DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTAL YAPILARIN LENNARD-JONES POTANSİYELİ KULLANARAK NPT-MONTE CARLO SİMÜLASYONUYLA İNCELENMESİ

Nida YILMAZ

Eylül, 2006
İZMİR

SIVI KRİSTAL YAPILARIN LENNARD-JONES POTANSİYELİ KULLANARAK NPT-MONTE CARLO SİMÜLASYONUYLA İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Nida YILMAZ

Eylül, 2006

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

NİDA YILMAZ, tarafından **YRD.DOÇ.DR. KADİR AKGÜNGÖR** yönetiminde hazırlanan **"SIVI KRİSTAL YAPILARIN LENNARD-JONES POTANSİYELİ KULLANARAK NPT-MONTE CARLO SİMÜLASYONUYLA İNCELENMESİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Kadir AKGÜNGÖR

Danışman

Yrd.Doç.Dr. Kemal ALTIPARMAK

Jüri Üyesi

Yrd.Doç.Dr. Hakan EPİK

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans boyunca bana desteklerini esirgemeyen danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Kadir Akgüngör ve tez çalışmamda büyük katkısı bulunan hocam Yrd.Doç.Dr. Hakan Epik'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam süresince desteğini hissettiğim arkadaşım Şenay Şahin'e ve yanımda oldukları için aileme teşekkür ederim.

Nida YILMAZ

SIVI KRİSTAL YAPILARIN LENNARD-JONES POTANSİYELİ KULLANARAK NPT-MONTE CARLO SİMÜLASYONUYLA İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, sıvı kristal yapılar Lennard-Jones potansiyeli kullanarak NPT-Monte Carlo simülasyonu ile incelenmiştir. İncelemeler sonucunda enerji, basınç ve yoğunluk gibi niceliklerin Monte Carlo (MC) döngüsüne ve indirgenmiş sıcaklıklara göre gösterdiği değişimler gözlenmiştir.

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

THE STUDY OF LIQUID CRYSTAL STRUCTURES BY USING NPT-MONTE CARLO SIMULATION WITH LENNARD-JONES POTENTIAL

ABSTRACT

In this thesis, liquid crystal structure has been studied by using NPT- Monte Carlo simulation with Lennard-Jones potential. According to this study, changes at energy, pressure and density properties for Monte Carlo (MC) cycle and reduced temperature has been examinated.

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

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 5
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller 7
2.3.1.1 Nematik Sıvı Kristaller 8
2.3.1.2 Kolesterik Sıvı Kristaller 10
2.3.1.3 Simektik Sıvı Kristaller 12
2.3.1.3.1 Simektik A 13
2.3.1.3.2 Simektik C 14
2.3.1.3.3 Simektik B 15
2.3.1.3.4 Diğer Simektikler 15
2.3.1.4 Sıvı Kristal Faz Değişimleri 16
2.3.2 Lyotropik Sıvı Kristaller 17

BÖLÜM ÜÇ – SIVI KRİSTALLERİN BİLGİSAYAR SİMÜLASYONLARI 19
3.1 Bilgisayar Simülasyonlarına Giriş 19
3.2 Simülasyon Metotları 20
3.2.1 Monte Carlo Metodu 21
3.2.1.1 Metropolis Monte Carlo 22
3.2.1.2 İzotermal-İzobarik (sabit-NPT) Monte Carlo 23

3.2.2 Moleküler Dinamik Metodu 24
3.2.3 Monte Carlo veya Moleküler Dinamik 25
3.3 Sıvı Kristallerin Bilgisayar Simülasyonu 26
3.3.1 Sıkı Parçacık Modelleri 27
3.3.1.1 Elipsoidler 28
3.3.1.2 Küresel Silindirler 29
3.3.2 Gevşek Parçacık Modelleri 30

BÖLÜM DÖRT – SİMÜLASYON SONUÇLARI 35
4.1 Simülasyon Detayları 35
4.1.1 Boyutlar ve Birimler 35
4.1.1.1 Büyüklükler 35
4.1.1.2 İndirgeme İşlemi 35
4.1.1.3 Uygun Koşullar 36
4.2 Sonuçlar 38
4.2.1 Monte Carlo Döngüsüne Göre Değişimler 38
4.2.2 İndirgenmiş Sıcaklığa Göre Değişimler 41
4.2.3 Farklı İndirgenmiş Basınçlara Göre Değişimler 45
4.2.3.1 $P^* = 0{,}03$ İçin 45
4.2.3.2 $P^* = 0{,}1$ İçin 50
4.2.3.3 $P^* = 0{,}2$ İçin 53

BÖLÜM BEŞ – TARTIŞMA 57

KAYNAKLAR 59

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

Faz değişimi olayları; ortamdaki atom ve moleküllerin tümünü ilgilendiren, çok köklü fiziksel değişimlerin ortaya çıktığı bir kısım olaylar dizisini içerir. Yakın zamana kadar, maddenin ‘‘katı, sıvı ve gaz’’ olmak üzere başlıca üç temel fazlardan birinde olduğu kabul edilmekteydi. Oysa son çalışmalar, çok yüksek sıcaklık ve basınç altında, özel laboratuar koşullarında gözlenebilen ‘‘plazma’’ fazının dışında kristal yapılı bazı organik bileşiklerin, tek basamaklı bir geçiş yerine; her birinde maddenin hal ve yapısının değiştiği bir geçişler dizisi gösterdiğini ortaya koymuştur.

Maddenin kristalli katı-izotropik sıvı arasındaki yeni bir konumu olan sıvı kristaller bir rastlantı sonucu olarak Reinitzer (1888) tarafından gözlenmiştir. Daha sonra Alman fizikçi Otto Lehmann’ın polarize mikroskop altında yaptığı incelemelerle termodinamik olarak kararlı bu fazın maddenin yeni bir hali olduğu sonucuna varılmıştır Lehmann (1889), Karapınar R. (1990).

Sıvı kristaller hem katılara, hem de sıvılara özgü davranışlar sergileme özelliğine sahiptirler Stegemeyer, H. (1994). Bu özellikleri ‘‘sıvı kristal’’ adını tanımlayıcı hale getirir. Buna rağmen, sıvı kristaller tamamen kendilerine özgü fiziksel özellikler göstermektedirler.

Sıvı kristaller, termotropik ve lyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki grupta sınıflandırılır Chandrasekhar S. (1977). Termotropik sıvı kristaller, sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı yapısal özellikler taşıyan nematik, kolesterik ve simektikler olmak üzere başlıca üç grupta incelenebilir De Gennes P.G. and Prost J. (1993).

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 anizotrop davranışlar nedeniyle sıvı kristaller, giderek artan bir ilgi ve geniş

bir uygulama alanı bulmuştur. İlk olarak sıvı kristal display endüstrisinde yeni bir devir başlatmış ve temel bilimcilerde büyük ilgi uyandırmıştır Lueder E. (2001). İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içerisindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeniyle, biyofiziksel araştırmalara da yeni bir kapı açmış olmasıdır.

Sunulacak bu tez çalışmasında, sıvı kristal yapılar Lennard-Jones potansiyeli kullanılarak NPT-Monte Carlo simülasyonu ile incelenecektir Fishman G.S. (1996). İlgilenilen sıvı kristaller nematiklerdir. İncelemeler doğrultusunda enerji, basınç ve yoğunluk gibi niceliklerin Monte Carlo (MC) döngüsüne ve indirgenmiş sıcaklığa göre gösterdiği değişimler gözlenmesi amaçlanmaktadır.

BÖLÜM İKİ
SIVI KRİSTALLER

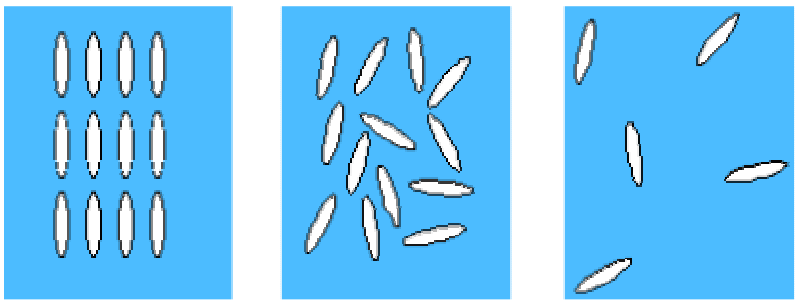
2.1 Sıvı kristallerin Tarihçesi

Doğada bazı organik maddeler, katı sıvı, gaz ve çok yüksek sıcaklık ve basınç altında, özel laboratuar koşullarında gözlenebilen ‘‘plazma’’ fazının dışında bir faz özelliği gösterirler. Bu faz durumunda; bu tip maddeler katı ve sıvı özelliklerinin bir karışımına sahiptir. Bu konuda ilk olarak 1988 yılında Avusturya’ lı botanikçi Reinitzer, kolesterol benzoat adlı organik maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu gözlemiştir. Oda sıcaklığında kristal yapıda olan madde ısıtıldığında atmosferik basınçta ve 145,5 °C sıcaklıkta aniden katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüşmüştür. Sıcaklığın artması ile bu bulanık sıvı 178,5 °C sıcaklıkta bir anda berrak bir sıvı halini almıştır. Soğutma durumunda ise olay tam tersine gerçekleşmiştir. Bir süre sonra Alman fizikçi Otto Lehmann, polarize mikroskop altında yaptığı incelemelerle bulanık görünümlü ara fazın, kolesterol benzoat kristaline benzer molekülsel yapıya sahip alanlar içerdiğini göstermiştir. Bu bulanık sıvılarda dikkati çeken bazı özellikler vardır. Bunlar diğer sıvılar gibi akıcı olup bulundukları kabın şeklini almalarına karşılık, katı kristaller gibi polarize ışıkta çift kırılma özelliğine sahiptir ve girişim renkleri verebilmektedir. Bu incelemeler bulanık görünümdeki fazın anizotropik bir karakter taşıdığını ortaya koymuş ve termodinamik olarak kararlı olan bu fazın maddenin yeni bir hali olduğu sonucuna varılmıştır Collings P. J. (1990).

2.2 Sıvı Kristaller

Madde; katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere dört ana fazdan oluşmaktadır. Bu ana fazlar arasındaki fark; sıcaklık ve basınçla doğrudan ilişkili olan maddedeki düzen derecesidir. Katı fazın görüldüğü düşük sıcaklıklarda, madde bileşenleri (atom, iyon veya moleküller) serbestçe hareket edemez. Katı fazda madde belirli bir şekle sahip olup molekülleri arasındaki bağ enerjileri ile atom ve moleküllerinin potansiyel enerjileri büyük, kinetik enerjileri ise küçüktür. Katıların molekülleri üç

boyutta düzenli tekrarlanıyorsa kristal, molekülleri arasında uzun mesafe düzeni yoksa amorf (şekilsiz) katı olarak bilinirler. Demir, bakır, altın gibi metaller kristal; cam, kağıt, odun gibi katılar amorf katılardır. Katı fazın görüldüğü düşük sıcaklıklarda, madde bileşenleri (atom, iyon veya moleküller) serbestçe hareket edemez. Sadece denge konumu civarında termal titreşimler söz konusudur. Sıcaklığın artırılmasıyla maddeye enerji verilerek daha güçlü titreşimler meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasındaki geçiş sıcaklığında, uzun mesafeli konumsal düzen yok olur ve madde bileşenleri rastgele olarak hareket edebilirler. Termal enerji olmamakla birlikte, madde bileşenleri arasında çekici kuvvetleri tamamen yenecek kadar büyüktür. Böylece hala bazı kısa mesafeli konumsal düzen görülmektedir. Sıvıların belirli bir şekli yoktur ve bulundukları kabın şeklini alırlar. Molekülleri çubuksu ve aralarındaki bağ enerjisi küçük olduğundan buharlaşabilir. Üzerine etkiyen basıncı aynen iletir ve sıkıştırılamazlar. Sıcaklık bir sonraki hal değişimine kadar artırılırsa, madde gaz fazına geçer. Gazların ise molekülleri arasındaki bağ çok daha zayıftır Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess W. H.., Vill V.(1999).



a. Katı (kristal)) faz. Periyodik konumsal düzen & yönelimsel düzen. Bağ yapan moleküller.

b. Sıvı faz. Rastgele düzen. Bağ yapan moleküller.

c. Gaz fazı. Rastgele düzen. Bağ yapmayan moleküller.

Şekil 2.1 Katı, sıvı ve gaz fazları arasındaki konumsal düzen farklılığının gösterimi.

Kristal yapıya sahip bazı organik bileşiklerin, ortamdaki sıcaklık değişimlerine bağlı olarak yaptıkları katı ⇔ sıvı hal değişimlerini bilinen şekli ile değil, fakat bir veya birkaç arafaz basamağından geçmek suretiyle gerçekleştirdikleri bilinmektedir.

Sıcaklık artışı önce kristal yapıyı etkilemekte, madde giderek daha alt mertebeden simetri düzenlerinin hüküm sürdüğü özel arafaz konumlardan geçerek normal (izotrop) sıvı fazına erişmektedir. Sıcaklığın azalması halinde ise olay ters yönde ve aynı sırayı izleyerek tekrarlanmaktadır. Maddenin katı ve sıvı fazlara özgü davranışlarını aynı anda sergileyen bu arafaz konumlarına ‘‘sıvı kristal arafazlar’’ ve bu özelliği taşıyan maddelere de ‘‘sıvı kristaller’’ (SK) denilmektedir.

Sıvı kristal arafazlar; sıvılara özgü akışkanlık, ıslatabilirlik, damla oluşumu,… gibi bütün temel özelliklerin yanında kristal yapıya özgü belirgin bazı davranışlara da sahiptirler. Bu tür bir ortamda optik, elektrik ve manyetik özellikler seçilen doğrultuya bağlı olarak önemli farklılıklar göstermekte, madde bu açıdan kristallere benzemektedir. Oysa makaslama modüllerinin sıfır olması bu tür maddelerin sıvı olduklarını gösterir. Böyle bir kombinasyon da ‘‘sıvı kristal’’ adını açıklayıcı niteliktedir. Buna rağmen sıvı kristallerin fiziksel özellikleri tamamen kendilerine özgü özellik göstermektedir.

