

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIVI SİSTEMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DERYA KOŞUCUOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HASAN TATLIPINAR**

İSTANBUL, 2013

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI SİSTEMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Derya KOŞUCUOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 03.07.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri FizikAnabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ**olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. HasanTATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali TUTAY

İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Kutsal BOZKURT

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Çalışma olarak böyle bir konuyu seçmemdeki en büyük sebeplerden bir tanesi üzerinde bireysel olarak çalışabileceğim ve laboratuvar ortamlarındaki karşılaşmamın muhtemel olduğu çeşitli ekipman eksiklikleri ile kısıtlanmayacağım bir konu olmasaydı. Fizik kanunları ile yönetilen bir varoluşta, simülasyonlar kullanarak çeşitli sistemleri taklit etmek, benim için keyifli bir aktivite olmanın yanında bu kanunları daha iyi anlamama fırsat veren bir çalışma oldu.

Öncelikle bu tezi hazırlamam sırasında bana her zaman destek olan,değerli hocam Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR'a saygıyla teşekkürlerimi sunarım. Bütün hayatım boyunca bana gösterdikleri manevi ve maddi destekten ötürü arkadaşım ve ağabeyim Deniz KOŞUCUOĞLU başta olmak üzere annem Nur ve babam Sedat KOŞUCUOĞLU'na ve değerli arkadaşlarıma teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs, 2013

Derya KOŞUCUOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
MOLEKÜLER DİNAMİK ve DİĞER SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ.....	5
2.1 Bilgisayarın Sınırları	5
2.2 Bilgisayar Simülasyonları	6
2.2.1 Monte Carlo	8
2.2.2 Moleküler Dinamik.....	10
2.3 Moleküler Dinamik Simülasyonlarının Diğer Simülasyonlardan Farkı.....	12
2.4 Moleküler Dinamiği Kullanım Amaçları	13

BÖLÜM 3

METOT.....	14
3.1 Giriş	14
3.2 İstatistik Fiziği ile Moleküler Dinamik Yöntemi Arasındaki İlişki.....	16
3.3 Etkileşme Potansiyelleri.....	18
3.3.1 Etkileşme Potansiyellerinin belirlenmesi.....	19
3.3.2 Kesme Mesafesinin ve Etkileşme Potansiyellerinin Hesaplanması	22
3.4 Etkileşmeye Girecek Taneciklerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler .	23
3.4.1 Bütün Çiftler Metodu.....	23
3.4.2 Hücrelere Bölme Metodu	24
3.4.3 Komşu Listeleme Metodu	26
3.5 Hareket Denklemleri ve İntegral Alma Yöntemleri.....	27
3.5.1 Leapfrog-Verlet Algoritmaları	28
3.5.2 Predictor Corrector Algoritmaları	30
3.6 Simülasyon Bölgesinin Hacminin Belirlenmesi	31
3.6.1 Periyodik Sınır Koşulları	32
3.7 Kullanılan Birim Sistemi	33
3.8 Başlangıç Koşulları	34
3.8.1 Başlangıç Konumlarının Belirlenmesi.....	35
3.8.2 Başlangıç Hızlarının Belirlenmesi	35

BÖLÜM 4

İNCELENEN SİSTEMLER	37
4.1 Argon.....	37
4.1.1 Kullanılan Birim Sistemi, Boyutsuzlaştırma İşlemi	38
4.1.2 İntegral Alma Metodu.....	38
4.2 Rijid Molekül Su	39
4.2.1 Moleküler Yapının Oluşturulması	40
4.2.2 Etkileşme Potansiyeli	41
4.2.3 Kullanılan Birim Sistemi, Boyutsuzlaştırma İşlemi	43
4.2.4 Etkileşmeye Girecek Parçacıkların Belirlenmesi	43
4.2.5 Quaternionlar.....	44

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER	46
5.1 Argon.....	46
5.1.1 Korunum Yasaları	46
5.1.2 Farklı Büyüklükteki Zaman Adımları İle Elde Edilen Sonuçlar.....	50

5.1.3 Hız Dağılımı ve Sistemin Denge Durumu	53
5.1.4 Parçacık Konumları	54
5.1.5 Radyal Dağılım Fonksiyonu	55
5.2 Su	57
5.2.1 Korunum Yasaları	59
5.2.2 Radyal Dağılım Fonksiyonu	61
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGE LİSTESİ

a	İvme
c_v	Isı kapasitesi
D	Difüzyon katsayısı
δr	Bir MC adımında, bir parçacığın yer değiştirmesi
E	Toplam enerji
ϵ	MD birimlerinde, enerji birimi
F	Kuvvet
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
K	Kinetik enerji
k_B	Boltzman sabiti
m	Kütle
N	Parçacık sayısı
η	Viskozite
$\vec{\nabla}$	Gradient operatörü
P	Basınç
R	Yarıçap
r	Konum
r_c	Kesme (cut-off) mesafesi
ρ	Yoğunluk
$S(k)$	Yapı faktörü
$S(Q)$	Yapı faktörü
σ	Uzunluk birimi
σ_i	i büyüklüğündeki standart sapma
T	Sıcaklık
t	Zaman
μ	Kimyasal potansiyel
U	Potansiyel enerji

KISALTMA LİSTESİ

FPMD	First Principles Molecular Dynamics
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte Carlo
MD	Moleküler Dinamik

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Katı kürelerin etkileşme potansiyeli	19
Şekil 3.2 LJ etkileşme potansiyeli	21
Şekil 3.3 Bütün çiftler metodu.....	24
Şekil 3.4 Hücrelere bölme metodu.....	25
Şekil 3.5 Komşu listeleme metodu	27
Şekil 3.6 Periyodik sınır koşulları	33
Şekil 4.1 TIP4P su modeli.....	41
Şekil 5.1 Argon, ortalama enerji - zaman eğrisi	49
Şekil 5.2 Argon, σ_{Enerji} - zaman eğrisi	50
Şekil 5.3 Farklı zaman adımı büyüklükleri ile enerji - zaman eğrisi	51
Şekil 5.4 Farklı zaman adımı büyüklükleri ile σ_{Enerji} - zaman eğrisi	51
Şekil 5.5 Farklı zaman adımı büyüklükleri ile σ_{Enerji} - zaman eğrisi	52
Şekil 5.6 Farklı anlardaki hız - olasılık dağılımları	53
Şekil 5.7 Farklı başlangıç koşullarının sonuçlara etkisi	54
Şekil 5.8 Argon, (deneysel) yapı faktörü	56
Şekil 5.9 Argon, (deneysel) radyal dağılım fonksiyonu	56
Şekil 5.10 Argon, (simülasyon) radyal dağılım fonksiyonu	57
Şekil 5.11 Su, ortalama enerji - zaman eğrisi	60
Şekil 5.12 Su, σ_{Enerji} - zaman eğrisi.....	60
Şekil 5.13 Su, (deneysel) radyal dağılım fonksiyonu	61
Şekil 5.14 Su, (simülasyon) radyal dağılım fonksiyonu	62
Şekil 5.15 NaCl, ortalama enerji - zaman eğrisi.....	65
Şekil 5.16 NaCl, σ_{Enerji} - zaman eğrisi	65
Şekil 5.17 NaCl, (deneysel) radyal dağılım fonksiyonu	66
Şekil 5.18 NaCl (simülasyon) radyal dağılım fonksiyonu.....	66

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1 Argon çalışmasının sonuçları	46
Çizelge 5.2 Su çalışmasının sonuçları	57
Çizelge 5.3 NaCl çalışmasının sonuçları.....	61

SIVI SİSTEMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Derya KOŞUCUOĞLU

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Teknolojinin gelişmesi ile doğayı anlamakta kullandığımız yöntemler ve cihazlarda gelişti. Daha önce bir doğa olayını anlamak için onu fiziki bir sistemle modellerken, günümüzde bilgisayar ortamlarında sanal olarak modellemek mümkündür.

Bu çalışma içerisinde, çok parçacıklı sistemleri incelerken en çok kullanılan yöntemlerden biri olan Moleküler Dinamik yönteminin ne olduğu, bu yöntemin nasıl kullanılabileceği, ne gibi sonuçlar elde edilebileceğine dair konulara yer verilmiştir.

Moleküler Dinamik yönetiminin nasıl kullanılabileceği ile ilgili bilgi verildikten sonra da bu yöntem ile üç farklı sistem incelenmiş ve elde edilen sonuçlar, laboratuvar ortamlarında elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik, sıvı-hal, NaCl, H₂O, Argon, simülasyon

ABSTRACT

INSPECTING STRUCTURAL PROPERTIES OF LIQUID SYSTEMS BY USING MOLECULAR DYNAMICS METHOD

Derya KOŞUCUOĞLU

Department of Physics
MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

The methods and equipments we use while understanding the nature improved by technological advancements. Almost one century ago we needed to imitate physically the aspect of nature we want to study where now, we can use computers to create virtual imitations.

This study is about Molecular Dynamics which is one of the most popular method in many-particle physics. After the chapters which included the instructions about using Molecular Dynamics, there are three different systems analyzed by using Molecular Dynamics method and result compared with actual laboratory experiments.

Keywords: Molecular dynamic, liquid-phase, NaCl, H₂O, argon, simulation

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Bu bölümde fizikte kullanılan bilgisayar simülasyonları ile ilgili önemli belli başlı çalışmalar sıralanmıştır.

1953, [1]. Nicholas Constantine Metropolis ve diğerleri tarafından yayımlanan bu makale ile fizik problemlerini çözebilecek Monte-Carlo metodu doğmuş oldu. Rastgele üretilen sayılarla, gerçek bir konfigürasyon uzayının olası mikro durumları incelendi. Bu sırada da rastgele yapılan hareketleri kısıtlamak için parçacıkların enerjileri kullanıldı ve elde edilen sonuçların istatistik fiziğinin öngördüğü sonuçlar ile tutarlılık içinde olduğu görüldü.

1955, [2]. 1953 yılında başlamış olan ve o yıllarda nümerik deney (numerical experiment) bugünlerde ise bilgisayar simülasyonu diye isimlendirilen bir çalışmanın raporudur. Titreşen bir sistemin yaptığı titreşimi incelemişlerdir. Ancak çalışma öncesinde teorik olarak öngördükleri sonuçların doğru olmadığını fark etmişlerdir. Bu da non-linear sistemlerin karmaşıklığını ve onları anlamada bilgisayarın ne kadar önemli olduğunu ortaya koymuştur. 2008 yılında bu çalışmaya ilişkin bir makale daha yayınlanmıştır [3].

1957, [4]. Monte Carlo metodu ile katı kürelerden oluşmuş bir sistemin, faz geçişlerinin incelenmesi.

1959, [5]. Çok parçacıklı bir sistemin hareket denklemleri, nümerik olarak çözülerek sistemin denge öncesi ve dengeye oturduktan sonraki özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma, bugün anladığımız anlamıyla moleküler dinamik yönteminin kullanıldığı ilk çalışmadır.

1960, [6]. İlk defa bir Moleküler Dinamik simülasyonunda Born-Mayer potansiyeli incelenmiştir. Bakır (Cu) bir hedefe radyasyonun verdiği zarar incelenmiştir. Bu aynı zamanda, Moleküler Dinamik metodunun malzeme biliminde ilk kullanılışıdır.

1964, [7]. Aneesur Rahman, argon atomlarından oluşmuş bir sistemde hem çekici hem de itici etkileri ifade etmek için Lennard-Jones potansiyelini kullandı. Bu makalede anlatılan çalışmadaki kullanılan yöntemlerin bazıları günümüz modern Moleküler Dinamik çalışmalarında bile halen kullanılmaktadır.

1968, [8]. Diatomik moleküllerden oluşmuş sıvı ile yapılan ilk çalışmadır. Atom çiftlerinin zamana bağlı konumlanmalarını göstermişlerdir.

1971, [9]. Sıvı haldeki su molekülleri ile yapılan ilk moleküler dinamik çalışması. Suyun moleküler oluşun yapısı o zaman için oldukça karmaşık bir problem olarak görülüyordu.

1976, [10]. Moleküler dinamik yönteminin biyokimya alanındaki ilk kullanımı. Proteinlerin incelendiği ilk çalışma olduğu için özellikle moleküler biyoloji alanında çok önemli bir çalışma olarak görülür.

1983, [11]. Lennard-Jones potansiyelinin metallerde kullanılması için parametrelerin nasıl hesaplanacağını gösteren çalışmadır.

1984, [12]. Moleküler dinamikte Nosé–Hoover thermostat, olarak bilinen yöntemin ilk defa uygulanması. Bu çalışmaya kadar, sıcaklıkta oluşan bu kaymanın sonuçları etkilememesi için zaman adımı küçük tutuluyordu.

1985, [13]. Ab initio ya da First Principles Molecular Dynamics (FPMD) olarak bilinen yöntemin doğuşu. Bu yöntemde atomların elektron dizilimleri kullanılarak parçacıklar arasındaki etkileşme potansiyelinin tanımlanmasına gerek kalmadan çalışılabilir. Bilgisayar kaynağı anlamında oldukça zorlayıcı bir yöntem olsa da, etkileşme potansiyeli

kullanımına gerek bırakmadan çalışabildiği ve şimdiye kadar hep klasik fiziğin sınırları içerisinde kalmış moleküler dinamik metodunu kuantum fiziğine taşıdığı için çığır açan bir çalışma olarak görülür.

1991, [14]. Bu zamana kadar Moleküler Dinamiğin çalışma alanını kısıtlayan uzun erimli kuvvetlerle çalışmama problemi ilk defa bu çalışma ile aşılmıştır. Bu problemi bugüne kadarki moleküler dinamik çalışmalarında yapılan, her adımda kuvvetlerin hesaplanması yerine, çok sayıda adımda bir kuvvetleri hesaplayarak aşmışlardır.

Bu tezde üç farklı sıvı sistemi incelenecektir. Argon sıvısı, Yüksek sıcaklıkta ergimiş NaCl iyonik sıvısı ve su.

Maddenin katı, sıvı, gaz hallerini göz önüne aldığımızda katılar için belli kristal örgü modellerini temel alan hesaplamalar çeşitli yapılabilir, gazlar için ise akışkanlar mekaniği temel alınarak gazların basınç, sıkışabilirlik gibi çeşitli özellikleri incelenebilir.

Sıvı hal katı ve gaz halinin arasında yer alır. Bu nedenle sıvıyı oluşturan atom veya moleküller ne tamamen örgü noktalarında sabittirler ne de gaz parçacıkları gibi tamamen serbestçe hareket ederler. Bu durumda sıvıyı oluşturan atom veya moleküller belli bir etkileşme yardımı ile genel olarak bir yerel veya orta mesafe yapıya sahip olurlar. Bu yapıya göre çeşitli fiziksel özelliklere sahip olurlar. Etkileşme türünün yapısına göre bu tür sistemlerini dağılım fonksiyonları verebilen integral denklem teorisi gibi analitik teoriler, ancak basit etkileşme terimleri için kullanılabilir. Etkileşme terimi karmaşıktıkça analitik teorileri çözmek zorlaşır veya mümkün olmaz , bu durumda moleküler dinamik gibi bir yöntem ihtiyacı vardır.

1.2 Tezin Amacı

MD (Moleküler Dinamik) ve MC (Monte Carlo).gibi yöntemler, fizik kanunlarının nasıl işlediğini ve maddelerin mikro ölçekteki özelliklerinin, makro ölçekteki durumunu nasıl etkilediğini anlamak açısından çok büyük önem teşkil etmektedirler. Bu sebeple de fiziğin bu alanında çalışacak kişilerin normal çalışmalarında paket programlar kullanacak dahi olsa basit sistemleri bu yöntemle dayalı yazdığı programlarla incelemesi

ilerideki çalışmalarında karşısına çıkabilecek problemleri anlama ve çözmede kendisine çok büyük fayda sağlayacaktır. Bu tez basit sistemleri moleküler dinamik yöntemi ile kendi yazdığı programlarla incelemeye karar vermiş kişilere nelere dikkat edilmesi gerektiğini anlatan ve ne gibi sonuçlar elde edebileceği konusunda açıklamalar içeren bir Türkçe kaynak olarak düşünülmüştür. Özellikle fizik simülasyonları ile ilgili Türkçe kaynakların azlığı lisans seviyesinde simülasyon deneylerinin göz ardı edilmesine sebep olmaktadır. Oysa günümüzde bilgisayar deneyleri, laboratuvar deneyleri kadar ciddi bir çalışma alanına dönüşmüştür. Bu yüzden de bu konudaki eksikliğin azaltılması adına bu çalışma içerisinde Moleküler Dinamik yönteminin ne olduğu, nasıl kullanılabileceği, nasıl sonuçlar elde edilebileceği, hangi algoritmaların ne gibi durumlarda kullanılması gerektiği gibi temel konulara yer verilmiştir.

1.3 Hipotez

Moleküler Dinamik yöntemi kullanılarak incelenen sistemde elde edilen sonuçlar, gerçek deneylerde elde edilen sonuçlarla aynı doğruluk değerine sahiptir. Bu nedenle, gerçek deneyde, deney koşullarını oluşturmaktaki zorluklar, sağlık ve kirlilik gibi nedenlerle zor ve sakıncalı durumlarda, moleküler dinamik yöntemi kullanılarak gerçek deneyde elde edilecek sonuçlara ulaşılır.

