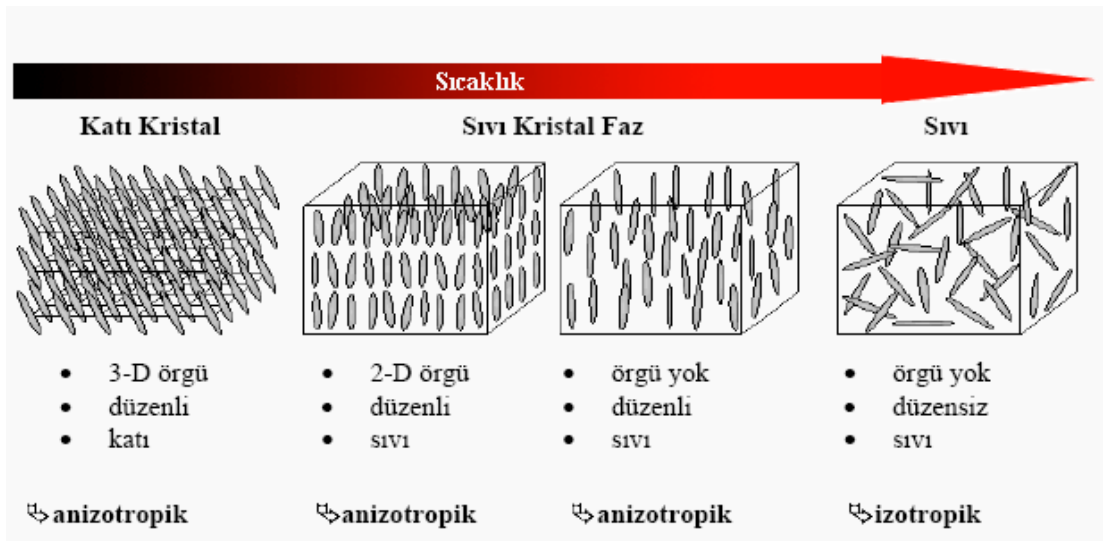
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Sıvı Kristaller

3.1.1. Sıvı kristallerin özellikleri

Sıvı kristaller, düzensiz moleküler yapıya sahip olan sıvılar ile düzenli moleküler yapıya sahip olan kristaller arasındaki mezofaz (arafaz) durumundaki malzemelerdir. Katı fazda moleküller veya atomlar belirli örgü konumlarında oldukça düzenli bir şekilde dizilmişlerdir fakat dönme serbestlikleri yoktur. Sıvı fazda ise moleküller düzensiz bir şekilde dizilmişlerdir ve dönme serbestlikleri vardır.

Fiziksel özellik açısından kristallere, organik yapı açısından sıvılara benzer özellik gösteren sıvı kristaller; sıcaklığa bağlı olarak faz geçişi gösterirler. Şekil 3.1’de katı kristal ile izotropik sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı bu geçiş görülmektedir. Katı kristal yapıda moleküller üç boyutta düzenli bir şekilde dizilmişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla örgü düzenliliği önce iki boyuta inmektedir, daha sonra belirli bir sıcaklık değerinde moleküller arasındaki bağların kopmasıyla bu düzen tamamen kaybolmaktadır ve yapı izotropik sıvı faza geçmektedir.



Şekil 3.1. Katı kristal ile izotropik sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı geçiş

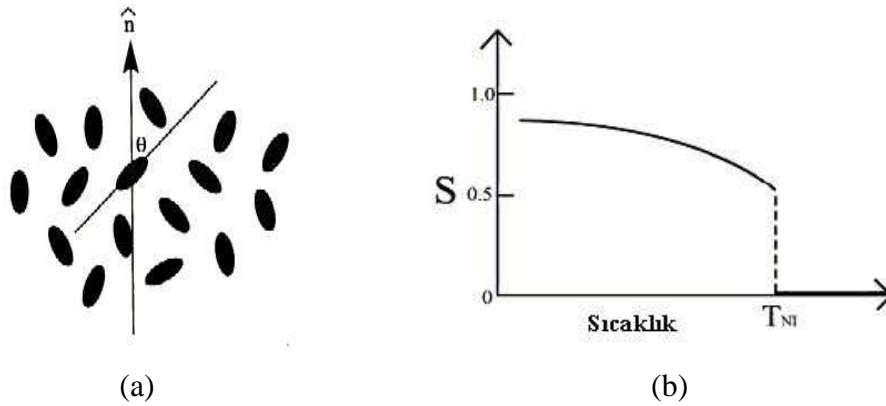
Katı ile sıvı faz arasında bulunan sıvı kristalik fazın, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığı kapsadığı belirtilir. Sıvı kristaller; viskoz, jelatimsi materyaller olup, sıcaklığı artırılırken saydam hale dönüşerek sıvılara benzerler. Diğer yandan ışığı kırıp, yansıtıklarından dolayı ise, kristallere benzerler. En genel özellikleri arasında; çubuk-benzeri moleküler yapıda olmaları, uzun eksenlerinin kararlılığı, kuvvetli dipollere sahip olmaları veya kolay polarize olabilir özellikte olmaları sayılabilir.

3.1.2. Sıvı kristallerin düzen parametresi

Sıvı kristallerde moleküllerin özel bir düzeni mevcuttur. Ne kristaller gibi düzenli bir moleküler yapıya, ne de sıvılar gibi tamamen düzensiz bir yapıya sahiptirler. Sıvı kristaller kristal yapıdaki anizotropik düzen ile sıvı yapıdaki izotropik düzen arasında bir davranış sergiler. Moleküler yönelim ve yerleşimi belirleyen düzen parametresi,

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (3.1)$$

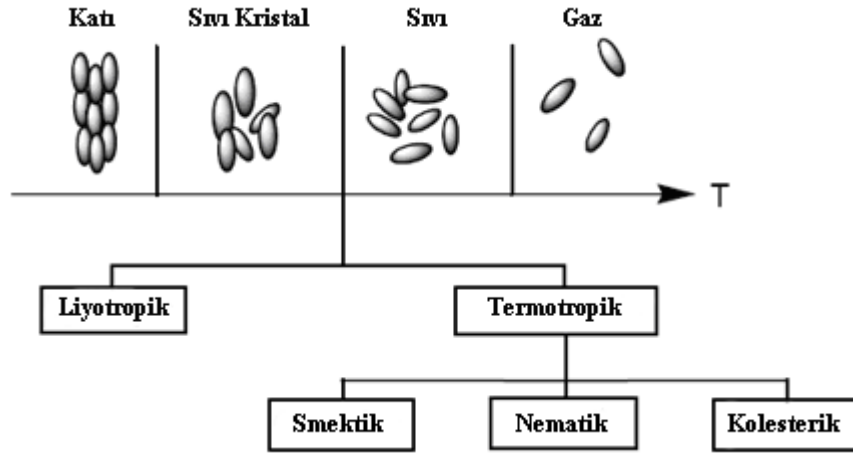
ile ifade edilir. Burada, θ kristal yönelimi ile moleküler yönelim (director) arasındaki açıdır. S'nin değerine göre, pek çok sıvı kristal faz durumu vardır (Gennes,1993). Sıvı kristaller için düzen parametresi $0 < S < 1$, $S \cong 1$ civarında kristal özelliğe, $S \cong 0$ civarında ise sıvı özelliğe daha çok yaklaşır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. a) Moleküllerin yönelim düzeni, b) Düzen parametresi sıcaklık grafiği

3.1.3. Sıvı kristal çeşitleri

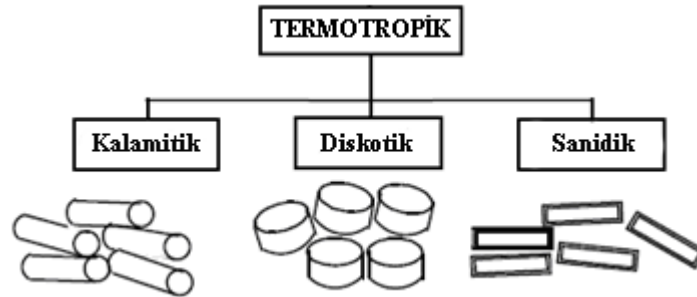
Sıvı kristaller, termotropik ve liyotropik olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilirler (Şekil 3.3). Eğer fazlar arasındaki geçişler sıcaklık değişimi ile gerçekleşiyorsa, o zaman bunlar termotropik sıvı kristallerdir. Ancak; farklı bileşenlerin karışımı ile faz geçişleri, yoğunluğa da bağlı olabilirler. Bu tür sıvı kristallere ise liyotropik sıvı kristaller adı verilmiştir.



Şekil 3.3. Sıvı kristallerin sınıflandırılması

3.1.3.1. Termotropik sıvı kristaller

Lineer olduğu kadar non-lineer optik özelliklerinden dolayı çok fazla incelenen ve en geniş kullanım alanına sahip olan sıvı kristaller termotropik sıvı kristallerdir (Khoo, 1995). Onlar sıcaklığın fonksiyonu olarak çeşitli sıvı kristallik fazlar sergilemektedirler. Termotropik sıvı kristallerin üç tip molekül şekli vardır (Şekil 3.4): Kalamitik (katı çubuk gibi), Diskotik (disk gibi) ve Sanidik (tuğla veya briket gibi).



Şekil 3.4. Termotropik sıvı kristallerin molekül şekilleri

Moleküler yapıları oldukça karmaşık olmasına rağmen, termotropikler çoğunlukla “katı çubuklar” olarak tanıtılmaktadırlar. Bu katı çubuklar birbiriyle etkileşerek farklı, düzenli yapılar oluşturmaktalar. Bunlar termotropik sıvı kristallerin üç ana sınıfıdır: smektik, nematik ve kolesterik. Smektik sıvı kristallerin, moleküllerin konumsal ve yönelimsel düzenine bağlı olarak bazı alt sınıflandırmaları vardır. Bu mezofazlar tanımlanmış ve uzun- ve kısa-erimli düzen, yönelimsel dağılım fonksiyonu gibi çok sayıda fiziksel parametre ile karakterize edilmiştir.

Sıvı kristallerde sıcaklık artışına bağlı olarak katı fazdan izotropik faza doğru bir faz geçişi vardır. Sıcaklığın değişimine bağlı olarak soğutulma işleminde ise sıvı davranış sergileyen izotropik fazdan, daha kararlı bir yapıya sahip olan nematik faza geçiş gözlenir. Moleküler simetrinin gereği olarak, izotropik fazdan nematik faza geçişte birinci dereceden faz geçişi gözlenir. Bunun nedeni, izotropik ile nematik geçiş sırasında entalpinin yüksek, entropinin düşük olmasıdır. İzotropik sıvı ile smektik A fazı arasındaki geçişler yine birinci dereceden geçişlerdir. Nematik fazdan smektik-A fazına geçişte hem birinci dereceden (enerjinin zamanla değiştiği), hem de ikinci dereceden (enerjinin hızının zamanla değiştiği) faz geçişleri gözlenir. Bu geçişler, özellikle nematik fazın genişliğine, yönelim düzenine ve yerleşim düzenine bağlı geçişlerdir (Chandrasekhar, 1992).

Termotropik sıvı kristaller; hesap makinesi, bilgisayar ve saat ekranları, sıvı kristal renk termometreleri gibi cihazlarda yaygın bir kullanım bulmaktadır. Bugün için elektronik cihazların görüntüleme sisteminde en çok kullanılan materyal nematik sıvı kristallerdir. Nematiklerin optik ve ısıl özelliklerinin uygulanan elektrik veya manyetik alanla yapısal ve fiziksel değişim sergilemesi, bu sıvı kristallerin daha çok kullanımına neden olmaktadır.

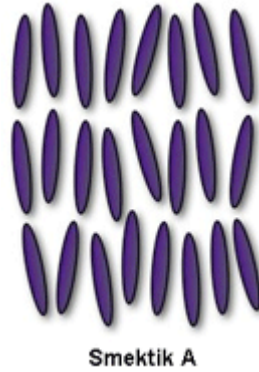
3.1.3.1.1. Smektik faz

Smektik sıvı kristaller moleküllerin yönelimine, bazı durumlarda ise bağ yönelimine ek olarak konumlarından dolayı sahip oldukları düzene göre farklılık göstermektedirler. Genel olarak çubuk biçimli molekülleri vardır. Sekiz simetrik

fazın deneysel olarak tanımlanmasına (A, B, C, C*, D, E, F, G, H, H*) rağmen, üçü dışında tam olarak karakterize edilmemiştir. Bu fazların molekül düzenlerinin doğasında hala gözle görülür belirsizlik vardır.

En iyi şekilde anlaşılmış, simetrik A, B ve C fazlarında benzer olan özellik, öteleme düzenlerinin bir dereceli olmasıdır. Sözü geçen durum bizi tabakalar halindeki yapıya götürür. Kısmen öteleme düzenleri sonucunda smektik fazlar hem nematik hem de kolesterik fazdan daha fazla vizkozdur.

a) Smektik A düzeni: Smektik A mezofazı katmanlı yapılı ve iki boyutlu kristallere benzerdir (Şekil 3.5). Moleküllerin ağırlık merkezleri bir tabakada yerleşir, tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin uzunluklarına eşittir. Moleküllerin dizilmesini karakterize eden \hat{n} yönelim vektörü tabakalara dik olarak yönelmiştir. Smektik A'lar optiksel olarak bir eksenlidir ve optik eksen, tabakalara dik olarak yönelmiştir. Çok kısa uzaklıklar dışında smektik mezofazının moleküllerinin kütle merkezleri ile ilişkileri yoktur. Böylece tabakalar tek tek sıralanmıştır. Simetrik A fazı, tabaka normaline paralel eksendeki sonsuz katlı dönme simetrisinden dolayı, ısısız denge durumunda optiksel olarak tek eksenlidir.

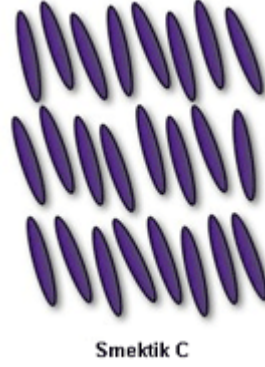


Şekil 3.5. Smektik A fazının şematik görünümü

b) Smektik B düzeni: Smektik B mezofazında, tabakaların artık akışkan olmadığı, A ve C fazlarının tersine, smektik B fazının mekanik özelliklerinin üç boyutlu düzene sahip maddelerden beklenenden oldukça farklı olduğu görülür.

Smektik B fazının plastik kristal olduğu önerilmiştir. Smektik B fazları sonlu yönelim açısına bağlı olarak iki eksenli ve tek eksenli olabilir.

c) **Smektik C düzeni:** Smektik C mezofazının düzeni, moleküllerin belli bir açıda yönelimini temsil eder (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Smektik C düzeni

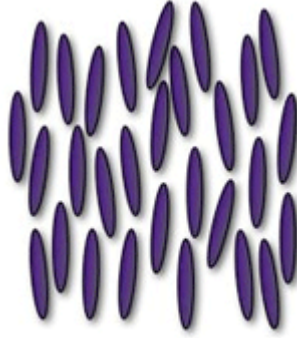
Smektik C mezofazının, smektik A mezofazı ile oldukça yakın benzerliği vardır. En önemli fark, smektik C moleküllerinin tabaka normalerine göre uzun moleküler eksenle bir θ açısı altında yönelmiş olmasıdır. Moleküllerin ağırlık merkezleri bir tabaka üzerinde yerleşir, tabakaların kalınlığı moleküllerin uzunluğundan azdır. Moleküllerin hareketliliği smektik A fazına benzerdir. Yine de uzun eksenler etrafındaki dönmeler, smektik A fazına göre biraz daha fazla engellenir. Smektik C mezofazı, optiksel olarak iki eksenlidir.

3.1.3.1.2. Nematik faz

Nematik sıvı kristallerin molekül düzeninde yapı tabaka halinde olmayıp, moleküllerin ağırlık merkezlerinin sıralanması rastgeledir (Şekil 3.7). Nematik düzeni oluşturan moleküllerin sıralanmasında uzun erimli düzen yoktur. Ancak uzun erimli (LR) düzen, moleküllerin yönelimine yani eksenlerinin sıralanmasına göre gerçekleşir.

Moleküllerin her biri diğerine göre paralel olma eğilimindedir. Nematik sıvı kristaller, optiksel olarak bir eksenli olup, optik eksen \hat{n} yönelim vektörü

doğrultusunda yönelmiştir. Nematik sıvı kristal moleküllere, optiksel olarak etkin moleküller eklenerek sarmal (heliks) yapıdaki kolesterik yapıyı oluşturmak mümkündür. Isıl denge durumunda, nematik faz ∞/mm simetriye sahiptir, bundan dolayı tek eksenlidir. Temel eksen olan \hat{n} 'nin yönü de uzayda sabittir.



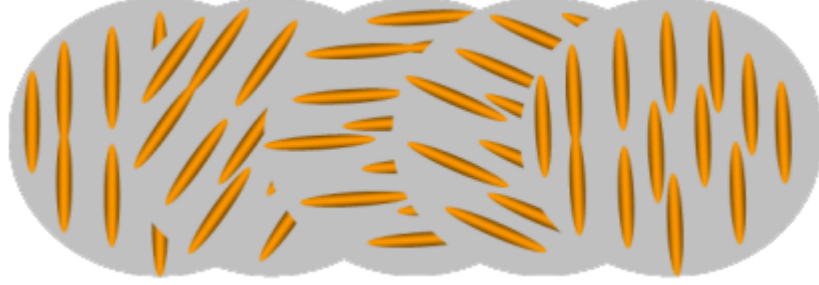
Nematik

Şekil 3.7. Nematik düzenin şematik görünümü

3.1.3.1.3. Kolesterik faz

Bu sıvı kristaller, nematiklere göre daha çok moleküler simetriye sahiptir. Şematik yapıları nematiklerin heliks şeklindeki tabakalara yerleşimiyle temsil edilir (Şekil 3.8). Moleküllerin ağırlık merkezlerini ve yönlerini karakterize eden \hat{n} eksenini, bir yüzeye yerleşir. Böylece temel eksen \hat{n} yönelim vektörünün yönü sabit kalmaz ve yüzeyden yüzeye geçerken değişir ve heliks şeklini oluşturur. Kolesterikler heliks adımı ile karakterize edilir. Bu heliks adımı, hem sola, hem sağa yönelimli olabilir. Heliks adımı sıcaklık, basınç ve alanların etkisiyle değişir. Heliksin eksenine dik yönde ve belli büyüklükte manyetik veya elektrik alan uygulanarak kolesteriğin heliks yapısını bozup, nematik yapıyı oluşturmak mümkündür. Sola veya sağa yönelmiş kolesteriğe, belli derişimdeki ters yönelimli kolesterik ekleyerek heliks yapıyı bozmak mümkündür. Bu bozunma yöntemiyle nematik yapı oluşturulur. Optiksel olarak iki eksenlidirler ve optiksel eksen, sarmalın eksenine paralel yöndedir.

Nematik fazda uzun erimli öteleme düzeninin eksikliği kolesterik fazda akışkanlığa neden olur. Bu durum, küçük ölçekte nematik ve kolesterik düzenin çok benzer olduğunun kanıtıdır (Helfrich, 1980).

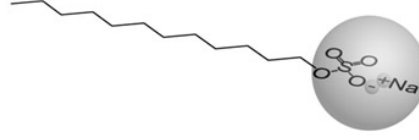


Şekil 3.8. Kolesterik fazın şematik gösterilmesi

Faz değişim bölgesinde, sıvı kristalde \hat{n} yönelim vektörü elektrik alan uygulanmasıyla değiştirilebilir. Kolesterik fazda moleküller, uygulanan alanla kendilerini aynı doğrultuya getirmeye meylederler (Yılmaz ve Koc, 2005). Her bir katmandaki \hat{n} yönelim vektörünün bir dış alan boyunca aynı doğrultuya gelme yeteneği moleküllerin elektriksel doğasıyla ilgilidir. Sıvı kristale bir dış elektrik alan uygulandığı zaman, dipolü oluşturan moleküller uygulanan alanın yönü doğrultusunda kendilerini yönlendirmeye meylederler. Moleküllerin elektrik alanına bağlı yönelmeleri sonucunda, eksene bağlı dielektrik özellikleri değişir. Bu değişim maddenin ışığa karşı etkileşmesini belirleyen optik özelliklerinde değişime neden olur.

