

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NVT-MONTE CARLO SİMÜLASYONU İLE SIVI
KRİSTAL ORTAMIN ANALİZİ

Şenay ŞAHİN

Eylül, 2006
İZMİR

NVT-MONTE CARLO SİMÜLASYONU İLE SIVI KRİSTAL ORTAMIN ANALİZİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Şenay ŞAHİN

Eylül, 2006

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ŞENAY ŞAHİN tarafından YRD.DOÇ.DR. HAKAN EPİK yönetiminde hazırlanan “NVT-MONTE CARLO SİMÜLASYONU İLE SIVI KRİSTAL ORTAMIN ANALİZİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Hakan EPİK

Danışman

Yrd.Doç.Dr. Kadir AKGÜNGÖR

Jüri Üyesi

Yrd.Doç.Dr. Kemal ALTIPARMAK

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans süresince yönlendirici çabaları ve değerli görüşleri ile bana her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Hakan EPİK'e teşekkür ederim.

Ayrıca bilgisayar programındaki yardımları için Yrd.Doç.Dr.Kadir AKGÜNGÖR'e ve çalışma arkadaşım Nida YILMAZ'a teşekkür ederim.

Son olarak desteğini hep yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Şenay ŞAHİN

NVT-MONTE CARLO SİMÜLASYONU İLE SIVI KRİSTAL ORTAMIN ANALİZİ

ÖZ

Bu tezde, kanonik toplulukta (sabit NVT) Monte Carlo simülasyonu kullanılarak sıvı kristal bir ortamın analizi yapılmıştır. Lennard-Jones potansiyeli ile gerçekleştirilen bu çalışmaların sonucunda, enerji ve basınç gibi niceliklerin Monte Carlo (MC) döngüsüne, indirgenmiş sıcaklığa ve yoğunluğa bağlı değişimleri incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bilgisayar Simülasyonları; Lennard-Jones Potansiyeli; Monte Carlo Metodu; Sıvı Kristaller.

THE ANALYSIS OF LIQUID CRYSTALS BY USING NVT-MONTE CARLO SIMULATION

ABSTRACT

In this thesis, we studied liquid crystal medium analysis by using Monte Carlo simulation in canonical ensemble (constant NVT). According to this study by using Lennard-Jones potential, variation of quantities as energy and pressure associated with Monte Carlo (MC) cycle, reduced temperature and reduced density were investigated.

Key Words: Computer Simulations; Lennard-Jones Potential; Monte Carlo Method; Liquid Crystals.

İÇİNDEKİLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

BÖLÜM İKİ – SIVI KRİSTALLER..... 3

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi	3
2.2 Sıvı Kristaller	3
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	4
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller	5
2.3.1.1 Nematik Sıvı Kristaller	7
2.3.1.2 Kolesterolik Sıvı Kristaller	10
2.3.1.3 Smektik Sıvı Kristaller.....	12
2.3.1.3.1 Smektik A	13
2.3.1.3.2 Smektik B.....	14
2.3.1.3.3 Smektik C.....	15
2.3.1.3.4 Diğer Smektikler	16
2.3.1.4 Sıvı Kristal Faz Değişimleri.....	17
2.3.2 Lyotropik Sıvı Kristaller	18

BÖLÜM ÜÇ–SIVI KRİSTALLERİN BİLGİSAYAR

SİMÜLASYONLARI..... 19

3.1 Bilgisayar Simülasyonlarına Giriş.....	19
3.2 Simülasyon Metotları	20
3.2.1 Monte Carlo Metodu	20
3.2.1.1 Kanonik Toplulukta (sabit-NVT) Metropolis Monte Carlo.....	20
3.2.1.2 İzotermal-İzobarik Topluluğa Genişleme	23

3.2.1.3 Rasgele Yönelimlerin Üretilmesi.....	24
3.2.1.3.1 Barker-Watts Metodu.....	24
3.2.1.3.2 Local-Frame Metodu.....	25
3.2.2 Moleküler Dinamik Metodu.....	26
3.3 Sıvı Kristallerin Moleküler Modelleri.....	28
3.3.1 Sıkı Parçacık Modelleri.....	28
3.3.1.1 Sıkı Elipsoidler	28
3.3.1.2 Sıkı Küresel Silindirler	29
3.3.2 Gevşek Parçacık Modelleri	30
BÖLÜM DÖRT – SİMÜLASYON SONUÇLARI.....	32
4.1 Simülasyon Hakkında.....	32
4.1.1 Model Potansiyel	33
4.2 Sonuçlar.....	34
4.2.1 Monte Carlo Döngüsüne Göre Değişimler.....	35
4.2.2 İndirgenmiş Sıcaklığa Göre Değişimler	37
4.2.3 Farklı İndirgenmiş Yoğunluklara Göre Değişimler.....	41
4.2.3.1 $\rho^* = 0,03$ İçin.....	41
4.2.3.2 $\rho^* = 0,3$ İçin.....	44
4.2.3.3 $\rho^* = 0,5$ İçin.....	47
BÖLÜM BEŞ – TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR	51

BÖLÜM BİR

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 miktarda düzene sahiptirler.

Farklı maddelerin niye belirli fazlar oluşturduğunu anlayabilmek için sıcaklığa bağlı etkiler göz önüne alınmalıdır. Sıcaklık, moleküllerin serbest hareketinin bir ölçüsüdür ve faz kararlılığını yitirecek şekilde değiştirildiğinde, madde faz değiştirir.

Bazı maddelerin hal değişimi süresince kristalli katı, izotropik sıvı fazları arasında bazı özel arafaz konumlarından geçtikleri ve bu sırada hem katılara hem de sıvılara özgü birçok özelliğin madde içinde aynı anda sergilendiği bilinmektedir Lehmann O. (1889). Sıvı kristal adı verilen bu maddeler, sıvılara özgü akışkanlık karakterinin yanı sıra kristal yapıya özgü anizotrop özellikleri de bünyesinde taşır.

Sıvı kristallerin sınıflandırılması, genel olarak termotropik ve lyotropik sıvı kristaller olarak iki ana başlıkta toplanır Chandrasekhar S. (1977). Sıcaklık ve basınç değişimlerine bağlı olarak sıvı kristal arafaz özellikler gösteren termotropik sıvı kristaller de kendi arasında nematik, kolesterik ve simektik sıvı kristaller olmak üzere üçe ayrılmaktadır De Gennes P.G. and Prost J. (1993).

Sıvı kristallerin sergiledikleri dikkat çekici fiziksel özelliklerin belirlenebilmesi için, teorik ve deneysel çalışmalara paralel olarak bu yapılara ait bilgisayar simülasyonları da söz konusudur. Bilgisayar simülasyonları, yüksek maliyet ve zorluklarla yalnızca laboratuvar ortamında gerçekleştirilebilen koşullar altındaki sistemlerin çalışması veya gerekli elemanların tasarlanmasında belirleyici olarak rol alan nümerik tekniklerdir. Sıvı kristal yapıya sahip maddelere ait fiziksel özelliklerin de ilgili simülasyon programları ışığında incelenmesi mümkündür.

Bu çalışmada kanonik toplulukta (sabit NVT) Monte Carlo simülasyon programı ile sıvı kristal bir ortamın analizi yapılacaktır Fishman G.S. (1996). Nematik sıvı

kristallerle gerçekleştirilen bu çalışmalar ile atomların enerji ve basınç değerlerinin Monte Carlo (MC) döngüsü, indirgenmiş sııcaklık ve indirgenmiş yoğunluğa bağlı değişimleri incelenecektir.

BÖLÜM İKİ

SIVI KRİSTALLER

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

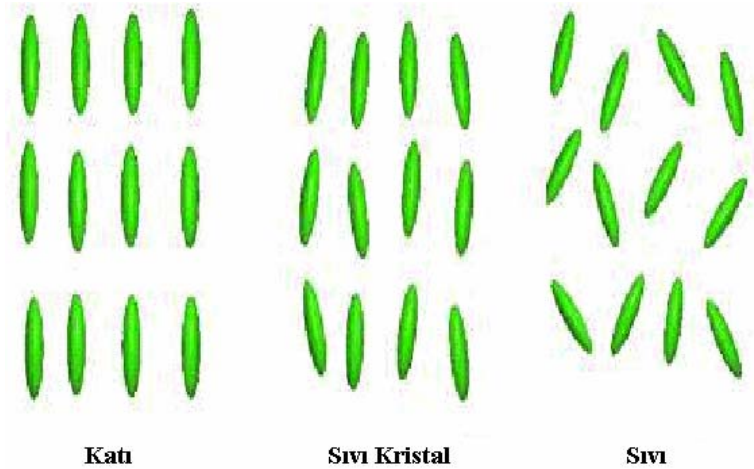
Avusturyalı botanikçi ve kimyacı Reinitzer, F. (1888) yılında bitkilerde ve hayvanlarda bulunan doğal bir madde olan kolesterolün birkaç türevini sentezledi. Reinitzer bu türevlerde “iki erimenin” gerçekleştiğini gözlemledi. Bileşik, belirli bir sıcaklıkta kristalimsi katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüşüyor, daha yüksek bir sıcaklıkta ise bu bulanık sıvı optiksel olarak berrak bir sıvıya dönüşüyordu. Reinitzer bu faz değişimlerini farklı sıcaklık değerlerinde farklı bileşikler için de gözlemledi fakat bu olayın nasıl gerçekleştiğini açıklayamadı. Daha sonra Alman fizikçi Lehmann, O. (1889) kolesterol türevlerinin bulanık sıvı fazının optiksel olarak anizotropik olduğunu buldu ve termodinamik olarak kararlı olan bu fazın maddenin yeni bir hali olduğu sonucuna vardı. Lehmann maddenin bu yeni halini “sıvı kristal” olarak adlandırdı.

2.2 Sıvı Kristaller

Kristal yapıya sahip bazı organik bileşikler katı-sıvı hal değişimlerini gerçekleştirirken bazı özel arafaz basamaklarından geçmektedirler. Maddeler bu arafazlardan geçerken hem katı hem de sıvı fazlara özgü bazı karakteristik özellikler gösterirler. Bu nedenle, maddenin katı ve sıvı faza özgü karakteristik özelliklerini bir arada sergileyen maddelere “sıvı kristaller” (SK) ve bu özellikleri taşıyan arafazlara da “sıvı kristal arafazlar” denilmektedir.

Sıvı kristal arafazlar; sıvılara özgü akışkanlık, ıslatabilirlik, damla oluşumu,... gibi temel özelliklerin yanında sıvı kristal bir ortamda optik, elektrik ve manyetik özelliklerin seçilen doğrultuya bağlı olarak önemli farklılıklar göstermesi nedeniyle kristal yapıya katılara da benzerler Epik, H. (2000).

Sıvı kristallerin doğasını anlamak için öncelikle kristallerin yapısını hatırlamak gerekir. Kristallerde, moleküllerin kütle merkezleri üç boyutlu periyodik bir örgü içinde düzenli olarak yerleşmiştir. Bu uzun-menzilli “konumsal düzen” in sonucu olarak bu tür yapılardan elde edilen X-ışını kırınım desenleri keskin Bragg yansımaları gösterir. Öte yandan izotropik sıvılarda moleküllerin kütle merkezleri arasında yalnızca kısa-menzilli bir düzen bulunur. Bu yapılarda kütle merkezleri genel olarak geçişsel üç serbestlik derecesine sahiptir ve X-ışını kırınım desenleri bu kısa-menzilli düzene uygun dağınık yansımalar gösterir. Kristaller konumsal düzenin yanında moleküllerin belirli bir doğrultu boyunca yönelmesinden ileri gelen uzun-menzilli bir “yönelimsel düzen” e de sahiptir. Kristallerin bir çoğu için erime noktasında moleküllerin konumsal ve yönelimsel düzenleri eş zamanlı olarak ortadan kalkar. Sıvı kristal arafaz gösteren kristallerin ise erime noktasında konumsal düzenleri ortadan kalkmasına rağmen, moleküllerin yönelimsel düzenleri hala mevcuttur. Bu nedenle ortam akışkan olmakla birlikte anizotropik özellik göstermektedir Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess W. H., Vill V.(1999).

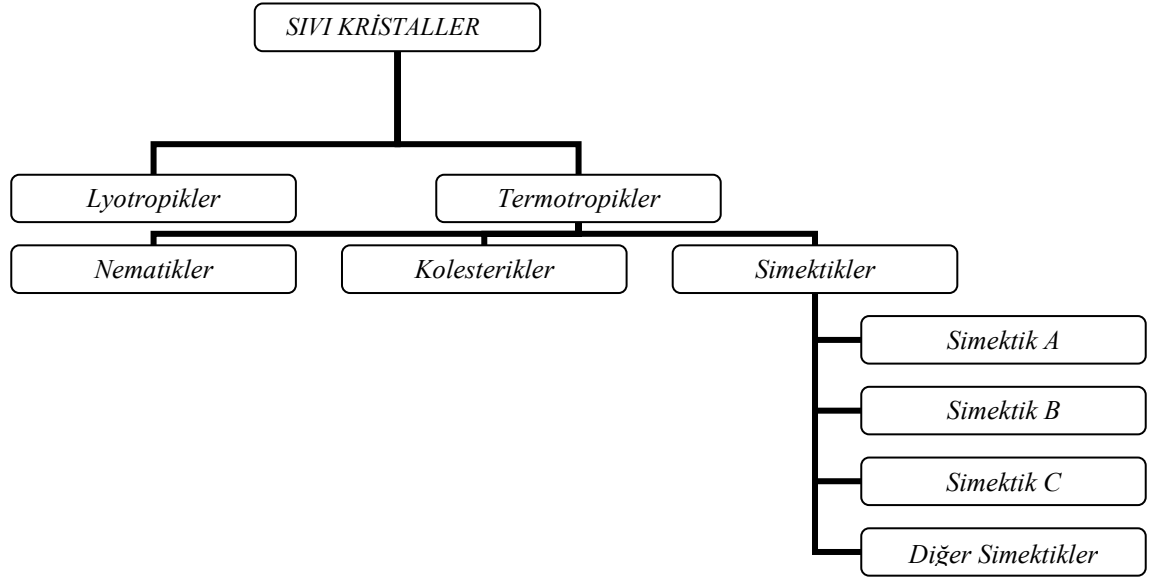


Şekil 2.1 Katı, sıvı kristal ve sıvı fazlarının konumsal düzenlerinin gösterimi.