MOLEKÜLER DİNAMİK ve DİĞER SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ

Geçtiğimiz son otuzyılda fizikte ve diğer bilim dalarında, bilgisayar kullanımı çok yaygın bir hale geldi. Ancak, problemleri çözerken bilgisayar kullanılıyor olması demek, bilgisayarların, problemleri bizim için çözdükleri anlamına gelmez. Bilgisayarlar, ancak her şey en temel düzeyde, anlayabilecekleri dilde, ifade edildiğinde doğru sonuç üretirler. Bunun yanında, günümüz bilgisayar teknolojisinin geldiği noktaya rağmen, fizik problemlerini bilgisayar kullanarak çözmek için yaklaşımlar ve basitleştirmeler yapmak gerekmektedir. Bu yüzden, çalışacağı alanda bilgisayar kullanmayı düşünen kişinin, çalışacağı konu hakkında bilgi sahibi olması gerektiği kadar, bilgisayar hakkında da bilgi sahibi olması gerekmektedir. Aksi bir durumda, çalıştığı problemi bilgisayar dilinde ifade edebilmesi mümkün olmayacaktır[15].

2.1 Bilgisayarın Sınırları

Bir fizik problemini bilgisayarda ele alırken, günümüz bilgisayar teknolojisinin ulaştığı şaşırtıcı noktaya rağmen, problemleri çözmek için bazı basitleştirmeler yapmak gerekmektedir. Bu basitleştirmeleri yapabilmek için ise yine bilgisayarların sınırlarını iyi bilmek gerekmektedir. Bu sınırların bazıları teknoloji ilerledikçe ortadan kalkabilecek sınırlamalarken, bir kısmı şu anki bilgisayarların en temel çalışma prensiplerinden kaynaklanmaktadır.

Bilgisayarların performanslarının yetersizliğinden kaynaklanan durumlarda, süper bilgisayarlar ya da paralel çalıştırılan bilgisayarlar devreye girer. İkinci durum olan bilgisayarların çalışma prensibiyle ilgili soruna verilebilecek en basit örnek, bilgisayarda sayıların süreksiz olmasıdır. Yani 1 ve 2 rakamları arasında matematik gözü ile bakıldığında sonsuz reel sayı bulunurken, bilgisayarda sonlu miktarda sayı bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı integral alma gibi sayıların sürekliliğine dayanan işlemlerde, nümerik bir hata ortaya çıkmaktadır. Bu nümerik hata bir tek hesap için çok küçük görünse de, bilgisayarda yapılan bir çok işlem tekrar etmeye dayalı olduğu için dikkatli olunmazsa, başta küçük olan hata miktarı, 10.000 adım sonra sonuçları etkileyecek bir noktaya ulaşır[16].

Ancak şunu unutmamak gerekir, yapılan çalışmalarda bilgisayar kullanımının, yaklaşım yapmayı gerektiriyor olması ya da nümerik hataların varlığı, yapılan işlemlerin sonuçlarının hatalı olduğu ya da yapılan simülasyonlara dayanan öngörülerin yanlış olduğu anlamına gelmez. Çalışan kişi, bilgisayarların neler yapıp neler yapamadıklarını bildiği sürece, deneysel sonuçlarla uyumlu sonuçlar bulabilir.

2.2 Bilgisayar Simülasyonları

Günümüzde bilgisayar 'deneyleri', laboratuvar deneyleri ve teorik fizik kadar kabul görmüştür. Bilgisayar simülasyonları, özellikle çok parçacıklı sistemler için teori ve deney arasında bir köprü görevi görmektedir. Yeni bir teori ya da model ortaya atıldığında, yapılan ilk testlerden bir tanesi, söz konusu modeli kullanan bir simülasyon oluşturulmasıdır. Eğer simülasyon sonuçları, söz konusu alanda yapılan deneylerin sonuçları ile tutarlılık içerisinde ise modelin ya da teorinin doğruluğu daha kabul görür bir hale gelir [17]. Bu yöntemin çok parçacıklı sistemlerde kullanılmasının sebebi ise ortaya atılan nümerik modellerin, kağıt üzerinde çözümlerinin pratik zorluğudur.

Bilgisayar simülasyonları genelde sıvı fazdaki malzemeleri incelemek için kullanılmaktadırlar [18].

Bunun sebebi, gazları incelemede istatistik fiziğinin oldukça başarılı modeller oluşturmuş olmasıdır. Zaten birçok gazın istenen özellikleri, mevcut teorilerle hesaplanabilmektedir. Böyle bir model ortaya konulabilmesindeki en büyük etken ise, parçacıklar arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir düzeyde olmasıdır[19]. Gaz fazında, taneciklerin birbirleri ile etkileşimleri çok zayıftır, bu sayede de etkileşimler ihmal edilerek, hem karışık olmayan, hem de doğru sonuçlar üreten modeller geliştirilmiştir.

Katı fazdaki malzemelerin de yine çok doğru ve ayrıntılı sonuçlar üreten bir teorisi vardır. Ancak katı fazda, gaz fazındaki durumun tersine, parçacıklar arasındaki etkileşimler oldukça etkilidir. Bu duruma rağmen doğru sonuçlar üreten bir teorinin oluşturulabilmiş olmasının sebebi ise parçacıkların belli bir bölgede hapsolmuş olmalarıdır. Katı malzemeyi oluşturan tanecikler belli uzay noktalarından çok fazla uzaklaşamaz ve titreşim hareketi yaparlar yani net yer değiştirmeleri sıfır kabul edilebilir[20].

Sıvılarda ise tanecikler göreceli olarak serbest olsalar da aralarındaki etkileşimler ihmal edilebilecek seviyede değildir bu yüzden de gaz fazındaki maddelere yaklaşıldığı gibi yaklaşmak doğru sonuç vermeyecektir. Bunun yanında net yer değiştirmeleri de sıfır olmadığı için katı fazdaki maddelere yaklaşıldığı gibi yaklaşmak doğru sonuç vermeyecektir. Bu iki durumun birleşmesinden dolayı da sıvı fazdaki yapıların oturmuş bir teorisi yoktur. Bu yüzden de sıvı fazda bulunan maddeleri anlayabilmek için simülasyonlara sıkça başvurulur[18].

Günümüzde condensed matter ve istatistik fiziği alanlarında kullanılan, monte carlo (MC) ve moleküler dinamik (MD) olmak üzere iki temel simülasyon yöntemi bulunmaktadır[21]. Diğer yöntemlerin çoğu, bu yöntemlerden parçalar olarak oluşturulmuş melez yöntemlerdir [22]. Bu tez içerisinde, Moleküler Dinamik yöntemi kullanılmıştır. Hangi durumda hangi yöntemin kullanılacağına karar verebilmek için iki yöntemin de avantajlarının ve dezavantajlarının anlaşılması gerekmektedir.

2.2.1 Monte Carlo

Monte Carlo yönteminin doğuşu, dijital bilgisayarların yeni çıktığı 1953 yılına dayanır. Nicholas Constantine Metropolis'in yönettiği bir grup bilim adamı 1950'li yılların başlarında rastgele gelişen durumları inceleme temeline dayanan bir yöntem üzerinde çalışmaya başladılar ve ilk makalelerini 1953 yılında yayınladılar[1]. Böylece, ismini kumarhaneleri ile ünlü Monte Carlo bölgesinden alan bir simülasyon yöntemi doğar. İsmi Monte Carlo olmasının sebebi, yöntemin temelinde rastgelelik bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Temelindeki bu rastgelelik yüzünden bilgisayarın çalışma süresi açısından MolekülerDinamik yöntemine göre avantajlıyken, elde edilebilecek sonuçların çeşitliliği açısından daha sınırlıdır.

Bu sınır elbette fizik çalışmalarında elde edilebilecek sonuçlar açısından geçerlidir. Çünkü Monte Carlo simülasyonları, Moleküler Dinamiğin aksine sadece fizik alanında değil bir çok farklı alanda kullanılmaktadır. Ekonomi alanında [23], finans alanında [24], sistem mühendisliği çalışmalarında [25], [26] ve daha bir çok farklı alanda kullanılmaktadır. Özellikle anlaması ve farklı alanlara uygulamasında kolaylığı bu yöntemin kullanım alanlarındaki çeşitliliği oldukça arttırmaktadır.

Monte Carlo, stokastik bir yöntem olup, Moleküler Dinamik gibi deterministik değildir. Bu yüzden de fizik alanındaki çalışmalarda Moleküler Dinamiğin sunduğu kadar çeşitli sonuçlar sağlamaz.

T sıcaklığındaki bir ısı banyosu içerisinde, birbirleri arasında Lennard-Jones etkileşme potansiyeli olan taneciklerden oluşmuş bir sıvının denge durumu aşağıda belirtilmiş Monte-Carlo adımları takip edilerek incelenebilir. Aşağıda belirtilen adımlar izlenebilecek olan yöntemlerden sadece bir tanesidir [27].

N tane parçacık, oluşturulmuş simülasyon bölgesine dağıtılır.

N tane parçacıktan rastgele veya sırayla bir tanesi seçilir.

Seçilen parçacık hareket ettirilmeden önce, sistemdeki bütün parçacıklar arasındaki etkileşme potansiyeli (bu örnek için Lennard-Jones potansiyeli seilmişt)i kullanılarak parçacığın enerjisi bulunur U_1 .

Parçacığın bir sonraki adımdaki koordinatı, x, y, ve z eksenlerinin her birinde $[-\delta r_{\text{maksimum}}, \delta r_{\text{maksimum}}]$ arasında bir değer kadar hareket ettirilerek bulunur. Buradaki $\delta r_{\text{maksimum}}$ değeri, bir parçacığın, bir eksen üzerinde, tek bir adımda, izin verilen en büyük yer değiştirmedir.

Seçilen parçacığa bir önceki adımda belirtilen hareket yaptırıldıktan sonra parçacığın yeni enerjisi, nc adımdaki gibi tekrar hesaplanır ve U_2 bulunur. (2.1) bağıntısı ile ilk durum ve ikinci durum arasındaki enerji farkı hesaplanır.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2.1)$$

Yapılan hareketin tutulup tutulmayacağına ya da sistemin, parçacığın hareketinden önceki haline geri dndrlp dndrlmeyeceğine Metropolis algoritması ile karar verilir. Eğer $\Delta U < 0$ ise kabul edilir¹. Eğer $\Delta U > 0$ ise, (2.2) eştiiği ile p değeri hesaplanır. Hareketin tutulup tutulmayacağına karar vermek için $[0.0, 1.0)$ aralığından, rastgele bir Γ sayısı seçilir ve $p > \Gamma$ ise hareket kabul edilir.

$$p = e^{-\Delta U/T} \quad (2.2)$$

Hareket kabul edilirse, yeni konfigürasyon uzayı belirlenmişt olur ve hesaplanan ortalamalara bu durum da katılır. Eğer hareket kabul edilmez ise konfigürasyon uzayı hareket öncesindeki durumuna döndürülür.

Bu hareket ettirme iştlemi, sistem istenilen denge durumuna gelene kadar devam ettirilir.

¹Bilindiėi gibi sistemler potansiyel enerjilerini azaltacak yönde hareket etme yönünde eğilimlidirler. Dnyayzeyine yakın bir noktadan bırakılan bir objenin Dünya yüzeyine doğru çekilip potansiyel enerjisini sıfırlaması gibi.

2.2.2 Moleküler Dinamik

Moleküler Dinamik yönteminin doğuşu Monte Carlo yönteminden daha sonra olmasına rağmen, dayandığı prensipler ondan çok daha eskidir. Temel prensibi Newton'ın hareket yasalarına dayanmaktadır. Moleküler Dinamik yönteminin ne kadar güçlü olabileceğini, bilgisayarın icadından çok önce Laplace fark etmiştir. "Bir kişiye, doğanın sebep olduğu bütün kuvvetleri anlayabilme ve bunları analiz edebilme yeteneği verildiğini düşünelim. Bu kişi bu kuvvetleri hareket denklemlerini çözmek için kullandığı zaman, evrendeki en büyük cisimlerden en hafif atoma kadar her şeyin davranışındaki belirsizlik ortadan kalkacaktır. Gelecek de geçmiş de bu kişinin gözleri önüne serilecektir." [28]. "Laplace'ın şeytani" olarak da bilinen bu fikir ortaya atıldığı sırada elbette henüz kuantum fiziği ortada yoktu. Doğanın tamamen deterministik davrandığı varsayılıyordu.

Görüldüğü gibi Moleküler Dinamik fikri, ortada henüz bilgisayar yokken akıllardaydı. Zaten bu sebepten dolayı da dijital bilgisayarların çıkışından kısa bir süre sonra ilk moleküler dinamik çalışmalarına başlandı.

Bilindiği gibi 3 cisim problemi ve daha fazla sayıda cismi içeren problemlerin analitik çözümleri yoktur ve nümerik yaklaşımlar yapmak gerekmektedir[29]. Ayrıca, moleküler dinamiğin ilgilendiği atomik boyutlarda, kuantum mekaniği devreye girmekte ve yapılacak işlemleri daha karmaşık hale getirmektedir. Moleküler Dinamik metodu içerisine kuantum fiziği kurallarını ekleyerek çalışmak da mümkündür [30]. Ancak bir çok maddenin neredeyse bütün makroskobik özellikleri, kuantum boyutunda incelenmeden anlaşılabilir. Bu yüzden, bilgisayarların kapasitesi dahilinde çalışmak adına Moleküler Dinamik yöntemi, incelediği problemlere klasik fizik yaklaşımı yaparak çözüm arar. Özetlemek gerekirse, Moleküler Dinamik yöntemi, atomik boyuttaki N-cisim problemini, klasik fizik yaklaşımı altında, nümerik olarak çözmektir[31].

Konu ile ilgili ilk çalışma, 1955 yılında Enrico Fermi'nin liderliğinde yapılmıştır. Los Alamos bilgisayarı MANIAC I kullanılarak, 64 parçacıklı bir sistem incelenmiştir[2]. Bu

çalışmanın Moleküler Dinamiğin başlangıcı kabul edilmesi ve Monte Carlo'dan farklı bir yöntem olarak kabul görmesinin en önemli sebebi tamamen deterministik olmasıdır. Bunun anlamı, Monte Carlo yöntemindeki rastgeleliğin Moleküler Dinamik yönteminde var olmamasıdır.

Bir önceki bölümde olduğu gibi yine aralarında Lennard-Jones etkileşme potansiyeli olan ve T sıcaklığındaki bir ısı banyosu içerisinde bulunan sıvı fazdaki N tane atomdan oluşmuş olan bir madde, moleküler dinamik yöntemi ile inceleniyor olsun. Bu durumda aşağıdaki adımları izlenebilir.

Başlangıç koşulları belirlenir. Monte-Carlo yönteminden farklı olarak başlangıç koşulları belirlenirken bütün faz uzayı oluşturulur. Yani parçacıkların sadece konumları değil, başlangıç hızları da belirlenir. Parçacıkların ilk ivmeleri basitçe sıfır olarak alınır.

İki parçacık arasında birbirlerine etkiyen kuvvetler, aralarındaki etkileşme potansiyeline göre (bu örnekte Lennard-Jones olarak belirlenmişti) (2.3) bağıntısı ile hesaplanır.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U \quad (2.3)$$

Bütün parçacık çiftleri için bu işlem yapılarak her bir parçacığın üzerine etkiyen net kuvvet tespit edilir.

Parçacıklar üzerine etkiyen net kuvvetler ve parçacıkların kütleleri bilindiğinden (2.4) bağıntısı yardımıyla parçacıkların ivmeleri bulunabilir.

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2.4)$$

Parçacıkların ilk hızları, ivmeleri ve başlangıç konumları kullanılarak parçacıkların dt kadar süresonra nerede olacakları bulunur. Burada kullanılan dt bir simülasyon adımında geçen süredir.

Parçacıkların yeni konumları ve yeni hızları belirlendikten sonra incelenmesi istenen değerler kaydedilir.

İkinci adıma dönülerek, bu adıma kadar olan işlemler istenilen simülasyon süresi boyunca tekrar edilir ve elde edilen sonuçlar incelenir.

Görüldüğü gibi bir sistem, MD ile de incelense, MC ile de incelense, parçacıklar arasındaki etkileşme potansiyelini bilmemiz gerekmektedir. Eğer parçacıklar arasındaki etkileşme doğru bir şekilde belirlenmez ise parçacıklar üst üste binebilir veya çok yüksek hızlarda saçılabilirler¹.

2.3 Moleküler Dinamik Simülasyonlarının Diğer Simülasyonlardan Farkı

Monte Carlo metodunda, incelenen sistemin sadece konfigürasyon uzayı ile ilgilenilir. Faz uzayının konum kısmı kullanılır ancak momentum kısmı kullanılmaz. Parçacıkların hareketleri rastgele yönlerle atılmış adımlarla belirlenir. Atılan rastgele bir adımın kabul edilip edilmeyeceğine ise yeni konfigürasyon uzayındaki toplam potansiyel enerji ve Metropolis algoritması kullanılarak karar verilir. Yani parçacıkların hareketlerini belirlemede fizikte kabul görmüş yasalar kullanılmaz. Sistem denge durumuna gelene kadar geçtikleri yollar, doğayı taklit ederek bulunmadığı için sistemlerin sadece denge durumları incelenebilir. Bunun anlamı, sistemlerin dinamik özelliklerini incelemek isteyen birinin, yöntem olarak Monte Carlo'yu seçemeyeceğidir.

Cellular automaton gibi latis tabanlı, uzaysal olarak ayrık yöntemlerde mevcuttur [32]. Bu tip yöntemler bilgisayarın hesaplama zamanı açısından çok verimli olsalar da, bulabildikleri sonuçlar açısından Moleküler Dinamik yöntemi ile kıyaslandıklarında çok limitli kalırlar.

Moleküler Dinamik metodu, doğanın kendisini taklit etmeye çalıştığı için bilgisayarın hesaplama zamanı açısından zorlayıcı olup, bulabildiği sonuçlar açısından çok az limite sahiptir.

Monte-Carlo ve Moleküler Dinamik metodlarını birleştiren melez yöntemler de vardır[33],[34], [35], [36]. Ancak bu çalışma içerisinde bunlara yer verilmemiştir.