3.1.3.2. Liyotropik sıvı kristaller

Liyotropik sıvı kristaller iki veya daha fazla organik bileşikten oluşurlar (Chandrasekhar, 1992). Termotropik sıvı kristallerin faz geçişleri sıcaklığa bağlıyken, liyotropik sıvı kristallerin faz geçişleri hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Genellikle bileşenlerden biri amfifilik moleküller (suyla güçlü bir şekilde etkileşen *hidrofilik* ve suyla etkileşmeyen *hidrofobik* kısma sahip moleküller) ve diğeri ise sudur. Böyle bir sisteme benzer örnek Şekil 3.9'da verilen su içinde sabundur (sodium dodecyl sulphate, $C_{12}H_{25}NaSO_4$).



Şekil 3.9. Liyotropik bir sıvı kristalin şekli

Liyotropik sıvı kristaller, temizlik ürünlerinde ve ilacın sindirim sistemini tahrip etmesini önlemek için medikal alanda yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca; membranlar amfifilik yağlardan oluştukları için biyolojik zarlardaki rolleri açısından da çok önemlidirler.

3.2. Bilgisayar Simülasyon Yöntemleri

İlk bilgisayarlar, istatistik mekaniğin özel problemleri için kullanılmıştır. Metropolis ve ark. (1953) bilgisayar simülasyonu ile yoğun madde araştırmalarında bu konuda öncü olmuşlardır. Bunların ilk çalışmaları “Metropolis Monte Carlo” olarak bilinir ve bu metod “Monte Carlo” (MC) metodu olarak isimlendirilir. Bu metod büyük bir faz uzayından ziyade konfigürasyon uzayı üzerinde çalışmıştır. Zamana bağlı nicelikler hakkında herhangi bir ipucu olmadığından dinamik özellikler hakkında bilgi MC metodu ile elde edilememiştir.

MC metodu, bir sistemin belirli bir andaki veya dönemdeki durumu söz konusu ise buna ilişkin olarak (zaman boyutunu içermeyecek biçimde) bir model oluşturup, bu model üzerinden örnekleme deneyleri hazırlama tekniği olarak tanımlanabilir. Rastgele üretilen sayılardan faydalanılarak istatistiksel simülasyonlar yapılır. Monte Carlo simülasyonu; hücre simülasyonu, dağılım fonksiyonları, sayısal analiz, doğal olayların simülasyonu, atom ve molekül fiziği, nükleer fizik ve yüksek enerji fiziği modellerini test eden simülasyonlar, deneylerde kullanılan aletlerin simülasyonu (örneğin bir madde içerisinde x-ışınlarının dağılımı) alanlarında kullanılır.

Diğer bir önemli metod ise Moleküler Dinamik (MD) tekniğidir. MD simülasyon yöntemi, çok parçacıklı sistemlerin mikroskobik boyutta dinamik ve makroskobik boyutta statik özelliklerinin istenilen simülasyon süreci boyunca

değişimini inceler. Faz uzayında gösterilen noktalar boyunca hareket denklemlerinin çözümlerinin yapılabilmesini sağlamaktadır. İlk MD hesaplamalar Alder ve Wainwright (1957) tarafından yapılmıştır. Aynı hızda fakat farklı yönelimli 100 bileye'nin hareketine, iki veya üç boyutlu çözümler getirdiler. Yaptıkları çalışmada bu yöntemle termodinamik özelliklerin hesaplanabilirliğini gösterdiler.

3.2.1. Moleküler dinamik simülasyon

3.2.1.1. Klasik mekanikler

Makroskobik niceliklerin kuantum mekaniksel yasalarla belirlenmesinde, bilinmesi gerekli olan şey, makroskobik sistemi oluşturan parçacıkların durgun kuantum durumlarıdır. Örneğin bir parçacıklar sisteminin kuantum durumları biliniyorsa, o sistemin makroskobik niceliği olan entropi bulunabilir. Entropisi belirlenebilen bir sistemde sıcaklık, basınç, kimyasal potansiyel ve mıknatıslanma gibi öteki nicelikler kolayca bulunur.

Bu nedenle, bir makroskobik sistemde istatistiksel yöntemleri oluştururken, her şeyden önce bilinmesi gereken şey, sistemin durgun kuantum durumlarıdır. Öte yandan, enerjisi sabit kalan bir sistemde durgun kuantum durumu demek, bir parçacığı belli bir hacim elemanı içinde bulma olasılığının zamandan bağımsız olması demektir. Başka bir deyişle, bir sistemin durgun kuantum durumu, o sistemin tüm gözlenebilen fiziksel niceliklerinin zamandan bağımsız, yani sistemin dengede olmasını sağlayan koşuldur.

Bir fiziksel sistem çok sayıda atom ya da molekülden oluştuğu için, çoğu zaman çok sayıda dinamik serbestlik derecesine sahiptir. Fiziksel olarak *serbestlik derecesi*, sistemin bağımsız olarak yapabileceği hareket türlerinin sayısıdır. N atomlu bir molekül 3 boyutlu bir koordinat sistemine yerleştirilirse $3N$ tane serbestlik derecesine sahip olur. Eğer molekül lineer değilse 3'ü dönme, 3'ü ötelenmeye aittir. Geri kalan $3N-6$ tane hareket de titreşim serbestlik derecesini oluşturur. Eğer molekül

lineer ise 3'ü ötelenmeye, 2'si dönmeye aittir. Geri kalan $3N-5$ tanesi de titreşim kipine aittir. Bu ifadeleri genellersek;

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{\text{toplam}} - 6 = 3N - 6 \quad \text{Lineer olmayan moleküller için} \quad (3.2)$$

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{\text{toplam}} - 5 = 3N - 5 \quad \text{Lineer moleküller için} \quad (3.3)$$

olur (Atkins, 1983). En genel haliyle tek bir katı cismin hareketleri ve konumu, birbirine dik 3 eksen boyunca ötelenmeler ve bu eksenlerin çevresindeki dönmeler ile tanımlanabilir. Dolayısıyla böyle bir cismin toplam 6 serbestlik derecesi olabilir.

Böyle bir sistemde, alışlageldiği biçimde, yalnızca sıcaklık, enerji ve basınç gibi fiziksel niceliklerin ölçülmesi ile belirlenen duruma o sistemin *makroskopik durumu* adı verilir. Öte yandan, bu sistemi oluşturan parçacıklardan her birinin konum ve momentumunun ayrı ayrı belirlenmesi sistemin *mikroskopik durumunu* oluşturur (Apaydın, 2004). MD simülasyonu, sistemin mikroskopik nicelikleri kullanılarak sisteme ait makroskopik niceliklerin elde edilmesine yarayan bir yöntemdir.

MD simülasyon yöntemi Newton'un ikinci kanunu veya hareket denklemi, $\vec{F} = m\vec{a}$ temeline dayanmaktadır. Burada \vec{F} parçacık üzerine etki eden dış kuvvet, m kütle, \vec{a} ise ivmedir. Her bir atom üzerine etki eden kuvvetten yararlanılarak sistemdeki her bir atomun ivmesini belirlemek mümkündür. Hareket denklemlerinin birleşimi (integrasyonu), parçacıkların konumlarını, hızlarını ve ivmelerini tanımlayan bir yörünge sağlar ki bunlar zamanla değişebilen parametrelerdir. Bu yörüngeden ortalama değerler belirlenebilir. MD simülasyonu her bir atomun konum ve hızı bilindiği zaman, geçmiş veya gelecekteki her hangi bir zamanda sistemin durumu tahmin edilebilir.

Newton'un hareket denklemi,

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (3.4)$$

şeklindedir. Burada \vec{F}_i , i parçacığının üzerine etki eden dış kuvvet, m_i , i parçacığının kütlesi ve \vec{a}_i ise i parçacığının ivmesidir. Kuvvet potansiyel enerjinin gradyanı olarak da ifade edilebilir:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V \quad (3.5)$$

(3.4) ve (3.5) denklemlerinin kombinasyonu,

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \hat{r} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \hat{r} \quad (3.6)$$

ifadesini sağlar. Burada $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$, sistemin potansiyel enerjisidir (force field). Eksi işareti ise fiziksel gerçekliklerle ilgili daha iyi bir tanımlama ifade ettiği için kullanılır. O halde parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvet sistemin potansiyel enerjisinin negatif türeviyle verilir. Başka bir ifadeyle; korunumlu kuvvetin yaptığı iş, potansiyel enerjideki değişimin negatifine eşittir.

Sistemin yörüngesini (trajectory) hesaplamak için sadece atomların başlangıç konumlarına ihtiyaç vardır. Başlangıç hızları ve ivme potansiyel enerji fonksiyonunun gradyanıyla belirlenir. Sistemin hareket denklemleri belirleyici özelliktedir. Örneğin $t=0$ 'daki konum ve hızlar diğer tüm zamanlardaki konum ve hızları belirler.

Hızların başlangıç dağılımı gerekli sıcaklığa uygun büyüklüklerle rastgele bir dağılımdan belirlenir. Dolayısıyla toplam momentum yoktur. Yani;

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = 0 \quad (3.7)$$

Hızlar \vec{v}_i , verilen bir sıcaklıkta Maxwell-Boltzmann veya Gaussian dağılımından rastgele seçilir ki bu T sıcaklığındaki, x yönündeki v_x hızına sahip bir i atomunun olasılığını verir.

$$P(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right] \quad (3.8)$$

Aşağıdaki bağıntı kullanılarak verilen bir sıcaklık için hız belirlenir.

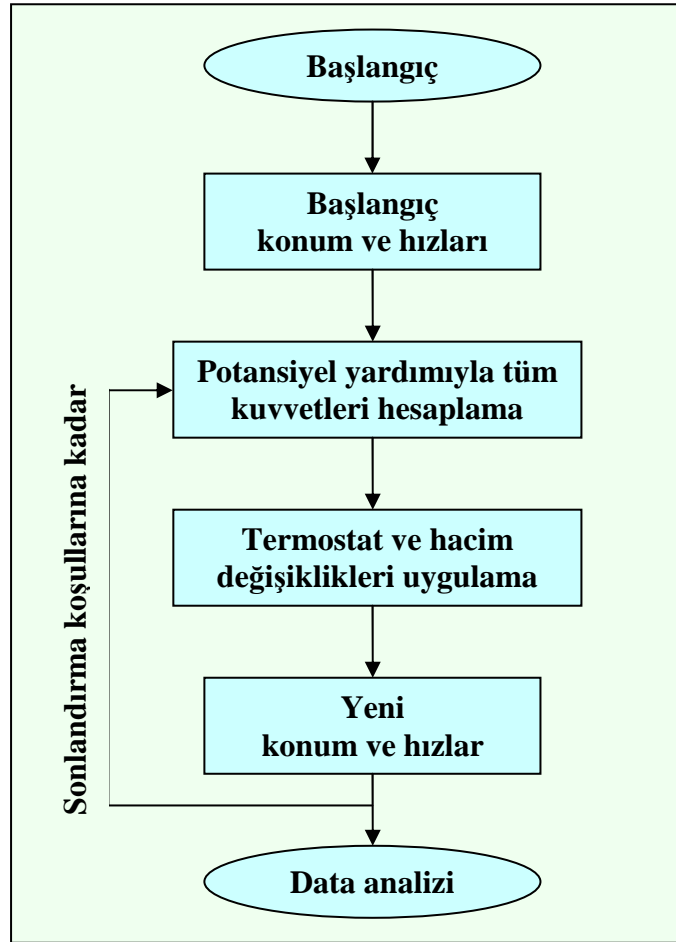
$$T = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i|^2}{2m_i} \quad (3.9)$$

Burada N sistemdeki atomların sayısıdır.

MD istatistik mekaniksel bir yöntemdir. MD simülasyonu, atomik düzeyde (konumlar ve hızlar dahil) pek çok bilgi verir. Bu mikroskobik bilgilerin basınç, enerji, ısı kapasitesi gibi makroskobik gözlenebilirliğe çevrilmesi istatistik mekanik yasalarını kullanmayı gerektirir. Yani istatistik mekanik, MD'in temelidir. MD simülasyonunda, mikroskobik simülasyonlar ile bir sistemin makroskobik özellikleri keşfedilmeye çalışılır. Mikroskobik simülasyonla makroskobik özellikler arasındaki ilişki istatistik mekanik yardımı ile yapılır. MD Simülasyonunda parçacıkların hareket denklemleri çözülür. MD simülasyonu ile termodinamik özellikler, zamana bağlı veya zamandan bağımsız olarak incelenebilir (Ercolessi, 1997).

MD simülasyonu bilgisayarda yapılan deney gibi düşünülebilir. Çünkü gerçek deneylerle kıyaslandığında izlenen algoritma bakımından birçok benzerlik bulunmaktadır. Bir deney yapacağımız zaman izlediğimiz yol kısaca şudur; öncelikle çalışmak istediğimiz malzemeden bir örnek hazırlarız. Bu örneği kullanacağımız ölçü aletine bağlarız ve belirli bir zaman aralığında incelediğimiz büyüklüğü ölçeriz. Ölçümlerimizi ne kadar çok tekrarlayıp ortalama değerler alırsak o kadar başarılı sonuçlar elde ederiz (Frenkel, 1996). MD simülasyonunda da yaklaşık olarak benzer bir yol izlenmektedir. Öncelikle N -parçacıklı bir sistem model seçilir ve bu sistemin

Newton hareket denklemleri, sistemin özellikleri zamanla sabit bir değere ulaşıncaya kadar çözülür. Yani öncelikle sistem denge durumuna getirilir. Dengeye ulaşıldıktan sonra, hedeflenen ölçüm gerçekleştirilir. MD simülasyonda bir büyüklüğü ölçebilmek için öncelikle büyüklüğü, sistemdeki parçacıkların konum ve momentumlarının bir fonksiyonu olarak ifade etmek gerekmektedir. MD simülasyon metodunun genel akış şeması Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Moleküler dinamik simülasyonun akış şeması

MD simülasyon programlarının içeriği adım adım şöyle özetlenebilir;

- İlk sıcaklık, parçacık sayısı, çalışma süresi, yoğunluk, hacim, potansiyel fonksiyonu, parçacık kütlesi vb.

- Simülasyona başlamak için sistemdeki tüm parçacıkların ilk konum ve hızları belirlenir. Parçacıkların konumları simülasyon için hedeflediğimiz yapıya uygun olarak seçilmelidir. Bunu yaparken parçacıkların molekül veya atom merkezlerinin üst üste gelmemesine dikkat etmek gerekmektedir. Bunun için genellikle parçacıklar kübik örgüye yerleştirilirler.
- Tüm parçacıklar üzerinden kuvvetler hesaplanır. Bu hesaplamalarda periyodik sınır koşulları kullanılır.
- Newton hareket denklemleri çözülür. Bu iki adım simülasyonun temelini oluşturmaktadır ve istenilen zaman aralığı boyunca sistemin değişimi incelenene kadar bu adımlar tekrarlanır.
- Bu çekirdek döngü bittikten sonra hesaplanan büyüklüklerin ortalamaları alınarak program bitirilir.

Bir sistemin termodinamik durumu genellikle, sıcaklık (T), basınç (P) ve parçacık sayısı (N) gibi parametreler ile tanımlanır. Diğer termodinamik özellikler 'hal denklemi' ve temel termodinamik denklem bağıntılarından türetilir.

Bir sistemin mekanik veya mikroskobik durumu atomik konumlar (q) ve momentumlar (p) yardımı ile tanımlanır. p ve q'ya faz uzayı denilen çok boyutlu uzayda koordinatlar olarak da bakılır. N parçacıklı sistemde bu uzay 6N boyutlu olur. G ile belirtilebilen faz uzayında tek bir nokta, sistemin durumunu tasvir eder. Bir topluluk (ensemble) belirli bir termodinamik durumu sağlayan faz uzayındaki noktalar topluluğudur. MD simülasyonları faz uzayında zamanın fonksiyonu olarak noktalar dizisi oluşturur. Bu noktalar aynı topluluğa ait olur ve sistemin farklı yapılarına ve momentumlarına karşılık gelir. Aşağıda çeşitli topluluklar özetlenecektir. Bir topluluk, farklı mikroskobik durumlara sahip olan fakat makroskobik veya termodinamik durumları özdeş olan sistemler topluluğudur. Farklı topluluklar farklı özelliklere sahip olur.

Mikroskobik topluluk (NVE): Termodinamik durum sabit sayıda atom (N), sabit hacme (V) ve sabit enerjiye (E) sahiptir. Bu izole bir sisteme karşılık gelir.

Kanonik topluluk (NVT): Bu termodinamik durumun sabit atom sayısı (N), sabit hacim (V) ve sabit sıcaklık (T) ile karakterize edildiği bir sistemler topluluğudur.

İzotermal-izobarik topluluk (NPT): Burada N, P ve T'ler sabittir (Heermann, 1990).

Büyük kanonik topluluk (μVT): Burada da termodinamik durum sabit V, T ve μ (kimyasal potansiyel) ile karakterize edilir.

3.2.1.2. İntegrasyon algoritmaları

Potansiyel enerji, sistemdeki tüm atomların atomik konumlarının ($3N$) bir fonksiyonudur. Bu fonksiyonun karmaşık yapısından dolayı, hareketin denklemleri için analitik çözüm yoktur; onlar nümerik olarak çözümlenmelidir. Hareketin denklemlerini birleştirmek için önemli nümerik algoritmalar geliştirilmiştir. Algoritma seçimi için şu kriterlere uyulmalıdır:

- Algoritmada enerji ve momentum korunmalıdır,
- Hesaplama verimli olmalıdır,
- İntegrasyon için uzun zaman adımlarına izin vermelidir.

3.2.1.2.1. Verlet algoritması

Parçacıkların hareketlerini ifade eden denklemlerin çözümleri için çeşitli algoritmalar kullanılır. Bu algoritmalar, bir t anında parçacığın bilinen konum, hız ve diğer dinamik bilgilerini kullanarak parçacığın $t + \Delta t$ anındaki bilgilerini hesaplar. Bu işlemler adım adım tekrarlanarak sistemdeki parçacıkların hareket dinamiği incelenir. Δt süresi kullanılan algoritmaya uygun seçilmelidir. Genel şart olarak Δt , bir molekülün kendi uzunluğu kadar yolu alması için geçen süreden daha kısa olmalıdır. MD simülasyon yönteminde sıkça kullanılan algoritmalardan biri Verlet

algoritmasıdır. Bu algoritma konum $\vec{r}(t)$, ivme $\vec{a}(t)$ ve bir adım önceki konum ifadesi $\vec{r}(t - \Delta t)$ büyüklüklerini kullanır. Taylor serisi yardımıyla,

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{a}(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \vec{\ddot{r}}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.10)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{a}(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \vec{\ddot{r}}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.11)$$

yazılabilir. Bu iki denklem toplanırsa,

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{r}(t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.12)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) \cong 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.13)$$

elde edilir. Yeni konum Δt^4 dereceden hata payı içermektedir. Burada Δt MD yöntemindeki zaman adımıdır. (3.13) denkleminde de görüleceği gibi Verlet algoritması yörünge hesabında hızı kullanmamaktadır. Sadece kinetik enerji ve toplam enerjileri bulmak için gerektiğinde hız hesaplanmaktadır.