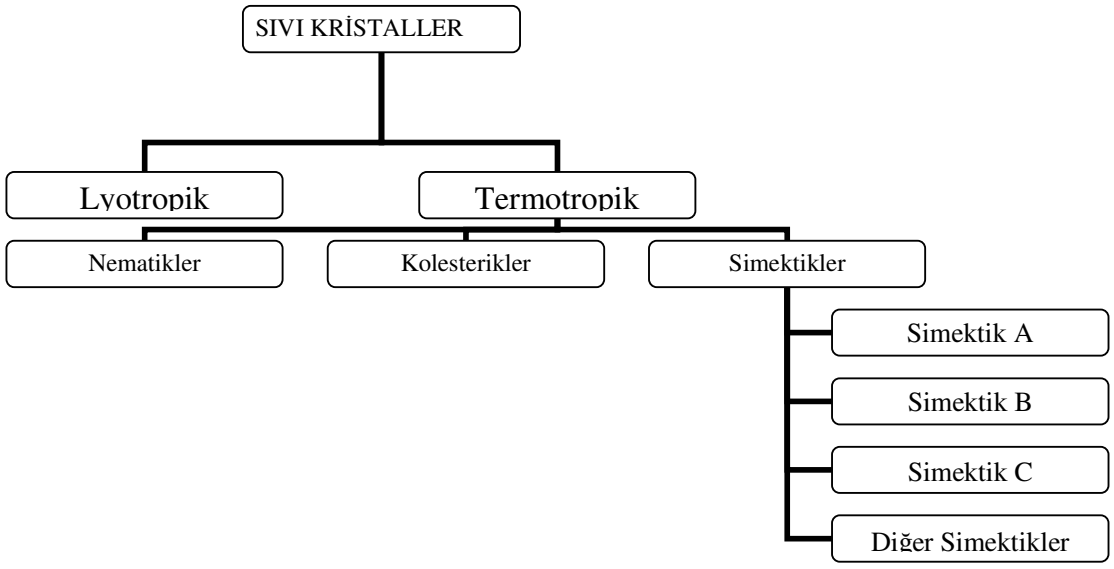
Sıvı kristal fazların birinden diğerine geçişte kullanılan metotlara göre ara fazların özellikleri değişmektedir. Örneğin ısıl yöntem kullanılırsa termotropik sıvı kristaller, çözücüler kullanılırsa lyotropik sıvı kristaller elde edilir. Termotropik sıvı kristaller genel olarak ; a) Nematik, b) Kolesterik ve c) Simektik olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Nematik sıvı kristaller, molekülleri uzun mesafeli yönelim düzenine sahip fakat uzun mesafeli konum düzenine sahip değildirler. Bundan dolayı izotropik sıvıdan farklıdırlar. Yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda numune izotropik sıvı, daha düşük sıcaklıklarda nematik, daha da düşük sıcaklıklarda simektik A ve sıcaklık düştükçe diğer simektik sıvı kristaller oluşmaktadır (Simektik B, C, D, H). Bazı simektikler kısmen konum düzenine de sahip olduklarından katı kristallerden ayırt etmekte güçlük çekilmektedir. Kolesterik sıvı kristaller ise, nematik sıvı kristallere benzemektedir; fakat optiksel olarak farklı görünümlere sahiptirler Epik H. (2000).

2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller ilk kez Friedel (1922) tarafından sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma işleminde ilk önemli bilgiler, sıvı kristal maddenin polarize mikroskop altında

incelenmesine dayanmaktadır. Bu sınıflandırmada, maddelerin gözlem sırasında sergiledikleri desenler temel alınmıştır. Sıvı kristaller oluşum nedenlerine bağlı olarak iki ana gruba ayrılırlar: termotropikler ve lyotropikler Colings Peter J. and Patel Jay S. (1997).

Önce sıcaklık ve daha sonra da basınca bağlı olarak sıvı kristal arafaz özellikler gösteren organik veya organo-metalik bileşiklere ‘‘termotropik sıvı kristaller’’ denilmektedir. Termotropik sıvı kristaller ince-uzun (çubuksu) yapıda veya disk biçimindeki moleküllerden oluşan ve farklı alt gruplar içeren sistemlerdir.Buna karşın, bir kısım kolloidal madde, polimer veya amfibilik özellik taşıyan bileşikler, uygun bir sıvı (genellikle su) içinde çözdürüldükleri veya bulunduruldukları taktirde, önce sıvının konsantrasyonu ve daha sonra sıcaklığa bağlı belirli arafazlardan geçmektedirler.Bu tür maddelere ‘‘lyotropik sıvı kristaller’’ adı verilmektedir. Lyotropik sıvı kristaller ise bir kısım amfibilik nitelikteki uzun zincirli moleküller olup, insan vücudu gibi canlı sistemlerdeki rolü oldukça önemlidir. Bu tür maddelerin yaşam mekanizmasındaki fiziksel ve biyolojiklerin farkına yeni yeni varılmaktadır Epik H (2000).



Şekil 2.2 Sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller

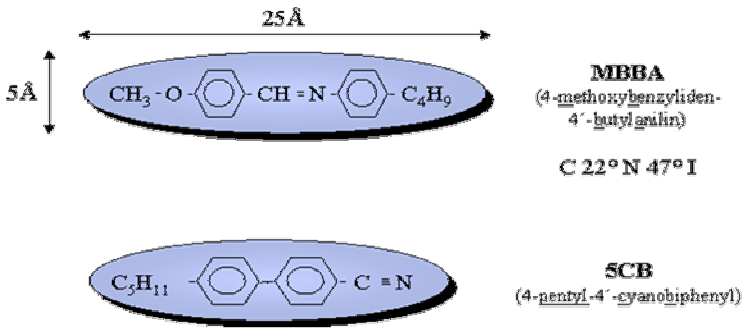
Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık alanında oluşurlar. Bu alandan daha düşük sıcaklıklarda termotropik sıvı kristaller katı (kristal) halinde, yüksek sıcaklıklarda ise izotrop sıvı halinde bulunurlar De Jeu, W. H. (1988).

Termotropik sıvı kristallerin molekül yapılarında aşağıdaki ortak özellikler gözlenir:

(1) Moleküller ince-uzun (çubuksu) veya disk şeklinde bir yapıya sahiptir.

(2) Birçok sıvı kristal bileşik polarize olabilen ve düzlemsel ve rijit aromatik bir çekirdeğe sahiptir.

(3) Moleküler yapıda kalıcı kuvvetli dipoller ve kolayca kutuplanabilen gruplar bulunmaktadır. Tüm bu özellikler, ele alınan bir organik bileşiğin sıvı kristal arafazları gösterebilmesi için önemli ip uçları olarak kabul edilebilir Çiyrak N. (2004).



Şekil 2.3 İnce-uzun (çubuksu) biçimde iki sıvı kristal molekülü

Sıvı kristaller genel olarak çubuksu veya disk şeklindeki organik moleküllerden oluşmuştur. Şekil 2.3' de sıvı kristal düzeni açıklayan çubuksu moleküllerin en önemlilerinden ikisi için kimyasal yapı gösterilmektedir. MBBA, 1969' da oda sıcaklığında sentez yapılarak oluşturulan ilk sıvı kristaldir. Buna karşın 5CB ise sıvı kristaller ailesine en uygunluk gösterenlerden biri olan ve optiksel ve kimyasal olarak kararlı siyanobifenilin ilk üyesidir. 5CB' nin keşfedilmesi 1973 yılında gerçekleşmiştir.

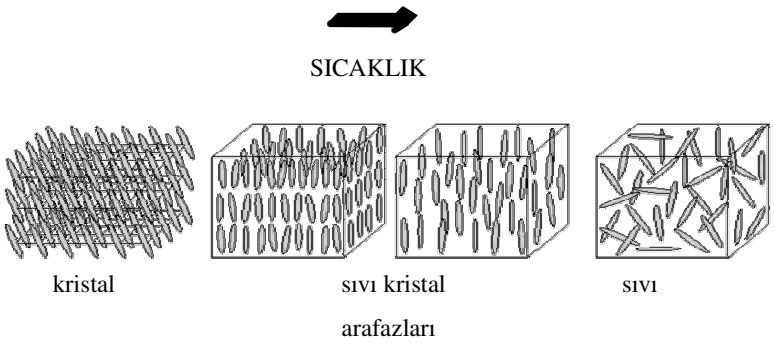
Sıvı kristal arafazların kararlı bir şekilde oluşmasında sorumlu olan başlıca kuvvetler üçe ayrılabilir:

(1) Sürekli dipol momentleri arasındaki dipol-dipol etkileşmeler,

(2) İndükte olan dipol etkileşmeler; bu etkileşmeler moleküllerin karşılıklı polarizasyonlarına ve kalıcı dipol momentlerine bağlıdır. Söz konusu kuvvetler hem polar moleküller arasında, hem de polar ve polar olmayan moleküller arasındaki etkileşmeler sonucunda ortaya çıkar.

(3) Moleküller arası etkileşme kuvvetlerinin en genel türü olan dispersiyon kuvvetleri; bu kuvvetleri elektron yörüngelerinin kombinasyonları ile meydana gelen ani dipol momentler arasındaki kuvvetler olarak kabul etmek mümkündür.

Termotropik sıvı kristaller üzerinde ayrıntılı çalışma Gray (1983) tarafından yapılmıştır. Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı yapısal özellikler taşıyan nematik, kolesterik ve simektik olmak üzere başlıca üç grupta incelenebilir. Şekil 2.4' de bu arafazların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4 Sıcaklık artışı yönünde katı, sıvı kristal ve sıvı fazın konumu

2.3.1.1 Nematik Sıvı Kristaller

Nematik kelimesi bu yapının mikroskop altında ipliksi desenler göstermesi nedeniyle ilk kez Friedel (1922) tarafından ''iplik'' anlamına gelen Grekçe bir kelimeden türetilmiştir.

Sıvı kristal fazların en bilinenlerinden nematik fazda, moleküller konumsal bir düzene sahip değildir. Bu fazın belirleyici özelliği, moleküllerin ortam boyunca

göstermiş oldukları yaygın (uzun mesafeli) yönelme hareketleridir. Moleküller, ortalama olarak, uzun eksenleri birbirlerine paralel kalmak suretiyle hizalanırlar. Makroskopik olarak, böyle bir durum, $\vec{\mathbf{n}}$ ile gösterilen birim vektörünün (yön vektörü veya direktör) tanımını gerektirir. Nematik sıvı kristaller, optiksel olarak eş-eksenlidir (unaxial) ve $\vec{\mathbf{n}}$ birim vektörü etrafında bir dönme simetrisine sahiptir. Nematik fazdaki moleküllerin yerleşimi Şekil 2.5' de gösterilmektedir.

Moleküllerin kütle merkezleri arasında uzun-basamak bağıntıları olmadığından, üç boyutlu öteleme hareketleri söz konusudur. Bu özellik nematik arafazın sıvı karakterini belirler. Viskoziteler, izotropik sıvı fazın viskozitesi ile aynı büyüklük mertebesine sahiptir.

Madde, sıvılara özgü davranışların yanı sıra; optik, elektrik ve manyetik özellikler bakımından da belirgin bir anizotropluk taşımaktadır. Moleküllerin yönelme doğrultuları, maddenin içinde bulunduğu kabın duvarları ile olan etkileşmelere veya dışarıdan uygulanan herhangi bir mekanik etki ya da elektrik, manyetik alana şiddetle bağlıdır.

Bütün nematiklerde $\vec{\mathbf{n}}$ ve $-\vec{\mathbf{n}}$ durumlarını fiziksel olarak eş anlamlı kabul etmek mümkündür; **n**' in işaretinin önemi yoktur. Örneğin; her molekül sürekli dipol momente sahip ise, 'yukarı' dipol sayısı kadar 'aşağı' dipol sayısı mevcut durumdadır ve sistem ferroelektrik özellik göstermez. Moleküllerin iki ucunda yer alan grupların birbirinden farklı karakterde olması, örneğin uçlardan birisinin kuvvetli bir dipole sahip bulunması halinde bile, moleküllerin yönelme hareketlerinin bu tür bir etkiyi ortadan kaldıracak biçimde olduğu saptanmıştır. Nitekim ferroelektrik özellik gösteren nematik sıvı kristallere çok ender olarak rastlanılmaktadır.



Şekil 2.5 Nematik sıvı krital molekülleri ve n direktörünün konumu



(a) (b)

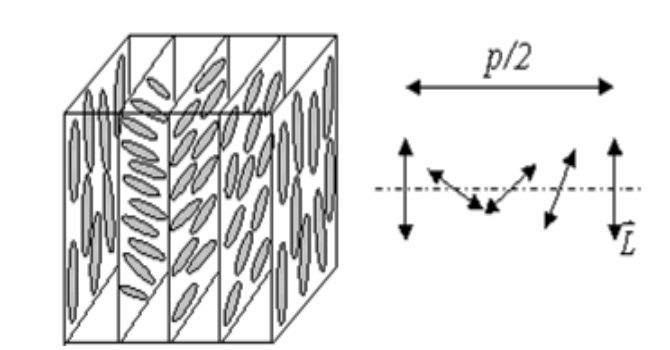
Şekil 2.6 (a) Nematik sıvı kristal fazın simülasyon modeli; (b) Nematik sıvı kristal faza ait fotoğraf

Nematik sıvı kristallerde moleküller arasında ortaklaşa bir yönelim düzeni vardır. Bu düzen elektrik alana karşı tepki gösterilmesini sağlar. Buna göre, uygulanan alan ile kristal madde arasında etkileşme ortaya çıkar. Bu etkileşme ölçüsü dielektrik sabiti olarak adlandırılır. Dielektrik anizotropisi, $\Delta\varepsilon$ ile gösterilirse; $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\shortparallel} - \varepsilon_{\perp}$'dir. Bu anizotropi, molekül yapısı içindeki kalıcı dipollerin bulunma olasılığına veya moleküler ya da atomik kutuplanabilirlik özelliklerine bağlı olarak farklı davranış gösterebilir. Uygulanan E şiddetinde bir elektrik alan sonucunda;

$\Delta\varepsilon\langle 0$ ise $\vec{n} // \vec{E}$ ve $\Delta\varepsilon\rangle 0$ ise $\vec{n} \perp \vec{E}$'dir.

2.3.1.2 Kolesterik Sıvı Kristaller

Bazı optikçe aktif bileşikler, özellikle kolesterol türevlerinde, moleküllerin uzun eksenlerinin (n yön vektörünün) ortam içinde Şekil2.7' de olduğu gibi helisel bir periyodik dönme hareketinde bulunduğu gözlenmektedir. Bu tür davranış gösteren bileşiklere ''kolesterikler'' ve sergilemiş oldukları arafaz özelliğe de ''kolesterik sıvı kristal arafazlar'' denilmektedir. ''Kolesterik'' kelimesi ise, bu arafazın ilk kez kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir.



Şekil 2.7 Kolesterik sıvı kristal moleküllerin helisel yönelim hareketleri

Kolesterik sıvı kristaller, nematik sıvı kristallere oldukça benzer bir yapıdadır. Nematik tipindeki sıralanış her tabaka için yatay fakat yönleri dikey yöne doğru atlayarak helisel olarak sıralanmışlardır. Optiksel olarak kolesterikler iki eksenlidirler ve optiksel eksen helisel eksene paralel yöndedir. Moleküllerin yönelimleri $\vec{\mathbf{n}}$ birim vektörü ile belirlenir. Bununla birlikte, $\vec{\mathbf{n}}$ birim vektörü uzayda sabit değildir. Yüzeyden yüzeye geçerken değişme gösterir. Helisel hareketin $\vec{z}$ ekseni etrafında olduğu düşünülürse, $\vec{\mathbf{n}}$ vektörünün bileşenleri

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

$$\vec{n}_y = \sin(\vec{q}_0 \vec{z} + \varphi) \qquad (2.1)$$

$$\vec{n}_z = 0$$

bağıntısı yardımı ile belirlenebilir. Burada $q_0 = 2\pi/\lambda_0$ dalga vektörünü, φ faz farkını, λ_0 helis hareketin dalga boyunu göstermektedir. $\vec{z}$ helisel ekseni ve φ keyfi olarak alınır. Yapı $\vec{z}$ ekseni boyunca periyodiktir ve ($\vec{\mathbf{n}}$ ve -$\vec{\mathbf{n}}$ durumları yine özdeştir) p uzaysal periyodu yarım helis adımına eştir.

$$p = \pi/|q_0| = \frac{\lambda_0}{2} \qquad (2.2)$$

Şekil 2.7' de gösterilen ''yarım helis adımı'', ortamdaki sıcaklık ve basınç değişikliklerine, yabancı maddelere ve dışarıdan etkiyen her türlü elektrik veya

manyetik alana şiddetle bağlı olup, genellikle birkaç bin angström mertebesindedir. Bu uzunluğun görünür bölgedeki ışığın dalga boyu ile kıyaslanabilir düzeyde olması nedeniyle, kolesterik sıvı kristaller dalga boyu $p\sqrt{\varepsilon_2} \le \lambda \le p\sqrt{\varepsilon_1}$ aralığında olan ışınları yansıtmak suretiyle, karakteristik bir renk değiştirme özelliği göstermektedir (ε_1 ve ε_2 optik eksene paralel ve buna dik doğrultudaki dielektrik sabitleridir). Örneğin bu tür maddeleri kullanarak, güneş ışığında $10^{-2}\,^{o}C$, tek renk ışıkta $10^{-3}\,^{o}C$ değerindeki küçük sıcaklık değişimlerini ayırt etmek mümkün olmaktadır.