¹ Yüksek hızlarda saçılma durumu karşımıza sadece MD simülasyonlarında çıkabilir. MC'de söz konusu olmamasının sebebi, MC simülasyonlarında hız kullanılmaması, parçacıkların rastgele hareket etmesidir.

2.4 Moleküler Dinamiğin Kullanım Amaçları

Moleküler Dinamik yöntemlerinin bulabildiği sonuçlar açısından bu kadar çeşitli olması, kullanım amaçlarının ve alanlarının da çok çeşitli olmasını sağlar. Aşağıda sıralananlar belli bir sıraya konmamış kısa başlıklardır ancak Moleküler Dinamik bu başlıkların çok dışında da bir çok kullanım alanına sahiptir.

Temel çalışmalarda, difüzyonu, moleküler kaosu, denge durumundaki özellikleri incelemek veya etkileşme potansiyeli modellerini test etmek için kullanılabilir[31].

Faz geçişlerini incelemek için kullanılabilir [37].

Dielektrik özellikleri ya da spektroskopik özellikleri incelemek için kullanılabilir.

Likit kristalleri ya da iyonik sıvıları incelemek için kullanılabilir[38].

Polimer zincirlerini incelemek, oluşturdukları yapıları ve ortam şartlarındaki değişikliklere nasıl tepki gösterdiklerini incelemek için kullanılabilir[39], [40].

Polimer zincirlerinin incelendiği gibi Moleküler Biyoloji alanında da protein zincirlerini incelemek için kullanılabilir[41].

Yüksek enerjili parçacıkların sabit hedeflere gönderildiklerinde gözlemlenen çarpışmaları, benzetim yöntemiyle incelemek için kullanılabilir [42], [43].

BÖLÜM 3

METOT

3.1 Giriş

Moleküler dinamik yönteminin teorisi neredeyse tamamen klasik mekanik kurallarına dayanmaktadır. Söz konusu analitik mekanik kurallarının bir kısmı gözlemlere dayalı (Newton'ın hareket denklemi gibi) formülasyonlarken bir kısmı da (quaternionlar gibi) teorik çalışmaların ürünüdür.

Moleküler Dinamiğin incelediği en basit problemlerden biri olan, iç yapısı olmayan taneciklerle ilgilenildiğinde, Newton'ın ikinci yasasından çok az daha fazlası kullanılır. İç yapısı olan rijid moleküller söz konusu olduğunda ise dönme hareketlerini hesaplayabilmek için Euler denklemleri ya da bilgisayarda kullanılması daha kolay olan Hamilton quaternionları kullanılmaya başlanır. İçsel yapılarında serbestlik dereceleri olan polimer veya protein zincirleri gibi maddelerle çalışmaya başlandığında ise yapısından kaynaklanan bağ koşullarının hesaplara katılabilmesi için Lagrange denklemlerinin kullanılması gerekir. Yani Moleküler Dinamik içerisinde incelenen sistem ne olursa olsun, Analitik Mekanik kuralları yeterli olmaktadır.

Bu denklemlerin belli bir simülasyon alanı içerisinde, belli sayıda parçacık ile kullanıldığı göz önüne alınırsa, elimizdeki sistemde sabit kalan büyüklüklerin, enerji, tanecik sayısı ve hacim olduğu görülür. Enerjinin, tanecik sayısının ve hacmin sabit olduğu bir sisteme de, istatistik fiziği içerisinde mikro kanonik topluluk denir[44]. Bazı durumlarda,

sıcaklığın sabit olduğu, ya da basıncın sabit olduğu durumlar incelenmek istenebilir. Bu durumlarda, hareket denklemlerini bu şekilde sonuç vermesi için değiştirmenin yolları bulunmaktadır.

Moleküler dinamik simülasyonlarındaki dikkat edilmesi gereken noktalardan bir tanesi ise kullanılan fiziktir. Moleküler Dinamik yöntemleri, parçacıkların mikro durumlarını inceleyerek, makro durumları hakkında sonuçlara varır. Ancak incelenen tek bir taneciğin atom boyutunda olduğu göz önüne alınırsa, kuantum fiziği kullanılmasının gerektiği açıktır. Kuantum fiziğinde kullanılan Heisenberg belirsizlik ilkesine göre, herhangi bir anda bir parçacığın konumunu ve momentumunu mükemmel bir kesinlikle bilmek imkansızdır. Ancak Moleküler Dinamik metodu, her anda her bir parçacığın konumunu ve hızını kesin olarak bilmek üzerine kuruludur. Moleküler Dinamik simülasyonlarında kuantum fiziği yerine klasik fiziğin kullanılıyor olması yapılan basitleştirmelerden bir tanesidir.

Dikkat edilmesi gereken noktalardan bir tanesi de simülasyon süresinin yeterince küçük zaman adımlarına bölünerek çalışılmasıdır. Bunun için kesin bir değer olmasa da bir simülasyon adımının gerçek hayattaki 1ps'den daha büyük bir zaman aralığına denk gelmesi, her bir adımda yapılan hatanın daha büyük olmasına sebep olacaktır. Çünkü bir an dondurulup incelenirken, simülasyon alanı içerisindeki her parçacığın üzerine etkiyen net kuvvetler, konumları dikkate alınarak hesaplanır. Net kuvvetler bulunduktan sonra, belirlenen zaman adımı aralığında, net kuvvet etkisi altında ne kadar yer değiştirme yaptıkları hesaplanır. Burada zaman adımlarının yeterince küçük seçilmesine dikkat edilmesi gerekir çünkü yer değiştirme esnasında yani bir simülasyon adımı boyunca geçen süre içerisinde, parçacık üzerine etkiyen kuvvetin değişmediği düşünülür. Ancak kuvvetler, parçacıkların konumlarının bir fonksiyonu olduğu için bunun doğru olmadığını bilmekteyiz. Bu, hatanın etkilerini minimumda tutmak adına da zaman adımını mümkün olduğu kadar küçük almak zorundayız.

3.2 İstatistik Fiziği ile Moleküler Dinamik Yöntemi Arasındaki İlişki

Moleküler dinamik yöntemi, mikroskobik boyutta bulunan, konum, hız gibi değerlerle makroskobik boyuttaki basınç, iç enerji gibi değerlere geçiş yapar.

Tek tür parçacıktan oluşmuş makroskobik bir sistemi ele alınırsa, böyle bir sistemin termodinamik özellikleri, oldukça az sayıdaki parametre ile belirlenebilir. Bu parametreler, sistemdeki parçacık sayısı N , sıcaklık T , basınç P , yoğunluk ρ , kimyasal potansiyel μ , ısı kapasitesi C_v gibi değerlerdir. Bunların hepsini bilinmese de bir kısmını bilerek diğerlerine geçiş yapmak mümkündür [45],[46]. Difüzyon katsayısı D , viskozite η , ve yapı faktörü gibi $S(k)$ sistemin mikroskobik yapısı ve mikroskobik dinamikleri hakkında bilgi veren değerler, termodinamik durumu hakkında bilgi veren makroskobik değerler kullanılarak belirlenebilir, bunları hesaplamak için sistemin faz uzayını bilmeye gerek yoktur. Faz uzayı sistemin, içerisindeki her parçacığın konum ve momentum bilgisini veren çok boyutlu bir uzaydır. N parçacıklı ve 3 boyutlu bir sistem için faz uzayının $6N$ tane boyutu vardır. Faz uzayındaki keyfi bir noktayı Γ ile gösterelim. Ve sisteme ait herhangi bir büyüklüğü $\mathcal{P}$ ile gösterelim. Bu durumda sisteme ait bu büyüklüğün herhangi bir andaki değerini $\mathcal{P}(\Gamma)$ fonksiyonu ile bulabiliriz. Sistem zamanla değişikliğe uğrarken Γ 'nin değeri de değişecektir ve bu sayede $\mathcal{P}(\Gamma)$ bize herhangi bir andaki sisteme ait büyüklüğü söyleyecektir. Gerçek bir deney ortamında gözlemlediğimiz $\mathcal{P}_{gözlenen}$ değerinin yeterince uzun bir zaman aralığı için elde edilmiş anlık $\mathcal{P}(\Gamma)$ değerlerinin ortalaması olduğunu söyleyebiliriz. Gözlem süresini T olarak alırsak aşağıdaki (3.1) bağıntısını yazabiliriz[18].

$$\mathcal{P}_{gözlenen} = \langle \mathcal{P}(\Gamma(t)) \rangle_{zaman} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{P}(\Gamma(t)) dt \quad (3.1)$$

Sistemin faz uzayını ifade etmek istediğimizde basit, klasik bir sistem için Newton'un hareket denklemlerini kullanırız. Bilindiği gibi bu denklemler adi diferansiyel eşitliklerdir. Bu denklemleri bilgisayar kullanarak, 100000 parçacıklı bir sistem için çözmek mümkündür. Ama gerçekte gözlemlediğimiz sistemlerdeki parçacık adetlerini kullanmak istediğimizde 10^{23} adet parçacıklı sistemlerle uğraşmamız gerekecektir. Bu

sayıdaki parçacıkları içeren sistemleri ise bilgisayar kullanarak bile çözmek oldukça uzun sürecektir. Buradaki bir değer problem ise t'nin teorik yaklaşım yapılırken limitinin sonsuz olarak alınmasıdır. Bunu çözmek için ise sonsuz yerine 'yeterince uzun zaman aralığı' ortalaması almak yeterli olacaktır. Zaten önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi bilgisayarda sürekli sayı sistemleri tanımlanamayacağı için t'nin adım adım ilerletildiği sayılı sayıda zaman adımı ile çalışılır. Zaman adımı sayısını τ olarak alırsak bir zaman adımının uzunluğunu (3.2) bağıntısı ile bulabiliriz.

$$\delta t = \frac{T}{\tau} \quad (3.2)$$

Bu durumda (3.1) bağıntısını (3.3) şeklinde yeniden yazabiliriz.

$$P_{gözlenen} = \langle P(\Gamma(t)) \rangle_{zaman} = \frac{1}{\tau} \sum_{t=1}^{\tau} P(\Gamma(t)) \quad (3.3)$$

Görüldüğü gibi τ zaman üzerinden yapılan toplama işleminde indis görevini görür. Kesikli zaman ile sürekli zamana geçiş arasındaki bu ilişkiyi bilmek, kesikli adımlarla çalışmak zorunda olduğumuz bilgisayar simülasyonlarını anlamamızda büyük önem taşır.

Burada düşünülmesi gereken iki tane soru vardır. Birincisi, korunum yasalarını ihlal etmemek adına yeterince küçük zaman adımları seçtiğimiz düşünülürse, sistem denge durumuna geçene kadar geçen süreyi bilgisayarlarımızda simüle etmemiz mümkün olur mu? İkincisi ise aynı makroskopik parametrelere (enerji, yoğunluk... vb) sahip, ancak farklı başlangıç koşulları (atomların konumları ve hızları) belirlenmiş sistemlerle çalışırken beklenen tutarlığın gözlenip gözlenemeyeceğidir. Bu sorulardan ilkinin cevabı basitçe evettir. Günümüz modern bilgisayarları bu tip simülasyonları problemsiz şekilde çalıştırabilmektedirler. İkinci soru için ise başlangıç koşullarının belirlenmesi ile ilgili bazı önemli noktalara dikkat edildiği sürece beklenen tutarlılık gözlenecektir.

3.3 Etkileşme Potansiyelleri

Moleküler Dinamik simülasyonlarında, parçacıkların belirlenen simülasyon bölgesi içerisindeki hareketleri, birbirleri ile yaptıkları etkileşmelere göre belirlenmektedir. Bu hareketlerin gerçekte örtüşebilmesini sağlamanın yolu ise parçacıklar arasındaki etkileşmeyi doğru bir şekilde tanımlamaktan geçer.

Yüklü parçacıklardan bahsediliyor ise parçacıklar arasındaki Coulomb etkileşmesi çok önemli bir rol oynayacaktır [47]. Eğer parçacıkların net yükleri sıfır ise Van der Waals etkileşmeleri ön plana çıkacaktır[48].

Buna göre incelenen sistemin içerdiği parçacıkların kütleleri, yüklü olup olmamaları, atomlar için son yörüngedeki elektron sayıları gibi özelliklerine uygun olarak birbirleri arasındaki etkileşme potansiyeli tanımlanır. Moleküler Dinamik simülasyonlarında, incelenen sistemin içerdiği parçacıkların özelliklerine uygun bir etkileşme tanımlanabilirse parçacıkların birbirlerine uyguladıkları kuvvetler(3.4) bağıntısı yardımıyla hesaplanabilir. Kuvvet bilindikten sonra ivmeye geçmek için (3.5) denklemi kullanılır. İvme bulunduğundan sonra da(3.6) ve (3.7) bağıntılarını, Verlet ya da Predictor-Corrector algoritması benzeri bir denklemde kullanarak parçacıkların bir zaman adımı sonraki konumları bulunur[29]. Bu sayede parçacıkların denge konumuna gelene kadar hareket etmeleri sağlanır ve bu süreç içerisinde incelenmek istenen dinamik özellikler dahil maddelerin bir çok özelliği incelenebilir.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U(r_{ij}) \quad (3.4)$$

$$m\ddot{\vec{r}}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \vec{F}_{ij} \quad (3.5)$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \dot{\vec{r}} \quad (3.6)$$

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \ddot{\vec{r}} \quad (3.7)$$

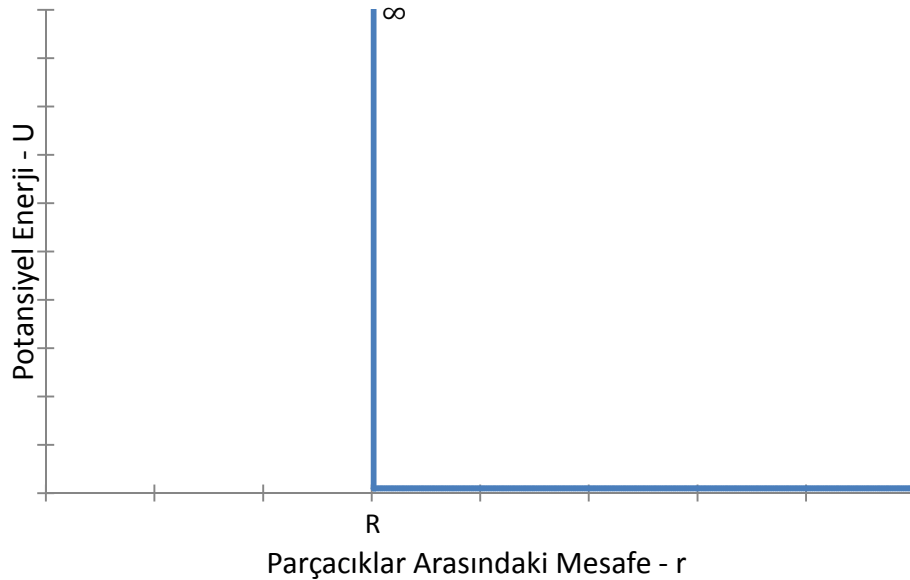
3.3.1 Etkileşme Potansiyellerinin Belirlenmesi

Etkileşme potansiyelleri Moleküler Dinamik simülasyonlarının temel taşıdır. Doğru bir şekilde tanımlanmaz ise bulunan sonuçların gerçeğe ilgisi olmayacaktır.

Anlaşılmasının kolay olması adına, aynı ' R ' yarıçapına sahip, çarpışma dışında etkileşmeye girmeyen sert küreler düşünelim. Bulundukları kabın ya da simülasyon bölgesinin sınırlarının ise sonsuz olduğunu varsayalım. Bu küreler sert oldukları için birbirleri ile temas ettikleri zaman birbirlerinin içine geçmeyeceklerdir. Temas dışında etkileşmeye girmedikleri içinde yüzeyleri temas etmeden önce aralarında bir etkileşim olmayacaktır.

O halde söz konusu olan etkileşme potansiyelimiz, kürelerin merkezleri arasındaki mesafe, $2R$ 'den büyük ise sıfır olacaktır çünkü bir etkileşme yoktur. Çarpışma anında ise birbirlerinin içine geçmediklerinden dolayı (sert küreler), küre merkezleri arasındaki mesafe, $2R$ mesafesinden daha küçük olduğunda çok yüksek bir potansiyel duvarı olacaktır. Bu tip bir etkileşmeyi (3.8)'deki gibi tanımlamak mümkündür[49].

$$U(r_i, r_j) = \begin{cases} 0, & |r_i - r_j| > R \\ \infty, & |r_i - r_j| < R \end{cases} \quad (3.8)$$



Şekil 3.1 Katı küreler arasındaki etkileşme potansiyeli

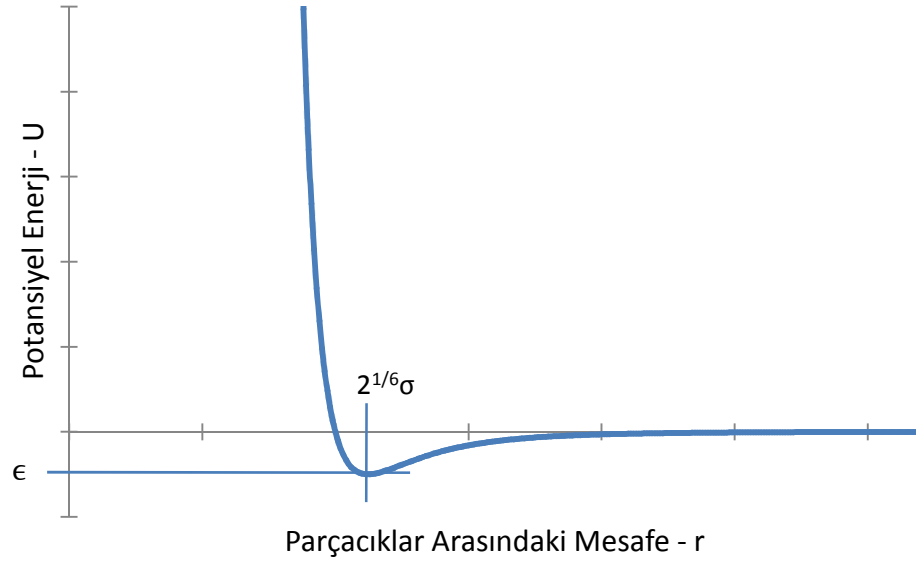
Bu etkileşmeyi, matematiğe döktüğümüz gibi incelediğimiz diğer parçacıkların etkileşmelerinide matematiğe dökmek mümkündür.