(3.10) ve (3.11) denklemlerinden,

$$\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t) = 2\Delta t \vec{v}(t) + O(\Delta t^3) \quad (3.14)$$

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3.15)$$

denklemini elde edilir. (3.10) denklemini Δt^4 mertebesine kadar doğruluk payı içermesine rağmen hız ifadesi Δt^2 mertebesine kadar doğruluk sağlamaktadır. Verlet algoritması hızları açıkça değil kapalı biçimde kullanır. Verlet algoritmasının

avantajları; formüller doğrudan kullanılabilir, yüklenen şartlar basittir, dezavantajı; sonuçların doğruluk derecesi çok iyi değildir.

3.2.1.2.2. Verlet hız algoritması

Verlet algoritmasının benzeri olan bu yöntemle konum ve hızlar eşit zamanlara karşılık hesaplanabilir. Sürekli bir yörüngeye sahip çok parçacıklı sistemdeki her bir parçacığın t anındaki konum, hız ve ivme gibi dinamik özellikleri bilinirse $t + \Delta t$ anındaki özellikleri yine Taylor serisi açılımı yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{a}(t) \quad (3.16)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \Delta t \vec{a}(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \vec{b}(t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} [2\vec{a}(t) + \Delta t \vec{b}(t)] \quad (3.17)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = \vec{a}(t) + \Delta t \vec{b}(t) \quad (3.18)$$

(3.18) denklemini (3.17)'de kullanılırsa,

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \quad (3.19)$$

bulunur. Her bir atom için toplam kuvvet hesaplandıktan sonra ivmeler bulunur.

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{f}_{top,i}(t)}{m_i} \quad (3.20)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{f}_{top,i}(t + \Delta t)}{m_i} \quad (3.21)$$

Bu ivmelerle (3.16) denkleminde yeni konumlar bulunur. Yeni konumlarla tekrar her bir atom için toplam kuvvet hesaplanarak (3.21) denkleminde yeni ivmeler elde edilir. (3.20) ve (3.21) denklemlerindeki ivmeler yardımıyla yeni hızlar (3.19) denkleminde bulunur. Yeni hız ve konum ifadeleri şu şekilde de yazılabilir:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2 \frac{\vec{f}(t)}{m} \quad (3.22)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{f}(t) + \vec{f}(t + \Delta t)}{2m} \quad (3.23)$$

Verlet hız algoritmasında hız açık bir şekilde hesaplanır, sıcaklığı kontrol etmek mümkündür ve uzun simülasyonlar kararlılık gösterir. Ayrıca en çok kullanılan algoritmadır.

3.2.1.2.3. Leap-frog algoritması

$$(\vec{r} + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (3.24)$$

$$(\vec{r} + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t \quad (3.25)$$

şeklindedir. Bu algoritmalarda önce $(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ anındaki hızlar hesaplanır. Bu hızlar kullanılarak da $(t + \Delta t)$ anındaki konumlar hesaplanır. Bu algoritmayla hızlar konumların üzerine sıçrar, sonrada konumlar hızların üzerine sıçrar. Bu algoritmadaki temel amaç hızların açık bir şekilde hesaplanabilmesidir. Konumlarda olduğu gibi hızların aynı anda hesaplanamaması bu algoritmanın dezavantajıdır. t anındaki hızlar aşağıdaki bağıntıyla yaklaşık olarak hesaplanır:

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \right] \quad (3.26)$$

3.2.1.2.4. Beeman algoritması

Bu algoritma Verlet algoritmasının benzeridir:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\Delta t + \frac{2}{3}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{a}(t - \Delta t)\Delta t^2 \quad (3.27)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{3}\vec{a}(t)\Delta t + \frac{5}{6}\vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{3}\vec{a}(t - \Delta t)\Delta t \quad (3.28)$$

Bu algoritmanın avantajı hızlar için daha doğru ifadeler vermesi ve enerji korunumunu daha doğru tahmin edebilmesidir. Dezavantajı ise ifadelerin çok karmaşık olması ve hesaplamaların çok zahmetli olmasıdır (Heermann, 1990).

3.2.1.3. Potansiyel enerji

Herhangi bir anda sistemin toplam enerjisi, kinetik ve potansiyel enerjinin toplamıdır:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2 + V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.29)$$

Burada potansiyel enerji $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$, atomlar arasında moleküler ve çift (ikili) etkileşimleri tanımlayan, parçacık koordinatlarının r_i bir fonksiyonudur:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_{moleküler} + E_{çift} \quad (3.30)$$

Moleküller arası bağ etkileşmelerini tanımlayan moleküler enerji $E_{moleküler}$, bağ mesafelerinin gerilme enerjisi $E_{bağ}$, bağ açılarının bükülme enerjisi $E_{açı}$ ve bağ dihedral/torsiyon açısı enerjisi $E_{dihedral}$ 'nin toplamıdır:

$$E_{moleküler} = E_{bağ} + E_{açı} + E_{dihedral} \quad (3.31)$$

$$E_{moleküler} = \sum_{bağ} \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{açı} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedral} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\varphi) - \delta] \quad (3.32)$$

Burada b ve θ bağ uzunluğu ve açısı, b_0 ve θ_0 dengedeki bağ uzunluğu ve açısı, k_b ve k_θ bağ titreşim sabitleridir. Bağ ve açı parametrelerinin denge değerleri genellikle yapısal datalardan elde edilirken kuvvet sabitleri kızılötesi (infrared) ve raman spektroskopiden türetilir. V_n torsiyonel engel, φ torsiyon açısı ve δ faz değeridir. Dihedral parametreler kuantum kimyasal hesaplamalarla elde edilen enerjilerin karşılaştırılmasıyla küçük model bileşenler üzerinde kalibre edilir.

Atomların bağımsız etkileşmesini ifade eden çift enerjisi $E_{çift}$ ise elektrostatik (coulombic) potansiyel E_{elekt} ve van der Waals potansiyelinin E_{vdw} toplamıdır:

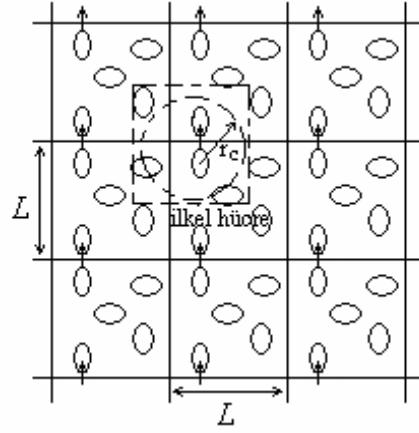
$$E_{çift} = E_{elekt} + E_{vdw} \quad (3.33)$$

$$E_{çift} = \sum_{i < j}^{atomlar} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i < j}^{atomlar} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (3.34)$$

Potansiyelin bağımsız kısmı, kısmi atomik yükler q_i ve q_j arasındaki etkileşmeler, van der Waals A_{ij} , London dispersiyon B_{ij} ve dielektrik sabiti ϵ_0 terimleri tarafından temsil edilir. Bu çalışmada kullanılan Gay-Berne potansiyeli, moleküller çubuksu-katı yapıda varsayıldıkları için yaklaşık olarak atomlar arası bağımsız etkileşime $E_{çift}$ denk gelmektedir.

3.2.1.4. Periyodik sınır koşulları

MD simülasyon yöntemi atomik veya moleküler sistemlerin makroskobik özelliklerini incelemeyi hedeflemektedir. Birçok simülasyonda genellikle $100 < N < 10000$ atomlu sistemlerin yapısal ve termodinamik özellikleri incelenmektedir. Ancak küçük sistemlerde yüzey etkileşimleri (parçacıkların içinde buldukları kutunun duvarlarıyla etkileşmesi) sistemin özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 3.11. İki boyutlu periyodik sistem

Hacimsel (bulk) yapıda çalışmak istendiğinde bu yüzey etkileşmelerinin etkisini önlemek için N parçacıklı sistemi bir hacim içinde kabul eden sınır koşulları seçilir. Bu ise genellikle *periyodik sınır koşulları* ile sağlanır. Periyodik sınır koşullarına göre V hacmini kaplayan N tane atomun bulunduğu hücreye *ilkel hücre* denir. Bu hücre hacimsel malzemenin küçük bir bölgesidir. Hacimsel malzeme, ilkel hücre ile bu hücreyi çevreleyen aynı boyut ve geometrik şekle sahip görüntü hücrelerinden oluşur (Şekil 3.11). Bu görüntü hücrelerinde de N tane atom bulunmaktadır ve bunlara ilkel hücredeki atomların *görüntü atomları* denir. İlkel hücredeki bir i parçacığı r_i konumunda ise L hücre uzunluğu ve n tamsayı olmak üzere,

$$R(r_i) = R(r_i + nL) \quad (3.35)$$

konumlarında görüntü atomları bulunur. Böylece ilkel hücre, tüm doğrultularda görüntülenerek periyodik hale getirilir ve çalışılan sistemin makroskobik bir modeli

oluşturulmuş olur (Haile, 1992). Bu periyodiklik, görüntü hücresindeki görüntü atomlarının konum ve momentumlarının periyodik olmasını sağlamaktadır. Hücrelerin kenarları açık olduğundan atomlar ve görüntüleri hücrelere serbestçe girebilir veya çıkabilir. Ancak hücredeki toplam atom sayısı N sabit kalır çünkü Şekil 3.11’de gösterildiği gibi bir atom ilkel hücreden diğer hücreye geçtiği zaman görüntüsü zıt kenardan ilkel hücreye geçmektedir.

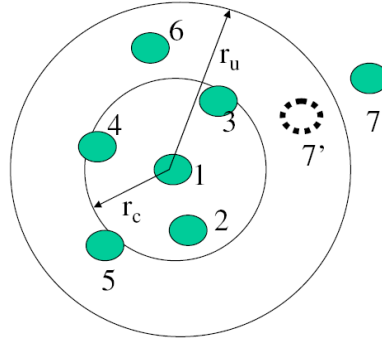
Periyodik sınır koşulları kullanarak hücredeki atomlar arası etkileşimler hesaplanırken kısa mesafelerdeki etkileşimleri aldığımızı kabul edelim. Bunun anlamı, ilkel hücredeki bir i atomunun toplam potansiyel enerjisi bir r_c kesme mesafesinden küçük uzaklıklarda bulunan komşu atomlarla yaptığı etkileşimlerden oluşur. Bu yaklaşımda r_c mesafesinin belirlenmesi hata payını etkilemektedir. Hata payını düşürmek için r_c mesafesi en uygun şekilde seçilir. Periyodik sınır koşulları kullanıldığında r_c ’nin periyodik hücre boyutunun yarısından küçük olması ($r_c < L/2$) önemlidir. Çünkü, bu durumda i atomunun en yakın komşularla yaptığı etkileşimler dikkate alınmaktadır. Kübik olmayan hücrelerde r_c mesafesi kübik olanlarıkinden bir miktar daha büyük alınabilir.

Periyodik sınır koşulları, korunum yasalarını sağlamalıdır. Sistemin toplam atom sayısı sabit ve görüntü atomları ilkel hücredeki atomlarla özdeş olduğundan kütle korunmaktadır. Ayrıca görüntü atomları ilkel hücredeki atomlarla eşit hızlara sahip olduğundan dış kuvvetlerin etkisinde olmayan sistemlerde toplam enerji ve momentum korunumları da geçerli olmaktadır.

3.2.1.5. Komşu atom listesi

Bir MD simülasyonunda atomlar arası kuvvetlere bağımsız etkileşimlerin katkısını hesaplama oldukça fazla çift hesaplamalarını gerektirir. Etkileşim potansiyelleri kısa mesafeli kabul edilirse hesaplama sayısı azalır. Bunun için yarı çapı r_u olan bir daire ve bu daireyle aynı merkezli olan yarı çapı r_c (kesme mesafesi) olan başka bir daire seçilir (Şekil 3.12). Şekilden de görüldüğü gibi kesme mesafesinin dışındaki parçacıklar “1” parçacığının enerjisine katkı yapamaz.

Dolayısıyla bu parçacıklar enerji hesaplanmasına dahil edilmezler. “1” parçacığının r_u yarıçapı içindeki tüm parçacıklar bir liste yapar. Parçacıkların maksimum yer değiştirmesi yüzey (*skin*) mesafesinden yani $(r_u - r_c)$ ’den daha az ise enerji/kuvvet hesaplaması için bu listedeki parçacıklar kabul edilmek zorundadır. Şekilde 2, 3, 4 ve 5 atomları 1 atomunun listesindedir ama 7 listede değildir. Listeye sadece kesme mesafesi içinde kalan 2, 3 ve 4 atomları dahil edilir (Allen, 1991). Oluşan bu komşu atom listesi (neighbors list) simülasyon süresince yenilenir.



Şekil 3.12. Komşu atom listesi

3.2.1.6. Sıcaklık ve basınç kontrolü

Termostatlar, belli bir biçimde sistemin sıcaklığını modüle ederek doğru topluluktaki (yani NVT veya NPT) bir simülasyon örneğine yardım için tasarlanmıştır. Simülasyonlarda “ani (kinetik) sıcaklık” genellikle eşdağılım teoremi yardımıyla sistemin kinetik enerjisinden hesaplanır. Termostatın amacı sıcaklığı sabit tutmak değil, kinetik enerjiyi sabitlemektir. Çünkü bu NVT veya NPT’nin amacı değildir. Dolayısıyla termostatların amacı sistemin ortalama sıcaklığını sabitlemektir.

Bir odada içerisinde su bulunan bir bardak göz önüne alınsın. Bardağın küçük bir bölgesindeki birkaç moleküle yakından bakılabilir ve onların kinetik enerjileri ölçülebilir. Bu birkaç molekül için bile kinetik enerji tam anlamıyla sabit olmayacaktır. Parçacık sayısının az olmasından dolayı kinetik enerjideki dalgalanmalar beklenen bir sonuçtur. Fakat çok büyük sayıdaki parçacıklar için ortalama dalgalanma çok küçük olacaktır. Sonunda bardağın tümüne bakıldığı zaman onun sabit bir sıcaklıkta olduğu söylenir. MD simülasyonlar su bardağıyla

kıyaslandığı zaman çok büyük kinetik enerji/sıcaklık dalgalanmalarına sahiptir. Onun için termostatın rolünü, doğru ortalama sıcaklığı ve doğru boyut dalgalanmasını sağlamak şeklinde düşünmek daha uygundur.

Barostatlar, belli bir biçimde sistemin sıcaklığını modüle ederek doğru topluluktaki (NPT) bir simülasyon örneğine yardım için tasarlanmıştır. Basınç sistemin kinetik enerjisiyle ilgilidir. Bir barostat sistemin koordinat ölçeğini ve simülasyon hücresinin kutu vektörlerini düzenler. Öyle modülasyonlar düzgün olarak (izotropik basınç bağlama), x, y ve z boyutlarında (yarıizotropik basınç bağlama) ya da tüm yönlerde (anizotropik basınç bağlama) uygulanabilir (GROMACS, Manual). Bu çalışmada, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) programıyla Nose/Hoover basınç barostatı ve Nose/Hoover sıcaklık termostatı kullanılmıştır.

3.2.1.7. Moleküler dinamik simülasyon yönteminin uygulama alanları

Temel araştırmalar: Dengelenme, moleküler kaosun denenmesi/testi, kinetik teori, difüzyon, transfer özellikleri, boyuta bağlılık, modellerin ve potansiyel fonksiyonlarının test edilmesi.

Faz geçişleri: Birinci ve ikinci mertebeden faz geçişleri, aynı anda (bir arada) olan fazlar, düzen parametreleri, kritik olaylar.

Kollektif davranışlar: Uzay-zaman korelasyon fonksiyonunun bozunması, dönme ve ötelemenin eşleşmesi, titreşim, spektroskopik ölçümler, yönelme düzeni, dielektrik özellikler.

Karmaşık sıvılar: Camların yapısı ve dinamiği, moleküler sıvılar, saf su ve sulu çözeltiler, sıvı kristaller, iyonik sıvılar, sıvı ara yüzeyleri, filmler ve çok ince tabakalar.

Polimerler: Zincirler, halkalar ve dallanmış moleküller, zarlar (membrans), denge konfigürasyonları, relaksasyon ve taşınma süreçleri.

Katılar: Kristal kusuru oluşumu ve hareketi, kırılma, tane sınırları, yapısal dönüşümler, radyasyon zararları, elastik ve plastik mekaniksel özellikler, sürtünme, şok dalgaları, moleküler kristaller, topluluklar (cluster), epitaksiyel büyüme.

Biyomoleküller: Proteinlerin yapısı ve dinamiği.

Akışkan dinamiği: Laminer akış, sınır tabakaları, Newtonian olmayan sıvıların reolojisi (rheology), kararsız akış vs (Rapaport, 2002).

3.2.2. Sıvı kristallerin bilgisayar simülasyonu

Son yıllarda bilgisayarların hızlarındaki ilerlemeler kompleks kimyasal sistemleri anlamak için moleküler simülasyonun kullanımını arttırmıştır. Sıvı kristaller gibi kendiliğinden organize olabilen materyallerde simülasyon, faz davranışındaki değişikliklere öncülük eden moleküller arası kuvvetlerde ince değişikliklerle zordur. Ancak, hacimsel yapıdaki moleküllerin spesifik düzeninden hareketle sıvı kristal moleküllerin özelliklerini incelemek için çoklu sayıda molekül kullanılarak simülasyon yapılabilir. Bu zorluklara rağmen moleküler simülasyonda ilerleme kaydedilmiştir. Simülasyon düşük moleküler ağırlıklı nematiklerden kompleks makromoleküler sistemlere kadar çoklu sayıdaki sıvı kristallerde hacimsel yapıyı daha iyi anlamaya yardımcı olmuştur (Wilson, 2007).

Sıvı kristallerin bilgisayar simülasyonları normal sıvıların simülasyonu kadar çok fazla olmamasına rağmen sıvıların bu büyüleyici kategorisini çalışmanın önemli bir yöntemi olmaya başlamıştır. Sıkı elipsoidler, küresel silindireler, anizotropik Lennard-Jones, Berne-Pechukas-Kushick ve son zamanlarda Gay-Berne modelleri gibi simülasyon modelleri kapsayıcı temel örgü modelleri olarak görülmektedir. Bu simülasyonların tümü çok farklı karmaşık modeller olmasına rağmen her bir parçacığın bir anizotropik nesne veya etkileşim merkeziyle yaklaşımına dayanır (Zannoni, 1993).

Sıvı kristaller izotropik sıvı ve kristal faz arasında yerleşim ve yönelim düzeninin değişik dereceleriyle farklı tipte fazlar sergilerler. Fazın stabilitesini (kararlılığını) ve faz geçişlerinin özelliklerini belirlemek oldukça önemli olmakla birlikte bunlar birçok teorik ve deneysel araştırmaya konu olmuştur. Moleküler düzeyde sıvı kristallerdeki faz davranışlarının özelliklerini incelemek moleküler modellerdeki bilgisayar simülasyonunun uygulamalarıyla mümkündür (Miguel, 2002).

Sıvı kristaller bilgisayar simülasyonlarında belirli zorluklar meydana getirirler. Öncelikle, moleküller karmaşık esnek veya yarı-esnek yapıya sahiptirler ve ilginç elektronik yük dağılımlarından dolayı modellenmesi oldukça kapsamlıdır. Bir diğer özellikleri de sıvı kristal yapının oldukça geniş sistemlerin çok uzun simülasyonlarını gerektiren uzun ölçeklerde ve geniş zamanda meydana gelmeleridir. Tüm bu sebeplerden dolayı CPU zaman gücüne gerek duyulmuştur ve belirli bir yargıyı engelleyen yetersiz bilgisayar zamanında 1970'lerde mesogenlerin simülasyon çalışmalarının gözden düşmesi sürpriz olmamıştır. Bu durum, mesogenik fazların şüpheye yer vermeyen gözleme yeterli bilgisayar gücünün oluştuğu 1980'lere kadar devam etmiştir.