2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller oluşum nedenlerine bağlı olarak termotropik ve lyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar Friedel, G. (1922). Termotropik sıvı

kristaller ortamdaki sıcaklık değişimine bağlı olarak ortaya çıkan ve ince-uzun (çubuksu) yapıda veya disk biçimindeki moleküllerden oluşan sistemlerdir. Lyotropik sıvı kristaller ise ortamdaki polar çözücü konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak ortaya çıkan ve polimer veya amfibilik özellik taşıyan uzun zincirli moleküller, tütün mozaik virüsü gibi puro biçimindeki sistemlerdir Colings Peter J. and Patel Jay S. (1997).



Şekil 2.2 Sıvı kristallerin sınıflandırılması.

Bu iki ana gruptan, termotropik SK' ler üzerinde ayrıntılı olarak durulacak, çalışma konumuzun dışında kalan lyotropik SK' ler hakkında ise kısa bir özet vermekle yetinilecektir.

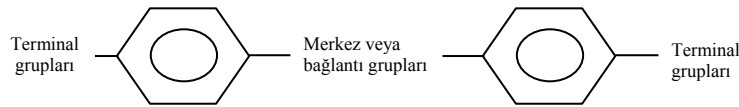
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık bölgelerinde oluşurlar ve bu maddeler söz konusu sıcaklık bölgesinden daha düşük sıcaklıklarda katı kristal halinde, yüksek sıcaklıklarda ise izotrop sıvı halinde bulunurlar. Bu nedenle öncelikli olarak sıcaklık ve daha sonrada basınç değişimine bağlı olarak sıvı kristal arafaz özellikler gösteren organik veya organo-metalik bileşiklere “termotropik sıvı kristaller” denir De Jeu, W. H. (1988).

Termotropik sıvı kristallerin molekül yapılarında aşağıdaki ortak özelliklere rastlanır Gray (1983).

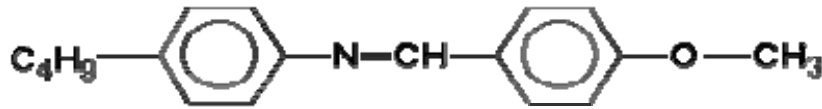
1. Moleküller ince-uzun veya disk şeklindedir.
2. Bir çok sıvı kristal bileşik polarize olabilen düzlemsel ve rijit aromatik bir çekirdeğe sahiptir.
3. Moleküler yapıda kalıcı kuvvetli dipoller ve kolayca kutuplanabilen gruplar bulunmaktadır. Molekül eksenini boyunca kuvvetli dipollerin yer alması, SK fazın oluşumunda oldukça etkilidir.
4. Molekül uçlarında zayıf polar gruplar bulunabilir. Bu durum SK fazın oluşumunda ikinci dereceden bir öneme sahiptir.

Bir termotropik SK' in genel molekül yapısı şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Termotropik SK bir molekülün genel yapısı.

Burada terminal grupları; metil (CH_3), etil (C_2H_5), metoksi (OCH_3), etoksi (OC_2H_5) ve halojenler olabilir. Merkez veya bağlantı grupları ise $-\text{CN}=\text{CN}-$ (olefin), $-\text{N}=\text{N}-$ (azoksi), $-\text{C}=\text{C}-$ (esterler) dir.



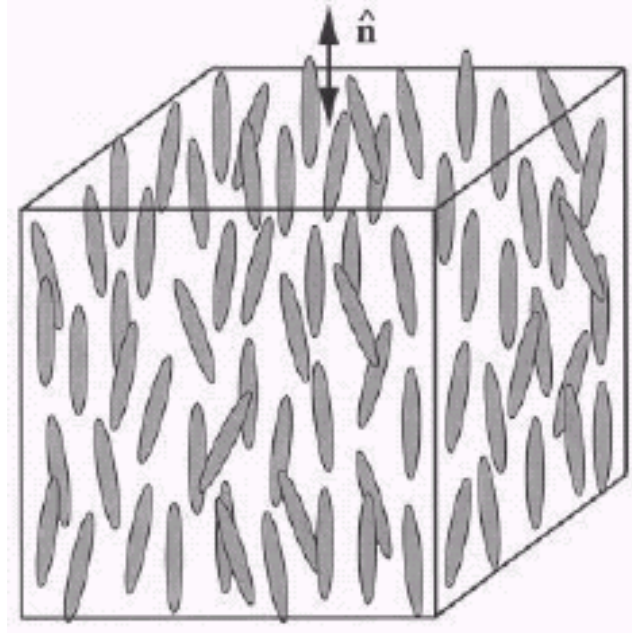
Şekil 2.4 Termotropik SK bileşik olan metoksi benziliden bütülanilinin (MBBA) molekül yapısı.

Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı yapısal özellikler gösterirler ve nematik, kolesterik, simektik olmak üzere başlıca üç gruba ayrılırlar.

2.3.1.1 Nematik Sıvı Kristaller

Mikroskop altında ipliksi desenler göstermesi nedeniyle bu faza Grekçe “iplik” anlamına gelen “nematik” ismi verilmiştir Friedel (1922).

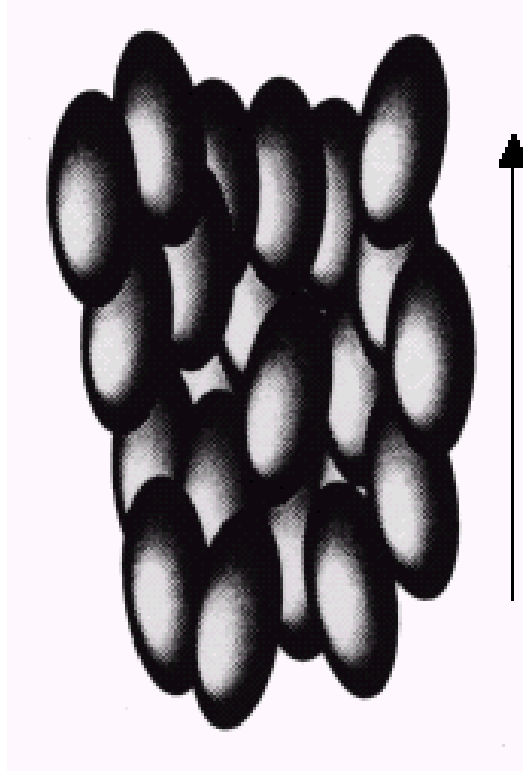
Nematik sıvı kristal fazda moleküller ortam içinde uzun menzilli bir yönelim düzenine sahiptirler. Moleküller, uzun eksenleri $\hat{n}$ yön vektörü (veya direktörü) olarak tanımlanan bir eksene paralel olacak şekilde dizilirler. Bu nedenle nematik sıvı kristal bir ortam optiksel olarak eş eksenlidir ve optik eksen $\hat{n}$ yön vektörü yönündedir .



Şekil 2.5 Çubuksu moleküllerden oluşan bir nematik SK’de yönelimsel düzenin gösterimi. $\hat{n}$ yön vektörü moleküllerin ortalama doğrultusunu göstermektedir.

Ayrıca bu fazda $\hat{n}$ yön vektörü etrafında tam bir dönme simetrisi olduğu görülür. Moleküllerin kütle merkezleri uzun menzilli bir düzene sahip değildir. Bu nedenle X-ışını kırınım desenleri bu tür yapılarda dağınık yansımalar gösterir. Nematik sıvı kristal fazdaki moleküller uzun eksenleri $\hat{n}$ yön vektörüne paralel kalmak koşuluyla üç boyutlu öteleme hareketleri yapabilirler. Bu hareket kabiliyeti nedeniyle nematik faz izotropik faz ile benzer davranışlar gösterir. Yine sıvılara benzer olarak düşük

vizkoziteye sahiptirler. Örneğin, PAA gibi tipik bir nematik bileşik için vizkozite katsayısı 0,1 poise mertebesinde dir.



Şekil 2.6 Nematik SK'e ait bir simülasyon modeli

Nematik faz sıvılara özgü davranışların yanı sıra moleküllerin uzun eksenlerinin birbirlerine paralel olması nedeniyle optik, elektrik ve manyetik özellikleri bakımından anizotropi gösterirler. Örneğin, nematik SK ortam kristal yapılı katılara benzer olarak çiftkırıcılık özelliği gösterir. Bu şu şekilde gerçekleşir; nematik bir madde üzerine düşen ışık, yön vektörüne paralel ve dik bileşenlere sahiptir. Ortamın kırılma indisi, değişik hızlara sahip bu iki demet için farklılık göstereceğinden çiftkırıcılık olayı gerçekleşir. Bunun dışında nematik sıvı kristaller elektrik ve manyetik alan gibi her türlü dış etkiye karşı son derece duyarlıdır. Kalıcı veya indüklemeli dipol momente sahip moleküller, uygulanan alan boyunca yönelme eğiliminde olurlar. Oysa nematik SK ortamdaki moleküller arasında bir yönelim düzeninin olması uygulanan elektrik alana karşı tepki göstermelerine neden olur. Bu tepki dielektrik anizotropisi ile belirlenir. $\epsilon_{\parallel}$ ve $\epsilon_{\perp}$, elektrik alana paralel ve dik doğrultuda ölçülen dielektrik sabitleri olmak üzere ortamın dielektrik anizotropisi

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ifadesi ile bulunur. $\Delta\varepsilon > 0$ ise yön vektörü elektrik alana paralel, $\Delta\varepsilon < 0$ ise alana dik yönelir.

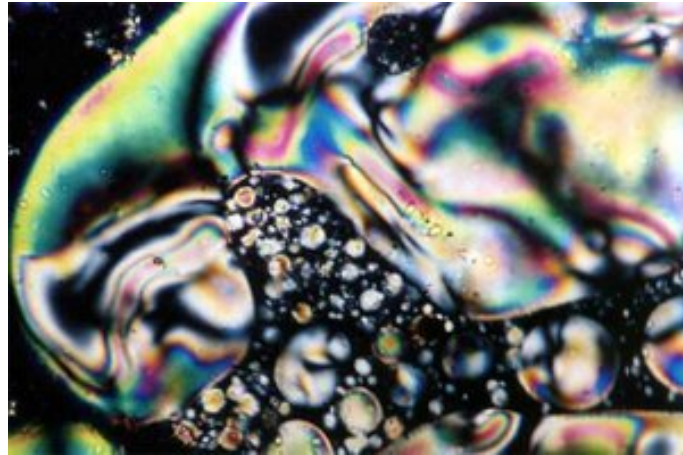
Nematik sıvı kristallerde $\hat{n}$ ve $-\hat{n}$ durumları fiziksel olarak eşdeğerdir, ortamda bir ayna simetrisi vardır. Moleküllerin uçlarında farklı özellik gösteren grupların olması durumunda dahi, yönelme hareketleri bu grupların farklı davranış biçimlerine engel olmaktadır.

Nematik fazda moleküller tam olarak paralel değildir. Özellikle tek moleküller bu paralellikten güçlü bir sapma gösterirler. Öte yandan paralellik sıcaklığa sıkı bir şekilde bağlıdır. S düzen parametresi, sıvı kristal fazlarda moleküllerin paralelliği için nicel bir ölçüdür ve şöyle ifade edilir.

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \quad (2.1)$$

β ; yön vektörü ile uzun moleküler eksen arasındaki açıdır.

S , izotropik fazda sıfırdır. Eksenlerin tam paralelliğe sahip olduğu yapılarda ise 1' dir. Nematik sıvı kristallerde düzen parametresi 0,8 ile 0,3 arasında değerler alır. Sıcaklık arttıkça düzen parametresi azalır. Düzen parametresi özellikle çiftkırıcılık, X-ışını saçılması ve nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi deneyler yardımıyla belirlenebilir.



Şekil 2.7 Nematik faza ait bir fotoğraf.