Örneğin bir soygaz olan Argon'un davranışını düşünelim. Bir soygazolduğu için, argon atomlarının son yörüngeleri tamamen dolu olacaktır, bundan dolayı davranışı biraz önce örneklenen, katı kürelerle benzerlik gösterecektir. Argon atomları arasında birbirlerinden uzakta durdukları zaman Van-der Walls çekimi oluşacaktır. Birbirlerine yaklaştıklarında ise en dış yörüngedeki elektronlarda Pauli dışarılama prensibinden dolayı görece büyük bir itme kuvveti oluşacaktır. Ama etkileşmeyi basamak potansiyelindeki gibi süreksiz bir fonksiyon ile ifade edersek, sistemin, enerjinin korunumu ilkesini ihlal edeceği açıktır. Bu yüzden bu davranışı gösteren bir denklem bulunmalıdır. Bu davranışı gösteren etkileşme potansiyellerinden en bilineni Lennard-Jones (6-12)¹ potansiyeli olarak bilinen bir potansiyeldir[50]. İncelediğimiz parçacıklar arasındaki mesafeyi (3.9) denklemi ile ifade edersek, Lennard-Jones (6-12) potansiyelinin denklemi (3.10)'daki gibi olacaktır.

$$r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (3.9)$$

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

¹ Bu potansiyele (6-12) denmesinin sebebi, r'li terimlerin üslerinin -12 ve -6 olmasıdır.



Şekil 3.2 Lennard-Jones (6-12) potansiyeli

Bu grafikte, görülen potansiyelin pozitif yani itici kısmı, denklemden r^{-12} 'li terimden kaynaklanmaktadır. Bu etki, dış yörüngedeki elektronların üst üste binmemesinden kaynaklanır ve Pauli dışarılama ilkesi olarak bilinir. Bu terimin, atomların birbirlerine çok yaklaştığı, r 'nin çok küçük değerleri için denkleme etkisi olur. r 'nin büyük değerleri için ise ihmal edilir. Potansiyelin negatif olduğu, yani parçacıklar arasındaki çekici bir etkileşimin olduğu durumları ise denklemden r^{-6} 'lı terim oluşturur. Bu terim parçacıklar arasındaki Van-Der Waals kuvvetini temsil eder. Parçacıklar arasındaki mesafe göreceli uzak olduğunda bir etkisi olmayacaktır ama parçacıklar birbirlerine yaklaştıklarında, çekici bir kuvvet ortaya çıkmaya başlayacaktır. σ ise parçacıklar arasındaki etkileşimin sıfır olduğu anda parçacıklar arasındaki mesafedir. Bu parametreler, incelenen parçacıklara göre farklılık göstermektedirler. Eğer parametreler incelenen maddeye göre ayarlanırsa çıkan sonuçlar gerçeğe uyum içerisinde olacaktır [11].

Parçacıklar arasındaki etkileşme, matematiksel olarak ne kadar iyi taklit edilebilirse mikro durumlardan makro durumlara giderken o kadar iyi sonuç alınacaktır. Buna benzer şekilde bu çalışma içerisinde incelenen H₂O molekülleri arasındaki ve Na ve Cl atomları arasındaki etkileşimler tanımlanıp simülasyonlar ona göre yapılmıştır.

3.3.2 Kesme Mesafesinin ve Etkileşme Potansiyellerinin Hesaplanması

Moleküler Dinamik simülasyonlarında, sürecin her adımında etkileşmeye giren bütün parçacık çiftleri için, parçacıkların birbirlerine uyguladıkları kuvvetler hesaplanır. Moleküler Dinamik simülasyonlarının bulabildiği sonuçlar açısından bu kadar zengin ve bilgisayardaki işlem yükü açısından bu kadar ağır olmasının en büyük sebebi budur.

Bu yüzden MD simülasyonlarının bu kısmında, bulunan sonuçların doğruluğundan ödün vermeden, yapılan işlem sayısını azaltabilmek çok önemlidir.

Bu amaç doğrultusunda, söz konusu parçacık çiftinin etkileşme potansiyellerinin sıfıra çok yakın olduğu bir mesafeden daha uzak duran parçacıklar için hesap yapmamak yerinde bir karar olur. Bu amaçla bir r_c kesme mesafesi belirlenir. Aralarındaki mesafe bu r_c değerinden daha fazla olan parçacıklar için hesaplama yapılmaz. Bu düzeltme yapıldıktan sonra birbirleri arasında r_c 'den daha fazla mesafe bulunan parçacıklar birbirleri ile etkileşmeye girmeyecektir. Bu sayede yapılması gereken işlem miktarı oldukça azalacaktır.

Yapılan işlem miktarını azaltmak adına kullanılan etkileşme potansiyeli denklemi (3.11) şeklinde değiştirilir. Denklem (3.11)'de görüldüğü gibi aralarında r_c 'den daha fazla mesafe bulunan parçacıklar arasındaki etkileşme potansiyeli, hesaplama yapılmadan 0 olarak kabul edilir.

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & , r \leq r_c \\ 0 & , r > r_c \end{cases} \quad (3.11)$$

Ancak bu noktada yeni bir problem ortaya çıkar, etkileşme potansiyelinde görülen bu süreksizlik, enerji korunum ilkesinin ihlaline sebep olacaktır. Bu yüzden hem hesap yükünü bu şekilde azaltmak hem de bulunan sonuçların doğruluğundan ödün vermemek için kullanılan etkileşme potansiyeline denklem (3.12)'de görülen düzeltme yapılır ve potansiyel sürekli hale getirilir.

$$U(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_c) & , r \leq r_c \\ 0 & , r > r_c \end{cases} \quad (3.12)$$

Bu şekilde hem hesaplama yükü azaltılmış olacak hem de fonksiyonda süreksizlik olmadığı için,enerjinin korunumu ilkesi edilmemiş olacaktır[51].

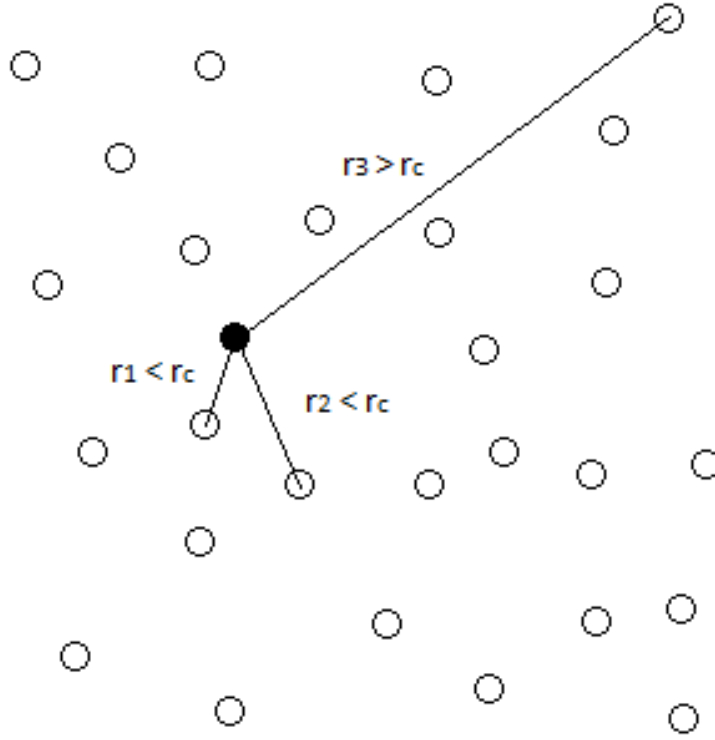
Eğer simülasyon bölgesini oluştururken periyodik sınır koşulları kullanılacak ise kesme mesafesinin seçilmesi ile ilgili olarak dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Kesme mesafesi, parçacıkların kendi görüntüleri ile etkileşmeye girmesini engelleyecek kadar kısa seçilmelidir[5].

3.4 Etkileşmeye Girecek Taneciklerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

Hangi taneciklerin etkileşmeye gireceklerini belirleyebilmek için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden hangisinin kullanıldığı sistemin performansını ciddi şekilde etkilemektedir. Bunun sebebi ise parçacıklar arasındaki etkileşmelerin her adımda bulunması gerekmesi ve etkileşmeye giren parçacıkların herbiri için yapılması zorunluluğudur. O yüzden bu noktada yapılacak her iyileştirme sistemin çalışma performansını olumlu yönde ciddi olarak etkileme potansiyeline sahiptir.

3.4.1 Bütün Çiftler Metodu

Anlaşılması en basit olan yöntemdir. Bütün parçacıkların birbirleri arasındaki mesafe hesaplanır. Eğer çıkan uzaklık r_c değerinden küçük ise aradaki etkileşmeden yola çıkarak kuvvetler hesaplanır. Bu şekilde bütün çiftler için bu tek tek yapılır ve her parçacığa etki eden net bir bileşke kuvvet vektörü bulunur. Hesaplama açısından çok verimli görünmesede incelenen parçacık sayısı ve simülasyon bölgesinin geometrisinden bağımsız olarak her zaman doğru bir şekilde çalıştığı için tercih edilebilir.



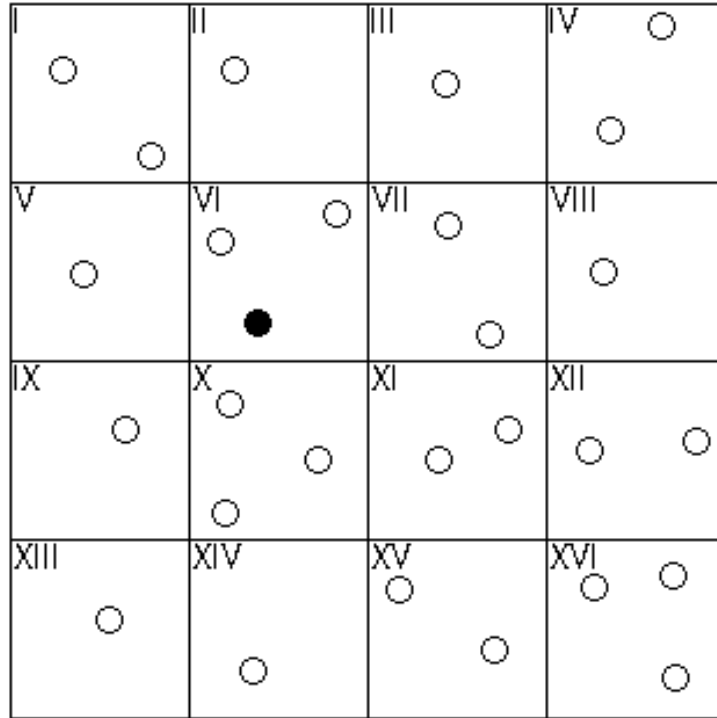
Şekil 3.3 Bütün çiftler metodunda bütün parçacık çiftleri arasındaki mesafeler ölçülür

3.4.2 Hürelere Bölme Metodu

İncelediğimiz simülasyon bölgesini r_c kenar uzunluklu küplere (simülasyon bölgesinin 2 boyutlu olması halinde karelere) bölerek hesaplama miktarını azaltmaya dayanır. Hürelere geometri, simülasyon bölgesinin geometrisine göre değişebilir. Önemli olan boşluk kalmayacak bir şekilde bütün simülasyon bölgesini eşit parçalara bölebilmektir. Simülasyon bölgemizin ve hücrelerimizin küp olduğunu düşünürsek, hücrelerimizin kenarları en az r_c uzunluğunda olmalıdır. Böylece bir hücre içerisindeki parçacık sadece komşuluğundaki hücrelerde bulunan parçacıklarla etkileşmeye girer. Bu sayede her simülasyon adımında, parçacıkların arasındaki uzaklığı hesaplamak yerine sadece aynı ya da komşu hücrelerde bulunan parçacıklar arasındaki mesafeyi ve etkileşmeyi hesaplamak yeterli hale gelir. Burada anlaşılacağı gibi eğer simülasyon bölgesinin kenar uzunluğu r_c 'den çok büyük değilse bu yöntem, bütün çiftler metoduna göre pek bir fark yaratmayacaktır.

Parçacıkların konumlarına göre, hangi bölgede bulundukları belirlenir ve bu değer parçacığın tanımlandığı değişkenler arasına eklenir. Parçacıklar arasındaki etkileşmeler hesaplanacağı zaman ise bütün parçacıklar arasındaki mesafeleri bulmak yerine, bu değişken kullanılır ve işlem yapmadan hangi parçacıkların etkileşmeye gireceğine karar verilir. Bu da yapılan işlem sayısını azalttığı için performansı olumlu yönde etkiler. Ancak bilgisayarın ihtiyaç duyduğu hafıza alanı bakımından bir kayıp söz konusu olur. Bunun sebebi daha önce ayrılmamış olan bir hafıza bölgesinde parçacıkların o an hangi bölgede olduğu bilgisini tutmasıdır. Ancak bu fazladan hafıza gereksinimi günümüz bilgisayarlarında fark edilmeyecek bir fark yaratır. Parçacıklar her hareket ettiklerinde yeni konum bilgisine göre hangi bölgeye düştükleri belirlenir. Böylece işlem yükünde ciddi azalma olurken, bulunan sonuçların doğruluğu anlamında bir kayıp olmaz.

Bu yöntemin en büyük problemi, simülasyon bölgesinin dikdörtgen ya da dikdörtgen prizma şeklinde olmadığı durumlarda, eşit büyüklükteki parçalarla, bütün bölgeyi boşluk bırakmadan kapsayacak bir geometri seçebilmektir.



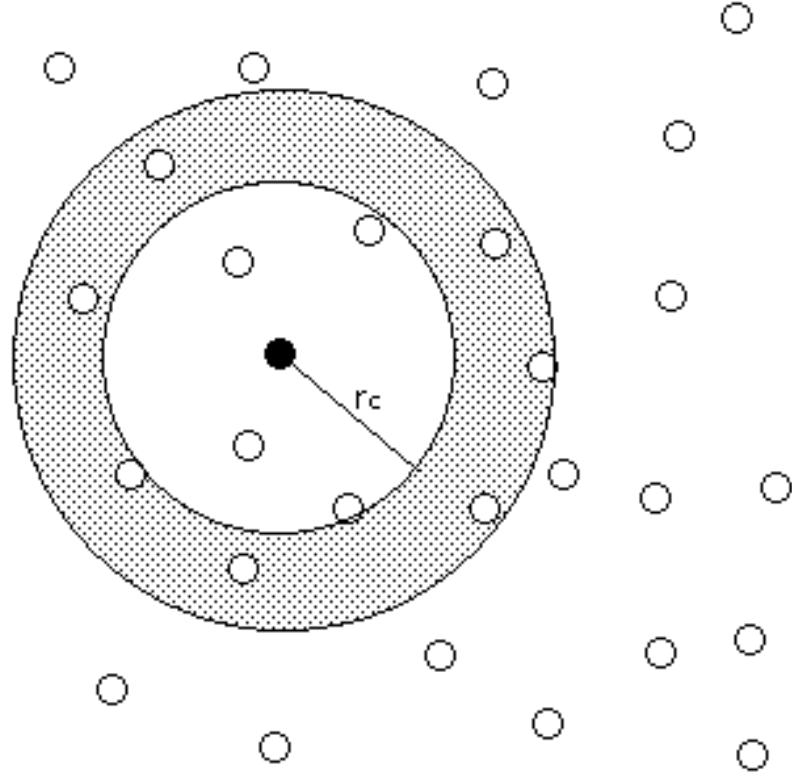
Şekil 3.4 Şekilde görülen VI bölgesinde bulunan bir parçacık, sadece I, II, III, V, VI, VII, IX, X ve XI bölgelerinde bulunan parçacıklarla etkileşmeye girer.

3.4.3 Komşu Listeleme Metodu

Parçacıkların konum bilgisi kullanılarak, her bir parçacığın o an bulunduğu konuma r_c kadar ve r_c 'den daha yakın parçacıkların listesi tutulur. Yani parçacık sayısı kadar liste vardır. Etkileşmeler hesaplanacağı zaman her parçacığın kendisine ait listesinde yer alan parçacıklarla aralarındaki mesafe tam olarak belirlenir. Ve sadece bu parçacıklarla aralarındaki etkileşme hesaplanır. Bu listelerin yenilenmesi işlemi her adımda bir tekrar edilmediği için de hesaplama anlamında ciddi bir azalma olur.

Bu yöntem kullanılırken dikkat edilmesi gereken bir diğer ayrıntı ise, listenin belirlendiği bölgenin sınırına içerden veya dışarıdan yakın duran parçacıklardır. Bu parçacıklar listenin yenilenmesine kadar geçen sürede bölgeye girmiş ya da çıkmış olabilirler. Bu parçacıklardan dolayı, listenin belirlendiği sınırların etrafına tampon, ikinci bir bölge yaratmak işe yarar. Komşu listeleri tutulurken bu tampon bölgedeki parçacıklarında bir listesi tutulur ve bu parçacıkların sınırı geçip geçmedikleri kontrol edilir. Böylece listenin yenilenme süresi içerisinde, bölge değiştirdiği fark edilmeyen parçacıklar olması riski ortadan kalkar.