Bilgisayar hızlarındaki artış beraberinde sıvı kristal üzerine yapılan simülasyon çalışmalarını da arttırmıştır. Bilgisayar hızlarındaki bu artış sıvı kristallerin bilgisayar simülasyonlarında kullanılmak üzere farklı modellerin gelişmesine öncülük etmiştir.

3.2.2.1. Örgü modelleri

Sıvı kristal davranışının en basit modeli örgü tabanlı Lebwohl-Lasher modelidir (Lebwohl, 1972). Bu modelde birim vektör spinleri, basit kübik örgünün köşelerine yerleştirilir, onların kütle merkezleri etrafında dönmeleri serbesttir ve en yakın komşularla etkileşimlere maruz bırakılırlar. Lebwohl-Lasher modeli sıvı kristal düzenin tanecikli yapısını ihmal ediyordu. Onun yerine etkileşen spinlerin her

biri moleküllerin düzenli bir kümesini içeren bir hacim elementi olarak kabul edilmelidir (Berggren, 1994).

3.2.2.2. Katı parçacık modelleri

Sıvı kristallerin katı parçacık simülasyonları üzerine ilk çalışma Veillard-Baron'un katı elipsoidlerin davranışını incelemesiydi (Veillard-Baron, 1972). Bu çalışmada bazı anahtar algoritma ve analiz tekniklerinin gelişimi görülürken, simülasyonlar kısa süreli hesaplamalarla kısıtlandırılmıştır. İzotropik, nematik, plastik kristal ve düzenli kristal olmak üzere dört fazı kapsayan üç boyutlu katı elipsoid sistemler için ilk deneme faz diyagramı Frenkel ve ark. tarafından önerildi (Frenkel, 1984).

Bir sıvıyı tanımlamak için en basit model σ yarıçaplı kürelerin katı potansiyeli yoluyla etkileştiği katı küre modelidir.

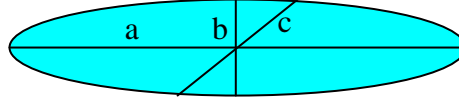
$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (3.36)$$

Bu model küresel şekillerin yerine elipsoidler, yassı elipsoidler, küresel silindirler gibi uygun küresel olmayan şekillerle sıvı kristaller için genişletilebilir. Katı kuyu veya dışta bırakılan hacim etkileşimi, moleküllerin elektron bulutları üst üste binmeye başlayınca moleküller arasındaki güçlü itmeden dolayı artar. Bu kısa mesafe etkileşimi düzenli fazların oluşması için yeterlidir. Bununla birlikte çekici etkileşimlerin olmamasından dolayı faz davranışı sıcaklıkla değil yoğunluk ve moleküler şekille kontrol edilir. Bu yüzden oluşan fazlar her ne kadar termotropik bir sisteme özgü ise de bu sistemler tam anlamıyla termotropik fazları oluşturmaz.

3.2.2.2.1. Elipsoidler

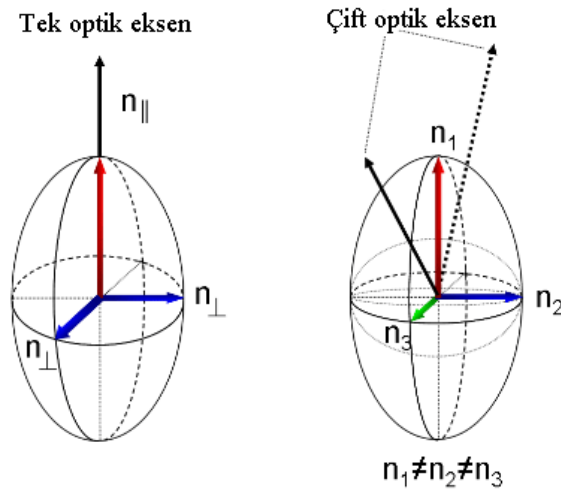
Elipsoid üzerinde çalışılan en basit parçacık şekillerden biridir (Şekil 3.13). Uzatılmış veya sıkıştırılmış küre biçimi olarak düşünülebilir. a , b ve c yarı eksenler

olarak tanımlandığında $a = b = c$ eşitliği küre durumunu verir. $a = b \neq c$ tek eksenli elipsoid molekülün şeklini verirken, $a \neq b \neq c$ durumu ise çift (iki) eksenli elipsoid molekülün şeklini ifade eder. Tetragonal, hekzagonal ve trigonal kristal sistemleri tek eksenli, monoklinik, ortorombik ve triklinik kristal sistemleri ise çift eksenli yapıdadır (Ladd, 2003). Tek eksenli sistemler bir optik eksene sahiptir. Optik eksen aynı kırılma indisinin görüldüğü doğrultuya denir. Tek eksenli sistemlerde optik eksene dik doğrultularda aynı kırılma indisi görülür. Çift eksenli sistemlerde iki optik eksen vardır ve sadece iki eksene dik doğrultularda aynı kırılma indisi görülür Şekil 3.14). Molekül şeklini tanımlarken uzunluğun genişliğe oranı olan $k = a/b$ oranı göz önünde tutulur.



Şekil 3.13. Katı elipsoid

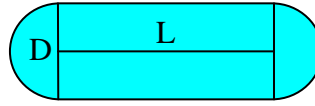
Katı elipsoidlerle yapılan ilk çalışmalarda $k \geq \frac{1}{2,75}$ değeri için izotropik, nematik, düzenli kristal ve plastik kristal fazları gözlenmiştir. Daha sonra her üç şekil parametresi de farklı olan elipsoidlerle yapılan çalışmalarda $a/b = 10$ ve $1 \leq \frac{c}{b} \leq 10$ değerleri için smektik, nematik, diskotik nematik ve izotropik fazlar elde edilmiştir.



Şekil 3.14. Tek ve çift eksenli sistemler

3.2.2.2.2. Küresel silindirler

Küresel silindir, D çapına sahip iki yarı küresel başlık ile L uzunluklu ve D çaplı bir silindirden oluşur (Şekil 3.15). Küresel silindirlerin kararlılığı $k = L/D$ ile belirlenir. Sıkı küresel silindirlerle yapılan ilk simülasyonların sonucunda $k < 3$ için sadece izotropik ve kristal fazların meydana geldiği, $k = 3$ değeri için ise nematik fazların kararsız ve smektik fazların yarı kararlı durumda olduğu bulunmuştur. Sonraki yapılan çalışmalarda $k \geq 3,1$ değeri için smektik-A fazının ve $k \geq 3,7$ değeri için ise nematik fazın kararlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.15. Katı küresel silindir

3.2.2.3. Gevşek parçacık modelleri

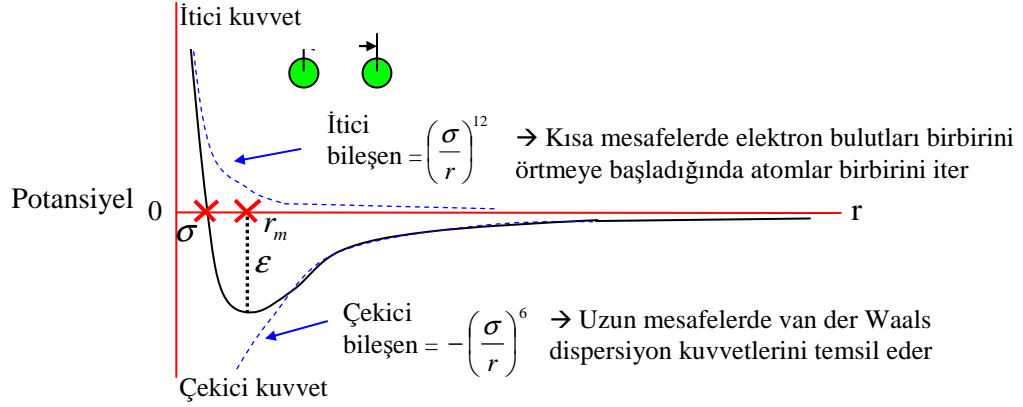
Katı elipsoid ve katı küresel silindir modelleri sıvı kristalleri modellemede kolay ve başarılı olmasına rağmen bütün sıvı kristal fazlar için bu modeller kullanılamaz. Ayrıca çekici etkileşimlerin etkisinin olmaması bu modellerin en önemli kusurlarındandır. Bu nedenle gevşek parçacıklar için yeni matematiksel modeller geliştirildi. Bu modeller uzun mesafelerde çekici ve kısa mesafelerde itici olan Gay-Berne ve Lennard-Jones potansiyellerini kullanarak zayıf elipsoidal parçacıklar arasındaki etkileşimi tanımlarlar.

3.2.2.3.1. Lennard-Jones potansiyeli

Bu potansiyel ilk olarak Lennard-Jones (1924) tarafından asal gazların termodinamik özelliklerini hesaplamak için kullanılmıştır. Daha sonra değişik sistemlerde oldukça yaygın olarak kullanılmıştır (Şekil 3.16). Potansiyel, (12-6) potansiyeli olarak yeniden adlandırılmış ve aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.37)$$

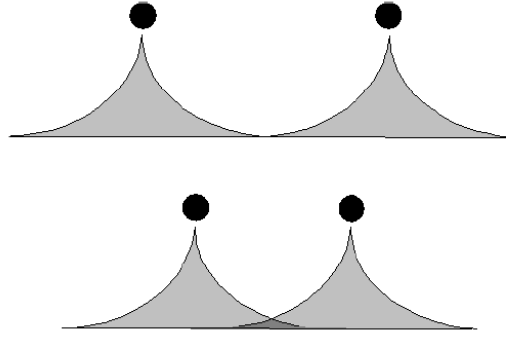
Burada ϵ , $r_m = 2^{1/6} \sigma$ minimum değerinde potansiyel kuyusunun derinliğidir. σ , $V(r) = 0$ 'daki r 'nin değeridir. r , parçacıkların kütle merkezleri arasındaki uzaklıktır.



Şekil 3.16. Lennard-Jones potansiyeli

Bu potansiyelde ilk terim itici etkileşmeyi göstermektedir. İki atom birbirine yaklaştırıldığında yük yoğunlukları (atomları çevreleyen elektronik bulutlar) dereceli olarak birbirini örtmeye başlar ve sistemin elektrostatik enerjisi değişir. Yeterince yakın mesafelerde, Pauli dışlama ilkesi nedeniyle, itici bir enerji oluşur. Bu ilkenin basit ifadesi şudur: tüm kuantum sayıları aynı olan iki elektron aynı yerde bulunamaz. İki atomun yük dağılımları birbirini örtmeye başladığında, A atomu elektronları B atomu elektronlarının bulunduğu durumları işgal etmeye ve bunun tersine yönelirler.

Pauli ilkesi birden çok sayıda elektronun aynı durumu işgal etmesini önler; dolu yörüngelerdeki elektron dağılımlarının birbirini örtebilmesi bu elektronlardan bir kısmının boş olan üst yörüngelere geçmesiyle mümkün olur. O halde, elektron örtüşmesi sistemin toplam enerjisini artırır ve etkileşmeye itici bir katkı yapar (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Yüklerin birbirini örtmesi

Bu potansiyeldeki ikinci terim ise çekici etkileşmeyi göstermektedir. van der Waals, London veya dipol-dipol etkileşmesi olarak bilinen bu etkileşme asal gaz kristalleri ile birçok organik molekül kristallerinde temel çekici etkileşmedir.

3.2.2.3.2. Gay-Berne potansiyeli

Bu çalışmadaki temel model, moleküller arası mesafenin 6 ve 12'nci ters kuvvetleriyle azalan çekici ve itici katkılarla, basit sıvılar için yaygın olarak kullanılan Lennard-Jones (LJ) etkileşimin değiştirilmiş versiyonu, genelleştirilmiş anizotropik olarak kabul edilebilen ve tek eksenli veya çift eksenli elipsoidler gibi molekülleri temsil eden Gay-Berne (GB) potansiyelidir (Gay ve Berne, 1981). Tek eksenli GB modelde LJ güç, ε ve mesafe, σ parametreleri iki parçacığın (i ve j) yönelim vektörleri u_i , u_j ve moleküller arası vektör r 'ye bağlıdır (Zannoni, 2001).

$$U_{GB} = U(u_i, u_j, r)$$

$$U_{GB} = 4\varepsilon(u_i, u_j, r) \left[\left(\frac{\sigma_s}{r - \sigma(u_i, u_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_s}{r - \sigma(u_i, u_j, \hat{r}) + \sigma_s} \right)^6 \right] \quad (3.38)$$

Burada \hat{r} moleküller arası vektör boyunca bir birim vektördür. Parçacıkların şekli hakkındaki bilgi, yönetime bağlı mesafe parametresinin σ içindedir:

$$\sigma(u_i, u_j, \hat{r}) = \sigma_s \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(u_i \cdot \hat{r} + u_j \cdot \hat{r})^2}{1 + \chi(u_i \cdot u_j)} + \frac{(u_i \cdot \hat{r} - u_j \cdot \hat{r})^2}{1 - \chi(u_i \cdot u_j)} \right] \right\}^{-1/2} \quad (3.39)$$

χ , parçacıkların şekil anizotropisi olup, $\kappa = \sigma_e / \sigma_s$ tarafından belirlenir:

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (3.40)$$

Burada; κ , anizotropi oranır. σ_e ve σ_s , parçacıkların uzunluk ve genişliğini gösteren parametrelerdir (Şekil 3.18). Başka bir ifadeyle σ_e ve σ_s , moleküller uçtan uca (end-to-end) ve yan yana (side-to-side) konfigürasyonundayken, sıfır potansiyelde çekici ve itici terimlerdeki ayrımlardır. Enerji terimi ise aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\varepsilon(u_i, u_j, \hat{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon'^{\mu} (u_i, u_j, \hat{r}) \varepsilon^v (u_i, u_j) \quad (3.41)$$

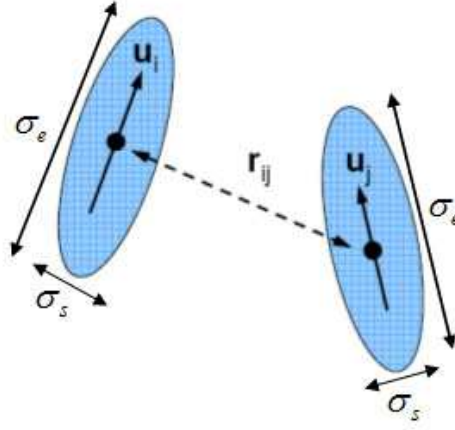
$$\varepsilon(u_i, u_j) = [1 - \chi^2 (u_i \cdot u_j)^2]^{-1/2} \quad (3.42)$$

$$\varepsilon'(u_i, u_j, \hat{r}) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(u_i \cdot \hat{r} + u_j \cdot \hat{r})^2}{1 + \chi'(u_i \cdot u_j)} + \frac{(u_i \cdot \hat{r} - u_j \cdot \hat{r})^2}{1 - \chi'(u_i \cdot u_j)} \right] \quad (3.43)$$

Burada χ' parametresi çekici kuvvetlerdeki anizotropiyi gösterir.

$$\chi' = \frac{\kappa'^{1/\mu} - 1}{\kappa'^{1/\mu} + 1} \quad (3.44)$$

κ' anizotropi oranıdır: $\kappa' = \varepsilon_s / \varepsilon_e$ ve ε_e , ε_s sırasıyla uçtan uca ve yan yana konfigürasyonlar için kuyu derinlikleridir (Berardi, 1993).



Şekil 3.18. Gay-Berne moleküllerinin şematik gösterimi

3.2.2.4. Atomistik modeller

Son yıllarda yüksek hızdaki bilgisayarların ortaya çıkmasıyla birlikte, nematik sıvı kristal çalışmalarının öncülük ettiği atomistik çalışmalar da hızlı bir şekilde artmıştır. Birkaç yıl öncesine kadar sıvı kristal simülasyon çalışmaları, birleşik atom tanımlaması, yaklaşık bir potansiyel, kesik elektrostatik etkileşimler ve 1 ns'den daha az çalışma zamanı gibi yaklaşımlarla yapıyordu. Şimdiki simülasyonlarda, tüm atom potansiyellerinden *ab initio*, uzun mesafe elektrostatikleri için *Ewald toplamı* ve birkaç ns'lik çalışma zamanı gibi yaklaşımlar kullanılmaktadır (Wilson, 2005).

3.2.3. Müller-Plathe yöntemi

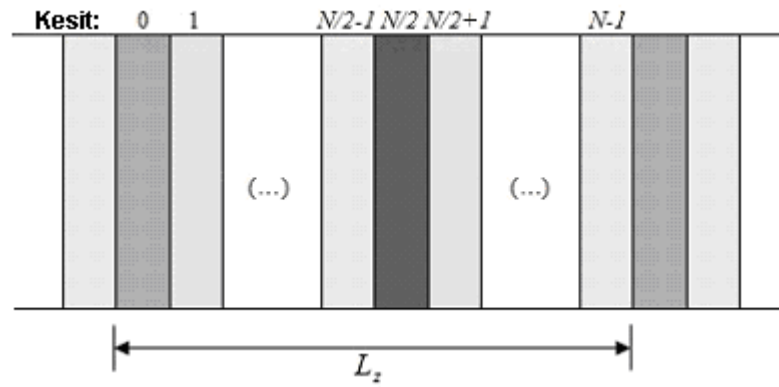
Simülasyon kutusu Şekil 3.19'da görüldüğü gibi z-eksenine dik N adet kesite (slab) ayrılmıştır. Isı akısı, soğuk ve sıcak kesitlerdeki parçacıkların hız vektörlerinin değiş tokuşuyla elde edilir. Kesitlerden biri simülasyon kutusunun ortasına yerleştirilir ve diğeri simülasyon kutusu sınırlarının biri ile bitişiktir. Ortadaki kesit $N/2$ en sıcak (en yüksek kinetik enerjili parçacıklar), kenardaki kesit 0 ise en soğuk (en düşük kinetik enerjili parçacıklar) kesittir. Buna göre ısı akısı,

$$\langle J_z(t) \rangle = \sum_{\text{transferler}} \frac{m}{2} (v_c^2 - v_h^2) \quad (3.45)$$

şeklinde. Burada; m , parçacıkların kütlesi, v_c ve v_h sırasıyla soğuk ve sıcak parçacıkların hızlarıdır. Isı iletim katsayısı ise,

$$\lambda = \frac{\sum_{\text{transferler}} \frac{m}{2} (v_c^2 - v_h^2)}{2tL_xL_y \langle dT/dz \rangle} \quad (3.46)$$

Bağıntıdaki “2” faktörü, ısı akısının yarısının sağ tarafa diğer yarısının ise sol tarafa gittiğini gösterir. Ayrıca; t , toplam simülasyon zamanı L_x ve L_y , simülasyon kutusunun x ve y yönlerindeki uzunlukları dT/dz , z yönündeki sıcaklık gradyanıdır (Müller-Plathe, 1997).



Şekil 3.19. Periyodik simülasyon kutusunun kesitler şeklinde gösterimi

3.2.4. Simülasyon detayları

- NPT-Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi kullanılmıştır.
- Hesaplamalarda Ubuntu 9.04 işletim sistemi üzerine kurulan LAMMPS Moleküler Dinamik paket programı (Plimpton, 1995) kullanılmıştır. LAMMPS programı ile ilgili ayrıntılar Ek 1’de, hesaplamalarda kullanılan örnek giriş (input) dosyaları ise Ek 2’de verilmiştir.
- Sistemdeki moleküllerin hareketini izlemek için BioVEC programı kullanılmıştır.