2.3.1.2 Kolesterik Sıvı kristaller

“Kolesterik” ismi bu fazın ilk kez kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelmektedir. Ancak bazı optikçe aktif bileşiklerin de bu fazı gösterdiği tespit edilmiştir. Bu fazda moleküller şekil 2.8’ de görüldüğü gibi $\hat{n}$ yön vektörü doğrultusunda helisel bir dönme hareketi yaparlar. Kolesterik SK bir ortamda moleküller, nematik fazda olduğu gibi $\hat{n}$ yön vektörü ile belirlenen bir doğrultu boyunca yönelimsel bir düzenleme göstermekte ancak $\hat{n}$ ’ in sabit olmaması helisel bir yapıya yol açmaktadır. Helis eksen z-eksenine paralel alındığında, helisel yapı $\hat{n}$ yön vektörünün bileşenleri cinsinden aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\hat{n}_x = \cos(\vec{q}_0 \vec{z} + \varphi)$$

$$\hat{n}_y = \sin(\vec{q}_0 \vec{z} + \varphi)$$

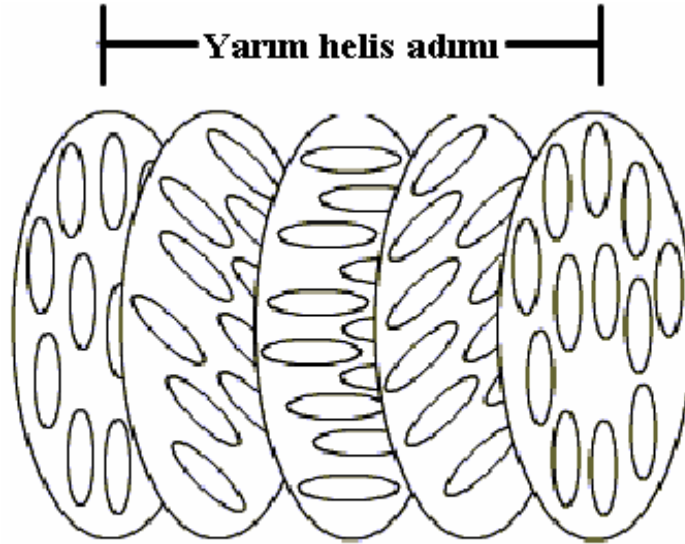
$$\hat{n}_z = 0 \quad (2.2)$$

Burada $q_0 = 2\pi/\lambda$ dalga vektörü, φ faz farkı, λ helis hareketinin dalga boyudur. q_0 dalga vektörünün büyüklüğü ve işareti önemlidir. q_0 ’ in işareti ile sağa ve sola burkulan helis hareketleri birbirinden ayrılır. Belirli bir sıcaklıkta bir kolesterik daima aynı işaretli helisler üretir. Sıcaklığı değiştirdiğimizde ise q_0 değişir. Yön vektörünün bir tam dönüşüne karşılık gelen uzunluk P “helis adımı” olarak adlandırılır. “yarım helis adımı” ise L ile gösterilir ve $L = \pi/|q_0|$ değerine sahiptir. Helis adımı ortamdaki sıcaklık ve basınç değişimlerine, yabancı kimyasal maddelere ve dışarıdan etkiyen elektrik ve manyetik alana bağlıdır ve genellikle birkaç bin angström mertebesinde. Helis adımının görünür bölgedeki ışığın dalga boyu ile karşılaştırılabilir mertebede olması nedeniyle, kolesterik sıvı kristaller görünür bölgedeki ışığı yansıtarak karakteristik bir renk değiştirme özelliği gösterirler. Bu özellikten yararlanılarak sıvı kristal termometreler ve sıcaklık değişimine cevap veren sensörler yapılmaktadır. Bu sensörler elektronikte akım devrelerindeki yapısal

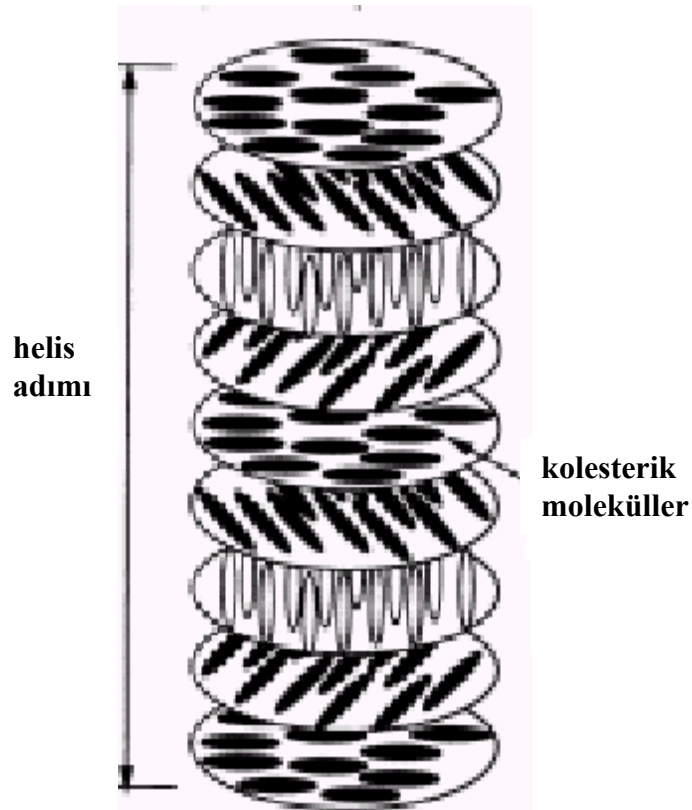
kusurları belirlemede, tıpta ise hastalıklı dokuların teşhisinde kullanılmaktadır Karapınar R. (1990).

Kolesterik sıvı kristaller optiksel olarak iki eksenlidirler ve optiksel eksen helis eksenine paralel yöndedir. Kolesteriklerin yüksek optiksel aktiflik, polarize ışığın dairesel olarak seçimli yansıması gibi optiksel özellikleri helistik hareketinin bir sonucudur.

Kolesterikler termodinamik özellikleri, esneklik sabitleri gibi pek çok özellikleri bakımından nematik SK' lere benzerler. Sola (veya sağa) burkulan kolesteriğe belirli konsantrasyonda ters yönde burkulmuş kolesterik ekleyerek helis yapısını bozmak ve nematik yapıyı bir sistem oluşturmak mümkündür. Bunun dışında helis eksenine dik yönde belirli büyüklükte manyetik veya elektrik alan uygulayarak kolesteriğin kiral yapısını bozup nematik yapıyı sistem oluşturulabilir.



(a)



(b)

Şekil 2.8 Kolesterik Sk fazda (a) yarım helis adımı (b) tam helis adımı.

2.3.1.3 Simektik Sıvı Kristaller

“Simektik” kelimesi bu fazların ilk kez amonyum ve alkali sabunlarda gözlenmesi nedeniyle sabun anlamına gelen Grekçe bir sözcükten türetilmiştir. Yapısal bakımdan tüm simektikler X-ışını kırınım deneyleri ile ölçülebilen “tabakalı” bir yerleşim düzenine sahiptir. Bu nedenle simektik sıvı kristaller yönelimsel düzenlemeye ek olarak konumsal düzenlemeye de sahiptirler.

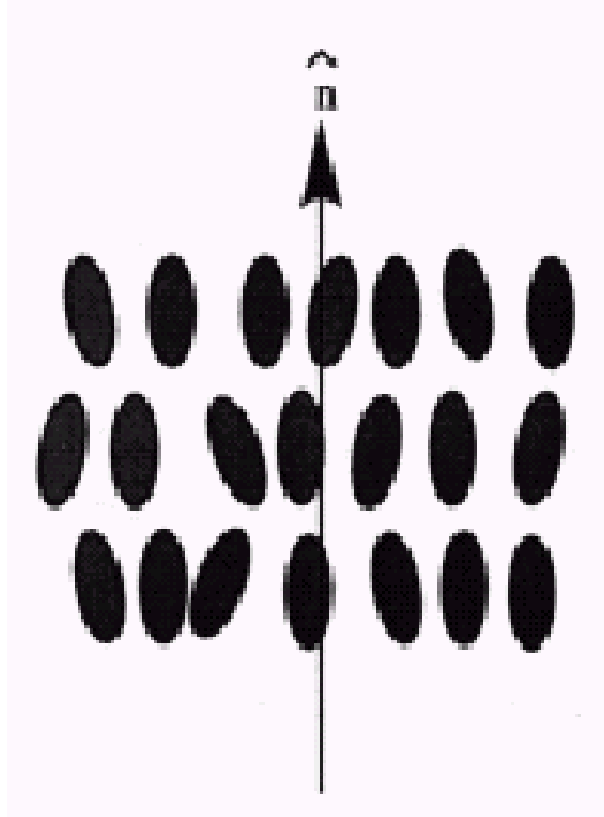
Simektik sıvı kristallerde moleküllerin hareketleri tabakalı yapı nedeniyle sınırlı olup, tabaka düzlemleri arasındaki öteleme ve uzun eksenler etrafındaki dönme hareketlerine izin verilmektedir. Bu nedenle simektik sıvı kristaller nematik ve kolesteriklerden daha düzenli bir yapıya sahiptirler. Günümüzde polarize mikroskop

altında gösterdikleri yapılara göre A, B, C,....., M ile simgelenen farklı tipte simetik alt gruplar belirlenmiştir.

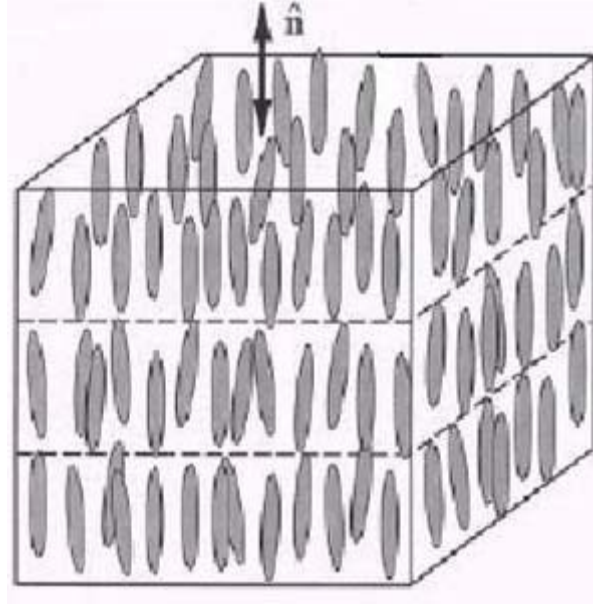
2.3.1.3.1 Simektik A.

Simektik A fazında moleküller uzun eksenleri tabaka düzlemlerine dik olacak şekilde yerleşirler. Tabaka düzlemleri arasındaki uzaklık yaklaşık olarak moleküllerin uzunluğuna ($\sim 20\text{-}30^\circ \text{A}$) eşittir. Simektik sıvı kristal ortam bu tabakalı yapı nedeniyle iki boyutlu bir akışkan olarak da düşünülebilir.

Ortam optikçe eş eksenlidir ve optik eksen tabaka yüzeylerine dik olan z-eksenidir ($z//\hat{n}$). Geniş açılı X-ışını saçılma deneyleri ile z-ekseni etrafında bir dönme simetrisi olduğu gözlenmiştir. Moleküller için $\hat{n}$ ve $-\hat{n}$ durumu fiziksel olarak eşdeğerdir.



Şekil 2.9 Simektik A fazında moleküllerin tabakalı yapısı. Moleküller tabaka düzlemlerine dik olarak yerleşirler.



Şekil 2.10 Simektik A fazında $\hat{n}$ yön vektörü, tabaka düzlemine diktir.

2.3.1.3.2 Simektik B.

Simektik B fazında moleküller tabakalı bir yapıya sahip olmanın dışında altıgen bir paketlenme düzeni göstermektedirler. Simektik B fazı bazı özelliklerinden dolayı bir SK' den çok bir katıya benzemektedir. Örneğin X-ışınları ile yapılan deneylerde makaslama modüllerinin sıfırdan farklı olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte bu fazda tabaka düzlemleri birbiri üzerinden kayabilmekte ve moleküller uzun eksenleri etrafında dönme hareketleri yapabilmektedirler. Ortam bu özellikleri nedeniyle iki boyutlu bir katıya benzemektedir. Simektik B fazı, simektik A ve simektik C arafazlarından daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Simektik A, B, C fazlarının üçünü de içeren bir madde için sıcaklık artışı yönündeki arafaz değişimleri şöyle gerçekleşir;

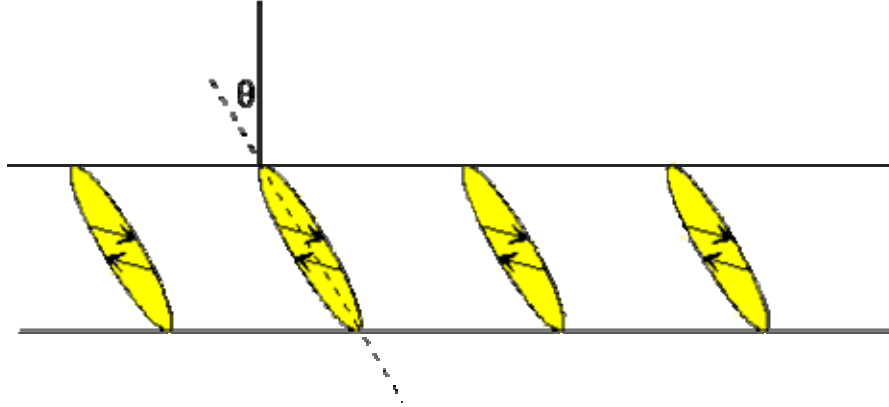
Sıcaklık artış yönü ($\rightarrow$)

Katı $\Leftrightarrow$ Simektik B $\Leftrightarrow$ Simektik C $\Leftrightarrow$ Simektik A $\Leftrightarrow$ Nematik $\Leftrightarrow$ Sıvı

($\leftarrow$) Sıcaklık azalış yönü

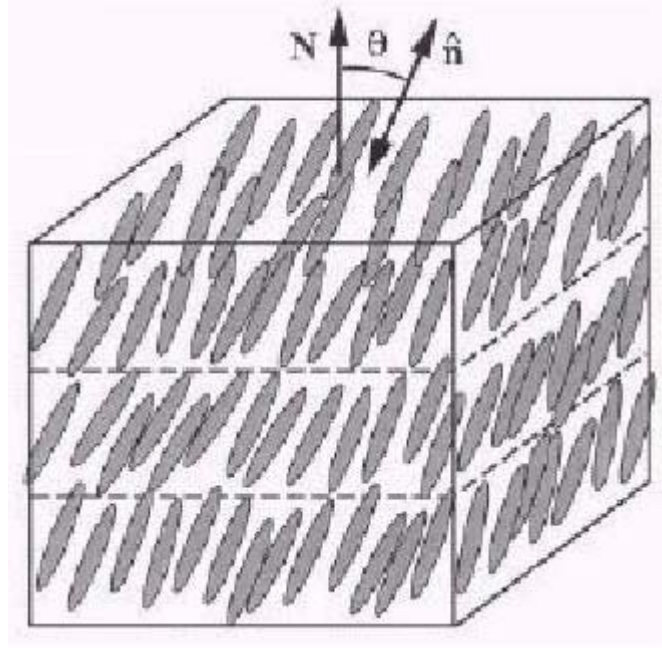
2.3.1.3.3 Simektik C.