Bu tampon bölgenin kalınlığı görece küçük bir değerdir. Bu sayede listenin yenilenmesinden önce bölgeye giren ya da bölgeden çıkan parçacıkların takibi mümkün olmaktadır. Bunun yanında listenin yenilenmeye ihtiyacı olup olmadığını anlamak için sadece bu bölge içerisindeki parçacıkların durumlarını kontrol etmek etkili bir çözümdür. Sadece bu bölgedeki parçacıkların konumlarını inceleyerek hedef parçacığımızdan uzaklaşıp yakınlaştıklarının takibi yapılabilir. Bu sayede listenin yenilenmeye ihtiyacı olup olmadığına karar verilir ve bu her parçacığın sadece gerektiği zaman kendi listesini yenilemesi sağlanır [52].



Şekil 3.5 Belli sayıda adım geçtikçe parçacıkların komşu listeleri yenilenir. Böylece her adımda parçacıklar arasındaki mesafeyi hesaplamaya gerek kalmaz.

3.5 Hareket Denklemleri ve İntegral Alma Yöntemleri

MD simülasyonlarında, etkileşme potansiyelinden yola çıkarak, parçacıklara etkiyen net kuvvet bulunur. Net kuvvet ise Newton denklemlerinde yerine konulur ve ivmeye geçilir (3.13).

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{a} = -\vec{\nabla} U \quad (3.13)$$

İvmeden hareket denklemlerine geçebilmek ve parçacığın bir adım sonraki konumunu belirleyebilmek için integral işlemine başvurmak gerekir. Bu integral işleminin nasıl yapılacağı da yine sonuçları ve performansı etkiler. MD simülasyonlarında sık kullanılan yöntemlerden birkaçı aşağıda yer almaktadır.

3.5.1 Leapfrog-Verlet Algoritmaları

Moleküler Dinamik simülasyonlarında en çok kullanılan integrasyon yöntemlerinden bir tanesi Verlet algoritması olarak bilinir [53]. Leapfrog ve Verlet algoritmaları aynı prensibe dayanmaktadırlar.

Konumu ifade eden $\vec{r}(t)$ 'nin iki adet Taylor seri açılımı yapılır. Bu iki açılımdan (3.15) denklemi ile gösterilen, zamanda önceki bir noktaya doğrudur, (3.14) denklemi ile gösterilen diğer Taylor açılımı ise zamanda ilerideki bir noktaya doğrudur.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.14)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.15)$$

Bu iki bağıntı içerisinde $\vec{b}$ ile gösterilen değer, konumun zaman göre üçüncü mertebeden türevini ifade etmektedir. (3.14) ve (3.15) denklemleri toplanarak aşağıdaki (3.16) eşitliği elde edilir.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.16)$$

(3.16) denklemi temel Verlet algoritması olarak bilinir. (3.16) denkleminde $\vec{r}(t + \Delta t)$ değerini elde etmek için gerekli olan, ancak bilmediğimiz $\vec{a}(t)$ değeri (3.17) bağıntısı yardımıyla bulunur. Bilindiği gibi (3.16) denkleminde gözüken $O(\Delta t^4)$ terimi, Taylor serisindeki kesme hatasıdır¹.

$$\vec{a}(t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\vec{\nabla}U(r(t)) \quad (3.17)$$

Görüldüğü gibi Verlet algoritması oldukça güvenilir, doğru sonuç veren, anlaması ve bilgisayarda uygulaması kolay bir algoritmadır. Bu sebeplerden dolayı da moleküler dinamik uygulamalarında en çok tercih edilen algoritmalarından biridir. Bu çalışma içerisinde de Verlet algoritması tercih edilmiştir.

¹Kesme Hatası: Sonsuz sayıda terimden oluşan toplama işlemlerinde, seri bir noktada bırakıldığı için oluşan hata.

Bu algoritma ile ilgili bir problem, görüldüğü gibi hız değerlerinin elde edilmiyor olmasıdır. Hız değeri parçacıkların yeni konumlarını belirlemek için gerek olmasa da bazı değerleri hesaplamak için gerekebilir. Bunlara verilebilecek en basit örnek kinetik enerji, K değeridir. Çünkü kinetik enerji, yapılan çalışmanın doğruluğunu test etmek için gerekli bir değerdir. Bir moleküler dinamik uygulamasının hatta herhangi bir fizik simülasyonun geçmesi gereken en önemli testlerden bir tanesi, enerjinin korunumu ilkesidir. Sistemin toplam enerjisi (3.18) bağıntısı ile bulunur. Buradaki K , kinetik enerji değerini hesaplamak için de hız bilgisine ihtiyaç vardır.

$$E = K + U \quad (3.18)$$

Hız bilgisini elde etmek için (3.19) bağıntısındaki gibi $(t + \Delta t)$ ve $(t - \Delta t)$ anlarındaki konum bilgileri kullanılabilir.

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.19)$$

Ancak (3.19) bağıntısı yoluyla elde edilen hız değerindeki hata, konumdaki gibi Δt^4 değil Δt^2 mertebesinde olacaktır.

Bunun üstesinden gelmek için, Verlet algoritmasının bazı türevleri üretilmiştir. Leapfrog algoritması bunlardan en çok bilinenlerinden bir tanesidir. ve hız değerini elde etmede daha iyi çalışmaktadır [54].

Taylor açılımı yapılarak bulunan (3.20) denkleminde, t anındaki ivme ve konum bilgisi ile $(t - \Delta t)$ anındaki konum bilgisi beraber kullanılarak, $(t + \Delta t)$ anındaki konum bilgisi elde edilir[55].

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 \quad (3.20)$$

Burada kullanılan x söz konusu parçacığın konumunu, Δt ise simülasyon içerisinde kullanılan zaman adımını ifade etmektedir. Böylece konum bilgisi Δt^4 mertebesindeki bir hata ile elde edilmiş olur. Bu algorithmada $(t - \Delta t)$ kullanılarak, t anındaki değer atlanıp $(t + \Delta t)$ anındaki konum elde edildiği için, Leapfrog (kurbağa sıçraması) denir. Eğer herhangi bir sebepten dolayı, t anındaki hız bilgisi elde edilmek istenirse, denklem (3.21) ile bulunabilir.

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.21)$$

Leapfrog algoritması verdiği sonuçlar açısından iyi olup, hesaplama ve hafıza gereksinimleri açısından da oldukça az kaynak ihtiyacı duyar. Bu sebeplerden dolayı özellikle fazla parçacık içeren sistemleri incelerken tercih edilmektedir[56]

Eğer elde edilen hız ve konum bilgilerinde çok daha yüksek kesinlik aranıyor ise Predictor-Corrector gibi başka algoritmalara başvurulmalıdır.

3.5.2 Predictor-Corrector (Tahmin-Düzeltilme) Algoritmaları

Predictor-Corrector algoritmaları için iki bölümden oluştukları söylenebilir. Birinci adım olan prediction (tahmin) adımında, aranan değerler hakkında çok da kesin olmayan bir tahmin yapılır. İkinci adım olan correction(düzeltilme) adımında da, yapılan bu tahmin düzeltilerek, bulunan sonuç iyileştirilir.

Moleküler dinamik çalışmalarında Predictor-Corrector algoritmasının çalışmasını aşağıdaki gibi özetleyebiliriz [7].

Konum ve konumun, q .mertebeden zamana göre türevlerinin sonuçlarının bilindiği bir t anındaki değerler, Taylor seri açılımı yapılarak, aynı değerlerin, $t + \Delta t$ anındaki sonuçlarını bulmak için kullanılır. Bulunan bu değerler arasında konumun zamana göre ikinci mertebeden türevini ifade eden $\vec{a}$ değeri de olur. Genelde Moleküler Dinamik uygulamalarında q değeri 6 olarak seçilir.

Bu değerler bulunduktan sonra 'tahmin edilmiş' olan $\vec{r}(t + \Delta t)$ değerleri kullanılarak, $\vec{a}(t + \Delta t)$ değeri elde edilir. Bulunan bu değer bir önceki tahmin edilmiş olan $\vec{a}(t + \Delta t)$ değeri ile karşılaştırılır. Ve ikisinin arasındaki farktan bir hata sinyali elde edilir.

Bu hata sinyali kullanılarak, konum ve konumun türevleri 'düzeltilir'. Yapılan bütün düzeltmeler bu hata sinyalini kullanılarak yapılır.

Predictor-Corrector algoritmalarının teorisi ve denklemleri leapfrog algoritmalarına göre oldukça karışık olduğu için bilgisayarın işlem yükü ve depolama alanı açısından Leapfrog algoritmasına göre daha talepkardır ancak buldukları sonuçlar açısından da daha yüksek bir kesinlik taşırlar.

Bu çalışma içerisinde konum bilgisine çok büyük kesinlikle ihtiyaç duyulmadığı için, Leapfrog algoritması kullanılmıştır. Hangi algoritmanın nerede kullanılacağı ile ilgili olarak [57] kaynağı incelenebilir.

3.6 Simülasyon Bölgesinin Hacminin Belirlenmesi

Bir moleküler dinamik simülasyonu, incelenecek tanecikleri, bir simülasyon bölgesine dağıtarak başlar.

Bu dağıtımı doğru bir şekilde yapabilmek için simülasyonun gerçekleştiği bölgenin sınırlarının belirlenmesi gerekir. Simülasyonun gerçekleştiği bölgenin sınırları, parçacık sayısı ve incelenen malzemenin, incelenecek sıcaklıktaki yoğunluğuna göre belirlenir. Programlama açısından basit olması adına genelde dikdörtgen prizma şeklinde bir simülasyon bölgesi seçilir. Eğer kenarların birbirlerinden farklı uzunlukta olması önemli bir faktör değilse küp şeklinde seçmek anlaşılmasını daha da kolaylaştıracaktır.

Simülasyon içerisinde kaç parçacıkla çalışılacağına karar verildikten sonra (3.22) bağıntısı yazılır ve bu bağıntı kullanılarak (3.23) bağıntısı elde edilir.

$$\rho = \frac{\sum_i^k N_i m_i}{V} \quad (3.22)$$

$$V = \frac{\sum_i^k N_i m_i}{\rho} \quad (3.23)$$

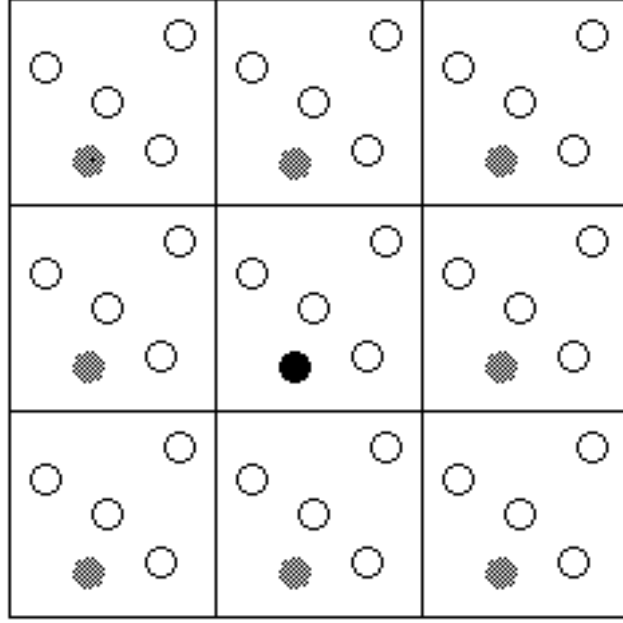
Eşitlik içerisinde kullanılan k , kaç tip atom olduğunu belirtir. i , kaçınıcı tip atom olduğunu belirtir. m_i i . tür atomun kütlesini belirtir. N_i ise, i . tür atomdan kaç tane olduğunu gösterir ve V simülasyon bölgesinin hacmini ifade eder.

Simülasyon bölgesinin hacmi belirlendikten sonra, parçacıklar bu hacim içerisine yerleştirilir.

3.6.1 Periyodik Sınır Koşulları

Bir simülasyon programı içerisinde incelenebilecek olan tanecik sayısı bilgisayarın performansı ile sınırlıdır. Ancak günümüzdeki gelişmiş bilgisayarlarda dahi günlük hayatta karşılaşılan miktarda taneciği incelemek çok da kolay değildir. İncelenen parçacık sayısı çok fazla olmadığında ise eldeki parçacıkların büyük bir kısmının sınır yüzeylerinde kalma problemi ortaya çıkar. Böylesi bir sistem incelendiğinde, malzemenin kendi içerisinde oluşturduğu dengeden çok sınırların etkisi altındaki davranışları incelenmiş olur. Bu durumu ortadan kaldırmak ise Periyodik Sınır koşulları kullanılır.

Periyodik sınır koşulları temel olarak, simülasyon bölgesinin kopyalanmasından ibarettir. Elimizdeki simülasyon bölgesinin aynısını mevcut bölgemizin yüzeyleri etrafına yerleştiririz. Bu etrafa yerleştirilmiş olan bölgelerde, elimizdeki simülasyon bölgesinde yer alan parçacıkların görüntüleri yer almaktadır. Elimizdeki simülasyon bölgesinden bir parçacık ayrıldığı zaman tam ters taraftan o parçacığın görüntüsü girer. Böylece elimizdeki simülasyon bölgesindeki parçacık sayısı her zaman sabit kalır. Bu yöntem Moleküler Dinamik uygulamalarında sıkça başvurulan bir yöntemdir.



Şekil 3.6 Periyodik sınır koşullarında simülasyon bölgesinin etrafında kendi yansımaları bulunur.

Periyodik sınır koşullarını kullanırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Bunlardan bir tanesi simülasyon bölgesinin geometrisidir. Eğer simülasyon bölgesinin etrafında aralarda boşluklar kalıyorsa periyodik sınır koşulları kullanılamaz. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta, incelediğimiz bölgedeki parçacıklarla, görüntü olarak adlandırılan diğer simülasyon bölgelerindeki parçacıkların da etkileşime girebileceğidir. Bu sebepten dolayı da önceki bölümde bahsedilmiş olan potansiyelin kesme mesafesinin, parçacıkların kendi görüntüleri ile etkileşime girmesini engelleyecek şekilde seçilmesi gerekmektedir, aksi durumda sistem, enerjinin korunum kanununu ihlal edecektir.

3.7 Kullanılan Birim Sistemi

Fizik işlemlerinde kullanılan SI birim sistemi bilgisayar simülasyonlarında kullanmaya uygun değildir. Örneğin, kütle birimi olarak kullanılan kilogram ile atomların kütlelerini tanımlamaya çalışırsak bilgisayarın işlem kapasitesini zorlayacak şekilde üslü sayılarla çalışmak gerekecektir. SI birim sistemi ile çalışmak insanların anlamasını kolaylaştırır

da bilgisayarların çalışmasını oldukça zorlaştırdığı için simülasyon çalışmalarında tercih edilmez.

Bunun yerine çalışılacak malzemeye göre yeni bir birim sistemi tanımlamak gerekmektedir. Bunun için bazı büyüklükler temel olarak seçilir ve bu seçilen büyüklüklere göre diğerleri hesaplanır. Boyut analizinde kullandığımız temel büyüklüklerin karşılığının belirlenip, sonra diğer büyüklüklere geçilmesi bir zorunluluk değildir. Kullanıcının isteğine göre kütle, uzunluk, enerjinin karşılıkları belirlenip bunlardan yola çıkarak zamanın yeni birim sistemindeki karşılığı elde edilebilir.

Buradaki karşılıkları belirlemek tamamen keyfi olup yapılan işlemleri kolaylaştırması için, incelenen atomlardan bir türün kütlesini 1 olarak seçmek, bir elektron yükünün karşılığını 1 seçmek, uzunluk olarak ise enerji hesaplandığında üssü küçük kalacak şekilde seçmek genel yaklaşımlardandır.

İncelenen sistemlerin özelliklerine göre bu seçimler değiştirilmeli ve bilgisayarın işlem yükü azaltılmalıdır. Eğer bu yeni birim sistemi tanımlama işlemi yapılmaz ise simülasyon sonuçlarına olumlu katkısı olmamasına rağmen işlem olarak çok büyük bir yük gelecektir. Gelen yükün yanında, bilgisayar mimarisi, işletim sistemi, kullanılan programlama dili ve derleyici gibi faktörlere bağlı olsa da kullanılan rakamların ve yapılan işlemler sonucunda çıkan rakamların, bilgisayarın çalışabildiği sınırların dışına çıkması kuvvetle muhtemeldir.

Bu sayılan sebeplerden dolayı, simülasyonu hazırlayan kişinin, çalışacağı konu içerisinde hangi büyüklükleri kullanacağını belirleyip işlem yükünü minimumda tutacak şekilde bir birim sistemi tanımlaması gerekmektedir.

3.8 Başlangıç Koşulları

Simülasyonu başlatmadan önce parçacıkların konumları, hızları ve ivmeleri belirlenmelidir. İncelenen sisteme göre belirlenecek koşullar ve dikkat edilecek noktalar farklılık gösterecektir. Bu çalışma içerisinde belli bir simülasyon bölgesine

dağılmış parçacıklar incelenmiştir. Buna benzer sistemler incelenirken, başlangıç koşulları aşağıdaki gibi seçilebilir.

3.8.1 Başlangıç Konumlarının Belirlenmesi

Koordinatları belirlerken parçacıklar sistemin başlangıç sıcaklığındaki yoğunluklarına uygun bir şekilde yerleştirilirler. Bunu yapmak için özel bir yöntem bulunmamaktadır. Ancak en çok kullanılan ve programlama açısından en rahat olan yöntemlerden bir tanesi parçacıkları latis şeklinde yerleştirmektir.