- Isı iletim katsayısı hesaplamaları için LAMMS'ta bulunan Müller-Plathe yöntemi kullanılmıştır.
- Moleküller arasındaki etkileşimi tanımlayan Gay-Berne potansiyeli model potansiyel olarak kullanılmıştır.
- Hesaplamalarda kullanılan birimler, indirgenmiş birimlerdir.
- Bütün simülasyonlarda Verlet hız algoritması, periyodik sınır koşulları ve örgü yapısı olarak basit kübik yapı (bc) kullanılmıştır.
- Tek eksenli parçacıkların başlangıçta herhangi bir pozisyon kısıtlaması yapmadan rastgele yönelimdeki hesaplamalarında 3'ü dönme ve 2'si ötelenme olmak üzere toplamda 5, çift eksenlilerde ise 3'ü dönme ve 3'ü ötelenme olmak üzere 6 serbestlik derecesine izin verilmiştir.
- 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimlerdeki hesaplamalarda sadece ötelenme serbestlik derecesine izin verilmiştir.
- Her bir simülasyon için çalışma süresi 2 200 000 adımdır.
- Simülasyonun ilk 100 000 adımında sistem basıncı 0'dan 8'e kadar artırıldı. Sonraki 100 000 adımda basınç $P^*=8$ 'de tutuldu. Son 2 000 000'lük adımda ise sabit enerjide ısı iletim hesaplamaları yapıldı.
- Tüm simülasyonlarda zaman adımı $\Delta t=0.002$ alınmıştır.
- Her bir sıcaklık için hesaplama süresi yaklaşık olarak 72 saattir.
- Kullanılan bilgisayar Intel Core i7 2.93 GHz işlemci ve 6 GB RAM'e sahiptir.

Simülasyon programında oldukça küçük değerlerde nicelikler kullanıldı. Kullanılan nicelikler, makroskobik birimlerde açıklandığında küçük değerlerdedir. Bu nicelikleri makroskobik birimlerde açıklayabilmek için indirgenmeleri gerekir. İndirgeme işleminde karakteristik değerler kullanılarak indirgenen değerler boyutsuz hale getirilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Temel niceliklerin indirgenmiş gösterimleri

| Sembol | Anlamı | Tanımlama |
|-------------|----------------------------------|--|
| r^* | İndirgenmiş uzaklık | r / σ |
| t^* | İndirgenmiş zaman | $t(\varepsilon / m\sigma^2)^{1/2}$ |
| U^* | İndirgenmiş enerji | U / ε |
| T^* | İndirgenmiş sıcaklık | kT / ε |
| P^* | İndirgenmiş basınç | $P\sigma^3 / \varepsilon$ |
| ρ^* | İndirgenmiş yoğunluk | $\rho\sigma^3$ |
| λ^* | İndirgenmiş ısı iletim katsayısı | $\lambda\sigma^2 / k(\varepsilon / m)^{1/2}$ |

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

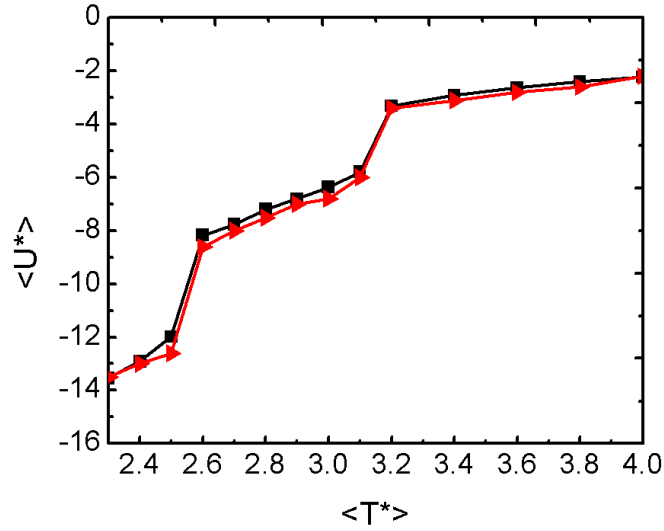
Çalışmamızda, elipsoid şeklindeki tek eksenli ve çift eksenli sıvı kristal moleküller kullanılmıştır. Tek eksenli sıvı kristal moleküllere ait eksen parametreleri $\sigma_x = 1$, $\sigma_y = 1$, $\sigma_z = 3$, potansiyel kuyusunun derinliğine bağlı anizotropik güç parametresi χ' , anizotropik şekle bağlı şekil parametresi χ , üs parametreleri μ ve ν için sırasıyla 3, 5, 1 ve 3 değerleri, *NPT/asphere* yöntemi için $N = 1024$ molekül ve indirgenmiş basınç $P^* = 8$ ve başlangıç konfigürasyonunda indirgenmiş yoğunluk $\rho^* = 0.01$ olarak alınmıştır. $x = 8$, $y = 8$ ve $z = 16$ ebatlarındaki birinci simülasyon kutusu için tek eksenli moleküllerin indirgenmiş enerji, yoğunluk ve ısı iletim katsayısı değerleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Birinci simülasyon kutusu için tek eksenli moleküllerin indirgenmiş enerji, yoğunluk ve ısı iletim katsayısı değerleri

| $\langle T^* \rangle$ | $\langle U^* \rangle$ | $\langle \rho^* \rangle$ | $\langle \lambda^* \rangle$ |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 2.3 | -13.53990 | 0.34441 | 2.99720 |
| 2.4 | -12.91050 | 0.34106 | 2.12910 |
| 2.5 | -11.98400 | 0.33408 | 4.35818 |
| 2.6 | -8.171128 | 0.31379 | 2.05319 |
| 2.7 | -7.75842 | 0.30995 | 2.59909 |
| 2.8 | -7.20059 | 0.30539 | 2.41547 |
| 2.9 | -6.80987 | 0.30117 | 1.87273 |
| 3.0 | -6.36697 | 0.29722 | 1.81930 |
| 3.1 | -5.79141 | 0.29207 | 2.24748 |
| 3.2 | -3.31368 | 0.27807 | 2.03416 |
| 3.4 | -2.91570 | 0.27245 | 2.04805 |
| 3.6 | -2.63244 | 0.26784 | 2.07328 |
| 3.8 | -2.40976 | 0.26297 | 1.93703 |
| 4.0 | -2.21797 | 0.25914 | 1.95253 |

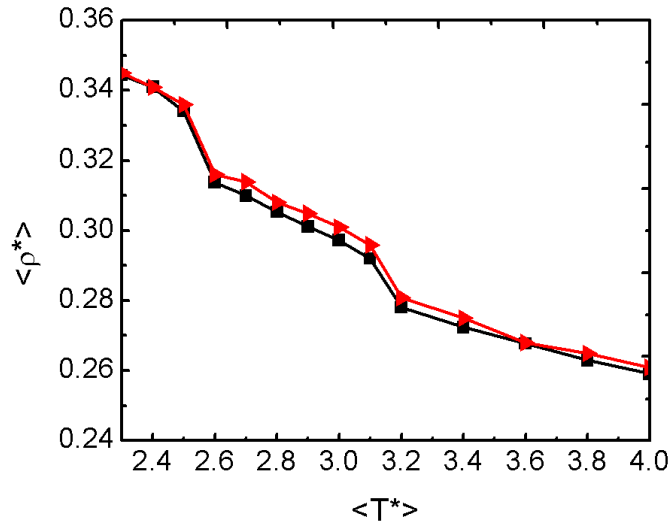
Başlangıçta herhangi bir pozisyon kısıtlaması yapılmadan rastgele (randomly) yönelimdeki moleküler dağılım için Gay-Berne potansiyelinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu değerler literatürdeki (Berardi, 2000) değerlerle

uyum içindedir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi $T^*=2.5$ ’te smektik-nematik ve $T^*=3.1$ ’de nematik-izotropik faz geçişleri başlamıştır.



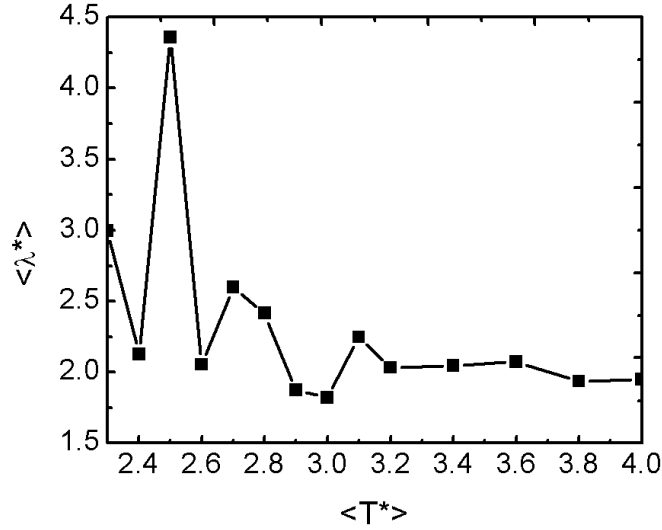
Şekil 4.1. Birinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için enerjinin sıcaklığa göre değişimi, kare sembol bizim hesaplama, üçgen sembol literatürden (Berardi, 2000)

Sistem dengeye gelinceye kadar simülasyon kutusunun hacminin değişmesinden dolayı simülasyon süresince yoğunluğun da değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.2). Yoğunluğun sıcaklığa göre değişiminden elde edilen değerler literatürdeki (Berardi, 2000) değerlerle uyum içindedir.



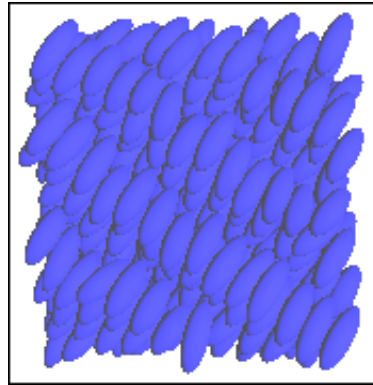
Şekil 4.2. Birinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi, kare sembol bizim hesaplama, üçgen sembol literatürden (Berardi, 2000)

Rastgele yönelimde ısı iletim katsayısının hesaplanması için Müller-Plathe yöntemi kullanılmıştır. Smektik fazdan izotropik faza doğru geçişte ısı iletim katsayısının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.3). Ortalama ısı iletim katsayı değerleri smektik, nematik ve izotropik faz için sırasıyla $\langle \lambda^* \rangle = 3.2$, $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.0$ olarak elde edilmiştir.

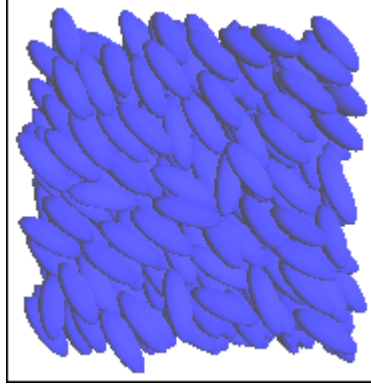


Şekil 4.3. Birinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi

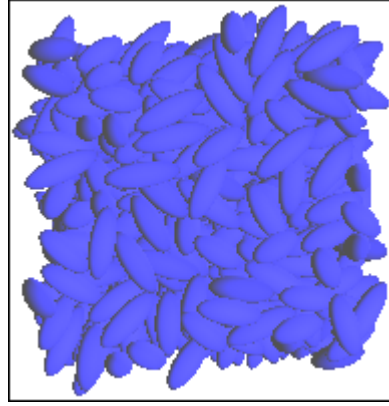
Moleküllerin simülasyon süresince hareketini gözlemlemek için BioVEC programı (Abrahamsson, 2009) kullanılmıştır. Programdan alınan görüntüler yardımıyla moleküllerin üst üste binme durumlarının olup olmadığı incelenmiştir. Aşağıda smektik (Şekil 4.4), nematik (Şekil 4.5) ve izotropik (Şekil 4.6) fazlar için anlık faz görüntüleri görülmektedir:



Şekil 4.4. $T^* = 2.3$ 'de smektik faz görüntüsü

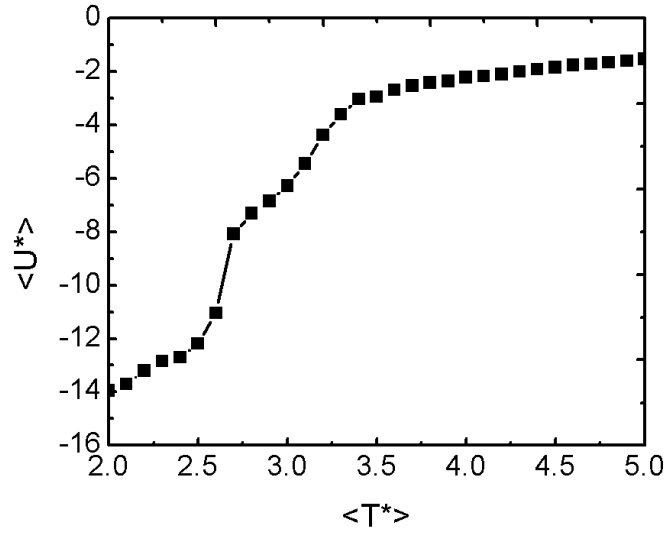


Şekil 4.5. T*=2.8'de nematik faz görüntüsü

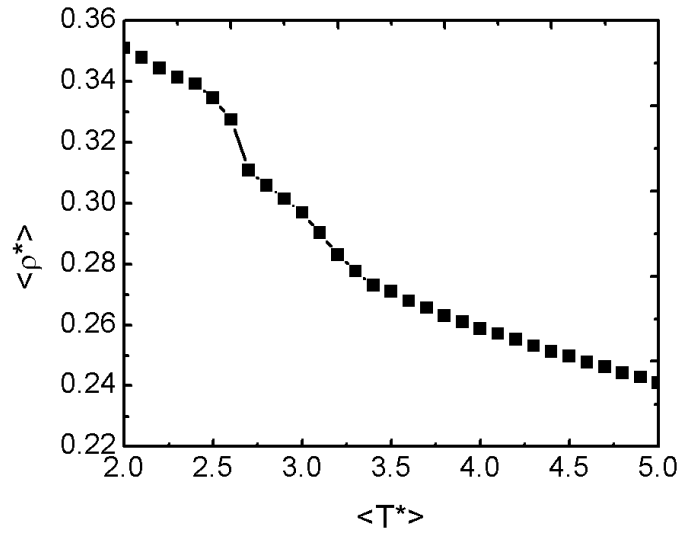


Şekil 4.6. T*=3.8'de izotropik faz görüntüsü

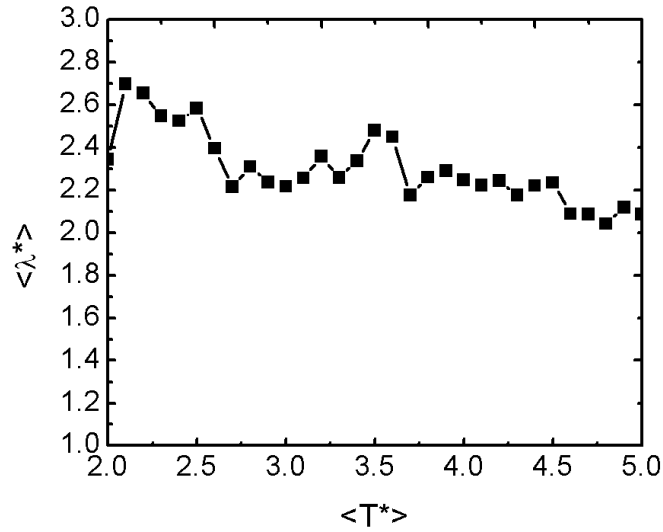
Isı iletim katsayısının simülasyon kutusunun uzunluğuna bağlı olması ve elde edilen uygun sonuçlar neticesinde ikinci simülasyon kutusunun ebatları $x = 4$, $y = 4$ ve $z = 64$ alınarak rastgele, 0° , 45° ve 90° lik moleküler yönelimler için hesaplamalar yenilenmiştir. Smektik-nematik ve nematik-izotropik faz geçişleri sırasıyla $T^*=2.6$ ve $T^*=3.4$ sıcaklıklarında gerçekleşmiştir. Ortalama ısı iletim katsayı değerleri ise smektik, nematik ve izotropik faz için sırasıyla $\langle \lambda^* \rangle = 2.5$, $\langle \lambda^* \rangle = 2.3$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ olarak elde edilmiştir. Başlangıçta rastgele moleküler yönelimde bulunan tek eksenli moleküller için elde edilen sonuçlar Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.7. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için tek eksenli moleküllerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.8. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için tek eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



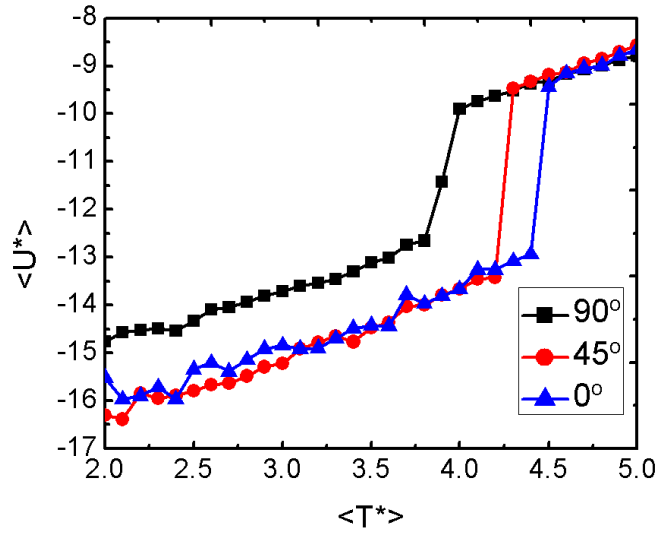
Şekil 4.9. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için tek eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi

0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Yapılan hesaplamalar (Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12) yardımıyla tek eksenli yönlendirilmiş moleküllerde smektik ve nematik fazlara ait faz geçiş sıcaklıkları ve ısı iletim katsayıları elde edilmiştir.