Optiksel olarak iki eksenli olan Simektik C fazında, moleküllerin uzun eksenleri tabakaların normali ile belirli bir açı yapacak şekilde yönelir. Bu açı eğilme (θ) açısı olarak adlandırılır.



Şekil 2.11 Simektik C fazında moleküller tabaka düzlemleri ile belirli bir açı yapmaktadır.

Bu fazda moleküllerin hareketi simektik A fazındakine benzerdir fakat uzun eksenler etrafındaki dönüş hareketi simektik A fazına göre daha sınırlıdır. X-ışını kırınım deneyleri ile tabakalar arasındaki uzaklığın, sıvı kristal moleküllerinin boyundan daha küçük olduğu görülmüştür. Simektik C fazı gösteren bazı sıvı kristallerde eğim açısının sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Bu tür sıvı kristallerde eğim açısı sıcaklıkla azalmakta ve belli bir sıcaklık değerinde $\theta = 0$ değerini almaktadır. Böylece simektik C fazından simektik A fazına bir geçiş gözlenmektedir. Simektik C fazı gösteren diğer bazı sıvı kristallerde ise kolesterik fazdakine benzer bükümlü fakat tabakalı bir yapının olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.12 Simektik C fazında moleküllerin tabakalı dizilimi.

2.3.1.3.4 Diğer Simektikler.

Simektik A, B ve C arafazları dışında yapısal özellikleri yeterince tanımlanmamış olan ve “ekzotik simektikler” olarak adlandırılan simektik D, E, F, G, H, I, J, K, L ve M gibi SK alt gruplar bulunmaktadır. Bu arafazlar, düşük sıcaklıklarda gözlenen, kristal katı faza daha yakın ve molekül paketlenmelerinin daha düzenli olduğu fazlardır. Bu fazlardan simektik D fazı, tabakalı yapı içinde kübik bir simetri düzenine sahiptir. Simektik L fazında moleküller yassı disk şeklinde simektik dallanmalı biçime sahiptir ve tabakalar arasında uzun menzilli konumsal bir düzen mevcuttur. Konumsal düzen ve moleküllerin uzun eksenlerinin tabakaların normali ile yaptığı açıya bağlı olarak F, G, I, J, M simektik fazları ortaya çıkmaktadır. F, I ve özellikle M simektik fazları tabakalar arasında kısa menzilli, G ve J simektikleri ise uzun menzilli konumsal düzen gösterirler. Simektik E, H, ve K fazları ise uzun eksenleri etrafındaki dönüş hareketlerinin kısıtlı olmasından dolayı yüksek derecede düzenli yapı gösteren fazlardır. “Klasik” simektik A ve C fazlarından farklı olarak simektik E, H, ve K fazları üç boyutlu uzun menzilli konumsal ve yönelimsel bir düzene sahiptirler. Bu nedenle bazı bilim adamları tarafından bu fazların kristalimsi katımı yoksa sıvı kristalimsi olduğuna karar verilememektedir. Bunun yanında hareket

kabiliyetleri, elastik ve mekanik özellikleri bakımından bu fazlar tipik sıvı kristallere benzemektedir.

2.3.1.4 Sıvı Kristal Faz Değişimleri

Termotropik sıvı kristaller, katı-sıvı hal değişimleri sırasında tek basamaklı bir geçiş yerine yeni arafazlar içeren birden çok geçiş sergileyebilirler. Sıcaklığın artması ile önce kristal yapı erimekte ve madde giderek daha düşük simetri düzenlerine sahip arafaz basamaklarından geçerek sıvı (izotropik) faza erişmektedir. Sıcaklığın azalması ile olay ters yönde ve aynı sırayı izleyerek tekrarlanmaktadır. Sıcaklık değişimine bağlı olarak ortaya çıkan sıvı kristal faz geçişlerinin oluşum sırası şöyledir Çiyrak N. (2004) ;

Sıcaklık artış yönü (→)

Katı $\Leftrightarrow$ smektik B $\Leftrightarrow$ smektik C $\Leftrightarrow$ smektik A $\Leftrightarrow$ nematik $\Leftrightarrow$ izotropik

Katı $\Leftrightarrow$ kolesterik $\Leftrightarrow$ izotropik

Katı $\Leftrightarrow$ smektik $\Leftrightarrow$ izotropik

Katı $\Leftrightarrow$ smektik $\Leftrightarrow$ kolesterik $\Leftrightarrow$ izotropik

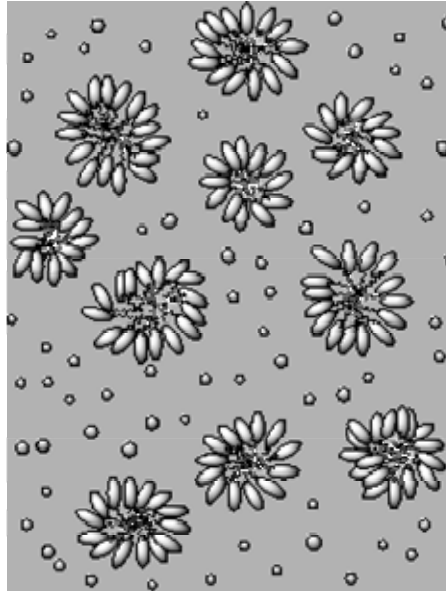
(←) Sıcaklık azalış yönü

Kolesterik fazın bükümlü bir yapıya sahip olmasından dolayı nematik ve kolesterik fazlar arasında faz geçişi ortaya çıkmaz. Faz geçişleri genel olarak bu sırayı izlemesine karşın, bazen bu arafaz basamaklarından bir ya da birkaçının atlandığı durumların olduğu da görülmüştür. Maddenin katı fazdan sıvı faza geçerken izlediği tüm arafaz basamaklarında moleküller arasındaki kuvvetler (van der Waals, dipolar kuvvetler) etkili olmaktadır. Örneğin moleküller arası dipol etkileşimleri smektik yapının, terminal grupları arasındaki dispersiyon kuvvetleri ise nematik yapının oluşumunda etkili olmaktadır. Molekülün alkil zincirindeki karbon sayısı (örneğin tek veya çift olması) ve molekülün geometrik yapısı oluşacak fazı belirleyen özelliklerdir.

2.3.2 Lyotropik Sıvı Kristaller

“Amfibilik” özellikteki uzun zincirli moleküller , tütün mozaik virüsü gibi bazı çubuksu yapıdaki moleküller polar bir sıvı (genellikle su) içinde belirli konsantrasyonlarda çözündüklerinde lyotropik SK fazlar gösterirler. Termotropik SK lerde fazın oluşumunu sağlayan temel etken sıcaklık olmasına karşın, lyotropik SK ler için temel fiziksel değişken konsantrasyondur.

Amfibilik bileşikler, suda çözünmeye eğilimli bir polar başlık (hidrofilik grup) ve suda çözünmeyen bir organik kuyruk (lipofilik grup) içerir. Lyotropik SK sistemlerin bileşenlerinin ve türlerinin sıcaklık ve konsantrasyondaki küçük değişimlere duyarlı olması bu maddelerin teknolojik alanlarda kullanılmasına imkan vermektedir. Aynı zamanda liyotropik SK lerin insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması (örneğin hemoglobin, neyronların miyelin zarları, lipidler, polipeptitler SK yapıdadır.) bu yapıların biyolojik araştırmalarda da kullanılmasını sağlamaktadır Nesrullazade A (2000).



Şekil 2.13 Lyotropik faza bir örnek olarak misellerin yapısı.

BÖLÜM ÜÇ

SIVI KRİSTALLERİN BİLGİSAYAR SİMÜLASYONLARI

3.1 Bilgisayar Simülasyonlarına Giriş

Simülasyon, bir sistem veya duruma ait davranışı tanımlayan matematiksel ve mantıksal modelleri içeren nümerik bir metottur. Bilgisayar simülasyonlarının amacı, gerçek sistemlerin özelliklerinin elde edilmesi ve verilen bir potansiyel yoluyla etkileşen küçük parçacık sistemlerine ait model sistemlerin test edilmesidir Allen M. P. and Tildesley D. J. (1989).

Bilgisayar simülasyonları kullanılarak ideal hale getirilen teoriler basit modellerle test edilebilir. Bunun yanı sıra bilgisayar simülasyonlarından elde edilen sonuçlar gerçek deneylerle de karşılaştırılabilir. Böylece bilgisayar simülasyonunda kullanılan temel model test edilir Pasini P. and Zannoni C.(2000). Eğer model iyiye, deneysel sonuçlar bilgisayar simülasyonları kullanılarak açıklanabilir ve yapılan deneyler mikroskobik seviyede anlaşılabilir Frenkel D.(1996).

Bilgisayar simülasyonları, deney yapılarak incelenmesi çok zor veya mümkün olmayan (yüksek sıcaklık plazması, hızlı iyon iletimi, enzim hareketi,... gibi) sistemler hakkında temel fikirler elde etmek için de kullanılabilir.

Bir fiziksel sistemin bilgisayar simülasyonunun yapılabilmesi için öncelikle ideal modelin geliştirilmesi gerekir. Bu model, sistemin başlangıç konfigürasyonunu ve parçacıklar arasındaki etkileşimi tanımlayan bir potansiyel içerir. Modeli bilgisayarda gerçekleştirebilmek için ise bir algoritma veya yöntem (procedure) gereklidir. Algoritma oluşturulduktan sonra simülasyonu yapılan parçacıkların veri analizleri gerçekleştirilir Hockney R. W. (1981).

3.2 Simülasyon Metotları

Son yıllarda bilgisayar teknolojisindeki büyük gelişme ile birlikte bilgisayar simülasyonu çalışmaları sıvı kristalimsi davranışı araştırmak için kullanılan en yaygın teorik tekniklerden biri oldu. SK' in simülasyonları, bilgisayar simülasyonu metotlarının iki genel türü olan Monte Carlo (MC) ve Moleküler dinamik (MD) tekniklerine dayanır. MC simülasyonları klasik çok parçacıklı sistemlerin statik özelliklerinin topluluk ortalamasını hesaplamak için kullanılırken, MD metodunda verilen bir sistemin hareket denklemleri küçük zaman basamaklarında nümerik olarak çözülür Balkır Ö. (1996).

3.2.1 Monte Carlo Metodu

Monte Carlo metodu, ilk kez 1940' ların sonunda parçalanabilir maddelerin nötron difüzyonunun incelenmesi amacıyla kullanıldı Rubinstein R. Y. (1981). MC metodu bir olasılık yaklaşımı kullanarak matematiksel problemlerin çözümünü bulmak amacıyla kullanılır ve değişik alanlarda farklı problemlere uygulanabilir.

MC metodu sistemdeki parçacıkların rastgele yerdeğiştirmelerine bağlı olarak moleküler konfigürasyonlar grubu meydana getiren bir metottur. Yeni konfigürasyon konulan bir kritere göre kabul veya ret edilir. Oluşan konfigürasyon Boltzman faktörü ile orantılı bir olasılıkla meydana gelir ve modelin başlangıç konfigürasyonundan bağımsızdır.

MC metodu, sıvı kristallerin moleküler fiziğinde genellikle Metropolis grubu tarafından ileri sürülen özel örnekleme metoduna başvurur Metropolis, von Neumann ve Ulam (1949), Hammersley J. M. (1966), Binder K. (1984).

3.2.1.1 Kanonik Toplulukta (sabit- NVT) Metropolis Monte Carlo

Kanonik toplulukta (sabit NVT) N parçacığa sahip bir sistem düşünelim ve parçacıklar arasında iki yönlü etkileşimler olduğunu kabul edelim. Toplam enerji;

$$v = \sum_{i \neq j}^N U(X(i), X(j)) \quad i, j \in [1 \dots N] \quad (3.1)$$

Burada X ; konumlar, yönelimler ve sistemin momentumunun bir grubudur. Bu toplulukta zamana bağlı bir özellik aşağıdaki denklemden elde edilebilir.

$$\langle A \rangle_{reel} = \int \rho_{NVT}(X) A(X) dX^N \quad (3.2)$$

$$\rho_{NVT} = \frac{e^{-\beta v}}{Q_{NVT}} \quad (3.3)$$

Q_{NVT} ; kanonik topluluk için bölünme fonksiyonudur. Eğer sistem ergodik ise $\langle A \rangle_{reel}$ yeterli sayıdaki durum noktaları üzerinden ani değerlerin ortalaması alınarak elde edilebilir.

$$\langle A \rangle_{reel} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (3.4)$$

Metropolis grubu, her konfigürasyonun $e^{-\beta v}$ olasılığı ile ortaya çıktığı kanonik toplulukta böyle bir durum noktaları dizisi oluşturmak için stokastik bir yöntem tasarladı. Bu dizi yalnızca bir önceki durumla bağlantılı olan bir Markov zincirine uyar.

Markov zincirleri teorisi a durumundan b durumuna genişleyen sistemin ρ_b olasılığını gösterir.

$$\rho_b = \rho_a \pi_a \quad (3.5)$$

Burada π_{ab} geçiş matrisidir. π_{ab} 'nin özellikleri şöyledir;

$$\pi_{ab} \geq 0 \quad (3.6)$$

$$\sum_b \pi_{ab} = 1 \quad (3.7)$$

Mikroskobik tersinirlik durumunda;

$$\rho_a \pi_{ab} = \rho_b \pi_{ba} \quad (3.8)$$

b ' den a ' ya gitme olasılığı a ' dan b ' ye gitme olasılığına eşit olmalıdır.