Parçacıklar simülasyon başladıktan sonra harekete geçeceklerdir ve sistem hızla denge durumuna gelecektir. Sistemin denge durumuna ulaşmasında parçacıkların başlangıç konumlarının çok büyük bir etkisi yoktur.

3.8.2 Başlangıç Hızlarının Belirlenmesi

Başlangıç hızlarının büyüklüğü sistemin sıcaklığına göre Maxwell Boltzman dağılımı kullanılarak belirlenir.

$$P(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^2 e^{-\frac{mv_i^2}{2k_b T}} \quad (3.24)$$

Başlangıç hızlarının büyüklükleri bu şekilde belirlendikten sonra bütün parçacıkların hızlarının vektörel toplamı sıfır olacak şekilde yönleri seçilir. Bunun anlamı, kütle merkezinin hızının sıfır olduğudur. Parçacıkların hızlarının yönlerinin bu şekilde rastgele belirleniyor olması, sonuçların bundan etkileneceğini düşündürebilir ancak sonuç bölümünde farklı rastgele başlangıçlar kullanılarak aynı sonuçların elde edildiği görülebilir

Simülasyon içerisinde (3.24)'te görülen Maxwell-Boltzman dağılımının kullanıldığı tek yer burası değildir. Simülasyon süresi boyunca yapılan nümerik hatadan dolayı sistemin sıcaklığında bir kayma gözlemlenir. Simülasyon süresi boyunca belli sayıda adım geçtikten sonra bu sıcaklığa parçacıkların hızlarını kullanarak düzeltme uygulanır.

$$\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{1}{2} k_b T \quad (3.25)$$

(3.25) denklemi kullanılarak ortalama kinetik enerji ve sıcaklık arasında bir ilişki kurmak mümkündür[58].

İNCELENEN SİSTEMLER

4.1 Argon

Argon atomları ile çalışmak diğer birçok atom ile çalışmaya göre daha kolaydır. Bunun sebebi Argon'un soygaz olmasıdır. Soygaz olduğu için, Argon atomunun son yörüngesi tamamen doludur. Bu sebepten dolayı, katı kürelere benzetilebilecek bir davranışı vardır. Elbetteki de atomları tamamen katı küreler gibi ele alıp gerçekte uyumlu sonuçlar beklemek doğru değildir. Çünkü yapılarında net yükü sıfıra eşit olmayan protonlar ve elektronlar bulunur. Bu yüzden de temas halinde olmayan atomlar arasında Van de Waals kuvveti denen, görece uzak mesafede çekici, bir etki oluşur. Ancak atomlar birbirlerine bu etkiden dolayı yaklaştıklarında ise en dış yörüngedeki elektronlar arasında Pauli dışarılama prensibinden dolayı bir itme kuvveti oluşur. Bu şekildeki itme ve çekme etkilerini temsil eden etkileşme potansiyellerinden en bilineni Lennard-Jones potansiyelidir. Bu yüzden bu çalışmada Argon atomları arasındaki etkileşme Lennard-Jones potansiyeli ile tanımlanmıştır.

Lennard Jones potansiyeli katı, sıvı ve gaz fazındaki maddeleri incelemek için kullanılabilir. Bu çalışmada sıvı argonu incelemek için kullanılmış ve bu alan ile ilgili çok iyi sonuçlar verdiği ortaya konulmuştur [7]. Sıvı Argon'un dışında atomlar arasındaki etkileşmeyi ifade etmek için kullanılır. Uzak mesafelerdeki zayıf çekici etkisi ve yakın mesafelerdeki kuvvetli itici etkisi ile karakterize edilir. Uzak mesafedeki zayıf çekici

etkisi hızla sıfıra yakınsadığı için etkileşme enerjisinin sıfıra çok yaklaştığı bir noktadan sonraki etkileşme enerjisini sıfır olarak kabul etmek hesaplama yükünü azaltacaktır. Bu sebepten dolayı da bir $r_c = 2.56$ kesme mesafesi belirlenmiştir ve birbirlerine bu mesafeden daha uzak parçacıkların etkileşme enerjisi 0 olarak kabul edilmiştir. Etkileşme fonksiyonunda bu değişiklik, süreksizliğe yol açmayacak şekilde yapılmış dolayısıyla da enerji korunumu ihlal edilmemiştir.

4.1.1 Kullanılan Birim Sistemi, Boyutsuzlaştırma İşlemi

- Programımızda kullandığımız uzunluk birimi, $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$.
- Kullanılan enerji birimi, $\epsilon / k_b = 120K$ olacak şekilde ϵ belirlenirse. $\epsilon = 120 \times 1.3806 \times 10^{-16} \text{ erg/atom}$ olarak bulunur.
- Kütle birimi ise $m = 39.95 \times 1.6747 \times 10^{-24} \text{ g}$ yani bir Argon atomunun kütlesi olarak kabul edilir.
- Zaman birimi ise bu tanımladığımız birimleri enerji, kütle, uzunluk, zaman bağıntısında yerlerine koyup bunlara uygun olarak buluruz. Bu şekilde zaman birimi, $t = 2.161 \times 10^{-12} \text{ s}$ olarak bulunur.

Zaman adımını yeterince küçük seçmek için $\Delta t = 0.005t$ olarak alınır. Zaman biriminin yeterince küçük seçilmesi, hareket denklemlerinin integrallerini nümerik yöntemlerle aldığımız için çok önemlidir.

4.1.2 İntegral Alma Metodu

Bu çalışmada, ivmeden konum bilgisine geçmek için Leapfrog metodu kullanılır. Bu yöntemin çok kullanılmasının üç temel sebebi bulunmaktadır.

- Yapılan işlemler basit oldukları için anlaması ve bilgisayara aktarması oldukça kolaydır. Temel fizik ve temel matematik bilgisi ile Leap-Frog algoritması kolayca uygulanabilir.

- Bilgisayarın işlem gücü gereksinimi bakımından oldukça hafiftir. Moleküler Dinamik simülasyonlarında kullanılacak integral alma metodunun bu özelliğe sahip olması çok önemlidir. Çünkü simülasyonun her adımında her parçacık için bu işlem yapılır ve program süresini en çok etkileyen faktörlerden biridir.
- Leap-Frog algoritması enerji korunumu açısından oldukça tutarlıdır bu yüzden de özellikle fizikte kullanılması güvenli ve tercih edilen bir yöntemdir.

Bütün bu sebeplerden ötürü bu çalışmada sıvı argon incelenirken, nümerik integral alma yöntemi olarak Leap-Frog algoritması tercih edilmiştir.

4.2 Rijid Molekül Su

Elbette doğa da karşılaşılan yapılar içinde rijid molekül diye bir sistem yoktur. Atomlar, molekülleri meydana getirirlerken aralarında kimyasal bağlar oluşur ve bu bağlar, ortam şartlarına göre güçlenip zayıflayabilirler. Ancak bilgisayar simülasyonları ile uğraşırken bu şekilde birleşik oluşturmuş yapıları rijid molekül olarak düşünmek sonuçlar açısından oldukça az kayba neden olurken işlemleri oldukça rahatlatan bir basitleştirmedir.

Su molekülünü incelerken Argondakine nazaran çok daha farklı bir yaklaşım uygulanması gerekmektedir. Bunun sebebi, su molekülünün iki farklı atomdan oluşmaktadır ve bir içyapısı vardır. Bir adet su molekülünün argon atomunda olduğu gibi nokta parçacık olarak kabul edilmesi mümkün değildir. Su molekülünün kütle merkezinin, simülasyon bölgesi içerisindeki konumunun önemli olduğu gibi, duruş şeklide önemlidir. Bir ortam içerisinde 4 adet su molekülü olduğunu varsayalım ve bunları çiftler halinde birbirlerinden soyutladığımızı düşünelim. İki sistemde de molekül çiftinin kütle merkezi arasında aynı mesafe olsun. Bu durumda iki sistemde de parçacıkların birbirlerine aynı etkileşmeye girecekleri düşünülebilir. Ancak buna karar vermek için sadece kütle merkezleri arasındaki mesafeyi bilmek yeterli değildir. Bunun yanında duruş pozisyonlarını da bilmek gerekir. Örneğin birinci sistemde su moleküllerinin birbirlerine oksijen atomları bakıyor olsun. İkinci sistemde ise bir

molekölün oksijeni diğer molekülün hidrojenlerinden biri ile karşı karşıya olsun. Bu iki durumda gözlenecek olan etkileşmeler birbirlerinden tamamen farklı olacaktır. Bu durumda açıkça görülüyor ki parçacıkların konumlarını tutarken sadece uzay içerisindeki bulundukları noktayı tutmak yeterli değildir.

Moleküllerin konumlarını ve etkileşmeler sonucu uygulanan kuvvetler altında yaptıkları dönüş hareketlerini hesaplamak için Euler açılarından faydalanılabilir [29]. Ancak Euler açıları nümerik sistemlerde uygulamaya müsait değildir. Bunun yerine tamamen teorik çalışmaların ürünü olan Hamilton Quaternionları kullanılır[59].

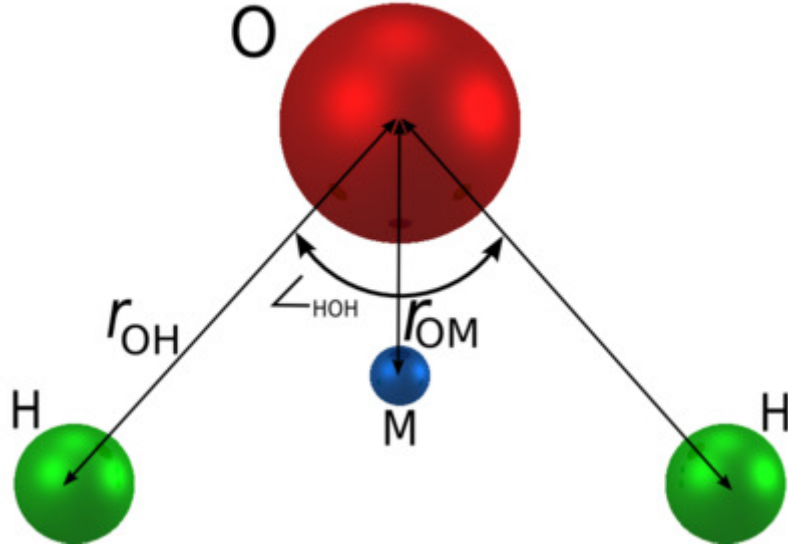
4.2.1 Moleküler Yapının Oluşturulması

Argon atomunun incelendiği sistemden farklı olarak burada parçacıklarımızın içyapısı bulunmaktadır. Bu yüzden parçacıklarımızı simülasyona başlamadan önce oluşturmamız gerekmektedir.

Rijid moleküllerle çalışırken, parçacıkların birbirleri ile yapacakları etkileşmeler, parçacıkların iç yapısındaki etkileşme noktalarının birbirleri ile yaptıkları etkileşmelerin toplamı olarak belirtilir. Yani iki parçacığın birbirlerine etkidikleri kuvveti bulmak için parçacıkların etkileşme noktalarının birbirleri ile yaptıkları etkileşmeler sonucu oluşan kuvvetler vektörel olarak toplanır ve bileşke kuvvet elde edilmiş olur. Etkileşme noktaları kullanılan modele göre molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin konumları da olabilir. Su molekülünde göreceğimiz gibi, kütsüz ancak yüklü sanal noktalar da olabilirler.

Bu çalışmada su molekülü modeli olarak TIP4P modeli kullanılmıştır. Bunun sebebi bu modelin önceki MD çalışmalarında sıkça kullanılan bir model olmasıdır. [9], [60], [61]. Bu model (Şekil 4.7)'de görüldüğü gibi gerçek su molekülünden farklıdır. Hidrojenlerin ve Oksijenlerin birbirlerine göre konumları gerçek molekül ile tutarlılık içerisinde. Ancak bu modelin farkı, oksijen atomunun yükünü 0 olarak kabul edip molekülün kütle merkezinde $-2q_H$ yükünde bir parçacık oluşturmaktır. Eğer bu model kullanılmak istenilmez ise su için oldukça iyi sonuçlar veren başka modellerde bulunmaktadır.

İçlerinden herhangi bir tanesi bu çalışmanın koduna rahatça uygulanabilir ve benzer sonuçlar alındığı görülebilir.



Şekil 4.1 TIP4P su modeli

$$\begin{aligned}
 r_{OH} &= 0.957 \text{ \AA} \\
 r_{OM} &= 0.15 \text{ \AA} \\
 \widehat{HOH} &= 104.5^\circ
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

4.2.2 Etkileşme Potansiyeli

Etkileşme potansiyeli, i. ve j. moleküller arasında tanımlanır. Moleküllerin etkileşme noktaları ayrı çifteler gibi incelenip, moleküllerin birbirleri arasındaki etkileşme potansiyeli hesaplanır.

$$u_{ij} = \sum_{k \in i} \sum_{l \in j} \left(\frac{q_k q_l}{r_{kl}} + \frac{A_{kl}}{r_{kl}^{12}} - \frac{C_{kl}}{r_{kl}^6} \right)
 \tag{4.2}$$

(4.2) eşitliğinde indeks olarak kullanılan k ve l, etkileşme noktalarını belirtmektedir.

Kullanılan su modeline uygun olarak, etkileşme noktalarının yükleri aşağıdaki gibidir.

$$q_H = 0.52e$$

$$q_M = -2q_H \quad (4.3)$$

$$q_O = 0$$

(4.3) eşitliğinde $e = 4.803 \times 10^{-10}$ esu.

(4.2) eşitliğinin parantez içerisindeki ilk terimi coulomb etkileşmesini, geri kalan ise Lennard Jones potansiyelini ifade etmektedir. Kullanılan su modelinin bir sonucu olarak, oksijen üzerindeki negatif yük, M ile işaretlenmiş başka bir noktaya kaydırılmıştır. Bu sayede de etkileşme potansiyelinin LJ kısmı sadece Oksijen etkileşme noktaları arasında ortaya çıkar. İki molekülün, oksijen-oksijen etkileşmesinin LJ parametreleri (4.4) eşitliklerindeki gibidir,[62].

$$A_{OO} \equiv A = 600 \times 10^{-3} (\text{kcal/mole}) \text{Å}^{12} \quad (4.4)$$

$$C_{OO} \equiv C = 610 (\text{kcal/mole}) \text{Å}^6$$

Bu değerlerden kullanarak birim uzunluğu bulunabilir.

$$\frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = 0 \quad (4.5)$$

(4.5) eşitliğini sağlayan r değeri, birim uzunluğu olan σ olarak tanımlanırsa. Eşitliğin iki tarafı C ile bölüp r^{12} ile çarpıldığında (4.6) eşitliğini elde edilir.

$$\frac{A}{C} - \sigma^6 = 0 \quad (4.6)$$

(4.6) eşitliğinden σ değerini çekilirse, (4.7) eşitliği elde edilir.

$$\sigma = \left(\frac{A}{C} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (4.7)$$

Enerji birimi ise (4.8) eşitliğindeki gibi bulunur.

$$\epsilon = \left(\frac{A}{4\sigma^{12}} \right) \quad (4.8)$$

Elde edilen değerlerle, etkileşme potansiyelini yeni birim sisteminde ifade etmek için b değeri, (4.9) eşitliğinde olduğu gibi tanımlanır.

$$b = \left(\frac{e^2}{\sigma \epsilon} \right) = 183.5 \quad (4.9)$$

Farklı etkileşme noktaları arasındaki etkileşme potansiyeli, (4.9) eşitliğinde tanımlanan b değeri ile ifade edilebilir. Oksijen etkileşmeleri arasındaki LJ potansiyeli ve diğer çiftler arasındaki Coulomb etkileşmesi (4.10) eşitliklerindeki gibi olacaktır[31].

$$\begin{aligned} OO: u &= 4(r^{-12} - r^{-6}) \\ MM: u &= \frac{4b}{r} \\ MH: u &= -\frac{2b}{r} \\ HH: u &= \frac{b}{r} \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.2.3 Kullanılan Birim Sistemi, Boyutsuzlaştırma İşlemi

Bir önceki bölümde elde edilmiş olan uzunluk ve enerji değerleri ile diğer birimler elde edilir.

- Programımızda kullandığımız uzunluk birimi, $\sigma = 3.154 \text{ \AA}$.
- Kullanılan enerji birimi, $\epsilon / k_b = 78.2K$ olacak şekilde ϵ belirlenirse.
 $\epsilon = 78.2 \times 1.3806 \times 10^{-16} = 1.08 \times 10^{-14} \text{ erg/molekül}$ olarak bulunur.
- Kütle birimi $m = 2.987 \times 10^{-23} \text{ g}$ olarak yani bir su molekülünün kütlesi olarak kabul edilir.
- Zaman birimi, tanımlanmış olan enerji, kütle, uzunluk kullanılarak elde edilir. Bu şekilde zaman birimi, $t = 1.66 \times 10^{-12} \text{ s}$ olarak bulunur.
- Yük birimi bir hidrojen atomunun yükü olarak belirlenmiştir.
 $e = 0.52 \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$.

4.2.4 Etkileşmeye Girecek Parçacıkların Belirlenmesi

Coloumb etkileşmelerinin söz konusu olduğu yüklü taneciklerin girdikleri etkileşmelerde kesme mesafesinin mümkün olduğu kadar büyük seçilmesi

önemlidir çünkü Coloumb etkileşmesi uzun erimli bir etkileşmedir. Bu şekilde uzun erimli etkileşmelerle çalışırken, etkileşme mesafesi neredeyse bütün çalışma uzayını kapladığı için, etkileşmeye girecek parçacıkları belirlerken, hücrelere bölme ya da komşu listesi tutma metotları ile çalışmanın çok az getirisi olacaktır. Bu yüzden bu çalışmada kullanımı daha basit olan bütün çiftler metodu kullanılmıştır.