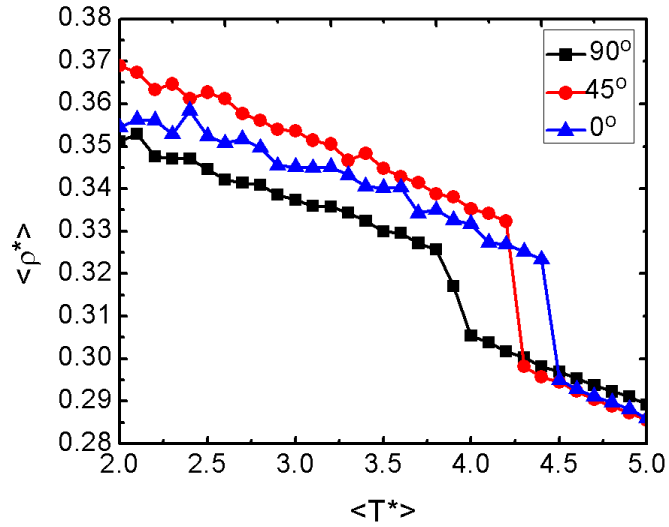
Çizelge 4.2. İkinci simülasyon kutusu için yönlendirilmiş tek eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri

| $\langle T^* \rangle$ | İndirgenmiş Isı İletim Katsayısı, $\langle \lambda^* \rangle$ | | |
|-----------------------|---|------------|------------|
| | 0° | 45° | 90° |
| 2.0 | 8.69933 | 7.32952 | 4.60048 |
| 2.1 | 9.15116 | 7.48827 | 4.26811 |
| 2.2 | 8.65297 | 7.40998 | 4.22584 |
| 2.3 | 9.39719 | 6.98204 | 4.24149 |
| 2.4 | 9.35534 | 6.90185 | 4.21199 |
| 2.5 | 8.12154 | 6.88665 | 4.18934 |
| 2.6 | 8.26998 | 6.48379 | 3.82296 |
| 2.7 | 8.65085 | 7.22564 | 3.82883 |
| 2.8 | 8.61270 | 6.89944 | 3.85589 |
| 2.9 | 7.95812 | 6.13167 | 3.62184 |
| 3.0 | 8.10775 | 6.03801 | 3.61287 |
| 3.1 | 8.29250 | 5.98832 | 3.54902 |
| 3.2 | 8.74913 | 5.73121 | 3.50029 |
| 3.3 | 8.14322 | 5.77373 | 3.51499 |
| 3.4 | 8.33022 | 5.74362 | 3.41248 |
| 3.5 | 8.53382 | 5.70749 | 3.21604 |

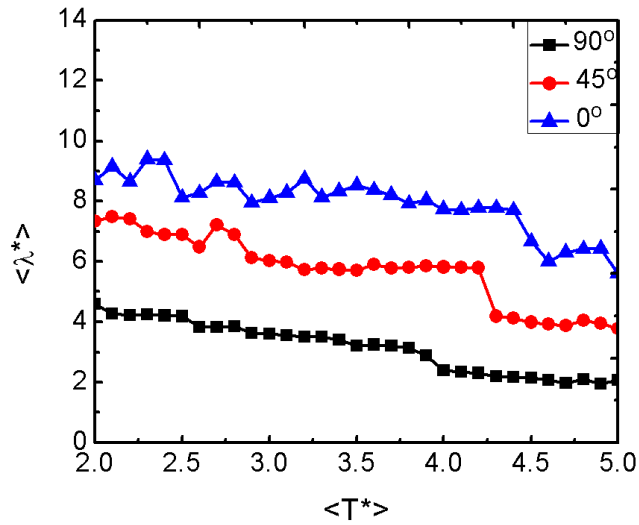
| | | | |
|-----|---------|---------|---------|
| 3.6 | 8.36949 | 5.90185 | 3.24317 |
| 3.7 | 8.21558 | 5.78113 | 3.20090 |
| 3.8 | 7.93086 | 5.79934 | 3.12778 |
| 3.9 | 8.04454 | 5.86063 | 2.88314 |
| 4.0 | 7.73815 | 5.82040 | 2.39203 |
| 4.1 | 7.69666 | 5.80699 | 2.33504 |
| 4.2 | 7.77437 | 5.78903 | 2.30612 |
| 4.3 | 7.78477 | 4.18422 | 2.19961 |
| 4.4 | 7.69876 | 4.13037 | 2.17830 |
| 4.5 | 6.66519 | 3.98873 | 2.15920 |
| 4.6 | 6.00561 | 3.92279 | 2.08377 |
| 4.7 | 6.30828 | 3.88551 | 1.96143 |
| 4.8 | 6.41944 | 4.04515 | 2.10803 |
| 4.9 | 6.43146 | 3.94485 | 1.95267 |
| 5.0 | 5.61042 | 3.76980 | 2.06638 |



Şekil 4.10. İkinci simülasyon kutusunda 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimler için tek eksenli molekülerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.11. İkinci simülasyon kutusunda 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



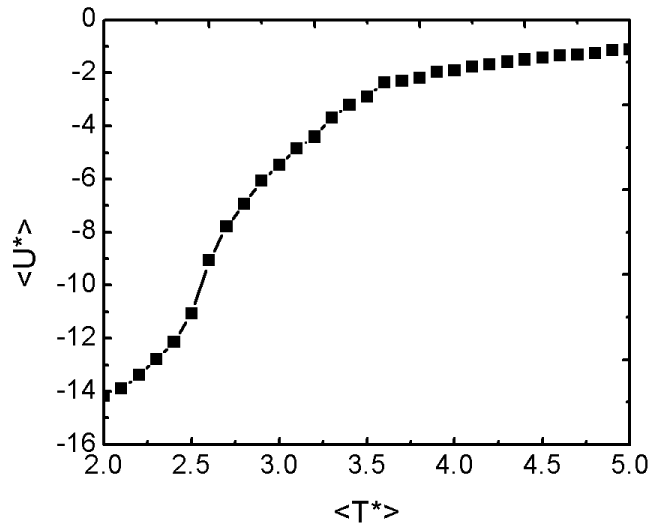
Şekil 4.12. İkinci simülasyon kutusunda 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi

Tek eksenli yönlendirilmiş moleküllerde 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimler için smektik fazdan nematik faza geçiş sıcaklıkları sırasıyla $T^*=4.4$, $T^*=4.2$ ve $T^*=3.8$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca her bir faza ait ortalama ısı iletim katsayısı değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

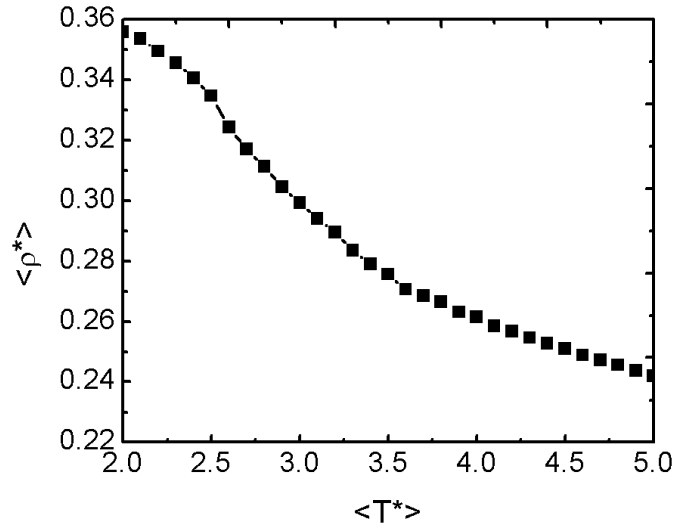
Çizelge 4.3. Farklı moleküler yönelimler için tek eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri

| Moleküler Yönelim | İndirgenmiş Isı İletim Katsayısı $\langle \lambda^* \rangle$ | | |
|-------------------|--|-------------|---------------|
| | Smektik Faz | Nematik Faz | İzotropik Faz |
| 0° | 8.3±0.5 | 6.2±0.4 | 2.2±0.1 |
| 45° | 6.3±0.6 | 4.0±0.1 | |
| 90° | 3.8±0.4 | 2.2±0.1 | |

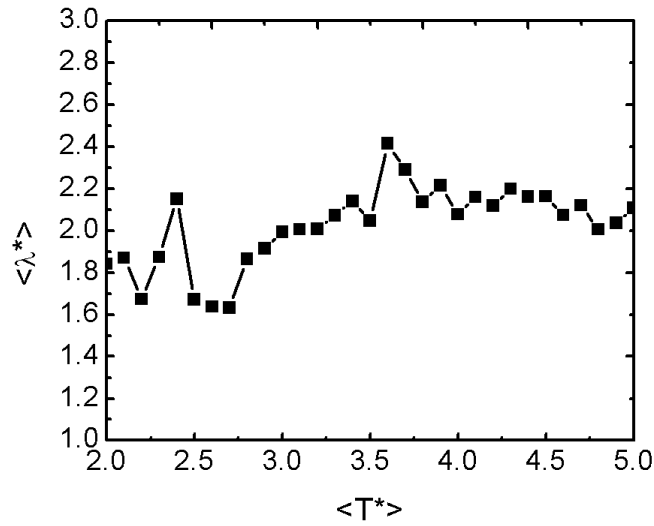
Çift eksenli sıvı kristal moleküller için yapılan hesaplamalarda, tek eksenli moleküller için yapılan hesaplamalardan farklı olarak sadece şekil parametreleri $\sigma_x = 1.4$, $\sigma_y = 0.714$ ve $\sigma_z = 3$ olarak değiştirilmiştir. İkinci simülasyon kutusunda; başlangıçta rastgele yönelimde bulunan çift eksenli moleküller için Gay-Berne potansiyelinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.13'te, yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.14'te ve ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir. Başlangıçta rastgele moleküler dağılımda olan çift eksenli sıvı kristal moleküller için smektik-nematik ve nematik-izotropik faz geçişleri sırasıyla $T^*=2.5$ ve $T^*=3.5$ sıcaklıklarında başlamıştır. Ortalama ısı iletim katsayısı değerleri ise smektik, nematik ve izotropik faz için sırasıyla $\langle \lambda^* \rangle = 1.8$, $\langle \lambda^* \rangle = 1.9$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.13. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için çift eksenli moleküllerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.14. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için çift eksenli moleküllerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



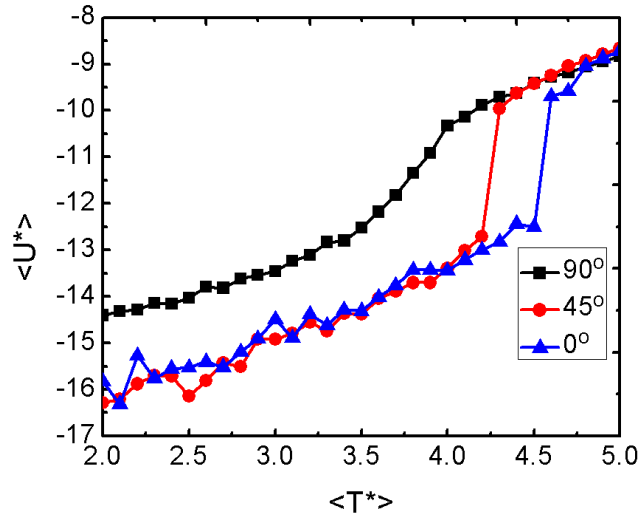
Şekil 4.15. İkinci simülasyon kutusunda rastgele moleküler yönelim için çift eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi

Tek eksenli moleküllerde olduğu gibi çift eksenli moleküllerde de yönlendirilmiş moleküllere ait faz geçiş sıcaklıkları ve ısı iletim katsayısı hesaplamaları yapılmıştır. Çift eksenli moleküllerde 0° , 45° ve 90° lik moleküler yönelimler için indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri Çizelge 4.4'te, Gay-Berne potansiyelinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.16'da, yoğunluğun sıcaklığa göre

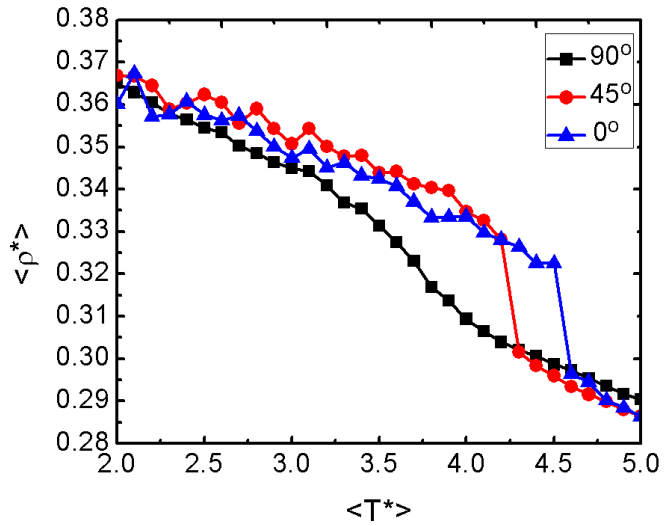
değişimi Şekil 4.17’de ve ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. İkinci simülasyon kutusu için yönlendirilmiş çift eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri

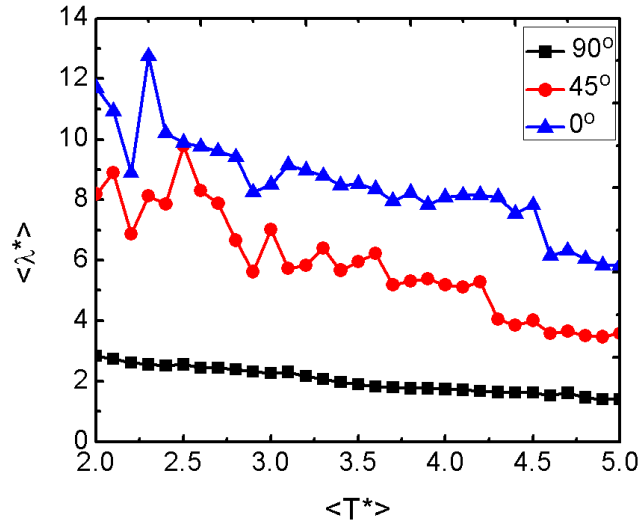
| <T*> | İndirgenmiş Isı İletim Katsayısı, <λ*> | | |
|------|--|---------|---------|
| | 0° | 45° | 90° |
| 2.0 | 11.70229 | 8.19248 | 2.84655 |
| 2.1 | 10.93718 | 8.90526 | 2.73130 |
| 2.2 | 8.88735 | 6.87190 | 2.61160 |
| 2.3 | 12.74318 | 8.12699 | 2.55745 |
| 2.4 | 10.19232 | 7.84845 | 2.52193 |
| 2.5 | 9.89698 | 9.78851 | 2.55370 |
| 2.6 | 9.75186 | 8.29995 | 2.43549 |
| 2.7 | 9.60607 | 7.87938 | 2.44116 |
| 2.8 | 9.40206 | 6.66100 | 2.38674 |
| 2.9 | 8.24935 | 5.62008 | 2.32566 |
| 3.0 | 8.50704 | 7.02602 | 2.26374 |
| 3.1 | 9.14623 | 5.73719 | 2.30257 |
| 3.2 | 8.98399 | 5.83873 | 2.18300 |
| 3.3 | 8.78834 | 6.39176 | 2.06939 |
| 3.4 | 8.47895 | 5.66813 | 1.98430 |
| 3.5 | 8.53248 | 5.96361 | 1.90304 |
| 3.6 | 8.35999 | 6.23223 | 1.81785 |
| 3.7 | 7.96873 | 5.19576 | 1.80979 |
| 3.8 | 8.23825 | 5.30628 | 1.76199 |
| 3.9 | 7.84086 | 5.39505 | 1.76621 |
| 4.0 | 8.09401 | 5.19719 | 1.73943 |
| 4.1 | 8.14607 | 5.11635 | 1.71175 |
| 4.2 | 8.16898 | 5.28274 | 1.67318 |
| 4.3 | 8.08479 | 4.04253 | 1.64370 |
| 4.4 | 7.55094 | 3.86061 | 1.63089 |
| 4.5 | 7.83507 | 4.01258 | 1.62185 |
| 4.6 | 6.15538 | 3.58935 | 1.52545 |
| 4.7 | 6.31871 | 3.65907 | 1.61220 |
| 4.8 | 6.04051 | 3.50134 | 1.46902 |
| 4.9 | 5.84298 | 3.47309 | 1.41068 |
| 5.0 | 5.82739 | 3.58272 | 1.39809 |



Şekil 4.16. İkinci simülasyon kutusunda 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimler için çift eksenli molekülerde enerjinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.17. İkinci simülasyon kutusunda 0°, 45° ve 90°'lik moleküler yönelimler için çift eksenli molekülerde yoğunluğun sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.18. İkinci simülasyon kutusunda 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için çift eksenli moleküllerde ısı iletim katsayısının sıcaklığa göre değişimi

Çift eksenli moleküllerde 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimler için smektik fazdan nematik faza geçiş sıcaklıkları sırasıyla $T^*=4.5$, $T^*=4.2$ ve $T^*=3.8$ olarak elde edilmiştir. Her bir faz için ait ortalama ısı iletim katsayısı değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı moleküler yönelimler için çift eksenli moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı değerleri

| Moleküler Yönelim | İndirgenmiş Isı İletim Katsayısı $\langle \lambda^* \rangle$ | | |
|-------------------|--|---------------|---------------|
| | Smektik Faz | Nematik Faz | İzotropik Faz |
| 0° | 9.0 ± 1.3 | 6.0 ± 0.2 | 2.2 ± 0.1 |
| 45° | 6.6 ± 1.4 | 3.7 ± 0.2 | |
| 90° | 2.3 ± 0.3 | 1.6 ± 0.1 | |

Şekil 4.3, 4.9 ve 4.15'te dalgalanmalar ve tipik maksimumlar vardır. Aynı zamanda Şekil 4.10-12 ve 4.16-18'de de dalgalanmalar ve sıçrayışlar vardır. Smektik ve nematik fazdaki dalgalanmalar izotropik fazdaki dalgalanmalardan daha büyüktür. Bu dalgalanmaların fonon titreşimleri gibi parçacıkların kristalik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İzotropik fazdaki dalgalanmaların çok küçük olması,

her bir molekülün hız değiş tokuşundan dolayı bir pertürbasyonu yanıtlamada daha hızlı hareket edebileceği izotropik bir çevreyle çevrili olmasından kaynaklanmaktadır. Tipik maksimum ve sıçrayışlar ise ikinci dereceden faz geçiş sıcaklıklarında meydana gelmiştir.

0° , 45° ve 90° 'lik açılarda tek eksenli ve çift eksenli moleküller için yapılan hesaplamalarda faz geçiş sıcaklıklarının yönelime bağlı olarak değişmesi entropi, simülasyon kutusunun kenar etkisi, düzen parametresi gibi etkilerden kaynaklanmaktadır. Moleküller simülasyon kutusuna paralel olduğu zaman, termal dirençle birlikte ara yüzeylerin sayısı minimumdur fakat ısı transferi diğer yönelimlere göre en büyüktür. Başka bir ifadeyle, ısı iletim katsayısı değeri moleküller simülasyon kutusuna paralel iken yani 0° 'de en büyüktür. Bu davranışın başka bir nedeni, paralel yönelimde fonon transferinin diğer yönelimlerden daha hızlı olmasıdır.

Yaptığımız hesaplamalarda tek eksenli moleküllerde ısı iletiminin paralel ve dik bileşenleri arasındaki oran, smektik ve nematik faz için sırasıyla 2.2:1 ve 2.8:1 olarak elde edilmiştir. Sarman ve Laaksonen (2010) çalışmalarında nematik faz için paralel ve dik bileşenler arasındaki oranı yaklaşık olarak 2.5:1 olarak gözlemlemişlerdir ki bu değer 5CB gibi gerçek sistemler için hemen hemen aynıdır. Sarman ve Laaksonen (2010) çalışmalarında uzunluk-geişlik oranları 4.4:1 olan moleküller kullanmışlardır. Kendi çalışmamızda tek eksenli moleküller için yaptığımız hesaplamalarda uzunluk-geişlik oranı 3:1 olan moleküller kullandık. Uzunluk-geişlik oranının küçük olması hesaplamamızda ısı iletim değerlerinin yüksek olmasına neden olmuştur. Çünkü uzun moleküllerdeki kenar-kenar etkileşmeleri kısa moleküllere göre daha fazladır. Bu etkileşmeler moleküllerin mobilitesiyle ters orantılıdır. Ayrıca molekülerin düzen parametresinin de ısı transferinde büyük etkisi vardır. Çünkü düzen parametresi paralel yönde ısı transferini artırır fakat dik yönde kenar-kenar etkileşmeleri ısı transferini azaltır.

Smektik fazda ısı iletiminin dik bileşeninin yavaşça, paralel bileşeninin ise büyük oranda azaldığı gözlenmiştir ama hala ısı iletiminin paralel bileşeni dik

bileşenden daha büyüktür. Isı iletiminin paralel bileşenindeki büyük azalmanın nedeni, moleküllerin paralel yönde mobilitenin azaldığı smektik katmanlara istiflenmesidir. Moleküllerin tabakalara kısıtlandırılması paralel yönde tabakalar arasında ısı transferine engel olur. Smektik fazda ısı iletiminin paralel bileşeni gerçek sistemlere benzer bir davranış göstermekle birlikte dik bileşenin davranışı bunun tersinedir. Gerçek sistemlerde smektik fazda azalan sıcaklıkla dik bileşenin ısı iletimi azalır. Bu çelişki Gay-Berne parçacıklarının smektik fazda çok güçlü kenar-kenar etkileşimlerinin varlığından kaynaklanmaktadır.