Göz önüne alınan sistemin geçiş matrisi doğrudan elde edilemez. Bununla birlikte ρ_∞ limit dağılımı kanonik topluluğun (ρ_{NVT}) olasılık yoğunluğu olarak kabul edilir ve şöyle verilir;

$$\rho_\infty = \rho_{NVT}(\Gamma_\infty) \quad (3.9)$$

$$= \frac{1}{Q_{NVT}} e^{-\beta v(\Gamma)} \quad (3.10)$$

Metropolis çözümü (3.7) ve (3.8) denklemlerine uygun bir faz uzayı yörüngesinin oluşmasına izin verir Barmes F. (2003).

Temel olarak, Metropolis metodu N atoma sahip iki boyutlu bir sistem göz önüne alır. Faz uzayı rastgele bir i parçacığı seçerek ve bu parçacığın yer aldığı keyfi büyüklükteki bir kare içinde rastgele yeni bir konum belirleyerek denenir. Eğer enerjide azalma varsa ($\delta v_{ab} = v_b - v_a \leq 0$) hareket kabul edilir. Bununla birlikte eğer enerjide artış varsa ($\delta v_{ab} > 0$) hareket $e^{-\beta \delta v_{ab}}$ olasılığı ile kabul edilir. Bu $\xi \in [0 : 1]$ aralığında yer alan ve rastgele üretilen bir sayıyla sağlanır. Eğer $\xi \leq e^{-\beta \delta v_{ab}}$ ise hareket kabul edilir, aksi taktirde reddedilir. Bu parçacığı seçme-hareket ettirme

dizisi yeterli sayıda hareket elde edilene kadar tekrarlanır. Kanonik topluluğun MC algoritması şu şekilde verilir:

- Rasgele bir i parçacığı seçilir,
- Rasgele yeni bir konum ve yönelim belirlenir,
- Eğer $(\delta v_{ab} < 0)$ ya da $(\xi \leq e^{-\beta \delta v_{ab}})$ ise hareket kabul edilir aksi halde reddedilir,
- Ani gözlenebilirler kaydedilir,
- n tane basamak çalıştırılıncaya kadar ilk basamağa geri dönülür,
- Gözlenebilirlerin ortalaması hesaplanır.

3.2.1.2 İzotermal-İzobarik Topluluğa Genişleme

Metropolis çözümü izotermal-izobarik gibi diğer topluluklara da kolayca genişletilebilir. MC metodunun bir diğer topluluğa genişletilmesi topluluğun ρ_{ens} olasılık yoğunluğunun bilinmesini gerektirir. İzotermal-izobarik topluluk için bu şöyle verilir:

$$\rho_{NPT} = \frac{1}{Q_{NPT}} e^{-\beta(v(\Gamma)+PV)} \quad (3.11)$$

Burada P basınç, V ise hacimdir. Bu toplulukta MC metodunun kullanımı $e^{-\beta(v(\Gamma)+PV)}$ ile orantılı bir durum olasılığıyla Markov zincirinin oluşturulmasını gerektirir. Bu kanonik topluluktakine benzer bir algoritma kullanılarak gerçekleştirilir fakat burada basıncı sabit tutmak için hacim değiştirilir. Hacim değişimleri δH entalpisine göre değerlendirilir.

$$\delta H_{ab} = \delta v_{ab} - P(V_b - V_a) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{V_b}{V_a} \right) \quad (3.12)$$

Eğer $\delta H_{ab} \leq 0$ ya da $\xi \leq e^{-\beta \delta H_{ab}}$ ise verilen hacim değişim hareketi kabul edilir aksi halde reddedilir.

3.2.1.3 Rasgele Yönelimlerin Üretilmesi

Rastgele yönelimler üretmek için iki metod tanımlayacağız. Bu metodlar Barker-Watts ve Local-Frame metodlarıdır. Burada amaç, $\hat{u}_0$ başlangıç yönelimlerini kullanarak yeni bir $\hat{u}_n$ yönelimi üretmektir.

$\hat{u}$ yönelim vektörleri sırasıyla Euler açıları θ ve ϕ ’ye göre tanımlanır.

$$\hat{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Burada $\theta \in [0 : \pi]$, $\phi \in [-\pi : \pi]$

$\hat{u}_n$ ’in üretilmesi şu açılarla sağlanır;

$$\theta_n = \theta_0 + \delta\theta \quad (3.14)$$

$$\phi_n = \phi_0 + \delta\phi \quad (3.15)$$

Burada $\delta\theta$ ve $\delta\phi$ aşağıdaki koşullarla tanımlanan rastgele açısal sapmalardır.

$$\delta\theta \in [0 : \theta_{mak}]$$

$$\delta\phi \in [-\pi : \pi]$$

3.2.1.3.1 Barker-Watts Metodu.

Barker-Watts Metodu, rastgele ve hızlı yönelimler üreten bir metottur. Bu metotla yeni bir yönelim şöyle üretilir;

$$\hat{u}_n = A_\alpha \hat{u}_0 \quad (3.16)$$

Burada A_α rasgele seçilen A_x , A_y , A_z dönme matrislerinden biridir.

$$A_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_R & \sin \theta_R \\ 0 & -\sin \theta_R & \cos \theta_R \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

$$A_y = \begin{pmatrix} \cos \theta_R & 0 & -\sin \theta_R \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_R & 0 & \cos \theta_R \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$$A_z = \begin{pmatrix} \cos \theta_R & \sin \theta_R & 0 \\ -\sin \theta_R & \cos \theta_R & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

ve $\theta_R \in [0 : \theta_{mak}]$ aralığını sağlayan rastgele bir açıdır. Bu metot çok hızlı olmasından dolayı avantajlıdır.

3.2.1.3.2 Local Frame metodu.

Bu metotta yöntem uygun bir dönme matrisi kullanılarak f sistemindeki u_n^f birim vektörüne dönüştürülen f' sistemindeki $u_n^{f'}$ birim vektörü için rasgele bir yönelim üretmektir. $u_n^{f'}$ şöyle verilir;

$$u_n^{f'} = \begin{pmatrix} \cos \phi_R \sin \theta_R \\ \sin \phi_R \sin \theta_R \\ \cos \theta_R \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

$$\cos \theta_R = 1 - \xi_\theta (1 - (\cos \theta_{mak})) \quad (3.21)$$

$$\phi_R = (2\xi_\phi - 1)\pi \quad (3.22)$$

Burada ξ_θ ve ξ_ϕ [0:1] aralığında yer alan rasgele sayılardır. $u_n^{f'}$ 'nin u_n^f 'e dönüşümü şu şekilde verilir.

$$\hat{u}_n^f = R_T^{-1} \hat{u}_n^{f'} \quad (3.23)$$

Burada R_T bir dönüşüm matrisidir. Bu dönüşüm θ 'nın y eksenini etrafında ϕ 'nin ise z eksenini etrafında dönmesi ile ifade edilir. Böylece;

$$R_T = R_{\theta,y} R_{\phi,z} \quad (3.24)$$

$$R_T = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

$$R_T = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

$$R_T^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta & -\sin \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta & \cos \phi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Bu metod Barker-Watts metodundan daha yavaştır.

3.2.2 Moleküler Dinamik Metodu

Alder ve Wainwright tarafından (1959) da oluşturulan moleküler dinamik (MD) metodu verilen bir potansiyel yoluyla etkileşen moleküllerin oluşturduğu bir sistem için klasik hareket denklemlerinin çözümünü sağlayan nümerik bir metottur. Metot, sonlu (ve genellikle kısa) bir zaman üzerinden sistemdeki tüm parçacıkların eşzamanlı Newton (küresel moleküller) veya Newton-Euler (küresel olmayan moleküller) hareket denklemlerinin çözümünü içerir McDonald I. R. (1986). Hareket

denklemlerinin çözümü için sonlu farklar metodu kullanılır. Bu yöntemle bir t zamanı için verilen moleküler konumlar, hızlar ve diğer dinamik bilgilerle daha sonraki bir $t + \delta t$ zamanındaki konumlar, hızlar ve diğer nicelikler hesaplanmaya çalışılır. Bu metod, ergodik bir sistemin bir A_{reel} özelliğinin topluluk ortalamasının ani değerlerinin zaman ortalamasından elde edilebildiği istatistiksel mekanik sonucuna dayanır.

$$A_{reel} = \langle A(X(t)) \rangle_{zaman}$$

$$= \frac{1}{t_{göz}} \int_0^{t_{göz}} A(X(t)) dt \quad (3.28)$$

Burada $X(t)$; t zamanında N parçacıklı sistemin konumsal ve yönelimsel koordinatlar kümesini tanımlar. MD metodunun genel algoritması şöyledir;

- Başlangıç konfigürasyonu oluşturulur,
- Her bir parçacığa etki eden kuvvetler hesaplanır,
- Parçacık konumları ve hızları mevcut zaman basamağında yenilenir,
- Ani özellikler hesaplanır,
- n tane zaman basamağı çalıştırılıncaya kadar 2. basamağa dönülür,
- Zamana bağlı özelliklerin ortalaması hesaplanır.

Hareket denklemlerinin çözümü tüm algoritmanın en zaman alıcı kısmıdır. MD metodu için farklı algoritmalar geliştirilmiştir. Bu algoritmaların en yaygın olarak kullanılanları Verlet algoritması, leap-frog algoritması ve hız-Verlet algoritmasıdır. MD metodunun avantajı parçacıkların geçiş özelliklerinin incelenmesine olanak vermesidir. Bununla birlikte hem kısa hem de uzun zaman aralığındaki salınımlara sahip sistemlerle çalışıldığında, kullanılan zaman basamağının yüksek frekanslı davranışları yakalamak için yeterli küçüklükte olmak zorunda olması MD metodunun zorluklarından biridir Sandström D., Komolkin A. V. And Maliniak A. (1997).

3.3 Sıvı Kristallerin Moleküler Modelleri

3.3.1 Sıkı Parçacık Modelleri

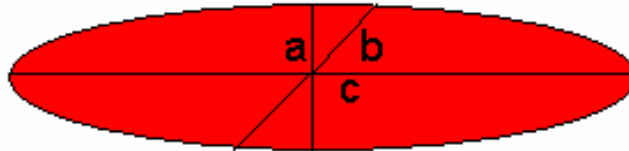
Bir sıvı için en basit model r_0 yarıçaplı kürelerin

$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases} \quad (3.29)$$

sıkı potansiyeli yoluyla etkileştiği sıkı küre modelidir. Bu model küreler yerine elipsoidlerin, küresel silindirlerin ve kesik kürelerin kullanılmasıyla sıvı kristaller için genişletilebilir. Bu sıkı etkileşim elektron bulutlarının çakışması nedeniyle moleküller arasında oluşan güçlü itmeden kaynaklanır. Bu kısa mesafe etkileşimi düzenli fazların oluşması için yeterlidir. Bununla birlikte çekici etkileşimlerin olmaması nedeniyle faz davranışı sıcaklıkla değil yoğunluk ve moleküler şekille kontrol edilir. Bu nedenle gerçekleştirilen fazlar her ne kadar termotropik bir sisteme özgü ise de bu sistemler tam anlamıyla termotropik fazları oluşturmaz.

3.3.1.1 Sıkı Elipsoidler

Basit atomik akışkanların yapısı sıkı parçacık modelleri kullanılarak doğru bir şekilde tanımlanabilir Vega C., McBride C., and MacDowell . G. (2001). a, b ve c yarı eksenler olmak üzere $a = b \neq c$ eşitliği bir elipsoid molekülün şeklini belirtir. Bu model için uzunluğun genişliğe oranı (k); $k = a / c$ olarak tanımlanır.



Şekil 3.1 Sıkı elipsoid atomu

Bu modelin ilk MC simülasyonu 1970' lerin başında Vieillard-Baron tarafından iki boyutlu bir sistem için gerçekleştirildi. Bu çalışma ile iki elips arasındaki iletim uzaklığı için ilk algoritma elde edildi ve dış hacim etkilerinin ara faz oluşumunda önemli bir rol oynadığı gösterildi. Frenkel tarafından 3 boyutlu sistemlerin simülasyonu için ileri sürülen faz diagramında ise $k \geq \frac{1}{2,75}$ değeri için nematik faz gözlemlendi. Ayrıca izotropik, plastik kristal ve düzenli kristal fazları elde edildi.

Allen tarafından $c/a = 10$ ve $1 \leq \frac{b}{a} \leq 10$ değerleri için ($a \neq b \neq c$) sıkı elipsoid bir modelle yapılan çalışmaların sonucunda ise izotropik, nematik, diskotik nematik ve simektik fazlar elde edildi.

3.3.1.2. Sıkı Küresel Silindirler

Sıvı kristaller için bir diğer yaygın model sıkı küresel silindir modelidir Cueto A. and Martinez-Haya B. (2002). Onsager tarafından kullanılan bu model D çapına sahip iki yarıküresel başlık ile L uzunluklu ve D çaplı bir silindirden oluşur. Sıkı küresel silindirlerin kararlılığı $k = \frac{L}{D}$ ile verilir.

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, simektik fazların yarı kararlı olduğu bulundu. k değeri artırılarak $\frac{L}{D} \geq 3,1$ değeri için simektik A fazının, $\frac{L}{D} \geq 3,7$ değeri için ise nematik fazın kararlı olduğu görüldü.