4.2.5 Quaternionlar

Rijid yapıların uzay içerisindeki oryantasyonlarını ifade etmek ve yaptığı dönüşlerle aldıkları yeni halleri belirlemede Euler açıları en sık kullanılan yöntemdir [29], [63]. Ancak nümerik çözümler dışında başka bir çözüm yolu olmayan, karmaşık sistemlerde, Euler açıları bize nümerik anlamda kararlı denklem setleri sunmaz [64]. Bu probleme rağmen Euler açılarını moleküler dinamik simülasyonlarında kullanmak için, trigonometrik bağıntıların, sonsuza gittiği kritik açılara yaklaşıldığında, denklemleri yeniden düzenlemek gibi bazı çözümler bulunmuştur [65]. Ancak bu çözüm bilgisayar kodunu karmaşık hale getirirken, hesaplama zamanı açısından da yöntemi daha verimsiz hale getirmektedir. Bu yüzden de Euler açıları yerine, hem daha basit hem de hesaplama zamanı açısından daha verimli olan quaternionlar kullanılmıştır [66], [67].

4.3 NaCl İyonik sıvısı.

NaCl metal tuzu yüksek sıcaklıkta (1070 K) erimiş iyonik sıvıya dönüşür. Bu sistemde etkin etkileşmeler (+) elektrik yüklü Na iyonları ile (-) elektrik yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik Coulomb etkileşmeleridir. Bu iyonik sıvı sistemi literatürde en yaygın çalışılmış sıvıların başında gelir [68]

Egimiş NaCl sistemi için Tosi-Fumi rigid iyon çift-etkileşme potansiyeli (Tosi-Fumi, 1964) veya Born-Huygins-Mayer tipi polarizasyon etkisi göz önüne alınmış çift etkileşme potansiyeli kullanılabilir (M.J. Gillan, 1981). Bu çalışmada polarize olmuş iyon model kullanıldı [69]Bu çift etkileşme potansiyeli;

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = z_{\alpha}z_{\beta} \frac{e^2}{r} + B_{\alpha\beta} \exp(-\alpha r) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r^8} \quad (4.11)$$

şeklindedir. Bu sabitlerin değerleri ise NaCl için aşağıdaki gibidir.

$$C_{++} = 1.68 \times 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^6 \quad C_{+-} = 11.2 \times 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^6 \quad C_{--} = 116.0 \times 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^6$$

$$D_{++} = 0.8 \times 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^8 \quad D_{+-} = 13.9 \times 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^8 \quad D_{--} = 223.0 \times 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^8$$

(4.11) bağıntısındaki ilk terim Coulomb etkileşimleri, ikinci terim kısa mesafeli itici etkileşimleri, üçüncü ve dördüncü terim Van der Waals tarzı polarizasyon etkileşimleri belirtmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Argon

5.1.1 Korunum Yasaları

Simülasyon çalıştırıldığı zaman elde edilen sonuçlar ekrana yazdırılarak, simülasyonun doğru sonuçlar üretip, üretmediğini anlamak mümkündür. Bu sonuçların, korunum yasaları ile uyuşmaması halinde elde edilen sonuçların hatalı oldukları söylenebilir.

Program çalışırken ekrana yazdırılan sonuçlardan bir kısmı Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Argon için elde edilen sonuçlar

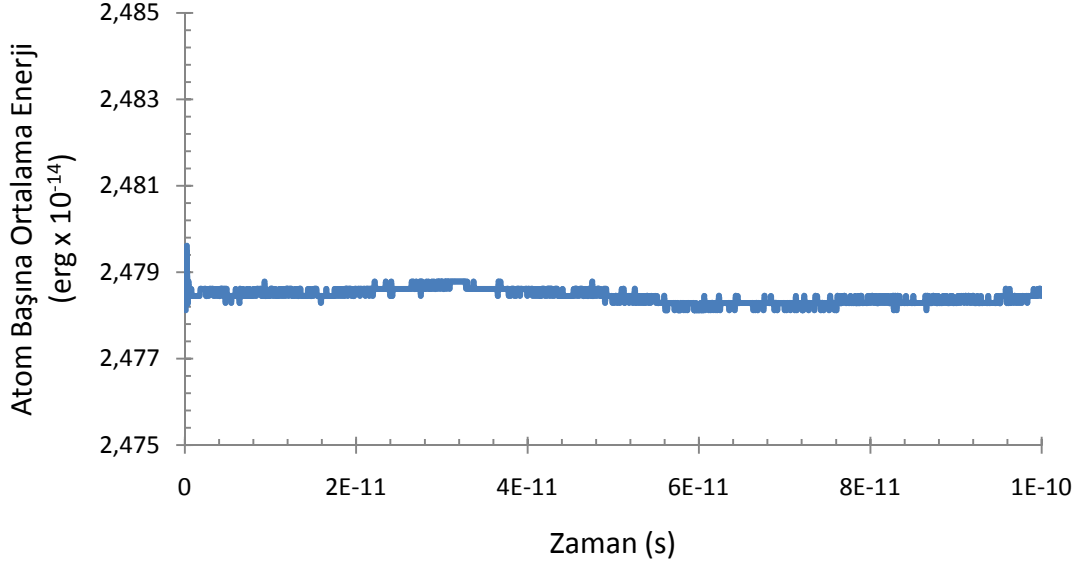
Adım (n)	Zaman (s)	Hız (Å/s)	Ortalama Enerji (erg/atom)	σ Enerji (erg/atom)	Ortalama K.Enerji (erg/atom)	σ K.Enerji (erg/atom)	Ortalama Basınç (g/Ås ²)	σ Basınç (g/Ås ²)
10	1,08E-13	0	2,48E-14	1,66E-18	2,25E-14	0,1182	9,32	3,40
20	2,16E-13	0	2,48E-14	4,97E-18	1,47E-14	0,0772	20,55	1,82
30	3,24E-13	0	2,48E-14	1,66E-18	1,62E-14	0,0371	19,95	0,78
40	4,32E-13	0	2,48E-14	1,66E-18	1,70E-14	0,0129	18,27	0,35
50	5,40E-13	0	2,48E-14	0	1,75E-14	0,0096	17,20	0,35
60	6,48E-13	0	2,48E-14	0	1,81E-14	0,0049	16,21	0,11
70	7,56E-13	0	2,48E-14	0	1,77E-14	0,0091	16,61	0,15
80	8,64E-13	0	2,48E-14	0	1,73E-14	0,0079	17,01	0,14
90	9,72E-13	0	2,48E-14	0	1,74E-14	0,0087	16,96	0,13
100	1,08E-12	0	2,48E-14	1,66E-18	1,75E-14	0,0053	16,97	0,09
200	2,16E-12	0	2,48E-14	0	1,77E-14	0,003	16,32	0,04

Çizelge 5.1 Argon için elde edilen sonuçlar (Devam)

300	3,24E-12	0	2,48E-14	1,66E-18	1,74E-14	0,0122	16,87	0,18
400	4,32E-12	0	2,48E-14	1,66E-18	1,75E-14	0,0032	17,05	0,07
500	5,40E-12	0	2,48E-14	0	1,71E-14	0,0043	17,41	0,10
1000	1,08E-11	0	2,48E-14	0	1,77E-14	0,0042	16,59	0,07
2000	2,16E-11	0	2,48E-14	0	1,76E-14	0,0063	16,73	0,17
3000	3,24E-11	0	2,48E-14	1,66E-18	1,79E-14	0,008	16,15	0,12
4000	4,32E-11	0	2,48E-14	0	1,80E-14	0,0121	16,05	0,31
5000	5,40E-11	0	2,48E-14	0	1,73E-14	0,0016	17,10	0,06

Momentumun korunumunun sağlandığını, parçacık hızlarının vektörel toplamalarının başlangıç koşullarında belirtildiği gibi 0 olarak başladığını ve simülasyon ilerledikçe sıfır olarak kaldığı incelenerek anlaşılabılır.

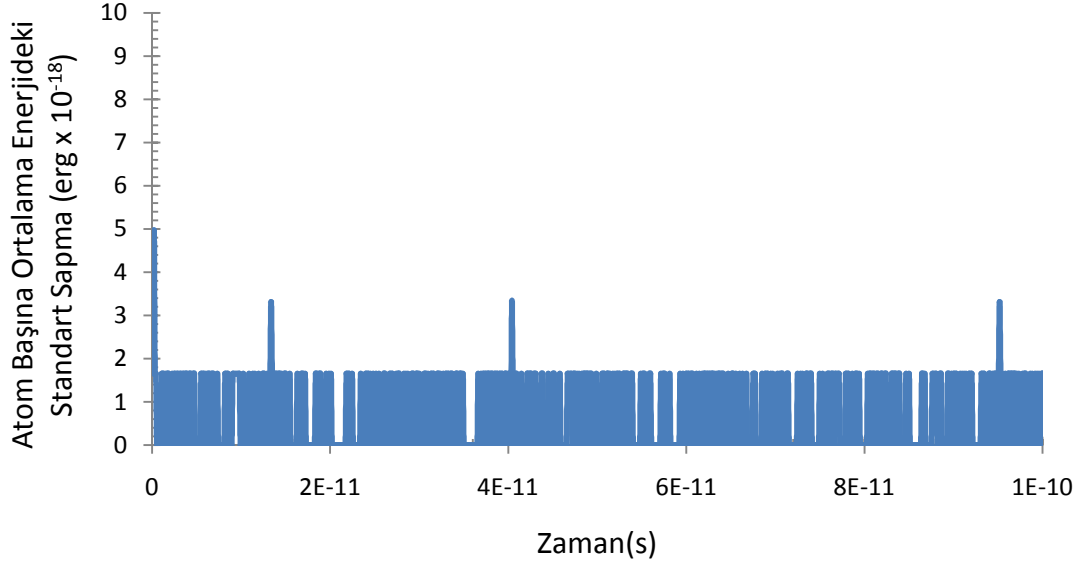
Enerjinin korunumu yasasının gerçekleşmesi ise biraz daha dikkat isteyen bir durumdur. Argon için elde edilen ortalama toplam enerji, zaman grafiği, Şekil 5.1'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi, sistemin enerjisi simülasyon boyunca çok çok küçük dalgalanmalar gösterse de, bu dalgalanma ihmal edilebilir boyutta olduğu için, atom başına ortalama enerjinin sabit kaldığı söylenebilir.



Şekil 5.1 Argon için Toplam Ortalama Enerji - Zaman Grafiği

Simülasyon başlangıcında, enerjinin daha fazla olması ancak sonra belli bir değer etrafında dalgalanması, sistemin denge durumuna gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bugrafiğe bakarak sistemin oldukça hızlı bir şekilde dengeye geldiğini söylemek mümkündür.

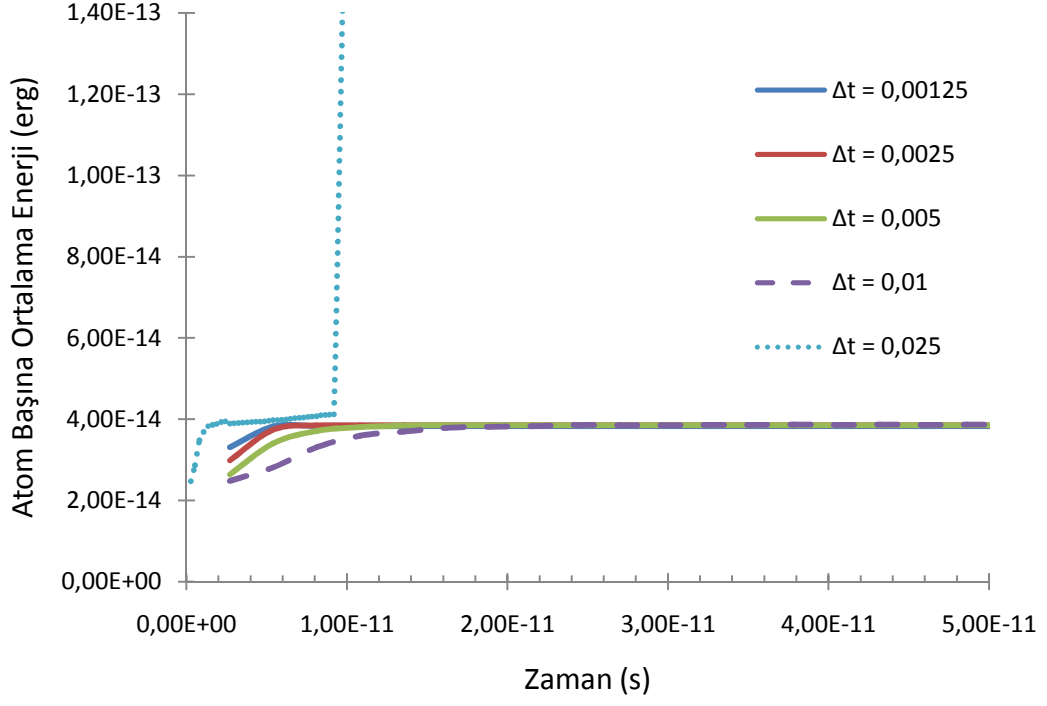
Parçacıkların enerjilerindeki standart sapmanın ne büyüklükte olduğunu anlamak için ise Şekil 5.2 incelenebilir. Bu grafiklere bakarak programın korunum yasalarını ihlal etmediğini söylemek mümkündür.



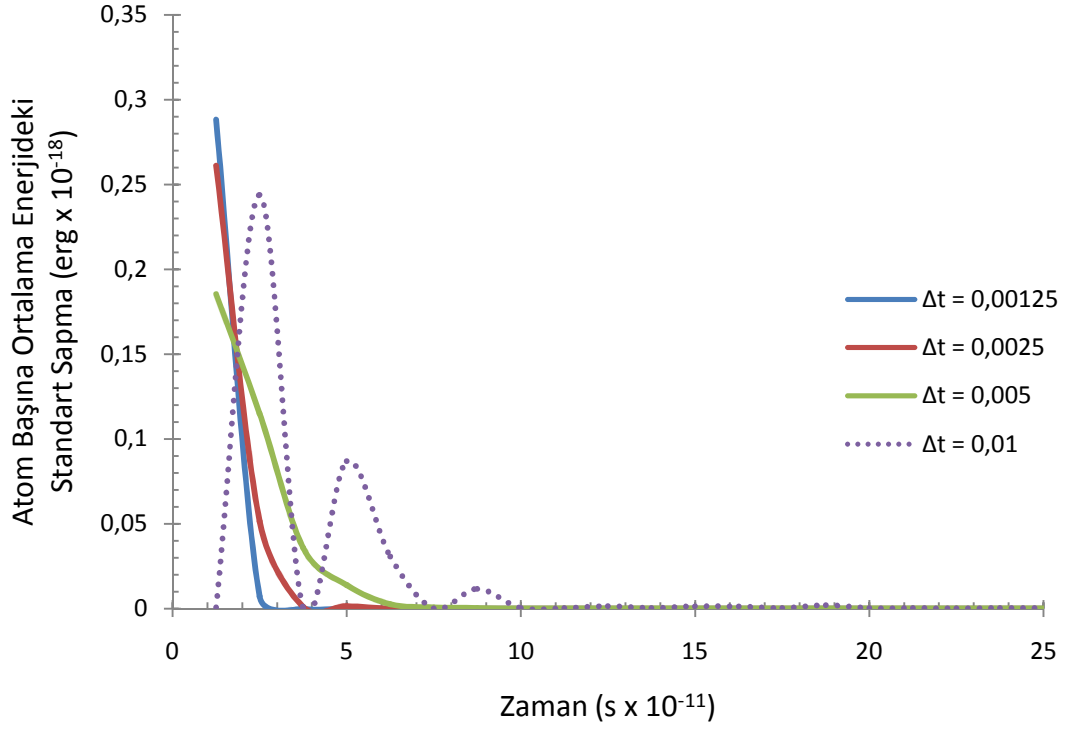
Şekil 5.2 Argon için, enerjideki standart sapma-zaman grafiği

5.1.2 Farklı Büyüklükteki Zaman Adımları İle Elde Edilen Sonuçlar

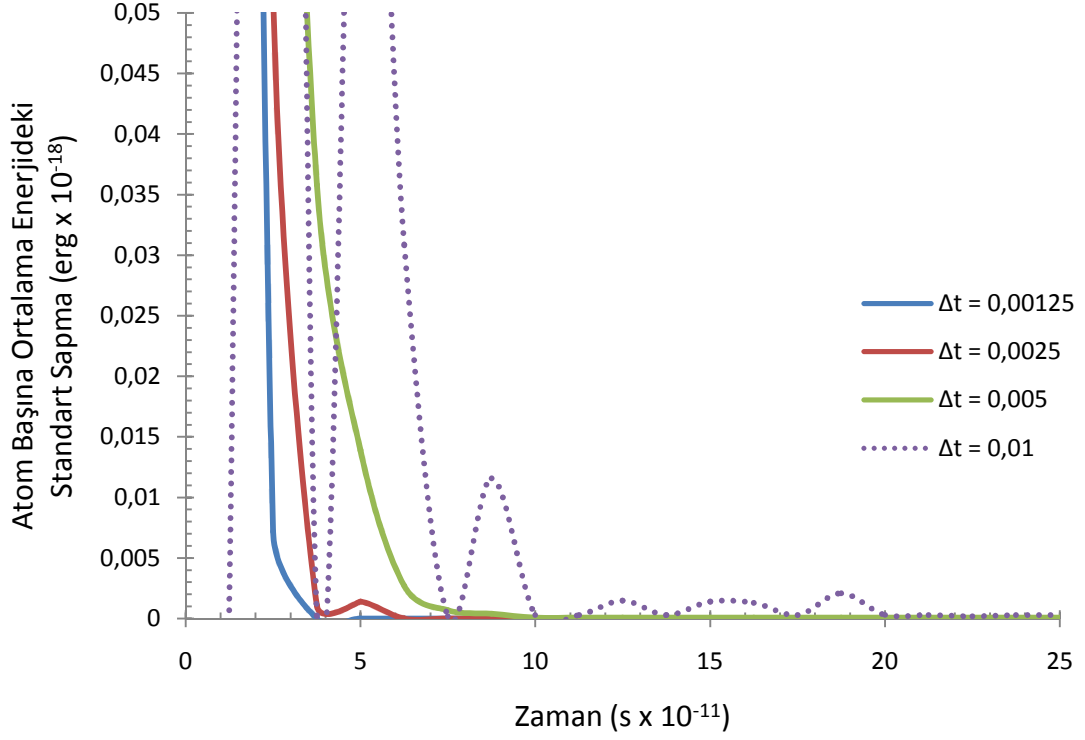
Şekil 5.de farklı büyüklüklerdeki Δt 'lerle elde edilen sonuçlardan alınan toplam ortalama enerji, zaman grafikleri bulunmaktadır. Bu değerle aynı girdi dosyası için aynı programın ürettiği farklı sonuçlardır. $\Delta t = 0.025$ olduğu noktada program diğer durumlardaki gibi değer üretememiştir. Enerjideki kaymadan dolayı, değerler programın ifade edebileceği sınırların dışına çıkıp kendisini sonlandırmasına sebep olmuştur. Bu yüzden diğer Δt değerlerinde, program $t = 25$ değerine kadar çalıştırılmışken, bu durumda yaklaşık $t = 4.25$ değerinden sonra program hata verip sonlanmıştır.