Çift eksenli moleküller için yapılan hesaplamalarda uzunluk-genişlik oranı 3:1.4 olan 1024 molekül kullanılmıştır. Moleküllerin paralel ve dik bileşenleri arasındaki ısı iletim oranı smektik ve nematik faz için sırasıyla 3.9:1 ve 3.8:1 olarak elde edilmiştir. Çift eksenli moleküllerin uzunluk-genişlik oranının tek eksenli moleküllere göre küçük olması, kenar-kenar etkileşmelerine bağlı olarak ısı iletiminin yüksek olmasına neden olmuştur. Çift eksenli moleküllerin 0° , 45° ve 90° 'lik açılardaki nematik faz davranışı gerçek sistemlere benzer bir davranış sergilemiştir. Fakat dik yöndeki smektik faz davranışı gerçek sistemlerin tam tersinedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada yönlendirilmiş sıvı kristal moleküllerin, indirgenmiş ısı iletim katsayısı, enerji ve yoğunluk değerleri Moleküler Dinamik simülasyonu kullanan LAMMPS paket programı ile hesaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Tek eksenli sıvı kristal moleküller için (birinci simülasyon kutusunda) yapılan hesaplamalar sonucunda; başlangıçta rastgele moleküler dağılımda smektik-nematik ve nematik-izotropik faz geçişi sıcaklık, enerji ve yoğunluk değerlerinin literatürdeki değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1). Ayrıca smektik, nematik ve izotropik fazlar için ortalama ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla $\langle \lambda^* \rangle = 3.2$, $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.0$ olarak elde edilmiştir (Şekil 4.3).
2. Tek eksenli sıvı kristal moleküller için (ikinci simülasyon kutusunda) yapılan hesaplamalar sonucunda; başlangıçta rastgele moleküler dağılımda smektik, nematik ve izotropik fazlar için ortalama ısı iletim katsayısı değerleri $\langle \lambda^* \rangle = 2.5$, $\langle \lambda^* \rangle = 2.3$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ olarak elde edilmiştir (Şekil 4.9). 0° , 45° ve 90° ’lik moleküler yönelimler için ortalama ısı iletim katsayısı değerleri smektik fazda sırasıyla $\langle \lambda^* \rangle = 8.3$, $\langle \lambda^* \rangle = 6.3$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 3.8$, nematik fazda ise bu değerler, $\langle \lambda^* \rangle = 6.2$, $\langle \lambda^* \rangle = 4.0$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Tek eksenli sıvı kristal moleküllerin nematik fazda ısı iletim katsayısının paralel ve dik bileşenleri oranı literatürle uyumlu olarak elde edilmiştir.
3. Çift eksenli sıvı kristal moleküller için (ikinci simülasyon kutusunda) yapılan hesaplamalar sonucunda; başlangıçta rastgele moleküler dağılımda smektik, nematik ve izotropik fazlar için ortalama ısı iletim katsayısı değerleri $\langle \lambda^* \rangle = 1.8$, $\langle \lambda^* \rangle = 1.9$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 2.2$ olarak elde edilmiştir (Şekil 4.15). 0° , 45° ve 90° ’lik moleküler yönelimler için ortalama ısı iletim katsayısı

değerleri, smektik fazda sırasıyla $\langle \lambda^* \rangle = 9.0$, $\langle \lambda^* \rangle = 6.6$, $\langle \lambda^* \rangle = 2.3$ olarak bulunmuştur. Nematik fazda ise bu değerler, $\langle \lambda^* \rangle = 6.0$, $\langle \lambda^* \rangle = 3.7$ ve $\langle \lambda^* \rangle = 1.6$ olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.5).

4. 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelimlerde gerek tek eksenli ve gerekse çift eksenli moleküller için yapılan hesaplamalarda moleküllerin paralel yönelimdeki ısı iletim katsayısı değerlerinin dik yönelimdeki değerlerden daha büyük olduğu gözlenmiştir. 45° 'lik moleküler yönelimde ise ısı iletim katsayısı değerleri, beklenildiği gibi paralel ve dik bileşenler arasında elde edilmiştir.

Çift ve tek eksenli moleküllerin nematik ve izotropik faz davranışı gerçek sistemlerle uyumlu iken dik yönelimde smektik faz davranışının gerçek sistemlerle yeterince uyumlu olmadığı görülmüştür. Bu da nematik ve izotropik fazlarda Gay-Berne potansiyelinin ısı iletimini temsil etmede iyi bir model olduğunu göstermektedir. Hesaplamalar sonucunda, nematik ve izotropik faz davranışının gerçek sistemlerle uyumlu olması bu fazların simülasyonla çalışılabileceğini göstermektedir. Bu temelde, yaptığımız çalışmanın ileride yapılacak olan sıvı kristallerin ısı iletim hesaplamaları için yararlı olacağını söyleyebiliriz.

Tek ve çift eksenli sıvı kristallerle ilgili yapılan çalışma Molecular Simulation dergisinde kabul edilmiştir (Yildirim, 2011). Ayrıca yapılan çalışmaların bir bölümü uluslar arası bir kongrede sunulmuştur.

Üst düzey bilgisayarlarla hacimsel yapıya yaklaşmak için yüksek parçacıklı simülasyonlar yapıp smektik faz davranışı tekrar incelenebilir. İleriki çalışmalarda yüksek parçacığa sahip simülasyon çalışmaları ve farklı simülasyon yöntemleri kullanarak kompleks yapıdaki yönlendirilmiş sıvı kristallerin ısı iletimlerinin incelenmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ABRAHAMSSON, E., and PLOTKIN, S. S., 2009. BioVEC: A program for Biomolecule Visualization with Ellipsoidal Coarse-graining. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 28,140-145.
- AKINO, N., GERMANO, G., and PHUONG, N. H. 2002. Simulations of Liquid Crystals: Bulk Structure and Interfacial Properties. *Jülich, NIC Series*. 9, 335-346.
- ALDER, B. J. and WAINWRIGHT, T. E., 1957. Temperature Dependent Lattice Mechanical Properties of Some fcc Transition Metals. *Journal, Chem. Phys.*, 27-1207.
- ALLEN, M. P., 1996. Molecular Dynamics Calculation of Elastic Constants in Gay-Berne Nematic Liquid Crystals. *J. Chem. Phys.*, 105(7), 2850-2858.
- ALLEN, M. P., and TILDESLEY, D. J., 1991. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, 28p.
- ALTINIŞIK, K., 2004. Uygulamalarla Isı Transferi, Nobel Yayın Dağıtım, 242s.
- APAYDIN, F., 2004. İstatistik Fizik. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 37s.
- ATKINS, P. W., 1983. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford Univ. Press, New York, 445p.
- BARBER, P. W., 1990. Light Scattering by Small Particles: Computational Methods. *J.Phys.*, 2:79-82.
- BERARDI, R., EMERSON, A. P. J., and ZANNONI, C., 1993. Monte Carlo Investigations of a Gay-Berne Liquid Crystal. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89(22), 4059-4078.
- BERARDI, R., and ZANNONI, C., 2000. Do Thermotropic Biaxial Nematics Exist?, A Monte Carlo Study of Biaxial Gay-Berne Particles. *J. Chem. Phys.*, 113, 5971-5979.
- BERGGREN, E., ZANNONI, C., CHICOLLI, C., PASINI, P., and SEMERIA, F., 1994. Computer Simulations of Nematic Droplets with Bipolar Boundary Conditions. *Phys. Rev. E*, 50, 2929-2939.
- BROWN, W. M., PETERSEN, M. K., PLIMPTON, S. J, and GREST, S. G., 2009. Liquid Crystal Nanodroplets in Solution. *The Journal of Chemical Physics*. 130, 044901-044908.
- CHANDRASEKHAR, S., 1992. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, New York, 476p.
- EIDENSCHINK, R., and KRETZSCHMANN, H., 2009. PCT, Application No. WO065785.
- ERCOLESSI, F., 1997. *Springer Collage in Computational Physics*. ICTP, Trieste, Italy, 24-78.
- FRENKEL, D., MULDER, B. M., and MCTAGUE, J. P., 1984. Phase Diagram of a System of Hard Ellipsoids. *Phys. Rev. Lett.*, 52, 287-290.

- FRENKEL, D. and SMIT, B., 1996. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego.
- GAY, J. G., and BERNE, B. J., 1981. Modification of The Overlap Potential to Mimic a Linear Site-Site Potential. *J. Chem. Phys.*, 74(6), 3316-3319.
- GENNES, P. G., and PROST, J., 1993. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, New York, 616p.
- HAMANEH, M. B., and TAYLOR, P. L., 2008. Simulated Anchoring of a Nematic Liquid Crystal at a Polymer Surface. *Physical Review E*, 77, 21707-21714.
- HEERMANN, D. W., 1990. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Springer-Verlag, UK., s.8-133.
- HELFRICH, W., and HEPPKE, G., 1980. *Liquid Crystal of One-and Two- Dimensional Order and Their Applications*. Springer Series on Chemical Physics, New York, 268s.
- KHOO, I. C., and WU, S. T., 1993. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, World Scientific, New Jersey, 90p.
- KUMAR, S., 2001. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 477p.
- LADD, M., and PALMER, R., 2003. *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 215p.
- LEBWOHL, P. A., and LASHER, G., 1972. Nematic Liquid Crystal Order: A Monte Carlo Calculation, *Phys. Rev. A*, 6, 426-429.
- LUEDER, E., 2001. *Liquid Crystal Displays*. NY: John Wiley&Sons.
- LUKAC, R., and VESELY, F. J. 2000. Simulating Phase Transitions in Binary Liquid Crystal Films. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 352.
- MIGUEL, E. D., and VEGA, C., 2002. The Global Phase Diagram of The Gay-Berne Model. *The Journal of Chemical Physics*, 117(13), 6313-6322.
- METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., and TELLER, E., 1953. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6): 1087–1092.
- MULLER-PLATHE, F., 1997. A Simple Nonequilibrium Molecular Dynamics Method for Calculating The Thermal Conductivity. *J. Chem. Phys.*, 106 (14), 6082-6085.
- PHUONG, N. M., GERMANO, G., and SCHMID F., 2002. The Direct Correlation Function in Nematic Liquid Crystals From Computer Simulation. *Computer Physics Communications*, 147, 350-353.
- PLIMPTON, S., 1995. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117, 1-19.
- RAHMAN, A., 1964. Embedded-Atom Method. *Phys. Rev. A* : 136–405.
- RAPAPORT, D. C., 2002. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press.
- SARMAN, S., and EVANS, D. J., 1993. Self-Diffusion and Heat Flow in Isotropic and Liquid Crystal Phases of The Gay-Berne Fluid. *J. Chem. Phys.*, 99(1), 620-627.
- SARMAN, S., and LAAKSONEN, A., 2010. The Temperature Dependence of The Heat Conductivity of a Liquid Crystal Studied by Molecular Dynamics Simulation. *Chem. Phys. Letters*, 485, 77-82.

- SARMAN, S., and LAAKSONEN, A., 2011. The Heat Conductivity of Liquid Crystal Phases of a Soft Ellipsoid String-fluid Evaluated by Molecular Dynamics Simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 5915-5925.
- SARMAN, S., 1994. Molecular Dynamics of Heat Flow in Nematic Liquid Crystals. *J. Chem. Phys.*, 101(1), 480-489.
- SATOH, K., 2006. Molecular Dynamics Simulation of The Nematic Liquid Crystal Phase in The Presence of an Intense Magnetic Field. *The Journal of Chemical Physics*, 124, 144901-144910.
- TAKATSU, H., 2006. Development and Industrialization of Liquid Crystal Materials, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 458, 17-26.
- VIEILLARD-BARON, J., 1972. Phase Transitions of the Classical Hard-Ellipse System. *J. Chem. Phys.*, 56, 4729-4744.
- VINEYARD, G. H., GIBSON, J. B., GOLAND, A.,N., MILIGRAM, M., 1960. Temperature Dependence of Elastic Constants of EAM of Metals. *Phys. Rev.*, 120-1229.
- WILSON, M. R., 1997. Molecular Dynamics Simulations of Flexible Liquid Crystal Molecules Using a Gay-Berne/Lennard-Jones Model. *J. Chem. Phys.*, 107(20), 8654-8663.
- WILSON, M. R., 2005. Progress in Computer Simulations of Liquid Crystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 24, 421-455
- YILMAZ, S., and KOC, H., 2005. Light Scattering by DNA Structure due to Phase Transition. *Molecular Physics*, 103, 2633-2637.
- YILDIRIM, A., EROGLU, E., and YILMAZ, S., 2011. Investigation of anisotropic thermal conductivity of uniaxial and biaxial Gay-Berne particles with molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation*, in press.
- ZANNONI, C., 2001. Molecular Design and Computer Simulations of Novel Mesophases. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 2637-2646.
- http://www.gromacs.org/Support/Online_Manual
<http://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html>

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Mardin’de doğdu. İlköğretim ve Ortaöğretim eğitimini Mardin’in Kızıltepe ilçesinde tamamladı. 1999 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak 2003 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2005’te Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans programından 2007 yılında mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Aralık 2009’dan beri Siirt Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek 1. LAMMPS Programı

LAMMPS Programı

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), katı, sıvı veya gaz halindeki parçacıkların topluluğunu modelleyen, paralel bilgisayarlar üzerinde etkili bir şekilde çalışmak için tasarlanmış bir klasik moleküler dinamik simülasyon kodudur. Sandia Ulusal Laboratuvarı'nda geliştirilmiştir, GNU Public License altında ücretsiz dağıtılır ve açık kaynak kodludur.

Genel Özellikler:

- Tek veya paralel işlemciler üzerinde çalışır
- MPI ve FFT kütüphanelerini kullanır
- Açık kaynak kod
- Taşınabilir C++
- Yeni özelliklerle geliştirilmesi kolay
- Formüller ve değişkenler kullanma ve tanımlama için sintaks
- Döngüler için sintaks
- Bir giriş dosyasından çalışır
- Bir giriş dosyasından eş zamanlı bir veya daha fazla simülasyon

Parçacık ve Model Tipler:

- Atomlar
- İri taneli (coarse-grained) parçacıklar
- Birleşik-atom polimerler veya organik moleküller
- Tüm atom polimerler, organik moleküller, proteinler, DNA
- Metaller
- Taneli (granular) materyaller
- İri taneli orta ölçek modeller
- Genişletilmiş küresel ve elipsoidal parçacıklar
- Dipolar parçacıklar
- Parçacıkların katı toplulukları
- Bunların hibrid kombinasyonları

Kuvvet Alanları (Force Fields):

- İkili potansiyeller: Lennard-Jones, Buckingham, Morse, Yukawa, COMPASS
- Yüklü ikili potansiyeller: Coulombic, Point–Dipole
- Çok cisimli (manybody) potansiyeller: EAM, Finnis/Sinclair EAM, modifiye edilmiş EAM (MEAM), Stillinger–Weber, Tersoff, AI–REBO, ReaxFF
- İri taneli potansiyeller: DPD, GayBerne, REsquared, colloidal, DLVO
- Mesoscopic potansiyeller: Granular, Peridynamics
- Bağ potansiyelleri: harmonik, FENE, Morse, nonlinear, class 2
- Açık potansiyelleri: harmonik, CHARMM, cosine, cosine/squared, class 2 (COMPASS)
- Dihedral potansiyeller: harmonik, CHARMM, multi–harmonic, helix, class 2 (COMPASS), OPLS
- Uygunsuz (improper) potansiyeller: harmonik, cvff, class 2 (COMPASS)
- Polimer potansiyelleri: Tüm atom, birleşik atom, bead–spring, kırılabilir
- Su potansiyelleri: TIP3P, TIP4P, SPC
- Kapalı/Gizli(implicit) çözücü potansiyeller: Hidrodinamik yağlama, Debye
- Uzun mesafeli Kolombikler (long–range Coulombics) ve dispersiyon: Ewald, PPPM, uzun mesafeli Lennard-Jones için Ewald/N
- Yaygın CHARMM, AMBER, OPLS, GROMACS seçenekleriyle kuvvet-alan uyumluluğu
- GPU (graphical processing units)’nun etkin bağ tipleri

Atom Oluşturma:

- Dosyadan atom koordinatlarını okuma
- Bir veya daha fazla örgü üzerinde atom oluşturma
- Atomların mantıksal veya geometrik gruplarını silme
- Çoğu kez mevcut atomları tekrarlamak
- Atomların yerlerini değiştirmek

Topluluklar, kısıtlamalar ve sınır koşulları:

- 2d veya 3d sistemler

- Ortogonal veya ortogonal olmayan (triklinik simetri) simülasyon alanları (domains)
- Sabit NVE, NVT, NPT, NPH integratörler
- Atomların geometrik bölgeleri ve gruplar için ısı denetleme seçenekleri
- 1 ile 3 boyutlarda Nose/Hoover veya Berendsen basınç düzenleyici aracılığı ile basınç kontrolü
- Simülasyon kutusunun değiştirilmesi
- Harmonik kısıtlama kuvvetleri
- Katı cisim kısıtlamaları
- SHAKE bağ ve açı kısıtlamaları
- Bağ kırılması, oluşumu ve değiş tokuşu
- Değişik türlerin duvarları
- Dengede olmayan moleküler dinamikler
- Ek sınır koşulları ve kısıtlamaların çeşitleri

İntegratörler:

- Velocity-Verlet integratör
- Brownian dinamikler
- Katı cisim integrasyonu
- Optimizasyon algoritmasının relaksasyonu veya eşlenik gradiyent aracılığıyla enerji minimizasyonu
- rRESPA hiyerarşik zaman adımlaması

Çıkış:

- Termodinamik bilginin log dosyası
- Atom koordinatları, hızlar ve diğer atom başına niceliklerin text dump dosyaları
- Binary yeniden başlatma dosyaları
- Atom başına nicelikler
- Kullanıcı tanımlı sistem (log dosyası) veya atom başına hesaplamalar (dump dosyası)

- Atom başına niceliklerin uzaysal ve zaman ortalaması
- Sistemin zaman ortalaması
- XYZ, XTC, DCD, CFG formatlarında anlık atom görüntüleri

LAMMPS Komutları

***units* komutu:**

Bu komut simülasyon için kullanılan birimlerin tipini ayarlar. Dump dosyaları, log dosyası, ekrana çıkış nicelikleri kadar data dosyası ve giriş dosyasında belirtilen tüm niceliklerin birimlerini belirler. Bu komut özellikle giriş dosyasının başlangıcında kullanılır.

lj tipi birim için tüm nicelikler birimsizdir. LAMMPS genellikle kütle, sigma, epsilon ve Boltzman sabiti gibi temel nicelikleri '1' olarak ayarlar. Belirttiğiniz kütleler, uzaklıklar, enerjiler bu temel değerlerin çarpımlarıdır. Birimlerle aynı niceliğe sahip formüller indirgenmiş veya azaltılmış (* simgesi ile) nicelik olarak verilir. Bu yüzden spesifik bir materyal için kütle, sigma, epsilon değerlerini kullanılabiliyorsunuz ve sonuçları birimsiz bir LJ simülasyonundan fiziksel niceliklere dönüştürebiliyorsunuz.

***atom_style* komutu:**

Simülasyonda kullanılacak atomların tipini tanımlar. Bu atomlarla ilgili niteliklerin ne olduğunu belirler. Bir simülasyon *read_data*, *read_restart* veya *create_box* komutlarıyla kurulmadan önce bu komut kullanılmalıdır. Yaygın kullanılan atom tipleri; *angle*, *atomic*, *bond*, *charge*, *colloid*, *dipole*, *ellipsoid*, *full*, *granular*, *molecular* ve *peri*'dir

***lattice* komutu:**

Diğer komutların kullanması için bir örgü tanımlar. LAMMPS'ta örgü, uzaydaki noktaların bir setidir, temel atomlarla birlikte bir birim hücre tarafından belirlenir ve tüm boyutlarda sonsuz bir şekilde tekrarlanır. *lattice* komutunun argümanları kristallografik örgülerin geniş türlerini tanımlamak için kullanılabilir.