Şekil 3.2 Sıkı küresel silindir atomu

3.3.2 Gevşek Parçacık Modelleri

Sıkı elipsoid ve sıkı küresel silindir modelleri sıvı kristalleri modellemede kolay ve başarılı olmasına rağmen her sıvı kristalimsi faz için (örn, sim B) kullanılamaz. Ayrıca bu modellerle çekici etkileşimlerin etkisi incelenemez Biletler J. L., Smondyrev A. M., Lorient G. B., Pelcovits R. A. (2001). Bu nedenle gevşek parçacıklar için matematiksel modeller geliştirildi. Bu modeller uzun ve kısa mesafelerde sırası ile çekici ve itici olan Gay-Berne ve Lennard-Jones potansiyellerini kullanarak zayıf elipsoidal parçacıklar arasındaki etkileşimi tanımlarlar. Lennard-Jones potansiyeli bu simülasyonda kullandığımız potansiyel olup, Bölüm 4’ de açıklanacaktır.

Sıvı kristal simülasyonlarında kullanılan en genel gevşek model aşağıdaki formda verilen Gay-Berne potansiyelidir:

$$v_{ij}^{GB} = 4\varepsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \{R_{ij}^{12} - R_{ij}^6\} \quad (3.30)$$

$$R_{ij} = \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) + \sigma_0}$$

$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij})$, 2 Gaussian elipsoidin şekline bağlıdır.

$$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, r_{ij}) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \chi \left[\frac{(\hat{r}_{ij} \hat{u}_i + \hat{r}_{ij} \hat{u}_j)^2}{1 + \chi(\hat{u}_i \hat{u}_j)} + \frac{(\hat{r}_{ij} \hat{u}_i - \hat{r}_{ij} \hat{u}_j)^2}{1 - \chi(\hat{u}_i \hat{u}_j)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

σ_0 ; birim uzunluğu tanımlar, χ ; ise uzunluğun genişliğe oranı kullanılarak tanımlanan anizotropik bir parametredir.

$$\chi = \frac{k^2 - 1}{k^2 + 1} \quad (3.32)$$

Enerji parametresi;

$$\varepsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) = \varepsilon_0 \varepsilon_1^v(\hat{u}_i, \hat{u}_j) \varepsilon_2^\mu(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) \quad (3.33)$$

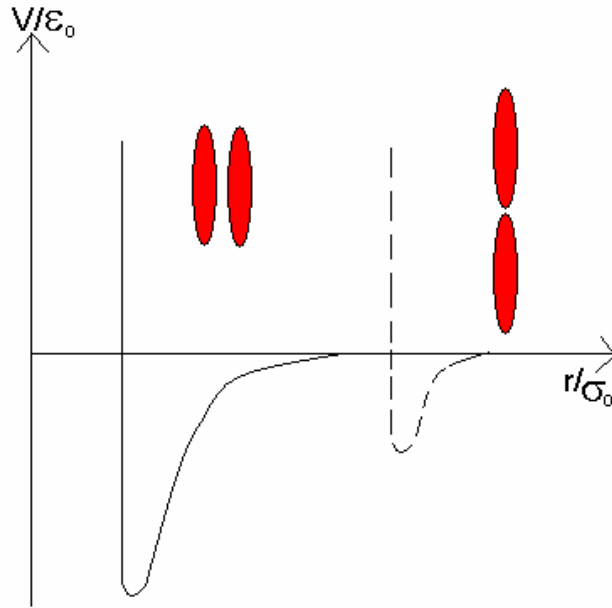
$$\varepsilon_1(\hat{u}_i, \hat{u}_j) = \left[1 - \chi^2(\hat{u}_i, \hat{u}_j)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.34)$$

$$\varepsilon_2(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}_{ij}) = 1 - \frac{1}{2} \chi' \left[\frac{(\hat{r}_{ij} \hat{u}_i + \hat{r}_{ij} \hat{u}_j)^2}{1 + \chi'(\hat{u}_i \hat{u}_j)} + \frac{(\hat{r}_{ij} \hat{u}_i - \hat{r}_{ij} \hat{u}_j)^2}{1 - \chi'(\hat{u}_i \hat{u}_j)} \right] \quad (3.35)$$

Burada χ' ; ucuca ve yan yana kuyu derinliği oranı $k' = \frac{\varepsilon_{uu}}{\varepsilon_{yy}}$ kullanılarak tanımlanan anizotropik enerji parametresidir.

$$\chi' = \frac{k'^{\mu^{-1}} - 1}{k'^{\mu^{-1}} + 1} \quad (3.36)$$

Gay-Berne modeli k, k', μ ve ν parametreleri değiştirilerek düzenlenebilir.



Şekil 3.3 Gay-Berne Potansiyelinin SK moleküllerinin konumlarına göre değişimi

BÖLÜM DÖRT

SİMÜLASYON SONUÇLARI

4.1 Simülasyon Hakkında

Sıvı kristal ortamın modellenmesinde M.P Allen ve D.J. Tildesley tarafından hazırlanan kodların amacımıza uygun geliştirilmesiyle yazılan kanonik topluluğa ait (sabit NVT) MC simülasyon programında Lennard-Jones potansiyeli kullanılarak atomların ortalama enerji ve ortalama basınç değerlerinin MC döngüsü, indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunluğa bağlı değişimleri incelenmiştir. Kanonik topluluk T sıcaklığına sahip bir ısı haznesi içindeki sabit N parçacıklı ve V hacimli kapalı sistemlerden oluşur. Sistemler ısı haznesi ile (ve birbirleriyle) termal dengeye geldikten sonra, topluluk ısı haznesinden ayrı bir izole süper sistem olarak ele alınabilir.

Bu simülasyon programında oldukça küçük değerlerde nicelikler kullanıldı. Bu nicelikleri makroskopik birimlerde açıklayabilmek için belirli değerler σ ve ε gibi parametreler kullanarak boyutsuz hale getirildi (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Temel niceliklerin indirgenmiş gösterimleri.

Sembol	Anlamı	Genel Tanımlama
r^*	İndirgenmiş uzaklık	r/σ
T^*	İndirgenmiş sıcaklık	kT/ε
U^*	İndirgenmiş enerji	U/ε
ρ^*	İndirgenmiş yoğunluk	$\rho\sigma^3$
P^*	İndirgenmiş basınç	$P\sigma^3/\varepsilon$
r_{min}^*	Parçacıklar arasındaki ind. min. uzaklık	$0,7\sigma$
r_{cut}^*	İndirgenmiş kesme uzaklığı	$r_{cut}\sigma$

4.1.1 Model Potansiyel

Bu çalışmada iki atom arasındaki etkileşimi tanımlayan Lennard-Jones (LJ) 12-6 potansiyel fonksiyonu kullanılmıştır. LJ potansiyeli iki bağımsız parametre ile (σ ve ε) tanımlanır.

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

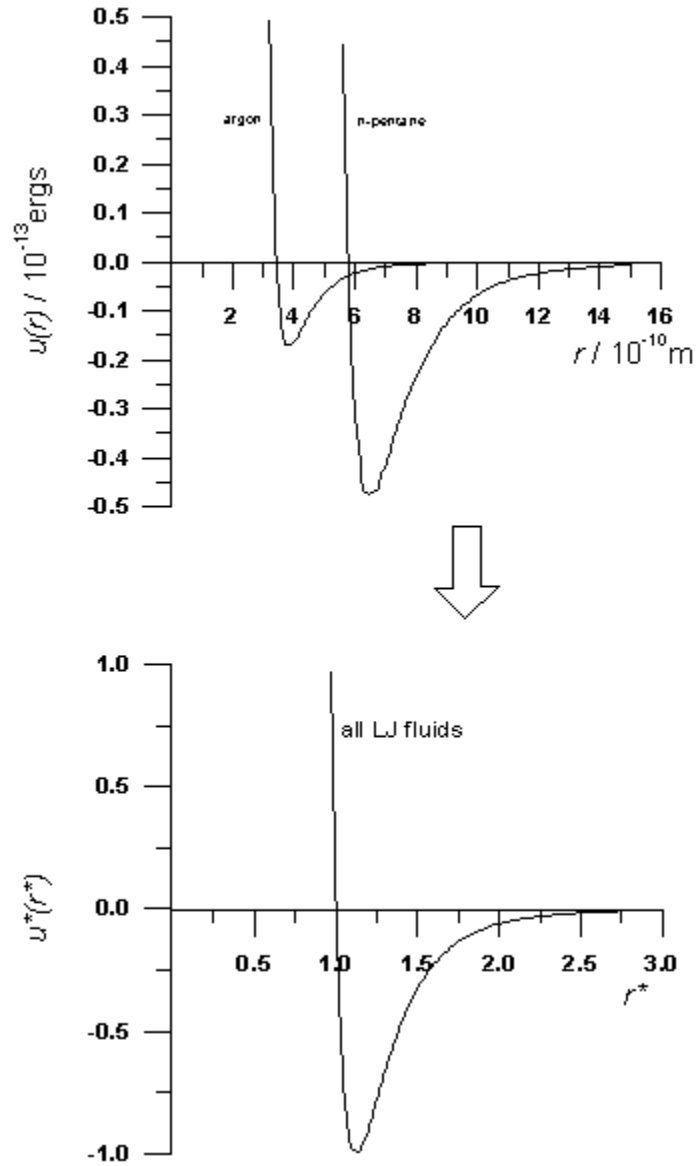
Burada r ; iki parçacık arasındaki uzaklıktır. σ ; $U(r)=0$ olması durumunda moleküller arası uzaklıktır. Eşit büyüklükteki tek atomlu moleküller için σ molekülün çapına eşittir. ε ise; $U(r)$ nin minimum değeri için potansiyel kuyusunun derinliğidir. LJ potansiyeli çekici ve itici iki kısımdan oluşur. Çekici kısım Van der Walls etkileşiminden kaynaklanır ve fonksiyonel formu $(1/r^6)$ kuantum mekaniksel pertürbasyon hesaplamalarından gelir. İtici kısım elektron bulutlarının çakışmasından kaynaklanır ve fonksiyonel formu $(1/r^{12})$ şeklindedir.

Bir simülasyonda potansiyel genellikle bir r_{cut} kesme yarıçapında sınırlandırılır. Potansiyelin uç kısmının etkisi kesme yarıçapından daha büyük uzaklıklarda genellikle analitik olarak ihmal edilir ve simülasyon bu kesme potansiyeli ile gerçekleştirilir.

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & r \leq r_{cut} \\ 0 & r > r_{cut} \end{cases} \quad (4.2)$$

LJ potansiyelinin boyutsuz formu;

$$U^*(r^*) = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (4.3)$$



Şekil 4.1 Tüm akışkanlar için Lennard-Jones potansiyelinin boyutsuz gösterimi.

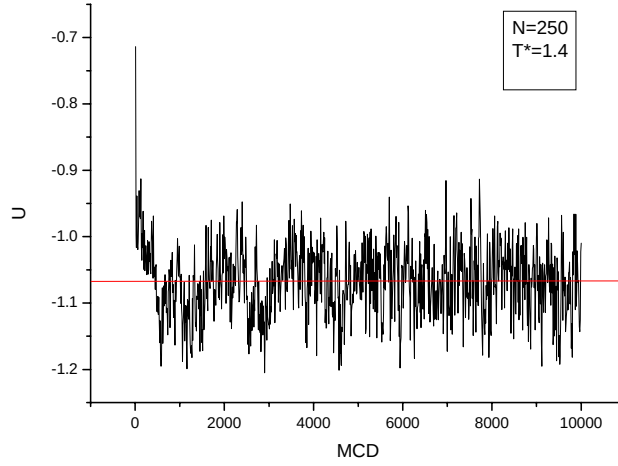
4.2 Sonuçlar

Kanonik toplulukta MC simülasyon programı kullanılarak atomların ortalama enerji ve ortalama basınç değerlerinin Monte Carlo döngüsü (MCD), indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunluğa bağlı değişimleri incelenmiştir. Bu incelemeler 150, 250 ve 350 atom sayısı ile gerçekleştirilmiş ve (0,2-2,2) aralığındaki

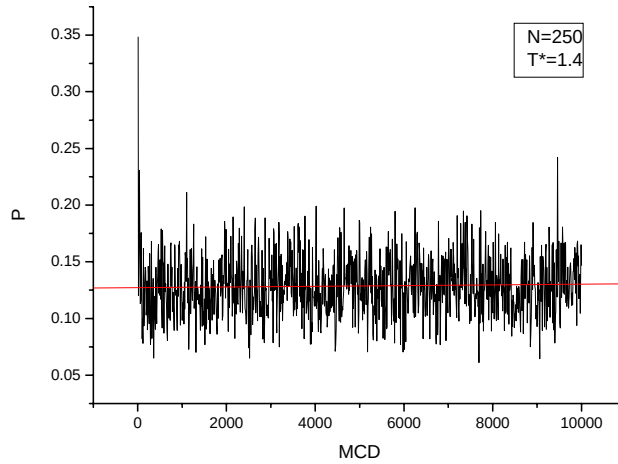
indirgenmiş sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Simülasyon döngü sayısı 10000 olarak belirlenmiştir.

4.2.1 Monte Carlo Döngüsüne Göre Değişimler

Bir Monte Carlo döngüsü toplam serbestlik derecesine bağlı olarak bir molekülün hareketi olarak tanımlanır. $N=250$ atom sayısı için $\rho^* = 0,142$ indirgenmiş yoğunluk ve $T^* = 1,4$ indirgenmiş sıcaklık değerleri kullanılarak simülasyon programı çalıştırıldı ve simülasyon programı sonucunda elde edilen değerler kullanılarak enerji ve basınç niceliklerinin MC döngüsüne bağlı grafikleri elde edildi (Şekil 4.2 ve 4.3).