Kolesterik faz gösteren maddeler ayna simetrisine sahip olmayan enantiomorfik yapıdaki molekülleri içerir. Nematik fazda helis dalga boyunu sonsuz kabul etmek suretiyle, kolesterik fazın nematik fazı da kapsamakta olduğunu söyleyebiliriz. Gerçekten, bilinen sıvı kristal bileşiklerin hiç birisinde kolesterik-nematik faz geçişine rastlanmamıştır. Buna karşın, nematik SK' lere enantiomorfik (molekülleri ayna simetrisine sahip olmayan) optikçe aktif maddeler ilave edildiğinde, ortam içinde helisel bir düzenlemenin oluştuğu gözlenebilir.

2.3.1.3 Simektik Sıvı Kristaller

Simektik sözcüğü Yunanca sabun sözcüğünden türetilmiştir. Bu nitelendirme, sıvı kristal maddelerin mikroskop altında sabununkine benzer özellikler göstermesi nedeniyle yapılmıştır Nesrullazade A. (2000).

Simektik sıvı kristal arafazında nematiklerdeki gibi yönelimsel düzen mevcuttur. Bu arafazı diğerlerinden ayıran belirleyici özellik ise, moleküllerin ''tabakalı'' bir yerleşme düzenine sahip olmasıdır. Bu nedenle, simektik sıvı kristaller yönelimsel düzenlemeye ek olarak konumsal düzenlemeye de sahiptir. Böylece moleküllerin hareketleri daha fazla kısıtlanmakta ve yalnız tabaka düzlemleri arasındaki öteleme veya uzun eksenler etrafındaki dönme hareketlerine izin verilmektedir. Ortam bir bakıma ''iki boyutlu bir sıvı'' karakterinde olup, gerçek kristal yapıya nematik ve kolesteriklerden daha yakın, daha üst dereceden simetriye sahiptirler.

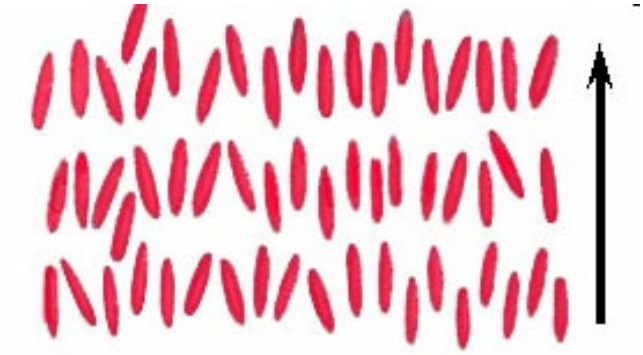
Tüm simektikler, katları arasında belirgin aralığı olan ve bu aralıkları X-ışını kırınımı ile ölçülebilen katlı yapılara sahiptirler. Tabakalar ve moleküllerin bir araya gelme şekillerine bağlı olarak farklı yapılar ortaya çıkar. Günümüzde simektik A, B, C, C^*, D, E, F, G, H, H^*, L' ler ve bunların, örneğin, ferroelektrik özellikler gösteren modifikasyonları bilinmektedir. A, B ve C simektik tiplerinin dışındaki simektikler ekzotik simektikler adını alır.

2.3.1.3.1 Simektik A.

Simektik A fazı tabakalı bir yapıya sahip olup, iki boyutlu bir yapıya bir akışkan olarak düşünülebilir. Moleküller Şekil 2.8' de görüldüğü gibi uzun eksenleri tabaka düzlemlerine dik olacak şekilde yerleşmiştir. Tabaka düzlemleri arasındaki uzaklık (d) yaklaşık olarak moleküllerin uzunluğuna ($l \approx 20\text{-}30\ ^0A$) eşit olup, moleküller tabaka düzlemleri arasında öteleme hareketleri yapabilmekte veya her bir tabaka diğerlerinin üzerine bütünü ile kayabilmektedir.

Statik denge durumunda ortam optiksel olarak eş-eksenli olup, optik eksen tabaka düzlemlerine dik ve çevresi etrafında bir dönme simetrisi bulunan $\vec{z}$ eksenidir ($\vec{z} // \vec{n}$). Molekülün yapısında fazlaca belirgin bir asimetri olmadığı sürece $\vec{\mathbf{n}}$ ve $-\vec{\mathbf{n}}$ durumları fiziksel olarak ayırt edilemez.

Simektik A sıvı kristaller nematiklere kıyasla daha viskoz ortamlardır. Raman saçılması ve NMR deneyleri, moleküllerin; uzun eksenleri boyunca hızlı bir ''yeniden yönelme hareketleri'' yaptıklarını, tabakalar arasındaki etkileşmelerin kristallerden çok daha zayıf olduğunu ortaya koymaktadır. Brillouin saçılması ile bu tür ortamın makaslama modülünün sıfır olduğu ve maddenin bu bakımdan sıvı karakteri taşıdığı kanıtlanmıştır. X-ışınları (Bragg) saçılımı deneyleri ise, tabakalı yapı ve öteleme düzen parametresinin değerleri hakkında değerli veriler sağlamıştır.



Şekil 2.8 Simektik A sıvı kristal moleküllerin ‘‘tabakalı’’ yerleşim düzenleri

2.3.1.3.2 Simektik C.

Simektik C fazın en belirgin özelliği; Şekil 2.9’ da gösterildiği gibi, moleküllerin tabaka düzlemleri ile belirleyici bir açı yapacak biçimde yönelmeleridir. Moleküllerin kütle merkezleri bir tabakada yerleşirler. X-ışınları ile tabaka düzlemleri arasındaki uzaklığın (d), moleküllerin uzunluğundan (l) daha az olduğu belirlenmiştir ($d = l\cos\omega$) . Moleküller $\vec{n}$ yön vektörüne göre ω açısı altında yönelmiştir.



Şekil 2.9 Simektik C sıvı kristal moleküllerin yerleşim düzenleri

Üç ayrı tipte simektik C sınıfının bulunduğu belirtilmektedir:

(i) Eğim açısı ω sıcaklıkla azalarak belli bir sıcaklık değeri için ω=0 değerini almakta, bunun sonucu olarak madde simektik A faza geçmiş olmaktadır.

(ii) Eğim açısı sıcaklıkla değişmemektedir.

(iii) Aynen kolesterik fazdakine benzer büklümlü fakat tabakalı bir yapı ortaya çıktığı görülmektedir. Eğim açısı maddeye göre 45^{o}'' ye kadar olan değerleri alabilmektedir.

2.3.1.3.3 Simektik B.

Simektik düzlemin $\vec{\mathbf{n}}$ yön vektörü ile dikey konumda olduğu ve tabaka düzlemlerinin birbiri üzerine kayabildikleri kabul edilen simektik B tipi SK' lerde , X-ışınları difraksiyonu deneyleri tabakalı yapıya ilave olarak, moleküllerin altıgen biçimde düzenlendikleri bir cins kristal simetrisinin bulunduğunu göstermektedir. Bu tip simektiklerde moleküllerin kütle merkezleri, yüzey merkezli örgünün düğüm noktalarında bulunmaktadır. X-ışınları ile yapılan incelemeler, tabaka düzlemlerine dik yaygın bir moleküler düzenleme göstermemekle beraber, makaslama modüllerinin sıfırdan farklı olduğunu saptamıştır. Tabaka düzlemleri arasındaki difüzyon simektik A' dan daha sınırlıdır; buna karşın uzun eksenler etrafındaki dönme hareketleri yine mümkündür. Ortam bu görünümü ile sanki ''iki boyutlu bir katı'' karakteri taşıyor gibidir.

2.3.1.3.4 Diğer Simektikler.

Yapısal özellikleri henüz yeterince tanınmayan ve sınıflandırılmaları tam olarak yapılmamış, yukarıdakilerin dışında kalan arafazların tümü ''ekzotik simektikler'' olarak anılır. Bunlar, molekül paketlemelerin daha da yüksek dereceden olduğu, kristal katı faza en yakın, ilginç özelliklere sahip alçak sıcaklıklara düşen arafaz konumlarıdır. Örneğin simektik D sınıfına giren sıvı kristaller çok kuvvetli bir viskozluğun yanı sıra optikçe izotrop görünüm taşımakta ve bu durum tabakalı yapı içinde ''kübik bir simetri düzeni'' nin mevcut olduğunu düşündürmektedir. Bu arafazın yapısı, simektiklerin kesin olarak tabakalı olduklarını gösteren simektik sınıflamaya uygun değildir. Simektik E üç-boyutlu bir kristal örgüye sahip bulunmakla beraber, moleküller arası etkileşmelerin katılara kıyasla çok daha küçük bir arafaz konumudur. X-ışını kırınım desenleri, bu simektikteki moleküllerin yüksek derecede düzenli olduklarını göstermiştir. Simektik F' lerin sıcaklık aralığı, simektik

C' lerin bulunduğu sıcaklık aralığının altındadır. Simektik G' lerin yüksek derecede düzenlenmiş yapısı, simektik E' lerin yapılarına benzemektedir. Simektik H' lerin yapısı, simektik B' lerin yapılarına benzerdir, ancak yön vektörü simektik katlara eğiktir. F, G, H ve I sınıfı simektikler üzerinde elde edilen deneysel veriler, bu tür sıvı kristallerin gerçek sıvı kristaller olduklarını ortaya koyacak yeterlilikte değildir.

2.3.1.4 Sıvı Kristal Faz Değişimleri

Termotropik sıvı kristallerin önemli bir bölümünün katı ⇔ sıvı hal değişimlerini birden çok sıvı kristal arafazından geçerek tamamladığı gözlenmiştir. Sıcaklık değişimi ile kristal yapı kademeli olarak daha düşük mertebeden simetri düzenlerinin mevcut olduğu yukarıda incelenen sıvı kristal arafaz basamaklarını geçerek, simetrinin tümü ile ortadan kalktığı izotropik (sıvı) durumuna gelmekte, olay sıcaklığın azalması halinde ters yönde aynı şekilde tekrarlanmaktadır. Sıcaklık değişimleri, T ($\rightarrow$) artma ve T ($\leftarrow$) azalma yönünü göstermek üzere, faz değişimleri genellikle aşağıdaki sırayı izler:

Sıcaklık : T ($\rightarrow$)

(i) katı ⇔ simektik B ⇔ simektik C ⇔ simektik A ⇔ nematik ⇔ izotropik
(ii) katı ⇔ kolesterik ⇔ izotropik
(iii) katı ⇔ simektik A ⇔ kolesterik ⇔ izotropik

Sıcaklık : T($\leftarrow$)

Açıkça görüldüğü gibi, nematik-kolesterik fazlar arasında herhangi bir geçiş bulunmamaktadır. (Nematik yapının distorsiyona uğraması ile ortaya çıkan kolesterik yapı –büklümlü nematikler- tamamen ayrı bir nedenle oluşur). Yine, bazı SK bileşiklerin hal değiştirmelerini yukarıda verilen arafaz basamaklarından bir kısmını atlayarak da gerçekleştirebildikleri görülmüştür.

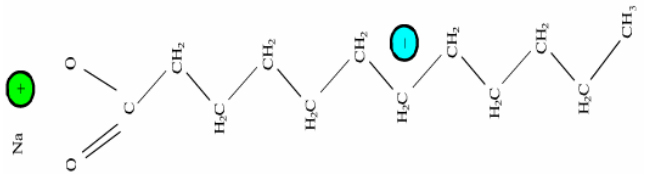
Maddenin kristalli katı konumundan başlayarak, sıcaklık artışı ile yaptığı hal değişimleri ve geçmiş olduğu arafazlar, birinci derecede moleküller arası çekim

kuvvetleri ile ilgili değişimleri kapsamaktadır. Moleküllerin polar grupları arasındaki etkileşmelerin büyüklüğü ve özellikle doğrultusu, ortaya çıkacak arafaz türünün belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin; moleküller arası çapraz dipol-dipol etkileşmeleri simektik yapı, terminal grupları arasındaki dispersiyon kuvvetleri ise nematik yapının kararlılığı üzerinde etkili olmaktadır. Ayrıca molekülün kalınlığı küçüldükçe simektik fazın gözlenme olasılığı artmaktadır.

2.3.2 Lyotropik Sıvı Kristaller

Çubuksu yapıdaki bazı moleküller, örneğin tütün mozaik virüsü (TMV) gibi bazı puro şeklindeki cisimcikler, bazı yapay polipeptitler ve ‘‘amfibilik’’ nitelik taşıyan uzun zincirli moleküller; polar bir sıvı örneğin su içinde belirli konsantrasyonlarda bulundurulduğu veya çözündürüldüğü takdirde, bu tür ortalamaların da belirli arafaz konumlarından geçtikleri gözlenmektedir.

Lyotropik sıvı kristaller sıvı kristallerin ikinci ana grubunu oluştururlar. Bu tür sıvı kristaller bir veya birden fazla sayıda bileşiğin karışımından oluşur. Bu grup için faz değişimini sağlayan başlıca fiziksel değişken konsantrasyondur. Örneğin; ‘‘amfibilik’’ özellikteki uzun zincirli moleküller (tütün mozaik virüsü gibi) polar bir sıvı (genellikle su) içinde belirli konsantrasyonlarda çözündürüldüklerinde lyotropik sıvı kristal arafazlar gösterirler. Termotropik sıvı kristallerden farklı olarak, lyotropik sıvı kristaller yalnızca belirli sıcaklık aralığında değil, aynı zamanda belirli konsantrasyon aralığında da mezamorf özelliklere sahiptirler Okcan M. (2005).



Şekil 2.10 Bilinen amfibilik moleküllerden sodyum laurate için diyagram.

Lyotropik sıvı kristallerin sıcaklıklarının, konsantrasyonlarının, sistem bileşenlerinin sayısının ve türlerinin değişmesinde yüksek duyarlılıkları kuşkusuz bu malzemelerin teknikte kullanılmasına geniş olanak verir. Aynı zamanda lyotropik sıvı kristal yapısının biyolojik sistemlerin yapılarına benzer olması, insan vücudu gibi canlı organizmalarda oluşan süreçlerin incelenmesinde ve araştırılmasında lyotropik sistemlerin model nesne gibi kullanılmasına yol açar. Bununla birlikte, lyotropik sıvı kristaller deterjanlar fiziği, çeşitli tıbbi ve biyolojik araştırmalar içinde de yerini almıştır.

BÖLÜM ÜÇ

SIVI KRİSTALLERİN BİLGİSAYAR SİMÜLASYONLARI

3.1 Bilgisayar Simülasyonlarına Giriş

Simülasyon metodu, deneylerin bilgisayar ortamına taşınabilmesi için nümerik bir metottur. Bu metot, gerçek zaman periyod açılımları üzerinden sistem (veya bazı bileşenleri) ya da duruma ait davranışı tanımlayan matematiksel ve mantıksal modellerin belirli tiplerini içermektedir Allen M. P. and Tildesley D. J. (1989).