Bir örgü iki şekilde LAMMPS tarafından kullanılır: İlki, *create_atoms* komutu simülasyon kutusunun iç tarafındaki örgü noktalarında atomları yaratır. *create_atoms* komutu örgünün farklı temel atomlarına tahsis edilmiş farklı atom tiplerine izin verir. İkincisi, örgü tarafından belirtilen x, y, z boyutlarındaki örgü uzayı uzaklık/mesafe birimleri gibi diğer komutlar tarafından kullanılabilir.

Örgü tipi simülasyonun boyutlarıyla uyumlu olmalıdır. *sc*, *bcc*, *fcc*, *hcp* veya *diamond* tipleri 3d problemler içindir. *sq*, *sq2* veya *hex* tipleri 2d problemler içindir. *custom* tipi hem 2d hem de 3d problemler içindir.

***region* komutu:**

Bu komut uzayın bir geometrik bölgesini tanımlar. Değişik diğer komutlar bölgeleri kullanır. Örneğin bölge *create_atoms* komutuyla atomlarla doldurulabilir. Bölgedeki atomlar *group* komutuyla bir grup olarak tanımlanabilir veya *delete_atoms* komutuyla silinebilirler.

***create_box* komutu:**

Bu komut belirlenmiş bölgeye dayalı bir simülasyon kutusu yaratır. Dolayısıyla bir *region* komutu bir geometrik alanı tanımlamak için kullanılmalıdır.

***create_atoms* komutu:**

Bu komut, *read_data* veya *read_restart* komutu aracılığıyla atomların koordinatlarını okumak için bir alternatif olarak bir tek atom veya bir örgü üzerine atomlar yaratır. Simülasyon kutusu *create_box* komutuyla daha önceden oluşturulmuş olmalıdır. Aynı zamanda, bu komutu kullanmadan önce bir örgü *lattice* komutuyla tanımlanmalıdır.

***set* komutu:**

Bir veya daha fazla atomun bir veya daha fazla özelliğini ayarlar. Atom özellikleri başlangıçta *read_data*, *read_restart* veya *create_atoms* komutlarıyla atandığı (tahsis edildiği) için bu komut atamaları değiştirir.

quat kelimesi seçilen atomların yönelimlerini belirleyen bir kuaterniyon (quaternion) oluşturmak için belli değerler kullanır. *shape* komutu bir elipsoidal parçacığın en-boy oranını belirlemek için kullanılır. Elipsoidal parçacık simülasyon kutusunun x-ekseni boyunca varsayılan şekilde x-ekseninde yönelir, benzer durum y ve z-eksenleri içinde geçerlidir. Bu cisim bir birim dönme vektörü (a, b, c) etrafında bir θ açısıyla döndürülürse (sağ el kuralına göre) o zaman yeni yönelim temsil eden kuaterniyon $\cos(\theta/2)$, $a*\sin(\theta/2)$, $b*\sin(\theta/2)$, $c*\sin(\theta/2)$ olarak verilir. θ ve a, b, c *quat* kelimesi için argümanlardır. 2d sistemler için a, b, c değerleri ihmal edilir, çünkü (0, 0, 1)'in dönme vektörü geçerli seçenektir.

quat/random kelimesi seçilen atomların kuaterniyonun yönelimini rastgele yapar. Rastgele sayılar atomun yönelimini belirler. 2d sistemler için yönelimler sadece xy-düzleminde üretilir.

***mass* komutu:**

Bir veya daha fazla tiplerin tüm atomları için kütleleri ayarlar. Tip başına kütle değerleri “Masses” kelimesi kullanılarak *read_data* bilgi dosyasında ayarlanabilir.

***shape* komutu:**

Bir veya daha fazla tiplerin tüm atomları için şekli ayarlar. LAMMPS'ta sonlu boyuta sahip olan parçacıklar bir kütleyle karşılık olarak aynı zamanda bir “şekle” sahiptir. Şekil, aynı veya farklı olmak üzere 3 şekil değerine bağlı olarak sferik (spherical) ve asferik (aspherical) olabilir. Şekil değerleri “Shapes” kelimesi kullanılarak *read_data* bilgi dosyasında ayarlanabilir.

***compute temp* komutu:**

Bir atom grubunun sıcaklık hesaplamasını yapar. Sıcaklık, $KE=dim/2NkT$ formülüyle hesaplanır. Burada KE =atom grubunun toplam kinetik enerjisi ($dim=2$ veya 3 simülasyonun boyutluluğu), N =gruptaki atomların sayısı, k =Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

***compute temp/asphere* komutu:**

Bu komut hem ötelenme hem de dönme kinetik enerjilerinin dahil edildiği asferik parçacık grubunun sıcaklığını hesaplar. Bu komut, sadece ötelenme kinetik enerjilerinin göz önünde tutulduğu *compute temp* komutundan bu özelliğinden dolayı farklıdır.

Sadece sonlu boyuttaki parçacıklar (sferik ve asferik) gruba dahil edilebilir. 3d (3-boyutta) sonlu boyuttaki parçacıkların her biri 6 serbestlik derecesine (3 ötelenme, 3 dönme) sahiptir. 2d sonlu boyuttaki parçacıkların her biri 3 serbestlik derecesine (2 ötelenme, 1 dönme) sahiptir.

Örneğin üç şekil parametresi de aynı olan bir asferik parçacık bir küredir. Eğer dönmezse 3 boyutta 6 yerine 3 serbestlik derecesine sahip olmalıdır (2 boyutta 3 yerine 2). Tek eksenli (uniaxial) bir asferik parçacığın 3 şekil parametresinden 2 tanesi aynıdır. Eğer daire kesitine dik eksen etrafında dönmezse o zaman 3 boyutta 6 yerine 5 serbestlik derecesine sahip olmalıdır.

Ötelenme kinetik enerji, *compute temp* komutunda tanımlandığı gibi hesaplanmaktadır. Dönme kinetik enerji ise $1/2I\omega^2$ olarak hesaplanır, burada I asferik parçacığın atalet tensörüdür, ω açısal hızdır ve açısal momentumdan hesaplanır.

***velocity* komutu:**

Birkaç tipteki atom gruplarının hızlarını ayarlar veya değiştirir. Her bir tip için argümanlar ve seçmeli *keyword/value* parametreleri gereklidir. Tüm seçenekler her bir tip için kullanılır. *create* tipi belirtilen sıcaklıkta belirtilen tohum/ürünlerle (seed) rastgele sayı üretici kullanarak hızların bir topluluğunu üretir.

***pair_style gayberne* komutu:**

gayberne tipleri aşağıdaki formüller aracılığıyla bir elipsoidal ve küresel parçacık veya elipsoidal parçacıkların çiftleri arasında bir Gay-Berne anizotropik Lennard-Jones etkileşimi hesaplar:

$$U(A_1, A_2, r_{12}) = U_r(A_1, A_2, r_{12}, \gamma) \cdot \eta_{12}(A_1, A_2, v) \cdot \chi_{12}(A_1, A_2, r_{12}, \mu)$$

$$U_r = 4\epsilon(q^{12} - q^6)$$

$$q = \frac{\sigma}{h_{12} + \gamma\sigma}$$

Burada A_1 ve A_2 simülasyon kutusu çerçevesinden cisim çerçevesine kadar dönüşüm matrisleridir ve r_{12} parçacıklar arasındaki merkezden merkeze uzaklıktır. U_r iki parçacığın en yakın mesafesine (h_{12}) ve kullanıcı tarafından belirtilen değişim parametresi γ ya bağlı olarak bağımlı etkileşimin değişim mesafesini kontrol eder. Her iki parçacık küresel olduğu zaman formül Lennard-Jones etkileşimine indirgenir.

***pair_coeff* komutu:**

Bu komut atom tiplerinin bir veya daha fazla çifti için ikili kuvvet alan katsayılarını belirtir. Sayı ve katsayıların anlamı çiftin (ikilinin) tipine bağlıdır. Katsayılar *read_data* dosyasından okunur.

***neighbor* komutu:**

Bu komut ikili *neighbor* listesinin oluşumunu etkileyen parametreleri ayarlar. Bir *neighbor* listesindeki tüm atom çiftlerinin kesme (*cutoff*) mesafesi, listede depolanan *skin* artı kuvvet kuvvet mesafesinin toplamıdır. *skin* mesafesi ne kadar büyükse o kadar az *neighbor* listesi oluşturulur ama atom çiftlerinin her zaman adımında mümkün olan kuvvet etkileşimleri kontrol edilmelidir. *skin* için varsayılan değer simülasyon için birim seçimine bağlıdır. Varsayılan değerler şu şekildedir:

- Ij birimler için *skin* 0.3 bin, *skin*=0.3 sigma
- Gerçek veya metal birimler için 2.0 bin, *skin*=2.0 Angstrom
- SI birimler için 0.001 bin, *skin*=0.001 metre
- CGS birimler için 0.1 bin, *skin*=0.1 cm=1.0 mm

***timestep* komutu:**

Bu komut sonradan gelen moleküler dinamik simülasyonlar için zaman adımı boyutunu ayarlar. Zaman adımı için varsayılan değer simülasyon için birim seçimine bağlıdır. Varsayılan değerler şu şekildedir:

- $timestep = 0.005$ tau, l_j birimler için
- $timestep = 1.0$ fmsec, gerçek birimler için
- $timestep = 0.001$ psec, metal birimler için
- $timestep = 1.0e-8$ sec (10 nsec), SI veya CGS birimler için

***thermo_style* komutu:**

log dosyasına ve ekrana yazılacak termodinamik dataların içeriğini ve tipini ayarlar. Dolayısıyla bu komut yardımıyla çıkıştan hangi dataların alınacağı ayarlanır.

***thermo* komutu:**

Termodinamik bilgilerin (enerji, sıcaklık, basınç vb) kaç adımda bir yazılacağını ayarlar. Sıfır değeri sadece başlangıçtaki ve sondaki termodinamik değerleri yazar.

***fix npt* komutu:**

Sabit *NPT* integrasyonu, Nose/Hoover basınç barostati ve Nose/Hoover sıcaklık termostati yardımıyla gruptaki atomlar için her bir zaman adımında konum ve hızların yenilenmesini sağlar. *P* basınç, *T* sıcaklıktır. Bu, izotermal-izobarik toplulukla uyumlu bir sistem yörüngesi (trajectory) oluşturur. Burada termostat parçacıkların sadece ötelenme serbestlik derecelerine uygulanır.

***fix npt/asphere* komutu:**

Sabit *NPT* integrasyonu, Nose/Hoover basınç barostati ve Nose/Hoover sıcaklık termostati yardımıyla gruptaki asferik veya elipsoidal parçacıklar için her bir zaman adımında hız, konum, yönelim ve açısal hızın yenilenmesini sağlar. *P* basınç, *T* sıcaklıktır. Bu, izotermal-izobarik toplulukla uyumlu bir sistem yörüngesi

oluşturur. Burada termostat asferik parçacıkların hem ötelenme hem de dönme serbestlik derecelerine uygulanır.

***fix thermal/conductivity* komutu:**

Bu komut simülasyon kutusunun farklı bölgelerindeki iki parçacık arasında kinetik enerji değiş tokuşuyla Müller-Plathe algoritmasını kullanır. Bu sistemde sıcaklık gradyanının oluşmasına neden olur. Elde edilen ısı akısı ve sıcaklık gradyanı verileri ısı iletim katsayısının hesaplanmasını sağlarlar.

***fix nve* komutu:**

Her bir zaman adımında gruptaki atomların konum ve hızlarını yenileyerek sabit NVE integrasyonu yapar. V hacim, E ise enerjidir. Bu mikro kanonikal toplulukla uygun bir sistem yörüngesi oluşturur.

***run* komutu:**

Zaman adımının belirtilen sayısı için dinamikleri devam ettirir veya çalıştırır. Sıfır değeri, sistemin termodinamiklerini bir zaman adımı olmadan hesaplar (LAMMPS, Manual).

İndirgenmiş birimler:

Kütle m , mesafe r , zaman t , hız v , kuvvet F , enerji U , basınç P , yoğunluk ρ , sıcaklık T , ısı iletim katsayısı λ olmak üzere;

$$r^* = r/r_0, t^* = t/t_0, U^* = U/U_0, T^* = T/T_0, P^* = P/P_0, \rho^* = \rho/\rho_0, \lambda^* = \lambda/\lambda_0$$

$$r_0 = \sigma, U_0 = \varepsilon, T_0 = \varepsilon/k_B, m_0 = m$$

$$r^* = r/r_0 = r/\sigma$$

$$U = F \cdot r = ma \cdot r = m \frac{v}{t} \cdot r = m \frac{r}{t^2} \cdot r$$

$$U_0 = m_0 \frac{r_0}{t_0^2} \cdot r_0 = m_0 \frac{r_0^2}{t_0^2}$$

$$t_0 = \left(m_0 \frac{r_0^2}{U_0} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{m\sigma^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$t^* = t/t_0 = t / \left(\frac{m\sigma^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} = t \left(\frac{\varepsilon}{m\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$U^* = U/U_0 = U/\varepsilon$$

$$T^* = T/T_0 = k_B T / \varepsilon$$

P 'ın birimi N/m^2 'dir.

$$P = F/r^2 = \frac{U/r}{r^2} = U/r^3$$

$$P_0 = U_0/r_0^3 = \varepsilon/\sigma^3$$

$$P^* = P/P_0 = P\sigma^3/\varepsilon$$

ρ 'un birimi kg/m^3 'tür.

$$\rho = m/r^3$$

$$\rho_0 = m_0/r_0^3$$

$$\rho^* = \rho/\rho_0 = \rho\sigma^3$$

λ 'nın birimi $W/m.K$ 'dir.

$$W/m.K = \frac{J}{s} / m.K$$

$$\lambda = \frac{U}{t} / (r.T)$$

$$\lambda = \frac{U_0}{t_0} / (r_0.T_0) = \frac{\varepsilon}{(m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}} / (\sigma.\varepsilon/k_B) = \frac{k_B}{\sigma^2(m/\varepsilon)^{1/2}}$$

$$\lambda^* = \lambda/\lambda_0 = \lambda / \left(\frac{k_B}{\sigma^2(m/\varepsilon)^{1/2}} \right) = \frac{\lambda\sigma^2(m/\varepsilon)^{1/2}}{k_B}$$

şeklinde indirgenmiş birimlerde dönüştürmeler yapılır.

Ek 2. LAMMPS Programı İçin Giriş Dosyaları


```

# Tek eksenli moleküller için örnek giriş dosyası
# LAMMPS input file

units lj

atom_style ellipsoid

lattice sc 0.01

region box block 0 8 0 8 0 16

create_box 1 box

create_atoms 1 box

set group all quat/random 18238

mass 1 1.0

shape 1 1 1 3

compute rot all temp/asphere

group spheroid type 1

variable dof equal count(spheroid)+2

compute_modify rot extra ${dof}

velocity all create 2.0 87287 loop geom

pair_style gayberne 1.0 3.0 1.0 4.0

pair_coeff 1 1 1.0 1.0 1.0 1.0 0.2 1.0 1.0 0.2

neighbor 0.8 bin

dump 1 all custom 10000 dump.ellipse.gayberne &
      id type x y z quatw quati quatj quatk

timestep 0.002

thermo_style custom step temp etotal vol epair press pe

thermo 100

```

```

fix 1 all npt/asphere 2.0 2.0 0.5 xyz 0.0 8.0 0.5
compute_modify 1_temp extra ${dof}
run 100000
unfix 1

fix 2 all npt/asphere 2.0 2.0 0.5 xyz 8.0 8.0 0.5
compute_modify 2_temp extra ${dof}
run 100000
unfix 2

fix 3 all nve

fix 4 all thermal/conductivity 100 z 20
thermo_style custom step temp etotal vol epair press pe f_4
thermo 100000
compute ke all ke/atom
variable temp atom c_ke[]/1.5
fix 5 all ave/spatial 1 99000 100000 z lower 0.05 v_temp
&
file tmp.profile units reduced ave running
run 2000000

```

```

# Çift eksenli moleküller için örnek giriş dosyası
# LAMMPS input file

units lj

atom_style ellipsoid

lattice sc 0.01

region box block 0 4 0 4 0 64

create_box 1 box

create_atoms 1 box

set group all quat 1 0 0 90

mass 1 1.0

shape 1 1.4 0.714 3

compute rot all temp

velocity all create 2.0 87287 loop geom

pair_style gayberne 1.0 3.0 1.0 4.0

pair_coeff 1 1 1.0 1.0 1.0 1.0 0.2 1.0 1.0 0.2

neighbor 0.8 bin

dump      1 all custom 10000 dump.ellipse.gayberne &
          id type x y z quatw quati quatj quatk

timestep 0.002

thermo_style custom step temp etotal vol epair press pe

thermo 100

fix 1 all npt 2.0 2.0 0.5 xyz 0.0 8.0 0.5

run 100000

unfix 1

```

```
fix 2 all npt 2.0 2.0 0.5 xyz 8.0 8.0 0.5
run 100000
unfix 2

fix 3 all nve

fix 4 all thermal/conductivity 100 z 20
thermo_style custom step temp etotal vol epair press pe f_4
thermo 100000
compute ke all ke/atom
variable temp atom c_ke[]/1.5
fix 5 all ave/spatial 1 99000 100000 z lower 0.05 v_temp
&
file tmp.profile units reduced ave running
run 2000000
```

ÖZET

Gay-Berne potansiyeli kullanılarak yönlendirilmiş tek ve çift eksenli sıvı kristallerle gerçekleştirilen bu çalışmada, hem rastgele hem de 0° , 45° ve 90° 'lik moleküler yönelime sahip elipsoidal yapıdaki moleküllerin indirgenmiş ısı iletim katsayısı, enerji ve yoğunluk değerleri Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi kullanan LAMMPS paket programıyla hesaplanmıştır. Isı iletimi katsayısı hesaplamalarında LAMMPS paket programıyla kullanılan Müller-Plathe metodu kullanılmıştır.

Hesaplamalar sonucunda çift ve tek eksenli moleküllerin nematik ve izotropik faz davranışı gerçek sistemlerle uyumlu iken dik yönelimdeki smektik faz davranışının gerçek sistemlerle uyumlu olmadığı görülmüştür. Ayrıca paralel yönelimdeki ısı iletim katsayısı değerinin dik yönelimdeki değerden daha büyük olduğu gözlenmiştir. 45° 'lik moleküler yönelimde ise ısı iletim katsayısı değeri, beklenildiği gibi paralel ve dik bileşenler arasında elde edilmiştir. Tek eksenli sıvı kristal moleküllerin rastgele moleküler dağılımda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak enerji ve yoğunluk değerleri ve nematik fazda ısı iletim katsayısının paralel ve dik bileşenleri oranı literatürle uyumlu olarak elde edilmiştir.

SUMMARY

This work was performed with the oriented uniaxial and biaxial liquid crystals using Gay-Berne potential, and the reduced heat conductivity coefficient of the molecules of ellipsoidal structure, both of which oriented randomly and has the molecular orientations of 0° , 45° , and 90° , were calculated by the LAMMPS package program using Molecular Dynamics simulation method. Müller-Plathe method provided with LAMMPS package program has been used in the calculations of heat conductivity.

As a result of calculations, while the nematic phase behaviour of the uniaxial and biaxial molecules are consistent with real systems, it has been found out that smectic phase behaviour in the perpendicular orientation is inconsistent with real systems. In addition, the heat conductivity in the parallel orientation is greater than the observed perpendicular orientation. The heat conductivity coefficient value in the molecular orientation of 45° between the parallel and perpendicular components are obtained, as expected. The heat conductivity ratio between the parallel and perpendicular components of molecules for the nematic phase and the simulation results for the average scaled energy and density as a function of scaled temperature in randomly molecular orientation of uniaxial liquid crystal molecules is in excellent agreement with results reported in the literature.