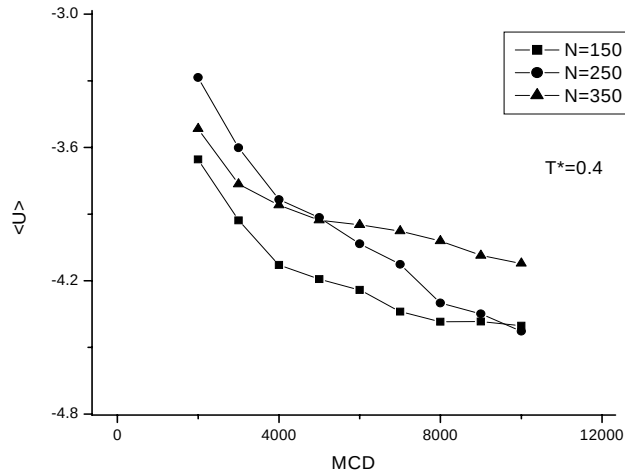
Şekil 4.2 250 atom için enerji-MC döngüsü grafiği.



Şekil 4.3 250 atom için basıncın MC döngüsüne bağlı grafiği.

Bu inceleme sonucunda enerji ve basınç niceliklerinin belirli değerler arasında dalgalandığı gözlenmektedir. Yukarıda verilen grafikler doğrultusunda sistemin dengeye geldiği ortalama enerji değeri $\langle U \rangle = -1,1$ ve ortalama basınç değeri $\langle P \rangle = 0,1$ olarak elde edildi.

MC simülasyon programında indirgenmiş yoğunluk için $\rho^* = 0,142$ ve indirgenmiş sıcaklık için $T^* = 0,4$ değerleri kullanılarak 150, 250 ve 350 parçacık için 10000 döngüde ortalama enerjinin MC döngüsüne göre değişimi incelendi. Simülasyon sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.4' de ve kullanılan değerler Tablo 4.2' de görülmektedir.



Şekil 4.4 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin MC döngüsüne bağlı grafiği.

Tablo 4.2 150, 250 ve 350 atom için farklı Monte Carlo döngülerine karşılık gelen ortalama enerji değerleri

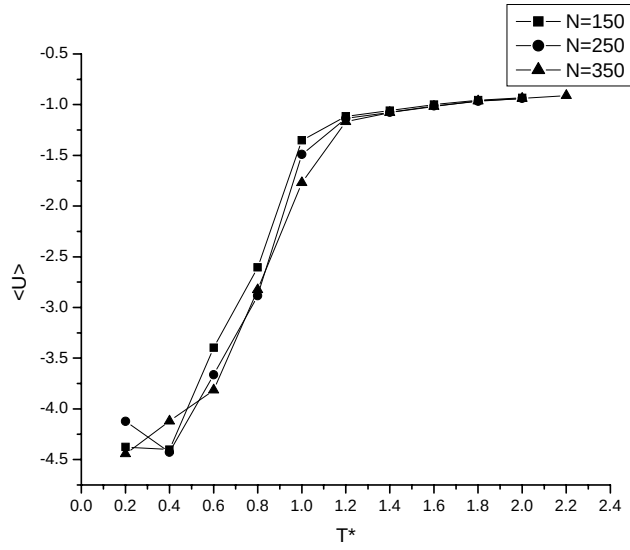
MCD	<U> (N=150)	<U> (N=250)	<U> (N=350)
2000	-3,653806	-3,285623	-3,515450
3000	-3,928303	-3,601202	-3,765511
4000	-4,128814	-3,835284	-3,859594
5000	-4,192843	-3,914981	-3,927102
6000	-4,240923	-4,033222	-3,947934
7000	-4,339104	-4,126256	-3,975506
8000	-4,384248	-4,299813	-4,021029
9000	-4,382989	-4,348892	-4,086095
10000	-4,402280	-4,427337	-4,121877

150, 250 ve 350 parçacık için sistem dengeye gelene kadar Monte Carlo döngü sayısı arttıkça ortalama enerjinin azaldığı görülmektedir.

4.2.2 İndirgenmiş Sıcaklığa Göre Değişimler

150, 250 ve 350 atom sayısı için $\rho^* = 0,142$ indirgenmiş yoğunluk değerinde ve 10000 döngü için ortalama enerji ve ortalama basınç değerlerinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı değişimi incelendi.

Ortalama enerjinin sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 4.5 de verilmektedir.



Şekil 4.5 $\rho^* = 0,142$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.5' den ortalama enerji değerinin yaklaşık olarak $T^* = 1,2$ indirgenmiş sıcaklığından itibaren belirli aralıklarda değerler aldığı görülmektedir. Sistemin dengeye gelmeye başladığı bu sıcaklık değeri kritik sıcaklık olarak kabul edilmiştir.

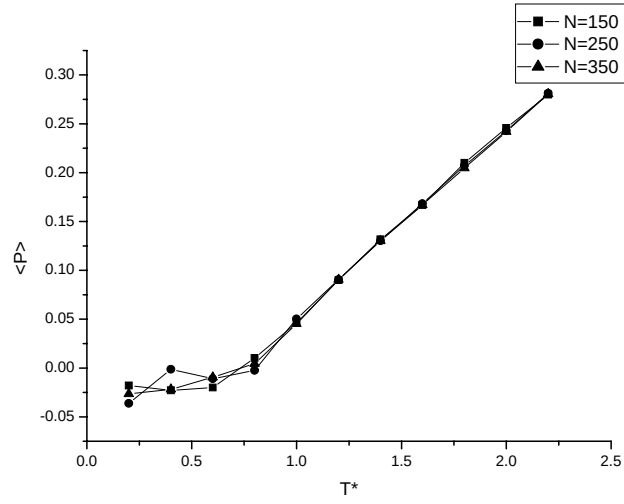
Simülasyon sonucunda elde edilen değerler Tablo 4.3 de verilmektedir.

Tablo 4.3 150, 250 ve 350 atom için farklı sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama enerji değerleri

T^*	$\langle U \rangle$ (N=150)	$\langle U \rangle$ (N=250)	$\langle U \rangle$ (N=350)
0,2	-4,376134	-4,124362	-4,444163
0,4	-4,402280	-4,427337	-4,121877
0,6	-3,396616	-3,664306	-3,815020
0,8	-2,604729	-2,883566	-2,826355
1,0	-1,350786	-1,491881	-1,769926
1,2	-1,116177	-1,136637	-1,168829
1,4	-1,058702	-1,075612	-1,079109
1,6	-0,998060	-1,012483	-1,018572
1,8	-0,954447	-0,967181	-0,963806
2,0	-0,933461	-0,937828	-0,939284
2,2	-0,908404	-0,914164	-0,910696

Eşit sıcaklıklarda 150, 250 ve 350 atom sayısı için ortalama enerjinin birbirine çok yakın değerler aldığı görülmektedir. Ortalama enerji değerinin sıcaklıkla paralel olarak arttığı ve yaklaşık $T^* = 1,2$ indirgenmiş sıcaklık değerinden itibaren tüm parçacık sayıları için sistemin dengeye gelmeye başladığı görülmektedir.

Ortalama basıncın sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.6' da verilmektedir. Tablo 4.4 de ise simülasyon sonucunda elde edilen değerler verilmektedir.



Şekil 4.6 $\rho^* = 0,142$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.6' dan sistem için kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 1,0$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4 150, 250 ve 350 atom için farklı sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama basınç değerleri.

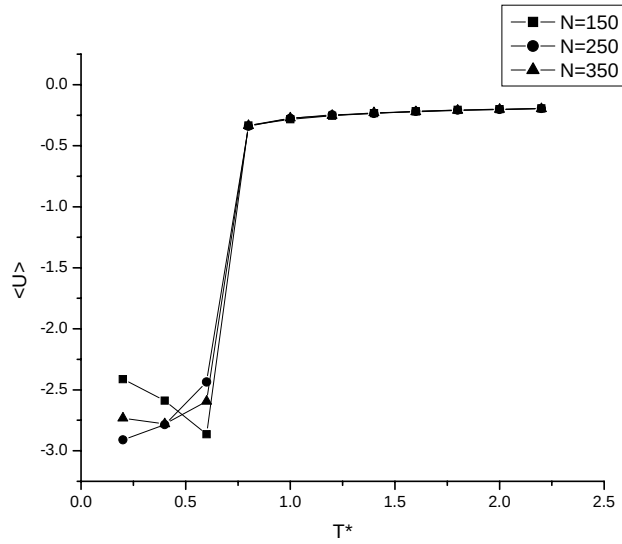
T^*	$\langle P \rangle$ (N=150)	$\langle P \rangle$ (N=250)	$\langle P \rangle$ (N=350)
0,2	-0,017946	-0,036068	-0,026538
0,4	-0,022928	-0,001282	-0,021859
0,6	-0,019943	-0,010929	-0,009482
0,8	0,010278	-0,002379	0,004551
1,0	0,046040	0,050383	0,045127
1,2	0,090067	0,090448	0,090607
1,4	0,131646	0,130372	0,130045
1,6	0,166847	0,168326	0,166865
1,8	0,210055	0,206989	0,204688
2,0	0,245627	0,242908	0,242010
2,2	0,279932	0,281093	0,280522

Eşit sıcaklıklarda 150, 250 ve 350 atom sayısı için ortalama basıncın birbirine çok yakın değerler aldığı ve ortalama basınç değerinin sıcaklıkla paralel olarak arttığı görülmektedir. Bu artış sistemin hacminin sabit olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.3 Farklı İndirgenmiş Yoğunluklara Göre Değişimler

$\rho^* = 0,03; 0,3; 0,7$ gibi farklı yoğunluklarda ortalama enerji ve ortalama basınç değerlerinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı değişimini incelemek amacıyla 150, 250 ve 350 parçacık için 10000 döngüde simülasyon programı çalıştırıldı.

4.2.3.1 $\rho^* = 0,03$ için

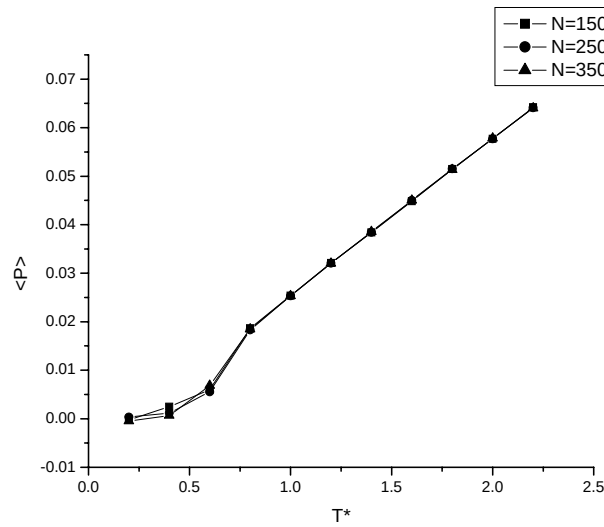


Şekil 4.7 $\rho^* = 0,03$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.7' den sistemin dengeye ulaştığı kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 0,8$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5 150, 250 ve 350 atom için farklı indirgenmiş sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama enerji değerleri.

T^*	$\langle U \rangle$ (N=150)	$\langle U \rangle$ (N=250)	$\langle U \rangle$ (N=350)
0,2	-2,412214	-2,910126	-2,731374
0,4	-2,587902	-2,784937	-2,780532
0,6	-2,864111	-2,436197	-2,595223
0,8	-0,334027	-0,339983	-0,334898
1,0	-0,282779	-0,275210	-0,274683
1,2	-0,254996	-0,246964	-0,252480
1,4	-0,233061	-0,234781	-0,230481
1,6	-0,218339	-0,219173	-0,221282
1,8	-0,207350	-0,208148	-0,210912
2,0	-0,201430	-0,202337	-0,202921
2,2	-0,195810	-0,195888	-0,197885



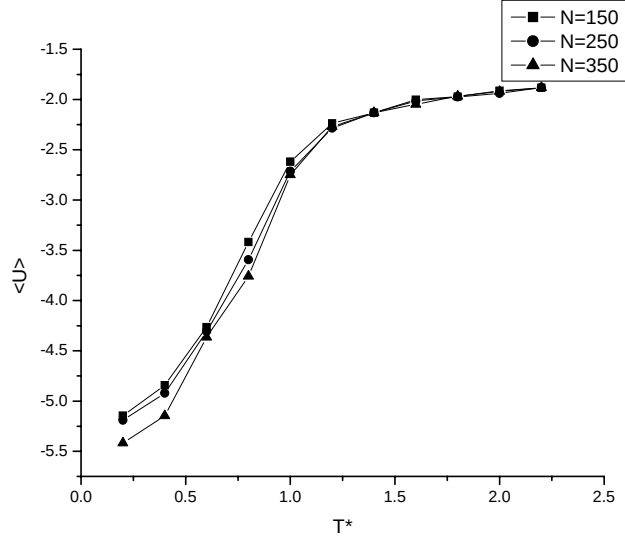
Şekil 4.8 $\rho^* = 0,03$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.8' den sistem için kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 0,8$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6 150, 250 ve 350 atom için farklı indirgenmiş sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama basınç değerleri.