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 indirgemek ve hacim davranışına uygun yaklaşımı elde etmek için uzay boyunca kopyalanabilir. Bilgisayar simülasyonları çözülmesi oldukça zor olan veya yaklaşık metotlarla çözülebilen istatistiksel mekanikteki problemlerin tam çözümlerini sağlamada da önemli bir role sahiptir Frenkel D.(1996).

Bilgisayar simülasyon sonuçları sadece teorilerin test edilmesi için kullanılmaz. Bir de, gerçek deneylerdeki sonuçlarla karşılaştırma yapar. Deneysel sonuçlar gösterilebilir ve onların temelleri mikroskobik seviyede anlaşılabilir. Başka bir deyişle, idealleştirilmiş teoriler basitleştirilmiş modeller ile test edilebilir. Simülasyonlar bir yandan modeller ve teorik tahminler arasında, diğer yandan da modeller ve deneysel sonuçlar arasında bir köprü görevi görür Pasini P. and Zannoni C.(2000).

Bilgisayar simülasyonu bir sistemin mikroskobik özelliklerinden (atomların kütleleri ve bunlar arasındaki etkileşimler,moleküler geometri,...vs) makroskobik özelliklerine (durum denklemi,taşıma katsayıları,yapısal düzen parametreleri,...vs) dolaysız bir geçiş sağlar. Bir şok dalgası, bir yüksek sıcaklık plazması, bir nükleer

reaktör veya gezegenlere ait bir durumun bilgisayar simülasyonu mükemmel bir şekilde yapılmasına karşın sıcaklık ve basıncın çok büyük olduğu değerlerde deneyleri gerçekleştirmek çok zor veya imkansız olabilir. Moleküler hareket ve yapının oldukça karışık olduğu durumları, örneğin heterojen kataliz, hızlı iyon iletimi veya enzim hareketini deneysel olarak araştırmak zordur fakat bir bilgisayar simülasyonu ile kolayca incelenebilir. Son olarak, moleküler olayların hızı deneysel olarak bir engel oluştururken simülasyon yapan kişi için engel oluşturmaz. Moleküler ölçekten galaktiğe fiziksel olayların geniş bir alanı bilgisayar simülasyonunun bazı formları kullanılarak araştırılabilir Hockney R. W. (1981).

Sistemin simülasyon metoduyla detaylı olarak gözlenmesi, hem sistemin daha iyi anlaşılmasına hem de geliştirilmesi için yeni önermelerin yapılmasına yardımcı olur. Bu metot, hakkında çok az bilgi edinilebilmiş yeni durumların incelenmesi için kullanılabilir durumdadır. Ayrıca, simülasyon metodu ile dar ve geniş zaman aralıklarındaki dinamik sistemlerin çalışılması da mümkündür Balkır Ö. (1996).

3.2 Simülasyon Metotları

Son yıllarda bilgisayar teknolojisindeki büyük gelişmeler, bilgisayar simülasyonlarını sıvı kristalimsi davranışı çalışmak için en çok kullanılan metotlardan biri haline gelmiştir. Simülasyon metotlarının iki genel tipi olan Monte Carlo (MC), Rubinstein R. Y. (1981) ve moleküler dinamiğin (MD) kullanımı karmaşık sistemlerin simülasyonunda önemli artışa neden olmuştur.

Sıvılara ait ilk bilgisayar simülasyonlar yarım yüzyıl önce Metropolis, Rosenbluth ve Teller tarafından gerçekleştirilmiştir. Modern standartlarla yapılan ilk simülasyonlar, hala kullanılmakta olan Metropolis Monte Carlo metodunu oluşturmuştur. Bu metot, sistemin olası durumlarından rastgele örneklemeyle, konfigürasyon uzayını örneklemeyi ve sistemin özelliklerini hesaplamayı amaçlar. MC metotları moleküler simülasyonları dışında çok çeşitli bilim sahalarında da yaygın olarak kullanılır. Birkaç yıl içinde, ilk MC simülasyonlarını ilk MD simülasyonları izlemiştir. Bu çalışmalardaki hareket denklemleri ise nümerik olarak

çözülmektedir. Sistemin zaman evrimi çalışmaları difüzyon gibi zamana bağlı çalışmalara izin verir. MD metodunda ilk simülasyonlar sıkı küre potansiyellerini kullanmıştır. Daha ileri basamaklar daha gerçekçi potansiyellerle MC ve MD metotlarının kullanılmasıdır. Sıkı küre potansiyeli uzaysal değişken potansiyellerin yerini alır. Moleküllerin simülasyonu, anizotropik tek nokta potansiyeli ya da bağlı atomlar topluluğuyla birlikte çalışılmıştır.

3.2.1 Monte Carlo Metodu

Monte Carlo metodu; parçalanabilir maddelerin nötron difüzyonunun çalışılması amacıyla, İkinci Dünya savaşının sonunda Metropolis, von Neumann ve Ulam (1949) tarafından geliştirilmiştir Hammersley J. M. (1966), Binder K. (1984).

Monte Carlo simülasyonları, sistemin bir A özelliğine ait denge ortalama değerinin bulunması için sisteme uygun uzayın belirlenmesini amaçlar. Bunun için aşağıda verilen integrasyon değerlendirilebilir:

$$\langle A \rangle = \int A(r)P(r)dr \tag{3.1}$$

P(r) olasılık dağılım fonksiyonu şu şekildedir:

$$P(r) = \frac{\exp\left(-\frac{E(r)}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{E(r)}{k_B T}\right) dr} \tag{3.2}$$

$E(r)$; r koordinatlarıyla verilen sistemin enerjisi iken, Denklem 3.2' deki ifade sistemin bölünme fonksiyonudur. Bu iki denklem analitik olarak çözülemediğinden nümerik integrasyon yöntemini kullanarak hesaplama yapılabilir. Bununla birlikte çok küçük sistemler için hesaplanan sayılar makul değildir. Bu integraller tüm durumlara ait tipik örnekleri sağlamak için farklı örnekleme konfigürasyonlarıyla da değerlendirilebilir. En basit şekilde sistemin koordinatlarında rastgele değişimler yapılır. Her harekette hesaplanan enerjilerden, $A(r)P(r)$ tahmin edilebilir ve $\langle A \rangle$

bulunabilir. Bu yaklaşım integrale eşit olarak katkı veren her konfigürasyon gibi kusurludur. P(r) Boltzmann faktörüyle orantılı olduğundan, sadece düşük enerjili konfigürasyonlar integrale önemli katkı verir. Ayrıca, geniş sayıdaki konfigürasyonlar moleküller arasında enerjinin üst üste binmesi nedeniyle küçük Boltzmann faktörüne sahiptirler. Böylece, konfigürasyon uzayının sadece küçük bir kısmı fiziksel gözlenen durumlara uygun üst üste binmenin olmadığı düşük enerjili konfigürasyonlara uygun olur. Bu yüzden üretilen konfigürasyonların çoğunun çok az etki yarattığı veya hiç etki yaratmadığı durumlarda doğru örnekleme yaratılamaz. Örnekleme problemi, Metropolis Monte Carlo metodunun esası olan önemli örnekleme metoduyla çözülebilir. Bu metot çok yaygın olmasından dolayı basitçe Monte Carlo (MC) metodu olarak tanımlanır. Bu önemli özellik (3.2) denklemine önemli katkı yapan konfigürasyonların üretilmesine neden olur. Belirgin biçimde Boltzmann dağılımıyla seri durumlar üretilir ve eşit olarak hesaplanır. Bu da eşit olasılıkla üretilen durumlar oluşturarak onlara Boltzmann ağırlığı saptayan kaba metotdan faklıdır. Simülasyon yeni konfigürasyonların oluşturulması için bir işleme sahip olmalıdır. Böylece simülasyonun sonunda uygun olasılık dağılımı oluşturulabilir. Aşağıda verilen iki koşula uygunluk sağlayan Markov zinciri olarak bilinen denemler dizisi yardımıyla bu dağılım oluşturulabilir.

(a) Her deneme sonucu sonlu sonuçlar kümesine aittir, $\{\Gamma_1, \Gamma_2, ..., \Gamma_m, \Gamma_n, ... \}$ durum uzayı adını alır.
(b) Her deneme sonucu sadece kendinden hemen önceki deneme sonucuna bağlıdır.

Bu koşullar doğru limit dağılımlar ve topluluk ortalamalarının üretilmesini gerektirir.

3.2.1.1 Metropolis Monte Carlo

Metropolis Monte Carlo metodu, istatistiksel topluluktan örnekler içeren faz uzayında yörüngeler üretmeyi amaçlar.Ancak tasarlama aşamasında bazı zorluklar vardır ve sıvıdaki molekül sistemi için çalışma yapılır Allen M. P. and Tildesley D: J. (1993).

Akışkan atomlar için, Metropolis Metro Carlo basit bir kullanıma sahiptir. Her MC basamağında yeni bir konfigürasyon üretilir. Bunun için rastgele seçilen atomlar için koordinat değişimleri yapılır. Hareketin büyüklüğü $-\delta r_{max} \langle \delta r \langle \delta r_{max}$ durumuna uygun δr_{max} parametresiyle kontrol edilir. Hareket sonrasında yeni konfigürasyonun enerjisi E_n hesaplanır ve eski E_m enerjisiyle karşılaştırılır. Eğer $E_n \langle E_m$ ise, hareket kabul edilir ve yeni enerjiler,v.b. istatistiksel olarak elde edilir. Eğer $E_n \rangle E_m$ ise, hareket aşağıda verilen olasılıkla kabul edilir.

$$\rho = \exp\left(-\frac{\delta E_{nm}}{k_B T} \right) \tag{3.3}$$

Denklemde $\delta E_{nm} = E_n - E_m$ eşitliği söz konusudur. Bu da rastgele bir ζ sayısının üretilmesi ve ρ olasılığı ile karşılaştırılması demektir. Eğer $\rho \rangle \zeta$ ise hareket kabul edilir ve yeni enerjiler, v.b. istatistiksel olarak elde edilir. Eğer $\rho \langle \zeta$ ise, hareket reddedilir ve eski enerjiler, v.b. yeni konfigürasyon olarak toplanır. Sıkı parçacık potansiyeli için $\rho = 1$ durumunda üst üste binme olmazken, $\rho = 0$ durumunda iki veya daha çok molekül üst üste biner. δr_{max} değeri maksimum hareket büyüklüğü %50 civarındaki bir kabul oranıyla (kabul edilen hareketlerin toplam hareket sayısıyla bölümü) seçilmektedir. Bu, istenilen kabul oranına (Markov zincirini yok edecek gerçek sonuçların çalışılması süresince δr_{max} 'in değişmesiyle) ulaşıncaya kadar simülasyonun denge periyodu boyunca ayarlanır. Sabit sıcaklık ve hacimde (sbt-NVT) MC metodu diğer topluluklara da kolayca genişletilebilir.

3.2.1.2 İzotermal-İzobarik (sabit-NPT) Monte Carlo

Monte Carlo metodunun avantajı, herhangi bir topluluk ortalaması hesabına kolayca uyarlanabilir olmasıdır. İzotermal-izobarik MC simülasyonunda; moleküllerin sayısı, sıcaklık ve basınç dalgalanmaya izinli simülasyon kutu hacmi içinde sabit alınır. Asıl izotermal-izobarik simülasyonu sıkı küreler ve diskler üzerinde çalışılmış, fakat McDonald I. R. (1972) metodu Lennard-Jones atomları karışımlarındaki sürekli potansiyele uyarlamıştır. Bu topluluk, simülasyon

karışımları için özellikle uygun olarak düşünülmüştür Barmes F. (2003). Çünkü aşırı deneysel özelliklerin ölçüsü sabit basınçta kaydedilmiş ve karışım teorileri bu tahminle formüle edilmiştir. Bu metot, tek bileşenli akışkanların simülasyonunda ve faz geçişlerinde kullanılmıştır Bates M. A., Luckhurts G. R. (1997), Stuer H. Hess S., Schopen M. (2003)..

İzotermal-izobarik Monte Carlo için hacim dalgalanmaya izinlidir. Böylece parçacık ötelemesi ve hacim değişimi şeklinde iki farklı deneme hareketi söz konusu olur. İlk önce yeni durum üretilerek δH_{nm} hesaplanır.

$$\delta H_{\mathrm{nm}} = \delta E_{nm} + P(V_{\mathrm{n}} - V_m) - Nk_B T \ln\left(\frac{V_{\mathrm{n}}}{V_m}\right) \tag{3.4}$$

$\delta E_{\mathrm{nm}} = E_{\mathrm{n}} - E_{\mathrm{m}}$ şeklindedir. V_{n} ve V_m sırasıyla yeni ve eski hacimlerdir. (3.4) denkleminin sağ tarafındaki ilk iki terim ise m ve n durumları arasındaki entalpi değişimidir. Hareketlerin kabul edilme olasılığı ise şu şekildedir:

$$\rho = \min\left(1, \exp\left(-\frac{\delta H_{\mathrm{nm}}}{k_{\mathrm{B}} T}\right)\right) \tag{3.5}$$

3.2.2 Moleküler Dinamik Metodu

Moleküler dinamik metodu (MD), bir $V(\mathrm{r}_1,...,\mathrm{r}_{\mathrm{N}})$ potansiyeliyle etkileşen N molekülden oluşan bir sistemin klasik hareket denklemlerinin çözümünde kullanılan bir metotdur McDonald I. R. (1986). MC metodu incelenen topluluktan rastgele olarak konfigürasyonlar üretirken, MD metodu bu çözümü kullanarak konfigürasyonlar üretir. Bu hareket denklemleri Newton'un yasalarıyla belirtilir:

$$\mathrm{m}_{\mathrm{i}} \frac{\partial^2 \mathrm{r}_{\mathrm{i}}}{\partial \mathrm{t}^2} = \mathrm{F}_{\mathrm{i}} \tag{3.6}$$

F_{i}, i parçacığının kuvvetidir ve şu ifadeden elde edilir:

$$F_i = -\nabla_i V(r_1,...,r_N) \tag{3.7}$$

Sistemin zaman evrimi, her parçacık için ikinci dereceden (3.6) diferansiyel denkleminin çözülmesiyle belirlenir. Böylece koordinatlar ve hızlar kümesi elde edilebilir. İlk MD simülasyon çalışmaları sıkı disk ve sıkı küreler üzerinedir. Bu simülasyonlarda, parçacıklar çarpışmalar arasında serbest uçuşlara maruz kalmışlardır. Bu çarpışmalar oldukça esnektir ve momentum korunumu kanunu uygulanarak her çarpışma sonrası parçacık hızları belirlenir. Daha gerçekçi parçacık etkileşim modellerinde, kuvvetler konumun fonksiyonu olarak düzgün değişim gösterir. Sürekli potansiyel etkisi altında tüm parçacıkların hareketi analitik olarak çözülemeyen çok parçacık problemi doğuracak biçimde birleşik hal alır. Böylece hareket denklemini çözmek için nümerik yaklaşım olan sonlu farklar metodu kullanılır. Sonlu farklar yönteminin genel fikri, zamanın δt kesikli zaman serileri içinde incelenebilmesidir. t zamanında verilen moleküler hızlar ve konumlarla $t + \delta t$ zamanı için yeterli doğrulukla hesaplama yapılmaya çalışılır. Benzer şekilde $t + 2\delta t$ zamanındaki konumlar ve hızların hesabı için bu konum ve hızların kullanılması gerekir. Böylece hareket denklemleri adım adım çözülür.