T^*	$\langle P \rangle$ (N=150)	$\langle P \rangle$ (N=250)	$\langle P \rangle$ (N=350)
0,2	-0,000189	0,000371	-0,000470
0,4	0,002508	0,001179	0,000696
0,6	0,005954	0,005560	0,006849
0,8	0,018625	0,018338	0,018465
1,0	0,025392	0,025328	0,025341
1,2	0,032117	0,032040	0,032002
1,4	0,038423	0,038426	0,038566
1,6	0,044805	0,044996	0,045007
1,8	0,051464	0,051507	0,051331
2,0	0,057698	0,057682	0,057827
2,2	0,064190	0,064111	0,064018

4.2.3.2 $\rho^* = 0,3$ için

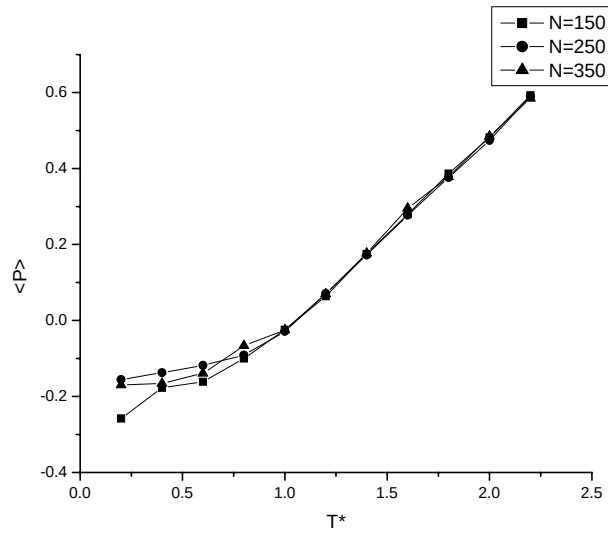


Şekil 4.9 $\rho^* = 0,3$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.9' dan sistemin dengeye ulaştığı kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 1,2$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7 150, 250 ve 350 atom için farklı indirgenmiş sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama enerji değerleri.

T^*	$\langle U \rangle$ (N=150)	$\langle U \rangle$ (N=250)	$\langle U \rangle$ (N=350)
0,2	-5,144332	-5,189692	-5,418199
0,4	-4,842469	-4,920437	-5,145919
0,6	-4,263468	-4,307182	-4,363352
0,8	-3,416108	-3,594521	-3,758819
1,0	-2,619550	-2,714694	-2,748607
1,2	-2,237520	-2,284822	-2,269971
1,4	-2,131506	-2,130454	-2,130714
1,6	-2,000360	-2,016018	-2,047721
1,8	-1,972296	-1,972467	-1,965531
2,0	-1,913030	-1,938334	-1,920117
2,2	-1,882939	-1,879597	-1,880096



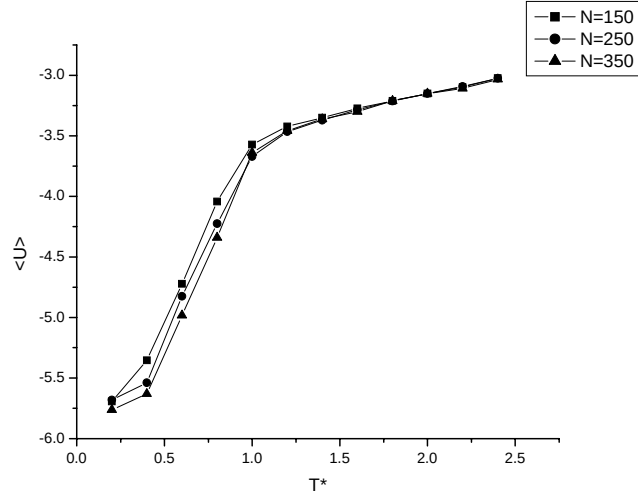
Şekil 4.10 $\rho^* = 0,3$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.10' dan sistem için kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 1,0$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8 150, 250 ve 350 atom için farklı indirgenmiş sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama basınç değerleri

T^*	$\langle P \rangle$ (N=150)	$\langle P \rangle$ (N=250)	$\langle P \rangle$ (N=350)
0,2	-0,257990	-0,155500	-0,169612
0,4	-0,176928	-0,137251	-0,165939
0,6	-0,161446	-0,118497	-0,139552
0,8	-0,100194	-0,090979	-0,066862
1,0	-0,024745	-0,028782	-0,025121
1,2	0,063647	0,070723	0,070033
1,4	0,175208	0,172366	0,177018
1,6	0,279369	0,277178	0,295047
1,8	0,386566	0,376118	0,378192
2,0	0,481974	0,474098	0,484689
2,2	0,592376	0,590030	0,584879

4.2.3.3 $\rho^* = 0,5$ için

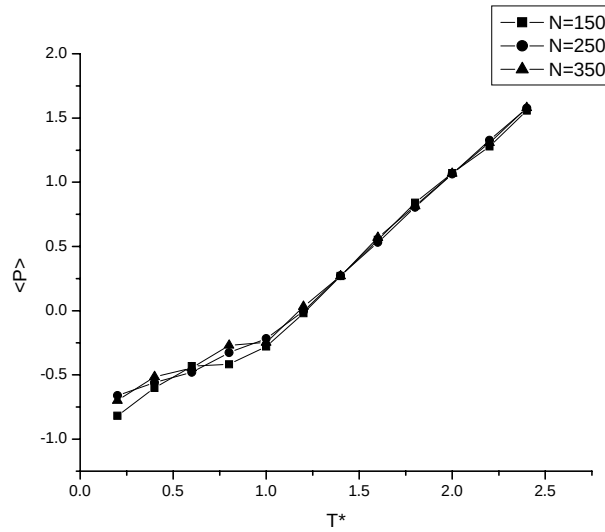


Şekil 4.11 $\rho^* = 0,5$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.11' den sistemin dengeye ulaştığı kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 1,0$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9 150, 250 ve 350 atom için farklı indirgenmiş sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama enerji değerleri

T^*	$\langle U \rangle$ (N=150)	$\langle U \rangle$ (N=250)	$\langle U \rangle$ (N=350)
0,2	-5,692142	-5,679925	-5,762864
0,4	-5,354527	-5,538302	-5,631155
0,6	-4,721281	-4,824094	-4,983638
0,8	-4,041703	-4,224952	-4,340050
1,0	-3,571834	-3,671556	-3,639190
1,2	-3,422131	-3,466043	-3,458460
1,4	-3,349259	-3,370967	-3,361713
1,6	-3,273864	-3,285049	-3,300739
1,8	-3,210953	-3,213804	-3,211173
2,0	-3,150581	-3,150757	-3,151122
2,2	-3,097161	-3,092419	-3,107785
2,4	-3,023385	-3,024875	-3,033333



Şekil 4.12 $\rho^* = 0,5$ indirgenmiş yoğunluk değerinde 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 4.12' den sistem için kritik sıcaklık değerinin yaklaşık olarak $T^* = 1,0$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10 150, 250 ve 350 atom için farklı indirgenmiş sıcaklık değerlerine karşılık gelen ortalama basınç değerleri

T^*	$\langle P \rangle$ (N=150)	$\langle P \rangle$ (N=250)	$\langle P \rangle$ (N=350)
0,2	-0,818582	-0,661590	-0,698955
0,4	-0,602653	-0,560217	-0,515860
0,6	-0,431874	-0,479122	-0,445796
0,8	-0,418056	-0,326799	-0,270757
1,0	-0,279778	-0,216802	-0,246601
1,2	-0,019726	-0,003236	0,031280
1,4	0,269931	0,272167	0,268950
1,6	0,551015	0,532183	0,569801
1,8	0,841751	0,804663	0,813778
2,0	1,072254	1,064253	1,067675
2,2	1,279307	1,327726	1,308529
2,4	1,557335	1,577345	1,579233

BÖLÜM BEŞ

TARTIŞMA

Bu çalışmada MC simülasyon programı kullanılarak kanonik topluluktaki parçacıklara ait ortalama enerji ve ortalama basınç değerlerinin MC döngüsü, indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunluğa bağlı değişimleri incelenmiştir. Bu incelemeler yapılırken kullanılan bilgisayarın kapasitesine ve simülasyon programına uygun değerler alınmıştır.

MC döngüsüne göre enerji ve basıncın değişimleri incelendiğinde (Şekil 4.2 ve 4.3) sabit indirgenmiş sıcaklık ve yoğunlukta enerji ve basınç niceliklerinin belirli değerler arasında dalgalandığı ve sistemin ortalama bir enerji ve basınç değerinde dengeye geldiği görülmüştür. Ortalama enerjinin MC döngüsüne göre değişimi incelendiğinde (Şekil 4.4) ise tüm atom sayıları için sistem dengeye gelinceye kadar ortalama enerjide belirli bir azalma olduğu görülmüştür.

Sabit indirgenmiş yoğunlukta ortalama enerji ve ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde (Şekil 4.5 ve 4.6) ortalama enerji değerinin sıcaklıkla paralel olarak arttığı ve kritik sıcaklık olarak adlandırılan belirli bir sıcaklık değerinden sonra sistemin denge halinin başladığı görülmüştür. Ortalama basınç değerinin ise böyle bir kritik sıcaklık değerinden itibaren sıcaklıkla paralel olarak arttığı görülmüştür. Burada enerji ve basınç grafiklerinden elde edilen kritik sıcaklık değerleri arasında istatistiksel sapmalardan kaynaklanan bir fark ortaya çıkmıştır.

Son olarak farklı yoğunluk değerleri için ortalama enerji ve ortalama basıncın sıcaklıkla değişimi incelendiğinde $\rho^* = 0,03$ ve $\rho^* = 0,5$ yoğunlukları için enerji ve basınç grafiklerinden elde edilen kritik sıcaklık değerlerinin birbirine çok yakın olduğu fakat $\rho^* = 0,3$ yoğunluğu için istatistiksel bir sapma meydana geldiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Allen, M. P. & Tildesley, D. J. (1989). *Computer Simulations of Liquids*. Oxford: Clarendon Press.
- Balkır, Ö. (1996). *Monte Carlo Simulation Studies of Liquid Crystalline Behavior of Cyanobiphenyl Compounds*. Yüksek Lisans Tezi ODTÜ.
- Barnes, F. (2003). *Computer Simulation of Confined and Flexoelectric Liquid Crystalline Systems*. Doctorate Thesis. Sheffield Halam University.
- Biletler, J. L. & Smondyrev A. M. & Lorient, G. B. & Pelcovits R. A. (2001). *Phase-Ordering Dynamics of The Gay-Berne Nematic Liquid Crystal*. *Cond.-Mat.* 1, 1-17 Binder K. (1984). *Applications of The Monte Carlo Method in Statistical Physics*. Berlin: Springer.
- Chandrasekhar, S.(1977). *Liquid Crystals*. London: Cambridge Universty Press.
- Collings, P. J. (1990). *Liquid Crystals Nature's Delicate Phase of Matter*. Princeton : Princeton University Press.
- Cuetos, A. & Martinez, H. B. (2002). *Monte Carlo Study of Liquid Crystal Phases of Hard and Soft Spherocylinders*. J. Chem. Phys., 117, 2934-2946.
- Çiyrak, N. (2004). *Termotropik Sıvı Kristaller ve Eloktr-optik Özellikleri*. Lisans Bitirme Projesi. Buca: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- De Gennes, P.G. & Prost, J. (1993). *The Physics of Liquid Crystals* (2nd ed.). Oxford Oxford: Clarendon Pres
- De Jeu, W. H. (1988). *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. NY: Springer.

- Demus, D. & Goodby, J & Gray, G.W. & Spiess, W.H.. & Vill, V. (1999). *Physical Properties of Liquid Crystals*. NY:Wiley-VCH.
- Epik, H (2000). *Alkil Bifenil Homolog Grubu Sıvı Kristallerde Visko-elastik Özelliklerin İncelenmesi*. Doktora Tezi. Bornova: Ege Üniversitesi
- Fishman, G.S. (1996). *Monte Carlo Concept, Algorithms, and Applications*. NY: Springer
- Frenkel, D.(1996). *Understanding Molecular Simulation*. NY: Academic Press.
- Friedel , G. (1922). Annls. Phys. 18, 273
- Gray, G. W. (1983). Phil. Trans. Soc. London. A309, 77.
- Hammersley, J. M. (1966). *Monte Carlo Methods*. Corvell.
- Hockney , R. W. (1981). *Computer Simulation Using Particles*. NY: McGraw-Hill.
- Karapınar, R. (1990). *Sıvı Kristal Faz Geçişlerinin Optik Modülasyon Yöntemi İle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Bornova: Ege Üniversitesi.
- Lehmann, O. (1889). Phys. Chem., 4, 462
- McDonald, I. R (1986). *Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*. Procceding of The Enrico Fermi Summer School, Varenna. 341-70
- Metropolis, N. & Ulam, S. (1949) *The Monte Carlo Method*. J. Am. stat. Ass . 44,335-41
- Nesrullazade, A. & Yurtseven, H. & Kazancı, N.(2000). *Sıvı Kristaller*. Bornova:Ege Üniversitesi

- Okcan, M. (2005). *N-Cetyl-N, N, N-Trimethyl-Ammonium Bromide (CTAP)+ Su + Oktonal Üçlü Lyotropik Sistemlerdeki Faz Hallerin Belirlenmesi ve Mezofazların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. Bornova: Ege Üniversitesi
- Pasini, P. & Zannoni, C.(2000). *Advences in The Computer Simulations of Liquid Crystals*. London: Kluwer Academic Publishers.
- Reinitzer, F. (1888). Winener Monatsh. Chem., 9, 421
- Rubinstein, R. Y. (1981). *Simulation and Monte Carlo Method*. NY: John Wiley&Sons.
- Sandström, D. & Komolkin, A. V. & Maliniak, A. (1997). *Molecular Dynamics Simulation of a Liquid Crystalline Mixture*. J. Chem. Phys., 106, 7438-7447.
- Stuer, H. & Hess, S. & Schopen M. (2003). *Pressure, Alignment and Phase Behavior of a Sample Model Liquid Crystal. A Monte Carlo Simulation Study* Physica A. 328, 322-334.
- Vega, C. & McBride, C., & MacDowell . G. (2001). *Liquid Crystal Phase Formation For The Linear Tanget Hard Sphere Model From Monte Carlo Simulations*. J. Chem. Phys. 115, 4203-4210
- Xu, J. & Selinger, R. L. B. (1999). *Monte Carlo Simulation of Smectic Liquid Crystals and The Electroclinic effect: The Role of Molecular Shape*. The American Physical Society. 60, 5584-5590.