3.2.3 Monte Carlo veya Moleküler Dinamik

Monte Carlo ve Moleküler Dinamik arasındaki seçim incelenen durumla belirlenir. Gaz veya düşük yoğunluklu sistemlerin simülasyonunda MC simülasyonları tercih edilir. MD simülasyonunda düşük enerjilerde, moleküllerin büklümlü hareketlerini zorlayan geniş enerji engelleri olabilir Sandström D., Komolkin A. V. And Maliniak A. (1997). Fakat MC simülasyonundaki rastgele hareketler engeli kolayca aşarlar. Sıvı simülasyonu için MD daha uygundur. Moleküler çarpışmalar engel geçitlerine imkan veren moleküller arasındaki enerjiyle yer değiştirerek MD ile uygun örneklemenin yapılmasını sağlar. MC simülasyonunda, iki veya daha fazla üst üste binmiş molekül (özellikle sıvı kristallerdeki uzun kuyruklu moleküllerin merkezleri yakınındaki dönmeler için) için rastgele seçilen hareketlerin geniş olasılığı vardır. Reddedilen hareketlerin sayısı arttığında örnekleme verimi azalır. MD metodu, MC metoduna nazaran birleşik olan

hareketleri daha iyi ele alır. Bununla birlikte, MC simülasyonlarının verimini artırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Sadece tek bir metodun uygun olduğu bazı durumlar da söz konusudur. Viskozite katsayıları gibi iletim özelliklerinin belirlenmesinde sadece MD kullanılması uygundur. Çünkü MC zamanın tam tanımını(polimerler için bağ dalgalanması gibi özel durumlar dışında) olarak yapamaz. Başka bir deyişle, MC parçacıkların yaratılması ve yok edilmesi hareketleri toplamıyla çeşitli sayıdaki parçacıkların simülasyonu için kullanılabilir.

3.3 Sıvı Kristallerin Bilgisayar Simülasyonu

Sıvı kristaller ilginç ve kullanışlı özelliklerinden dolayı, deneyselciler ve kuramcılar tarafından bir ilgi odağı haline gelmiştir. Sıvı kristaller üzerindeki çalışmalar faz geçişleri çalışmalarına katkı sağlamaktadır. Teorik çalışmalar problemin karmaşıklığını gidermek için basit modeller üzerine yönelmiştir. Genelde böyle bir durumda deneysel sonuçlarla teorilerin karşılaştırılması zordur. Bununla birlikte, bilgisayar simülasyonları basit modeller için tam sonuçlar sağlayabilir ve teori test edilebilir Akino N., Germano G. Phuong N. H. (2002). Bilgisayar simülasyonu mikroskobik detaylardan (atomik kütleler, atomik yükler, v.b) makroskobik detaylara kadar (durum denklemi, parçacık özellikleri, v.b) bir rota sağlar Phuong N. M., Germano G. and Schmid F.(2002) . Deneylerle araştırılması zor olan mikroskobik seviyedeki detayların aydınlatılmasına izin verir. Örneğin; akışkan yapısı simülasyon yardımıyla deneye göre daha kolay bulunabilir. Tüm bu durumlarda, özelliklerin bildirilmesi parçacıklar arasındaki uygun etkileşim modeline bağımlılık gösterir. Sıvı kristal sistemlerin simülasyonu bazı özel vurgulamalar yapabilir. Bunlardan biri sıvı kristal fazların indirgenmiş simetrisinin basit sıvılarla karşılaştırılmasıdır. Bu da sıvı kristal fazların dinamiğinin ve yapılarının tanımında güçlük yaratmaktadır. Moleküllerin indirgenmiş simetrisi, kullanılan simülasyon modelinin bu şekil anizotropisini yansıtmasını gereğini içerir. Yüksek anizotropiden dolayı, sıvı kristal fazları formundaki moleküller polar ya da polarize gruplar veya rijit ve esnek grupların kombinasyonunu içermektedir Lukac R. and Vesely F. J. (2001) . Sıvı kristallerdeki birçok ilginç olay uzun zaman periyodları üzerinden meydana gelir. Nematik fazdaki moleküllerin yeniden yönelimi daha düşük büyüklük

mertebesinde olabilir. Bu zaman ölçekleri bilgisayar gücü kullanılarak yaratılabilecek durumda olmalıdır. Benzer şekilde, birçok ilginç olay geniş uzunluk ölçeklerinde meydana gelir ve on veya yüz binlerce molekülü içerir. Bu problemler, sıvı kristallerin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olan sıvı kristal fazların başarılı simülasyonlarının yapılmasına engel teşkil etmez.

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 özelikleri 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 mezogenlerin simülasyon çalışmalarının gözden düşmesi sürpriz olmamıştır. Bu durum, mezogenik fazların şüpheye yer vermeyen gözleme yeterli bilgisayar gücünün oluştuğu 1980' lere kadar devam etmiştir.

Bu tip modeller örgüden ayrı sıvı kristallerin simülasyonu için kullanılır ve geniş kullanım alanlarına sahip sıkı ve gevşek modeller olmak üzere iki ana tipe incelenir. Her iki tip de sadece hacim sistemlerinde toplanır ve Gay-Berne modelinin kullanılmasıyla çalışılır.

3.3.1 Sıkı Parçacık Modelleri

Sıvıların en basit modeli moleküllerin sıkı eşik potansiyeli içinde etkileştiği r_0 yarıçaplı sıkı küre modelidir. Sıkı parçacık modeli sonsuz itici çekirdekten oluşmaktadır. Çekici bölge içermez ve σ çaplı küreler için matematiksel olarak açıklanır.

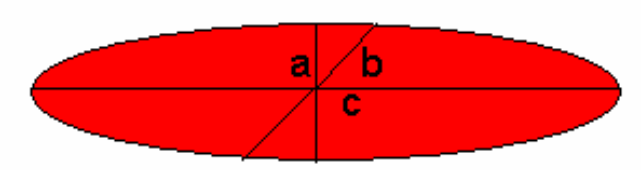
$$V^{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty\ ,\ \sigma \rangle r \\ \\ 0\ ,\ \ \sigma \leq r \end{cases} \tag{3.8}$$

(3.8) denkleminin sadeliği bu tip modelleri bilgisayar simülasyonu için yararlı kılar. İlk sıvı simülasyonları sıkı parçacıklar kullanılarak uygulanmış ve sıvı durumlarının özelliklerinin yeniden üretilmesinde şaşırtıcı biçimde etkili olmuşlardır Vega C., McBride C., and MacDowell . G. (2001). Sıvı yapısının ardındaki sürücü kuvvetler dış hacim etkileridir. Sıkı parçacık kullanılan sıvı kristal modelleri mezogenik davranış nedeninin şekil anizotropisi derecesi olduğunu göstermiştir. Çekici etkileşimler faz davranışına şiddetli olarak etki etmektedir.

Yönelimsel düzen, kritik bir değerin üzerinde yoğunluğun artması durumunda iğne tipi sıkı parçacık model sistemlerinde görülür. Bu parçacıklar mezofaz haline açık olurlar. Bu durum ilk defa, sistemin izotropik-nematik faz geçişini göstermek amacıyla sıkı disk sistemi üzerinde MC simülasyonunu çalışan Frenkel ve Eppenge tarafından kanıtlanmıştır. Ayrıca, disklerin sıfır hacme sahip olmasından dolayı, sistem kristalleşemez. Böylece yüksek yoğunluklarda yeterli olarak nematik fazın gözlenmesi kesinleşmiş olur.

3.3.1.1 Elipsoidler

Elipsoid üzerinde çalışılan en basit şekillerden biridir. Uzatılmış veya sıkıştırılmış küre biçimi olarak düşünülebilir. a, b ve c yarı-eksenler olarak tanımlandığında, $a = b = c$ eşitliği küre durumunu verir. $a \neq b = c$ eksensel simetrik molekülü (elipsoid dönmesi) verirken, $a \neq b \neq c$ durumu ise iki eksenli molekülü ifade eder. Eksensel simetrik molekül şeklini tanımlarken, $k = a/b$ faktörü eksensel veya uzatma oranı kullanılır. $k\langle 1$ ise molekül ihmal edilirken, $k\rangle 1$ için molekül dikkate alınır.



Şekil 3.1 Sıkı elipsoid

Frenkel ve arkadaşları, sıkı küreler içindeki sonsuz ince disklerden çeşitli uzunluktaki çubuksu moleküllere kadar tüm eksensel oran dereceleri düşünerek, sıkı elipsoid sistemin faz diyagramını araştırmıştır. Moleküllerin anizotropi dereceleri nematik fazın kararlılığını belirler ve $k = \frac{1}{2,75}$ için nematik faz gözlenir. Daha düşük değerler için nematik faz gözlenmez.

Daha uç şekiller için $k = \frac{1}{10}$, $k = \frac{1}{5}$, $k = 5$ ve $k = 10$ oranları üzerinde çalışma yapılmıştır ve her durumda düzgün sıkıştırma üzerinde doğal nematik düzen gözlenmiştir. k 'dan $1/k$ 'ya kadar faz diyagramının tamamen simetrik olduğu gözlenmiştir. Kabul edilen moleküllere göre verilen yoğunlukta diskotik moleküllerin daha hizalı olduğu gözlenmiştir.

3.3.1.2 Küresel Silindirler

Kalamitik molekül, D çapındaki yarıküresel başlıklı, D çaplı ve L uzunluklu silindirlerin oluşturduğu küresel silindirin kullanılmasıyla tanımlanabilir. Uzunluğun genişliğe oranı k = *L/D* ile verilir (Toplam uzunluk genişlik oranı ise *L/D+1* şeklindedir) .



Şekil 3.2 Sıkı küresel silindir

Bu modelin kullanıldığı ilk simülasyonlar, $5 \geq k$ oranına sahip düşük yoğunluktaki paralel küresel silindirler sistemi düşünülerek gerçekleştirilmiş ve nematik düzen garantilenmiştir. Bu çalışmanın en önemli sonucu parçacıkların küreselliklerini yitirmelerindeki artış mertebesiyle sistemin kararlı simektik faz

özelliği göstermesidir. Yeni çalışmalar $k = 5$ ve sonra diğer oranlar için paralel zorlamaların kaldırılmasıyla sistemin yönelimsel serbestlik derecesinin etkisini belirlemiştir. $k\langle 3$ için sadece izotropik ve kristal fazlar meydana gelirken, daha geniş k değerleri için kararlı nematik ve simektik fazlar mevcut olur.

Teorik metodlar ve simülasyon kullanarak, sıkı küresel silindirler için eksensel oran faz diyagramı oluşturulan yeni çalışmalarda $k \geq 3.1$ ve $k \geq 3.7$ değerlerinde sadece kararlı nematik ve simektik fazlar elde edilmiştir. Bunun yanında, yoğunluktaki sıçrama büyüklüğü parçacık uzunluğunun artışıyla nematik-simektik geçişinde azalırken, izotropik-nematik geçişi için artış gösterir Cuetos A. and Martinez-Haya B. (2002).

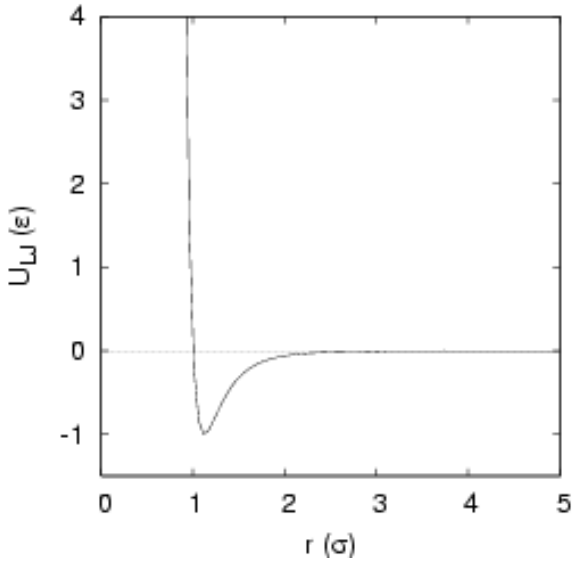
3.3.2 Gevşek Parçacık Modelleri

Moleküller arasındaki gerçek etkileşme hem çekici hem de itici bileşenlerden oluşmaktadır. Katı ve sıvılar kohezyon özelliğine sahip olmakla birlikte aynı zamanda bu kuvvet hareketleri etkisi altında nokta acayipliğinin belirsizliğini artırmaz. Gevşek etkileşme potansiyelleri içteki itici ve dıştaki çekici bölgelerden oluşan bu molekülleri modellemeye çalışır. Sıkı parçacıklardan farklı olarak sınırsız itici çekirdeğe sahiptirler fakat belirli uzaklık içindeki aşırı artma potansiyeli gevşek parçacık terimini açıklar.

Lennard-Jones potansiyeli genel olarak atomik sistem etkileşim modellerini kullanmaktadır Xu J., Selinger R. L. B. (1999). Molekülleri çevreleyen elektron bulutları arasındaki bağıntıyla yayılan etkileşimlerin modellenmesi nedeniyle, geniş molekül içi yarılmalarında çekici uç dikkat çeker. Daha kısa uzaklıklarda yoğunlaşan fazlarda kohezyon için gerekli negatif kuyu mevcuttur ve sonuçta kısa uzaklıklardaki aşırı artan itici kısım elektron bulutları arasındaki bağ yapmamış üst üste binmeleri modeller. Lennard-Jones potansiyeli şöyle ifade edilir:

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{3.9}$$

$V_{ij}^{LJ} = 0$ olduğu durumda ε_{ij} kuyu derinliği ve σ_{ij} de parçacıklar arasındaki uzaklık olarak tanımlanır. ε_{ij} ve σ_{ij} mevcut moleküllere bağlı sabitlerdir. Tipik Lennard-Jones potansiyel grafiği şekilde verilmiştir.

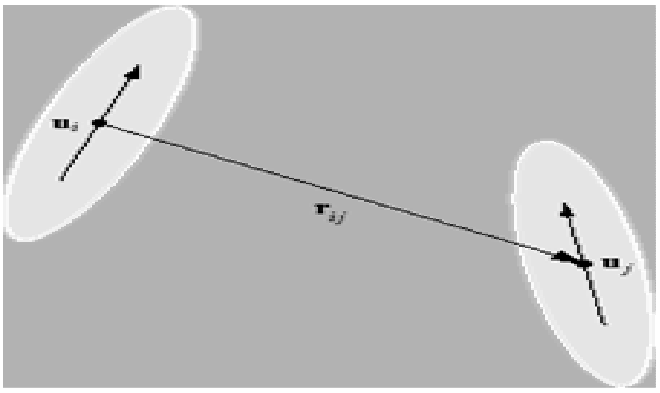


Şekil 3.3 Lennard-Jones potansiyeli

ε_{ij} ve σ_{ij} molekül yönelimlerine bağlı fonksiyonlar olarak düşünülürse sıvı kristallere genelleştirilme yapılabilir. Sıvı kristal simülasyonları için en genel gevşek model aşağıdaki formda verilen Gay-Berne potansiyelidir:

$$V^{GB}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = 4\varepsilon(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j)\left[\left(\frac{\sigma_0}{\mathbf{r} - \sigma(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) + \sigma_0}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{\mathbf{r} - \sigma(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) + \sigma_0}\right)^{12}\right] \tag{3.10}$$

$\mathbf{r}_{ij}$ moleküller arasındaki vektörü tanımlarken, $\mathbf{u}_i$ ve $\mathbf{u}_j$ yönelme vektörleridir. Şekilde yönelim vektörlerinin şematik diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.4 Gay-Berne molekülleri için u_i, u_j ve r_{ij} vektörlerinin şematik diyagramı.

Yönelime bağlı kuyu derinliği $\varepsilon(r_{ij}, u_i, u_j)$ şöyle verilmektedir:

$$\varepsilon^{GB}(r_{ij}, u_i, u_j) = \varepsilon_0 \varepsilon^{GB}(u_i, u_j)^{\nu} \varepsilon'^{GB}(u_i, u_j, r_{ij})^{\mu} \tag{3.11}$$

Burada

$$\varepsilon^{GB}(u_i, u_j) = \left[1 - \chi^2 (u_i, u_j)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{3.12}$$

ve

$$\varepsilon'^{GB}(u_i, u_j, r_{ij}) = \left[1 - \frac{\chi'}{2}\left(\frac{(r_{ij}.u_i)^2 + (r_{ij}.u_j)^2 - 2\chi'(r_{ij}.u_i)(r_{ij}.u_j)(u_i.u_j)}{1 - \chi^2 (u_i.u_j)^2}\right)\right] \tag{3.13}$$

şeklindedir.

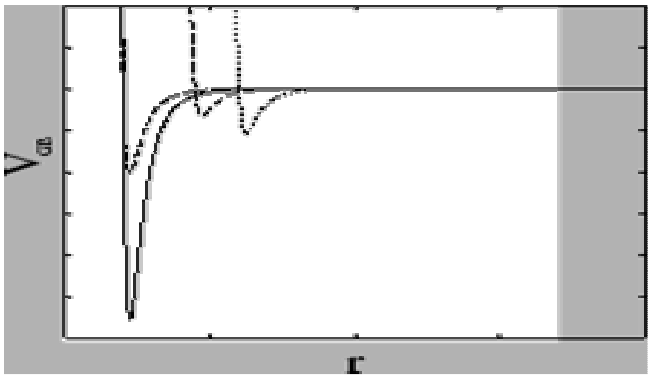
Şekil anizotropisi olan χ şöyle tanımlanır:

$$\chi = \left[\frac{\kappa - 1}{\kappa + 1}\right] \tag{3.14}$$

$\kappa = \sigma_{ee} / \sigma_{ss}$ uç uca ve yan yana yerleştirilmiş molekül uzaklıkları oranıdır. Kuyu derinliği anizotropisi olan χ' ise şu şekildedir:

$$\chi' = \left[\frac{\kappa' - 1}{\kappa' + 1} \right] \tag{3.15}$$

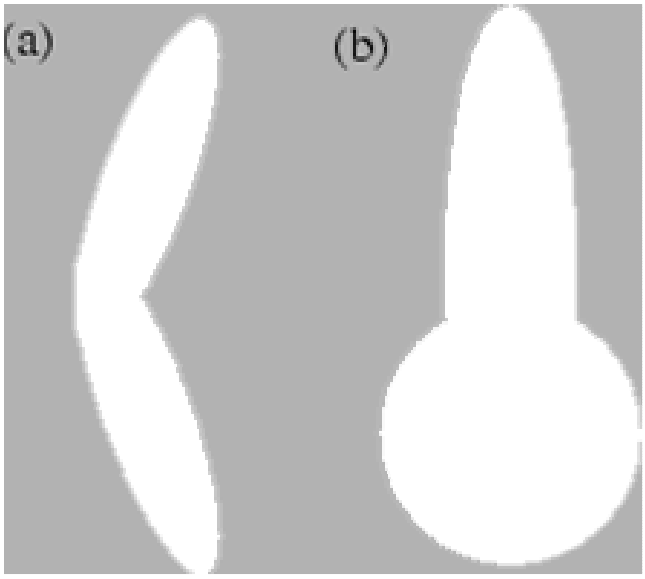
$\kappa' = \sigma_{ss}/\sigma_{ee}$ yan yana ve uç uca eklenen moleküller için kuyu derinlikleri oranıdır. Gay-Berne potansiyeli şekildeki gibi farklı moleküler yönelimler için elde edilmiştir.



Şekil 3.5 Moleküllerin uç uca, yan yana, ve çapraz T şeklindeki konfigürasyonları için $\kappa = 3, \kappa' = 5, \mu = 1$ *ve* $\nu = 2$ değerlerinin kullanılması ile elde edilmiş Gay-Berne potansiyeli. Yan yana hizalanma kalın çizgilerle, çapraz konfigürasyon kısa çizgilerle, T konfigürasyonu uzun kesik çizgilerle ve uç uca hizalanma da noktalı çizgilerle gösterilmiştir.

Gay-Berne potansiyelinin tam formu μ, ν, κ' *ve* κ parametreleriyle belirlenir. Asıl formül, $\kappa = 3$, $\kappa' = 5$, $\nu = 1$ ve $\mu = 2$ parametreleriyle dört Lennard-Jones nokta çizgilerinin taklit edilmesiyle tasarlanır. Parametrelerdeki değişimler sonsuz sayıda Gay-Berne potansiyeli oluşturur. Böylece kararlı nematik ve simektik fazlar meydana gelir Biletler J. L., Smondyrev A. M., Loriot G. B., Pelcovits R. A. (2001). Gay-Berne potansiyeline elektrostatik ve chiral etkileşmelerin katkısı, sıkı ve gevşek potansiyeller elipsoidler veya küresel silindirler gibi basit şekiller olduğunda, Şekil 3.6'daki gibi daha karmaşık geometriler yaratmak için birleşebilirler. Örneğin; muz şekline sahip moleküller bir açıyla iki küresel silindir veya Gay-Berne birimleri ile birleşerek biçimlenebilir(Şekil 3.6(a)). Benzer olarak Gay-Berne birimleriyle Lennard-Jones atomu birleşerek takoz biçimli molekül yaratılabilir. (Şekil 3.6(b)).

Keyfi olarak şekilli moleküller, açıya bağlı fonksiyonlar kümesi biçimindeki ε ve σ parametrelerinin açılımıyla Gay-Berne tipi potansiyelden elde edilebilir.



Şekil 3.6. Gay-Berne ve Lennard-Jones parçacıklarının birleşimi ile biçimlenen molekül örnekleri: (a) iki Gay-Berne molekülü ile biçimlenen muz şekilli molekül, (b) Gay-Berne ve Lennard-Jones parçacıklarından biçimlenen takoz şekilli molekül.

BÖLÜM DÖRT
SİMÜLASYON SONUÇLARI

4.1 Simülasyon Detayları

Bu tez çalışmasında, M.P Allen ve D.J. Tildesley tarafından hazırlanan kodların amacımıza uygun geliştirilmesiyle yazılan izotermal-izobarik (sabit NPT) topluluğa ait Monte Carlo (MC) simülasyon programı kullanılarak sıvı kristal ortam Lennard-Jones atomları ile incelenmiştir. İncelemeler, bu atomlara ait ortalama enerji, ortalama basınç, ortalama yoğunluk gibi değerlerin MC döngüsü ve sıcaklığa bağlı değişimlerini kapsamaktadır.

4.1.1 Boyutlar ve Birimler

4.1.1.1 Büyüklükler

İlgili simülasyon büyüklüğü oldukça küçüktür (150, 250 ve 350 atom). Kullanılan önemli nicelikler, makroskobik birimlerde açıklandığında küçük değerlerdedir. Bu değerlerin küçüklüğü uygun olmadığından, indirgenmesi gerekir. İndirgeme işleminde karakteristik değerler kullanılarak indirgenen değerler boyutsuz hale getirilmiştir.

4.1.1.2 İndirgeme İşlemi

İndirgeme işlemi, Tablo 4.1' de gösterildiği gibi σ ve ε gibi model parametrelerle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1 Model parametrelerin indirgenmesi

Sembol	Anlamı	Tanımlama
r^*	İndirgenmiş uzaklık	r/σ
U^*	İndirgenmiş enerji	U/ε
T^*	İndirgenmiş sıcaklık	kT/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	$r_{cut}\sigma$

4.1.1.3 Uygun Koşullar

MC simülasyon programında kullandığımız potansiyel Lennard-Jones etkileşim potansiyelidir ve şöyle ifade edilir:

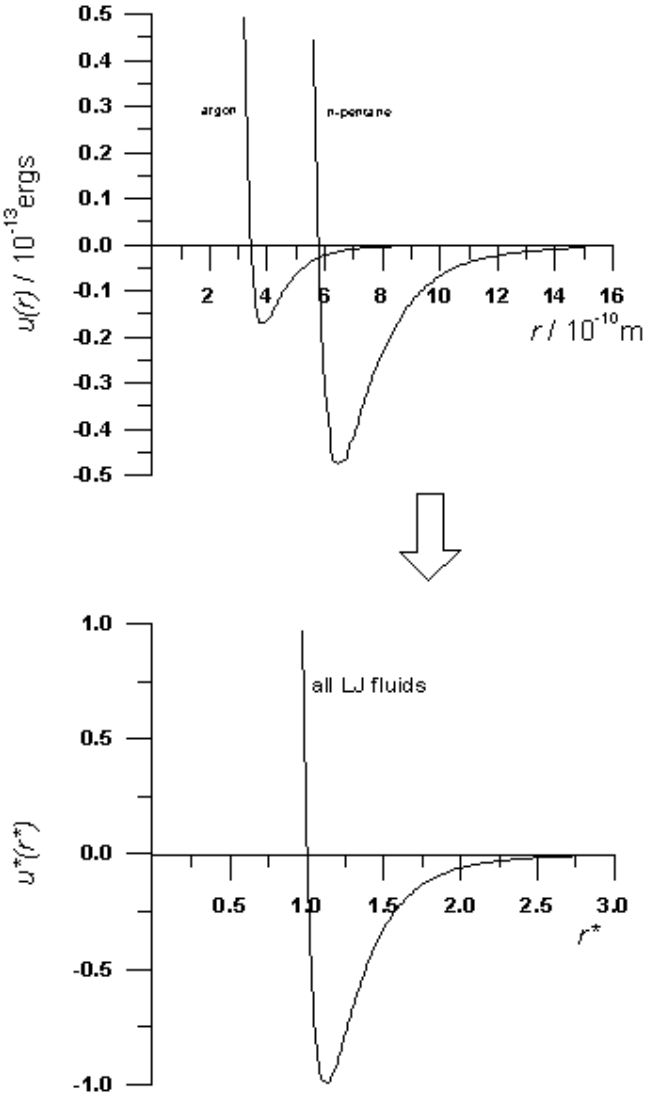
$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (4.1)$$

İfadede r atom çiftleri merkezleri arasındaki uzaklıktır. Enerji birimi ε potansiyelin kuyu derinliğidir (potansiyelin minimumum değeridir). σ ise uzunluk birimidir ve potansiyelin sıfır olma durumunda ayırma uzaklığı anlamına gelmektedir.

r^{-6} terimi potansiyelin çekici kısmıdır ve geniş mesafelerde etkili olmaktadır. İtici kısım olan r^{-12} terimi ise kısa mesafelerde etkili olmak üzere atomlar arasındaki itmeyi belirtir. Lennard-Jones potansiyeli boyutsuz formda şu şekilde yazılır:

$$U^*(r^*) = 4\left[\left(\frac{1}{r^*}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*}\right)^{6}\right] \tag{4.2}$$

Denklemde bağımsız parametreler söz konusudur. Boyutsuzluk özellikleri bunu gerektirir.



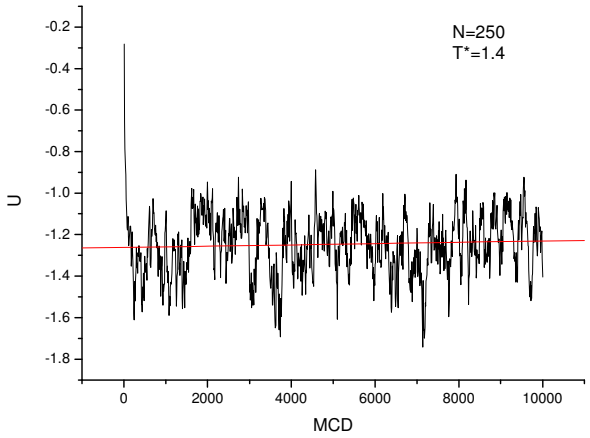
Şekil 4.1 Lennard-Jones potansiyeli

4.2 Sonuçlar

İzotermal-izobarik topluluktaki MC simülasyon programını kullanarak yaptığımız çalışmalarda farklı atom sayıları, farklı indirgenmiş sıcaklıklar ve farklı indirgenmiş basınçlarda incelemeler söz konusudur. Söz konusu atom sayıları 150, 250 ve 350' den ibarettir. Üzerinde çalışılan indirgenmiş basınçlar $P^* = 0{,}142\,;\ 0{,}1;$ 0,2; 0,03 olup, indirgenmiş sıcaklıklar (T^*) ise (0,2- 2,2) aralığında değerler almaktadır. Simülasyonda döngü sayısı 10000 olarak kabul edilmiştir. Bu incelemelerde enerji, basınç ve yoğunluk gibi niceliklerin MC döngüsüne ve indirgenmiş sıcaklığa göre gösterdiği değişimler gözlenmiştir.

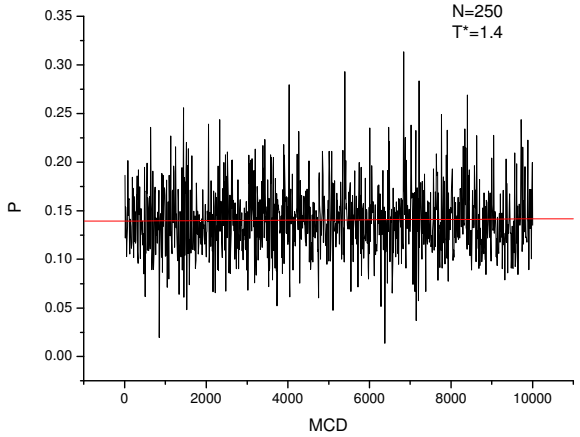
4.2.1 Monte Carlo Döngüsüne Göre Değişimler

Aşağıdaki şekillerde 250 atom sayısı için $P^* = 0{,}142$ indirgenmiş yoğunluğu ve $T^* = 1{,}4$ indirgenmiş sıcaklığının kullanılmasıyla enerji, basınç ve yoğunluk niceliklerinin MC döngüsüne göre değişimi görülebilmektedir.



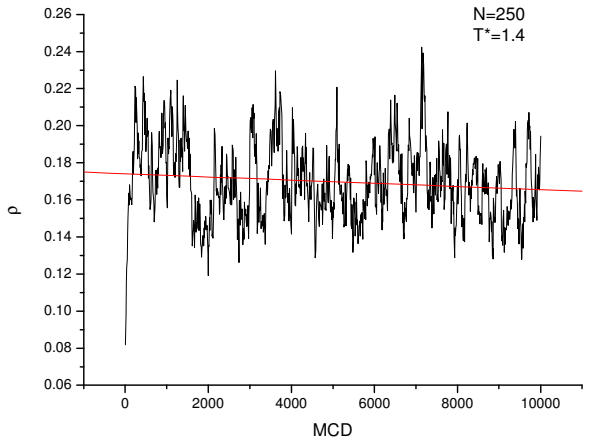
Şekil 4.2 250 atom için enerjinin MC döngüsüne göre değişimi

Şekil 4.2' de 250 atom sayısı için MC döngüsüne göre değişim gösteren ortalama enerji değeri -1,26 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 250 atom için basıncın MC döngüsüne göre değişimi

Şekil 4.3' de görüldüğü gibi, MC döngüsü ile değişim gösteren ortalama basınç 0,13 değerini almaktadır.



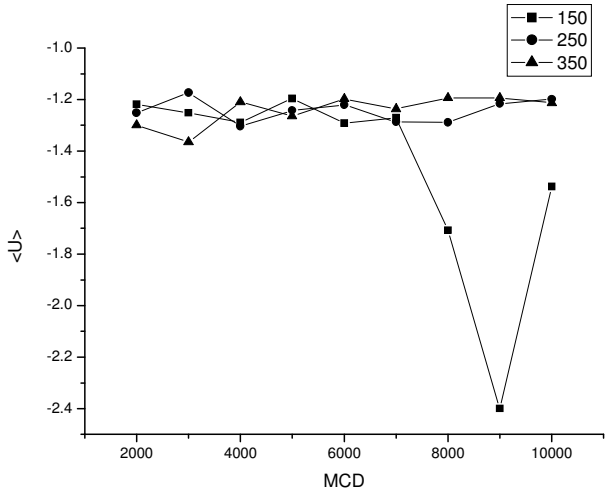
Şekil 4.4 250 atom için yoğunluğun MC döngüsüne göre değişimi

Yoğunluğun MC döngüsüne göre değişimini veren Şekil 4.4 'de 0,17 ortalama yoğunluk değeridir.

Ortalama enerji, ortalama basınç ve ortalama yoğunluk değerlerinin de simülasyon boyunca MC döngüsüne göre değişimi incelenebilmiştir. Simülasyonda

kullanılan 150, 250 ve 350 atom sayısı için $P^* = 0{,}142$ indirgenmiş yoğunluk değerinde, (0,2-2,2) indirgenmiş sıcaklık aralığında ve 10000 döngü sayısında bu inceleme yapılmıştır.

Bu sonuçlar doğrultusunda 150, 250 ve 350 atom için $T^* = 1{,}4$ gibi bir indirgenmiş sıcaklık değerinde ortalama enerjinin MC döngüsüne göre değişimi Şekil 4.5' de verilmektedir. Tablo 4.2' de simülasyonla elde edilen değerler verilmektedir.



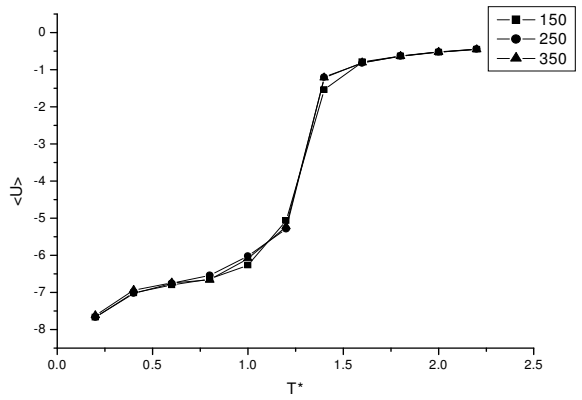
Şekil 4.5 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin MC döngüsü ile değişimi

Tablo 4.2 MC döngüsü ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerji değerleri

MCD	<U> (N=150)	<U> (N=250)	<U> (N=350)
2000	-1,21932	-1,251411	-1,299896
3000	-1,252235	-1,173914	-1,364932
4000	-1,289287	-1,303832	-1,209321
5000	-1,196098	-1,242858	-1,264876
6000	-1,292299	-1,221082	-1,197898
7000	-1,271535	-1,287371	-1,236409
8000	-1,707834	-1,289098	-1,193541
9000	-2,400085	-1,216319	-1,193314
10000	-1,538265	-1,198497	-1,213321

4.2.2 İndirgenmiş Sıcaklığa Göre Değişimler

Simülasyon boyunca T^* indirgenmiş sıcaklıklarına göre 150,250 ve 350 atom sayılarına ait ortalama enerji, ortalama basınç ve ortalama yoğunluk değerlerinin değişimi gözlenmiştir. 10000 MC döngüsünde gerçekleştirilen simülasyonda indirgenmiş basınç değeri yine $P^* = 0{,}142$ olarak alınmıştır.



Şekil 4.6 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

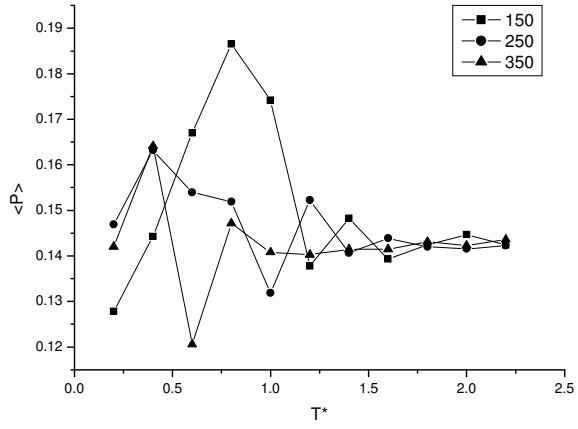
Şekil 4.6' da, T*=1,6 indirgenmiş sıcaklık değeri civarında ortalama enerji sabit değerler almaya başlamıştır. Bu değer sistem için kritik sıcaklıktır.

Ortalama enerjiye ait simülasyon değerleri Tablo 4.3' de gösterilmektedir.

Tablo 4.3 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerji değerleri

T^*	<U> (N=150)	<U> (N=250)	<U> (N=350)
0,2	-7,671793	-7,665828	-7,618720
0,4	-7,014573	-7,024172	-6,940856
0,6	-6,798213	-6,756382	-6,742336
0,8	-6,641302	-6,541353	-6,658543
1,0	-6,267849	-6,017982	-6,090857
1,2	-5,062963	-5,289894	-5,227884
1,4	-1,538265	-1,198497	-1,213321
1,6	-0,788505	-0,818465	-0,804793
1,8	-0,630071	-0,624539	-0,630473
2,0	-0,525582	-0,517579	-0,521832
2,2	-0,444415	-0,446031	-0,455931

150, 250 ve 350 atom sayıları için incelenen ortalama enerji değerleri paralellik göstermektedir, T^* indirgenmiş sıcaklıkları (0,2-2,2) aralığında değişmektedir, <U> ortalama enerji değeri indirgenmiş sıcaklıklara paralel olarak artmaktadır. Bu artışın en keskin hali (1,25-1,5) sıcaklık aralığında meydana gelmektedir.



Şekil 4.7 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.7’ de sistem için kritik sıcaklık değeri, T*=1,6 indirgenmiş sıcaklığı civarındadır.

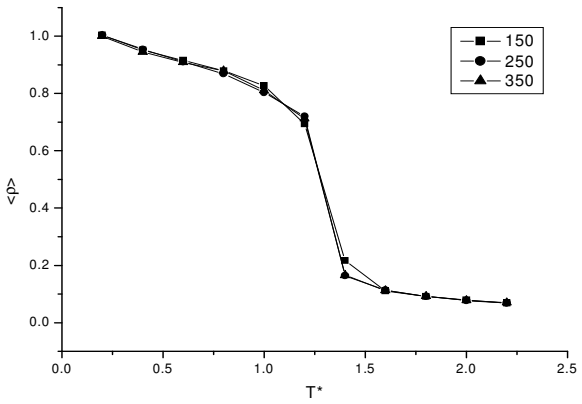
Ortalama basınç için indirgenmiş sıcaklığa bağlı olarak elde edilen simülasyon değerleri Tablo 4.4’ de verilmektedir.

Tablo 4.4 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama basınç değerleri

T^*	<P> (N=150)	<P> (N=250)	<P> (N=350)
0,2	0,127841	0,146935	0,142045
0,4	0,144302	0,163183	0,164159
0,6	0,166991	0,153966	0,120563
0,8	0,186567	0,151864	0,147142
1,0	0,174195	0,131882	0,140786
1,2	0,137752	0,152223	0,140292
1,4	0,148247	0,140641	0,141477
1,6	0,139283	0,143886	0,141463
1,8	0,142449	0,141980	0,143138
2,0	0,144686	0,141534	0,142262
2,2	0,142415	0,142250	0,143617

150, 250 ve 350 atom sayılarından oluşan izotermal-izobarik topluluk için enerji ve hacimde dalgalanma oluşmaktadır. Bu dalgalanmalar sistem dengeye gelinceye kadar devam eder. Ortalama basınç değerine yakın bir dalgalanma meydana gelmektedir. Denge durumunda ise basıncın sabit bir değer aldığı gözlenir.

Son inceleme ise ortalama yoğunluk değerleri ile ilgilidir. İlgili çalışma parametreleri doğrultusunda simülasyon sonuçları Tablo 4.5’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluğun indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

T*=1,6 kritik sıcaklığı civarı, Şekil 4.8 için sisteme ait denge sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluk değerleri

T^*	<ρ> (N=150)	<ρ> (N=250)	<ρ> (N=350)
0,2	1,003630	1,003888	1,000032
0,4	0,951448	0,953639	0,944347
0,6	0,915239	0,910675	0,908347
0,8	0,878790	0,868817	0,879133
1,0	0,827346	0,803285	0,810572
1,2	0,693862	0,719845	0,712903
1,4	0,216578	0,164410	0,165536
1,6	0,110693	0,113882	0,112135
1,8	0,091082	0,091517	0,092130
2,0	0,079314	0,077489	0,078192
2,2	0,068533	0,068453	0,069549

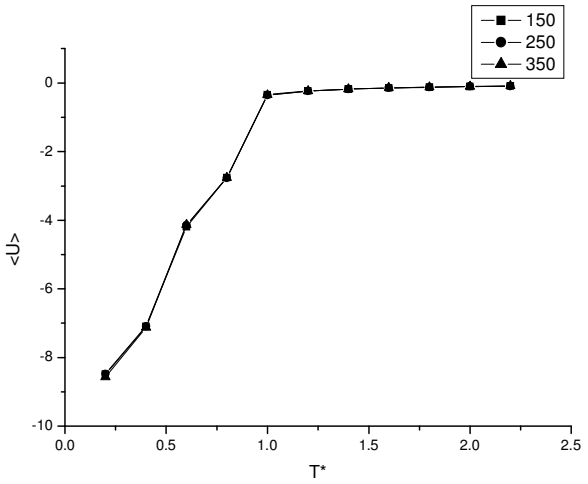
150, 250 ve 350 atomlu sistemler için <ρ> ortalama yoğunluğu T^* indirgenmiş sıcaklığının artışıyla azalmaktadır. Sistemin hacim genişlemesine paralel olarak bu azalış gerçekleşir. Yoğunluktaki azalış her üç sistem için de tutarlılık göstermektedir.

4.2.3 Farklı İndirgenmiş Basınçlara Göre Değişimler

Monte Carlo simülasyon programını kullanarak yaptığımız çalışmalar şimdiye kadar $P^* = 0{,}142$ indirgenmiş basıncı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simülasyon kapsamında buna ek olarak $P^* = 0{,}03;\ 0{,}1;\ 0{,}2$ değerleri ile de incelemeler yapılmıştır. MC döngü sayısı 10000 ve indirgenmiş sıcaklık aralığı da (0,2-2,2) olarak kabul edilmiştir.

150, 250 ve 350 atom sayıları için ortalama enerji, ortalama basınç ve ortalama yoğunluk değerlerinin indirgenmiş sıcaklıklara göre davranışı aşağıdaki grafiklerle gösterilebilir:

4.2.3.1 $P^* = 0{,}03$ İçin



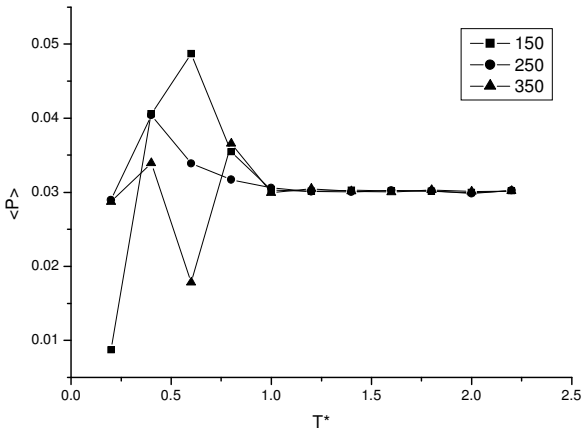
Şekil 4.9 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

T*=1,0 kritik sıcaklığı Şekil 4.9' daki sistem için yaklaşık olarak belirlenen kritik sıcaklık değeridir.

.

Tablo 4.6 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerji değerleri

T^*	<U> (N=150)	<U> (N=250)	<U> (N=350)
0,2	-8,487217	-8,483678	-8,568728
0,4	-7,094323	-7,087677	-7,126108
0,6	-4,193085	-4,140548	-4,131233
0,8	-2,755500	-2,772363	-2,763923
1,0	-0,338255	-0,358015	-0,349919
1,2	-0,230160	-0,234197	-0,237611
1,4	-0,180939	-0,176833	-0,179098
1,6	-0,146027	-0,143341	-0,141495
1,8	-0,122021	-0,123069	-0,121151
2,0	-0,105429	-0,101428	-0,105318
2,2	-0,093549	-0,091120	-0,089663

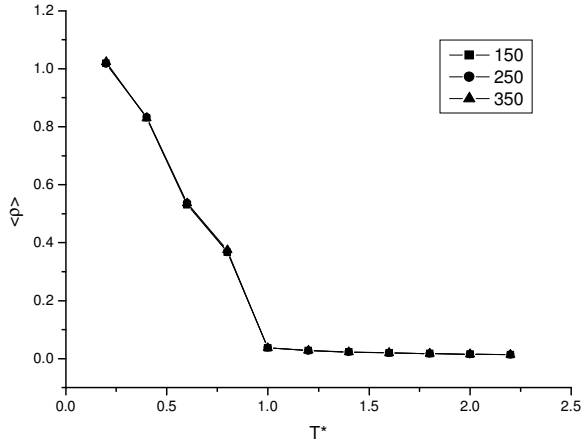


Şekil 4.10 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.10' da sistemin denge durum sıcaklığı T*=1,0 civarı olarak belirlenmiştir

Tablo 4.7 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama basınç değerleri

T^*	<P> (N=150)	<P> (N=250)	<P> (N=350)
0,2	0,008716	0,028958	0,028711
0,4	0,040556	0,040403	0,033923
0,6	0,048719	0,033887	0,017803
0,8	0,035468	0,031705	0,036568
1,0	0,030286	0,030584	0,029929
1,2	0,030132	0,030099	0,030454
1,4	0,030256	0,030030	0,030123
1,6	0,030180	0,030236	0,030015
1,8	0,030119	0,030183	0,030295
2,0	0,029939	0,029840	0,030091
2,2	0,030171	0,030251	0,030160



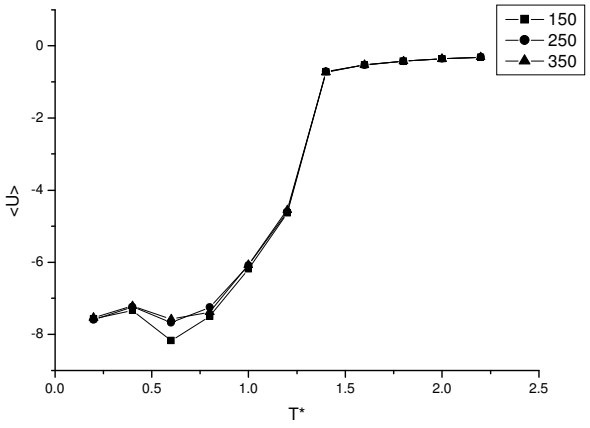
Şekil 4.11 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluğun indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

T*=1,0 kritik sıcaklığı civarı Şekil 4.11 için sistemde dengeye ait sıcaklıktır.

Tablo 4.8 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluk değerleri

T^*	<ρ> (N=150)	<ρ> (N=250)	<ρ> (N=350)
0,2	1,018911	1,016956	1,023699
0,4	0,829740	0,832652	0,829936
0,6	0,530316	0,537352	0,535916
0,8	0,367254	0,367190	0,374399
1,0	0,037365	0,038218	0,037459
1,2	0,028061	0,027998	0,028386
1,4	0,023126	0,022864	0,022973
1,6	0,019776	0,019775	0,019564
1,8	0,017214	0,017242	0,017382
2,0	0,015281	0,015204	0,015327
2,2	0,013906	0,013930	0,013909

4.2.3.2 $P^* = 0,1$ İçin

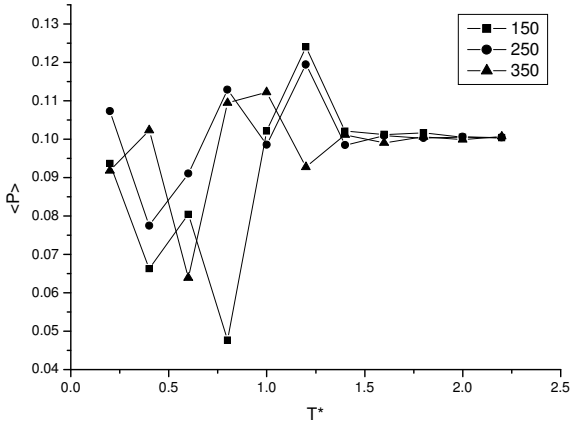


Şekil 4.12 150, 250 ve atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.12' de sistemin denge durumuna ulaşmaya başladığı kritik sıcaklık T*=1,5 değeri civarındadır.

Tablo 4.9 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerji değerleri

T^*	<U> (N=150)	<U> (N=250)	<U> (N=350)
0,2	-7,576003	-7,597251	-7,542502
0,4	-7,338229	-7,237508	-7,212118
0,6	-8,174087	-7,672394	-7,581676
0,8	-7,502856	-7,245850	-7,385708
1,0	-6,190469	-6,085022	-6,071898
1,2	-4,638284	-4,607461	-4,553731
1,4	-0,723388	-0,712000	-0,734901
1,6	-0,524753	-0,534253	-0,524451
1,8	-0,426512	-0,425514	-0,427890
2,0	-0,358256	-0,358287	-0,360463
2,2	-0,311685	-0,314745	-0,313364

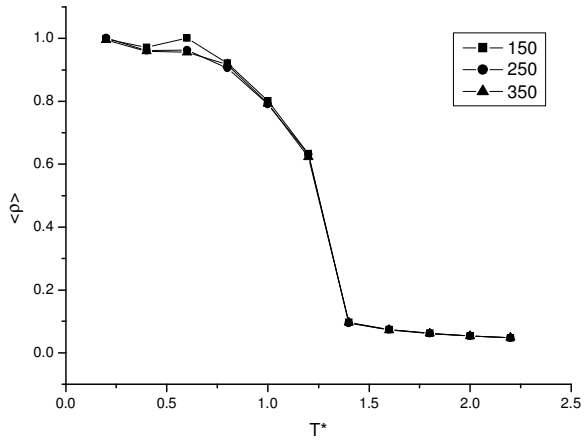


Şekil 4.13 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

T*=1,5 sıcaklık değeri civarı, Şekil 4.13 için yaklaşık denge sıcaklık değeri olarak saptanmıştır.

Tablo 4.10 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama basınç değerleri

T^*	<P> (N=150)	<P> (N=250)	<P> (N=350)
0,2	0,093643	0,107334	0,091791
0,4	0,066230	0,077494	0,102285
0,6	0,080435	0,091055	0,063915
0,8	0,047619	0,112916	0,109463
1,0	0,102161	0,098547	0,112200
1,2	0,124070	0,119431	0,092769
1,4	0,102086	0,098462	0,101112
1,6	0,101219	0,100931	0,099028
1,8	0,101665	0,100249	0,100654
2,0	0,100504	0,100615	0,099917
2,2	0,100402	0,100420	0,100728



Şekil 4.14 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluğun indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

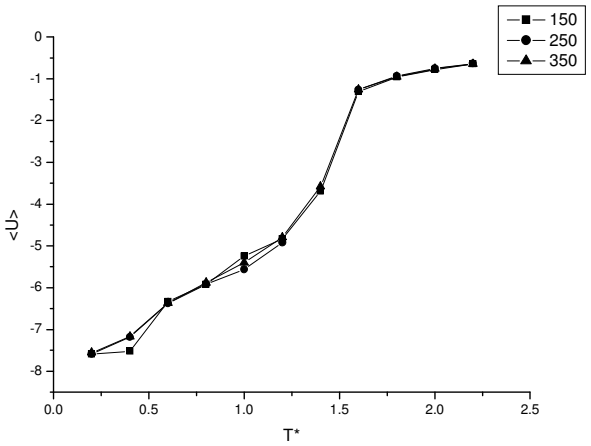
Şekil 4.14' de kritik sıcaklık T*=1,5 değeri civarındadır.

.

Tablo 4.11 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluk değerleri

T^*	$<\rho>$ (N=150)	$<\rho>$ (N=250)	$<\rho>$ (N=350)
0,2	0,997764	1,001712	0,994995
0,4	0,971170	0,961138	0,959044
0,6	1,001206	0,962223	0,955635
0,8	0,920684	0,905103	0,916431
1,0	0,801365	0,790606	0,791769
1,2	0,632829	0,630793	0,622915
1,4	0,096540	0,094040	0,096283
1,6	0,073673	0,074146	0,072196
1,8	0,062283	0,061759	0,061764
2,0	0,053607	0,053768	0,053344
2,2	0,047775	0,047788	0,047978

4.2.3.3 $P^* = 0,2$ İçin

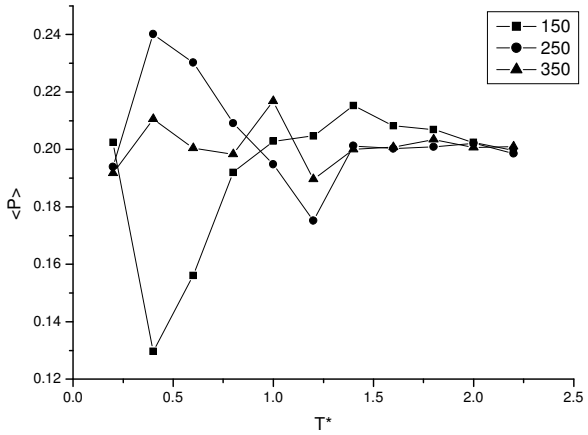


Şekil 4.15 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerjinin indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.15'de sistem için denge sıcaklığı yaklaşık olarak T*=1,8' dir.

Tablo 4.12 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama enerji değerleri

T^*	<U> (N=150)	<U> (N=250)	<U> (N=350)
0,2	-7,587900	-7,581533	-7,555805
0,4	-7,519475	-7,183318	-7,167612
0,6	-6,327326	-6,377972	-6,366062
0,8	-5,917021	-5,919615	-5,881599
1,0	-5,241354	-5,561854	-5,396514
1,2	-4,827942	-4,919027	-4,798295
1,4	-3,689352	-3,509059	-3,580846
1,6	-1,307734	-1,257963	-1,257473
1,8	-0,957493	-0,936633	-0,955141
2,0	-0,784447	-0,756068	-0,761926
2,2	-0,644150	-0,637049	-0,645987

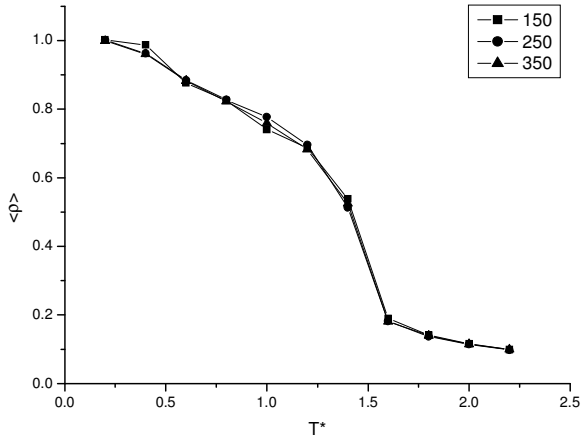


Şekil 4.16 150, 250 ve 350 atom için ortalama basıncın indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

T*=1,8 kritik sıcaklık değeri, Şekil 4.16 için sisteme ait yaklaşık denge değeri olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.13 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama basınç değerleri

T^*	<P> (N=150)	<P> (N=250)	<P> (N=350)
0,2	0,202501	0,193923	0,191753
0,4	0,129638	0,240167	0,210562
0,6	0,156166	0,230215	0,200461
0,8	0,191967	0,209118	0,198351
1,0	0,202869	0,194783	0,216895
1,2	0,204666	0,175174	0,189613
1,4	0,215239	0,201252	0,200011
1,6	0,208199	0,200259	0,200812
1,8	0,206915	0,200868	0,203414
2,0	0,202414	0,202191	0,200662
2,2	0,199678	0,198561	0,201021



Şekil 4.17 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluğun indirgenmiş sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.17 için T*=1,8 kritik sıcaklığı civarında sistem denge halini almaya başlar.

Tablo 4.14 İndirgenmiş sıcaklık ve 150, 250 ve 350 atom için ortalama yoğunluk değerleri

T^*	$<\rho>$ (N=150)	$<\rho>$ (N=250)	$<\rho>$ (N=350)
0,2	1,001668	1,001283	0,998680
0,4	0,987204	0,962262	0,960221
0,6	0,876654	0,884437	0,882708
0,8	0,825084	0,826901	0,822447
1,0	0,740797	0,777119	0,759257
1,2	0,687425	0,695968	0,682483
1,4	0,538386	0,513129	0,524970
1,6	0,189775	0,181886	0,181133
1,8	0,141466	0,136973	0,139531
2,0	0,116019	0,114312	0,114753
2,2	0,098951	0,098092	0,099630

BÖLÜM BEŞ
TARTIŞMA

Bu çalışmada, izotermal-izobarik topluluktaki (sabit-NPT) MC simülasyon programı kullanılarak farklı atom sayıları, farklı indirgenmiş sıcaklıklar ve farklı indirgenmiş basınçlarda incelemeler söz konusudur. Dördüncü bölümde bahsedildiği gibi, incelemeler doğrultusunda enerji, basınç ve yoğunluk gibi niceliklerin Monte Carlo (MC) döngüsüne ve indirgenmiş sıcaklığa göre gösterdiği değişimler gözlenmiştir.

İlk incelemelerde belirli bir atom sayısı, indirgenmiş basınç ve indirgenmiş sıcaklık değeri için enerji, basınç ve yoğunluk niceliklerinin MC döngüsüne göre değişimleri dalgalanma vermiştir. Dalgalanmalar ortalama bir değer civarında meydana gelmektedir. Bu değer her bir durum için belirlenebilmiştir.

Aynı indirgenmiş basınç ve indirgenmiş sıcaklık değerinde çalışılan tüm atom sayıları için ortalama enerjinin MC döngüsüyle değişimi de incelenmiştir. Şekil 4.5' den görüldüğü gibi belirli bir döngü sayısına kadar tutarlılık gösteren sonuçlar bu değerden sonra ilk incelenen parçacık sayısı için tutarlılığı bozar. Bunun nedeni istatistiksel sapmalardır.

İncelemeler kapsamında aynı indirgenmiş basınç değerinde indirgenmiş sıcaklıklara göre farklı atom sayılarına ait ortalama enerji, ortalama basınç ve ortalama yoğunluk değerlerinin değişimi gözlenmiştir. Bu değişimler, belirli bir kritik sıcaklık değerine kadar devam eder. Bu sıcaklıktan itibaren sabit bir değer alırlar. Böylece belirlenebilen kritik sıcaklık değerleri üç farklı durum için tutarlılık gösterir.

Son olarak farklı indirgenmiş basınçlarla çalışılmış ve ortalama enerji, ortalama basınç ve ortalama yoğunluk değerlerinin indirgenmiş sıcaklıklara göre değişimi gözlenmiştir. Aynı indirgenmiş basınç değerinde ortalamalara ait değişimler benzerdir. Benzer biçimde, denge durumuna geçişteki kritik sıcaklıklar da aynıdır.

İndirgenmiş basınç değerleri değiştirildiğinde ise kritik sıcaklar buna paralel olarak değişim gösterirler.

Çalışmada kullanılan değerler izotermal-izobarik topluluğa (sabit-NPT) ve bilgisayar gücüne uygun olarak belirlenmiştir. Elverişli ortamlarda daha büyük atom sayısı ve MC döngüleri için de inceleme yapılabilir.

KAYNAKLAR

Akino, N.& Germano, G. & Phuong, N. H. (2002). *Simulations of Liquid Crystals: Bulk Structure and Interfacial Properties.* Jülich, NIC Series. 9, 335-346

Allen, M. P. & Tildesley, D. J. (1989). *Computer Simulations of Liquids.* Oxford: Clarendon Press.

Allen, M. P.& Tildesley , D. J. (1993). *Computer Simulation in Chemical Physics*. London: Kluwer Academic Publishers.

Balkır, Ö. (1996). *Monte Carlo Simulation Studies of Liquid Crystalline Behavior of Cyanobiphenyl Compounds*. Yüksek Lisans Tezi ODTÜ.

Barmes, F. (2003). *Computer Simulation of Confined and Flexoelectric Liquid Crystalline Systems*. Doctorate Thesis. Sheffield Halam University.

Bates, M. A. & Luckhurts, G. R. (1997). *Computer Simulatin Studies of Anizotropic Systems. The Density and Temperature Dependence of The Second Rank Orientational Order Parameter For The Nematic Phase of a Gay- Berne Liquid Crystal*. Chemical Physics Letters. 281, 193-198.

Biletler, J. L. & Smondyrev A. M. & Loriot, 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 Physic*s. Berlin: Springer.

Chandrasekhar, S.(1977**).** Liquid Crystals. London: Cambridge Universty Press.

Collings, Peter J. & Pate,l Jay S. (1997). Handbook Of Liquid Crystal Research. NY: Oxford: Oxford University 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 Eloktro-optik Özellikleri*. Lisans Bitirme Projesi. Buca: Dokuz Eylül Üniversitesi.

De Gennes, P.G. & Prost, J. (1993). *The Physics of Liquid Crystals* (2nd ed.). Oxford: Clarendon Pres

De Jeu, W. H. (1988). *Thermotropic Liquid Crystals, Fundementals*. 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

Lueder, E. (2001). *Liquid Crystal Displays*. NY: John Wiley&Sons.

Lukac, R. and Vesely, F. J. (2001). *Simulating Phase Transitions in Binary Liquid Crystal Films*. J. Chem. Phys., 115.

McDonald (1972). NPT- *Ensemble Monte Carlo Calculations for Binary Liquid Mixtures*. Mol. Phys. 23, 41-58.

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 - Ammonnium 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.

Phuong, N. M.. & Germano, G. & Schmid F. (2002). *The Direct Correlation Function in Nematic Liquid Crystals From Computer Simulation*. Computer Physics Communications. 147, 350-353

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.

Stegemeyer, H. (1994). *Liquid Crystals* (3rd ed.). NY: Springer

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.