Şekil 5.3 Farklı büyüklükteki zaman adımları ile elde edilmiş enerji-zaman eğrileri



Şekil 5.4 Farklı büyüklükteki zamanadımları ile elde edilmiş enerjideki standart sapma - zaman eğrileri



Şekil 5.5 Farklı büyüklükteki zaman adımları ile elde edilmiş enerjideki standart sapma - zaman eğrileri

Simülasyon içerisinde kullanılacak, Δt değerine, bu şekilde, farklı değerlerle yapılan denemelerin sonucuna göre karar verilebilir. Şekil 5.3 incelenirse, $\Delta t = 0.025$ değerinin kabul edilemeyeceği ama diğerlerinin kabul edilebilir olduğu gözlenir. Grafikte görüldüğü gibi $\Delta t = 0.025$ değeri için, eğri sonsuza doğru gitmiş ve simülasyon sonlanmıştır.

Bu sebepten dolayı, standart sapmanın 0 olarak kalması beklenen enerjideki standart sapma - enerji grafiğine bakılır. Şekil 5.4 incelendiğinde $\Delta t = 0.01$ grafiğinin değerlerinde dalgalanma olduğu göze çarpar. Aynı grafik, y eksenindeki değerle sınırlanarak çizildiğinde Şekil 5. ortaya çıkar ve $\Delta t = 0.01$ grafiğinin dalgalanması açıkça görülebilir.

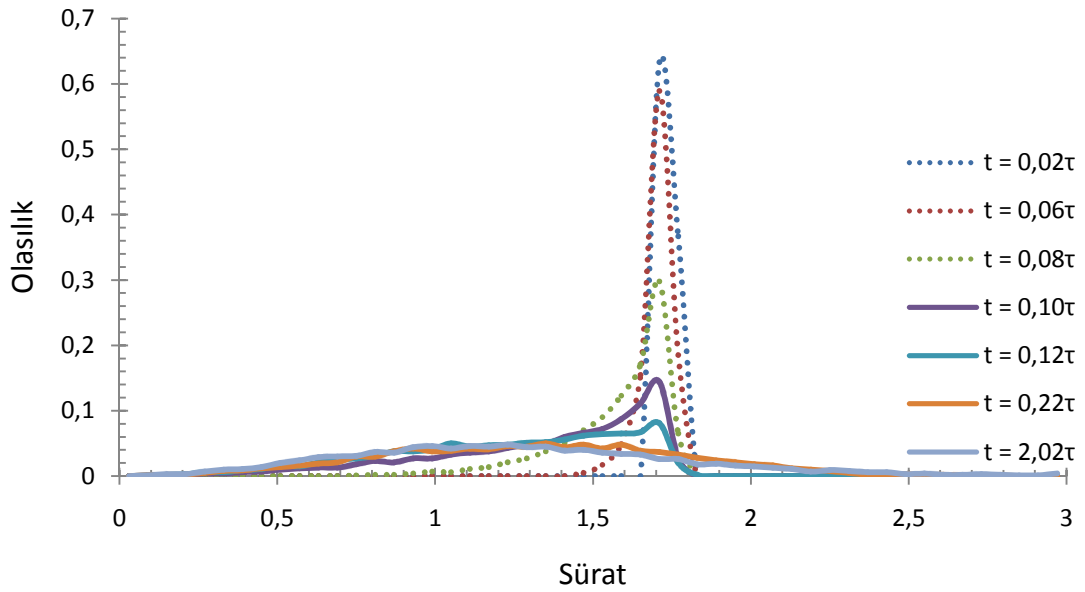
Bu yapılan denemeler sonucunda kullanılacak Δt değerine karar verilecekse, $\Delta t = 0.005$ değerinin kabul edilebilir olduğu görülür. Eğer sonuçlarda çok büyük kesinlik aranıyor ise daha küçük değerler de tercih edilebilir.

5.1.3 Hız Dağılımı ve Sistemin Denge Durumu

Sistemin denge durumuna gelip gelmediği enerji-zaman grafikleri incelenerek anlaşılabilir. Bu yöntem Enerji-Zaman grafiklerine bakarak karar vermekten daha doğru sonuç verir.

Sistemin denge durumuna ulaşılması çok hızlı olduğu için, küçük zaman aralıkları ile hız dağılımını zamana göre kontrol etmek daha iyi sonuç verecektir. Şekil 5.6'da sistemin farklı anlardaki hız olasılık dağılımları gösterilmiştir.

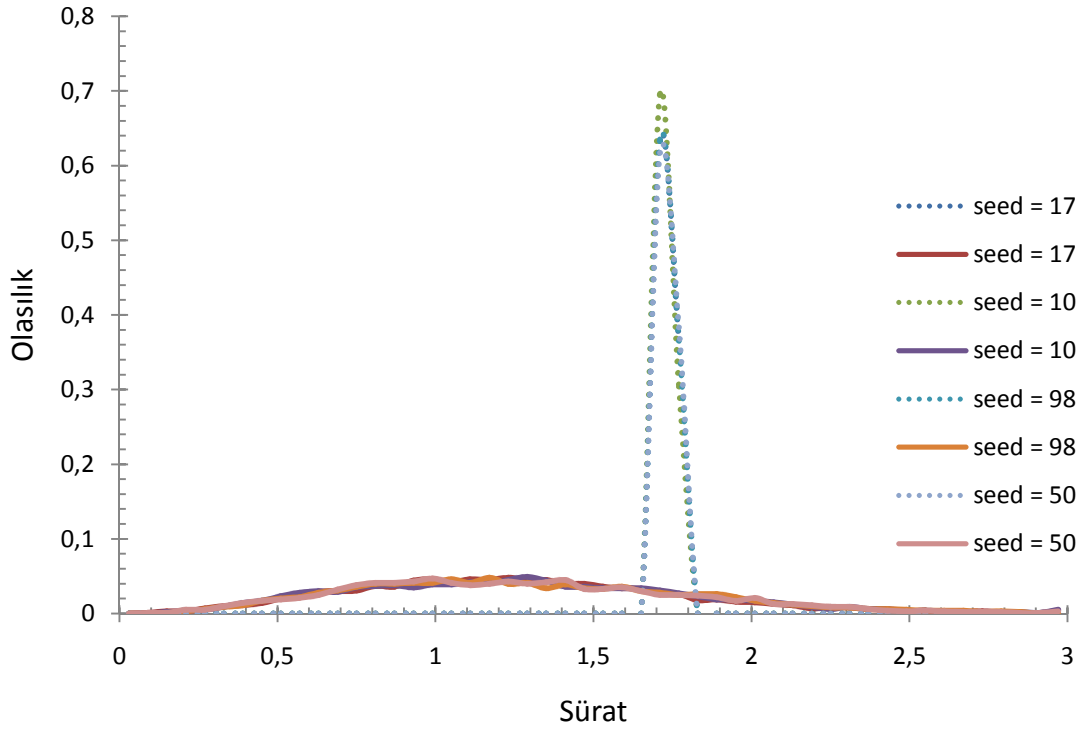
Başlangıç anına yakın noktalarda, başlangıç koşullarının hakim olduğunu ancak zaman ilerledikçe hız olasılık dağılımının, başlangıç koşullarından uzaklaşıp, dengeye geldiğini ve orada kaldığını görüyoruz. Grafiklerden görüldüğü gibi sistem denge durumuna hızlıca gelir ve orada kalır.



Şekil 5.6 Sistemin farklı anlardaki hız olasılık dağılımı.

Başlangıç hızlarının rastgele verilmiş olmasından dolayı bu durumun ve bulunan diğer sonuçların, bu rastgele başlangıç koşullarına ne kadar bağlı oldukları önemlidir. Bu rastgeleliğin sisteme ve sonuçlara ne kadar etkisi olduğunu anlamak adına, farklı başlangıç koşulları ile gelinen denge noktası arasındaki fark incelenir.

Bilgisayarda rastgele sayılar, seed (tohum) denilen bir başlangıç sayısı ile belirlenir. Bir programa aynı seed verildiğinde, program hep aynı rastgele sayıları, hep aynı sırayla üretecektir. Bu sayede farklı seed değerleri girilip üretilen farklı sonuçlar karşılaştırılabilir.



Şekil 5.7 Farklı başlangıç değerleri ile başlatılmış sistemlerin $t=0.02\tau$ ve $t=2.02\tau$ anlarında hesaplanan hız olasılık dağılım eğrileri

Şekil 5.7'de görüldüğü gibi, farklı rastgele sayılarla üretilen değerlerle yapılan farklı durumlarda, aynı noktaya varılmıştır. Noktalı şekilde gösterilen eğriler $t=2,02$ Farklı mikro durumlarla başlamış, sistemler aynı denge durumuna gelirler.

5.1.4 Parçacık Konumları

Laboratuvar ortamında bir sistemi incelerken mikro durumlarını gözlemleme şansımız olmaz. Bunun sebebi sürekli hareket halindeki, milyonlarca parçacıktan oluşan bir sistemde, her parçacığın yerini bilmenin pratik anlamdaki imkânsızlığıdır. Ancak bilgisayar simülasyonları ile çalışırken böyle bir problemimiz bulunmamaktadır. Zaten simülasyonun her adımında her parçacığın nasıl hareket ettiğini hesaplamamız

gerekmektedir. Parçacıkların mikro durumlarını incelemek için tek yapılması gereken, zaten hesaplanan değerleri bir dosyaya yazdırmaktır. Bu durum özellikle polimer ya da protein zincirlerini incelerken işe yaramaktadır. O sistemlerde kurulan bağları anlamak için görsel olarak takip etmek oldukça faydalı ve öğretici olacaktır. Tek tür atomdan oluşan ve periyodik sınır koşullarının kullanıldığı bu sistemde her parçacığın izlediği yolu incelemek çok bir bilgi sağlamayacaktır. Ancak yine de koda, sistemdeki parçacıkların başlangıç konumlarını, simülasyon sonlandığı andaki konumlarını ve arada izledikleri yolu, xyz formatında çıktı olarak vermesini sağlayacak bir kısım eklenmiştir.

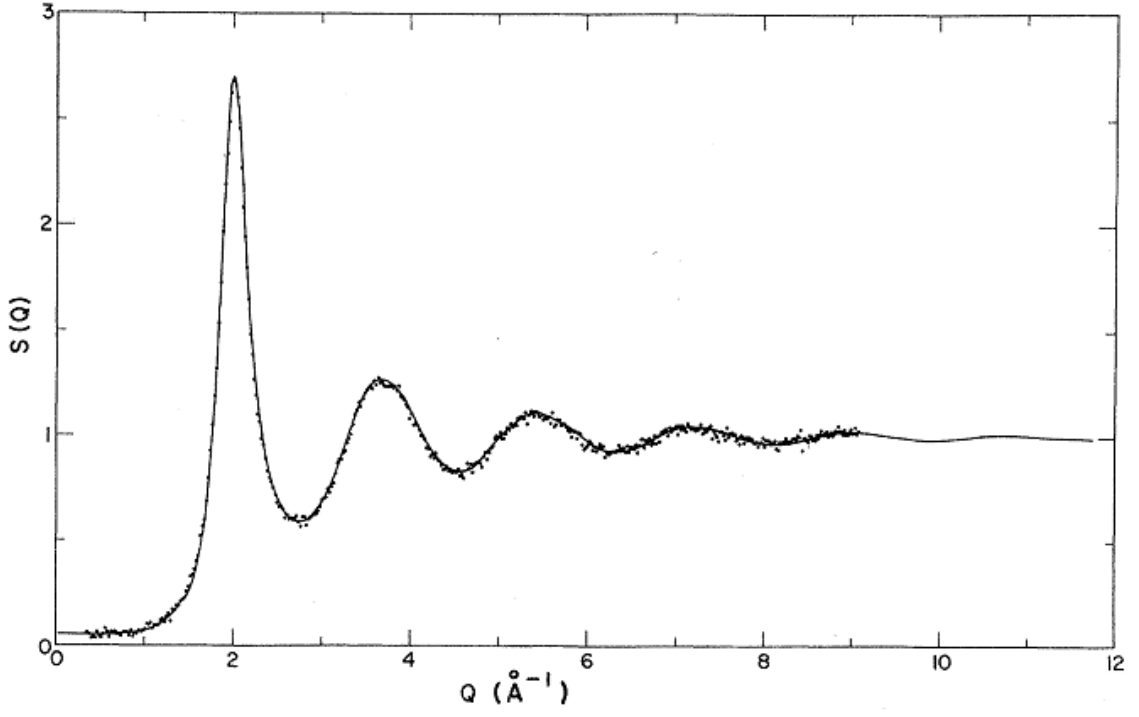
Bu dosyalar VMD ya da başka bir görüntüleme programı ile görüntülenip incelenebilir.

5.1.5 Radyal Dağılım Fonksiyonu

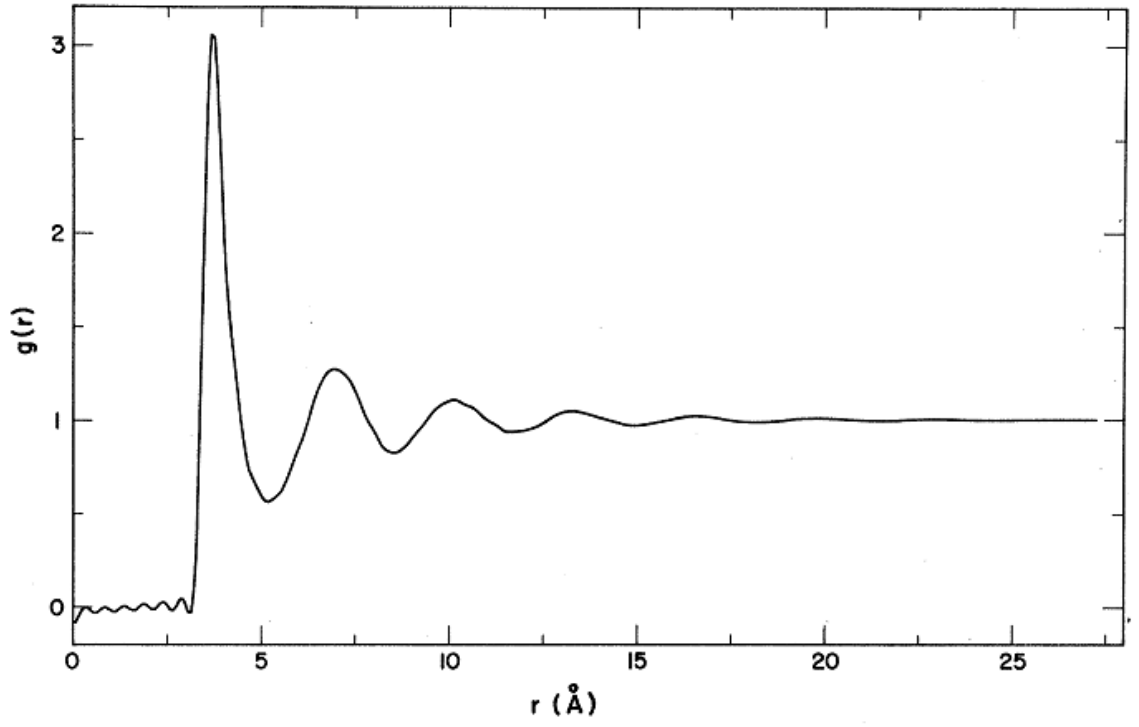
Sıvı sistemler kalıcı bir yapının yokluğu ile karakterize edilirler ancak bu duruma rağmen sıvı sistemlerde, parçacıklar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan bir çeşit yapı gözlemlenebilir. Bu durum, parçacıklar arasındaki ortalama mesafelerin deneysel olarak hesaplanması ile ortaya konulmuştur [70], [46].

Radyal dağılım fonksiyonu ($g(r)$), bir parçacığın etrafında, küresel bir bölgedeki parçacıkların ortalama sayısını verir. Radyal dağılım fonksiyonu, sıvı hal fiziğinde oldukça önemli bir rol oynar. Parçacık çiftleri arasındaki mesafeye dayanan bütün büyüklükler, potansiyel enerji ya da basınç gibi, $g(r)$ içeren terimlerle ifade edilebilirler.

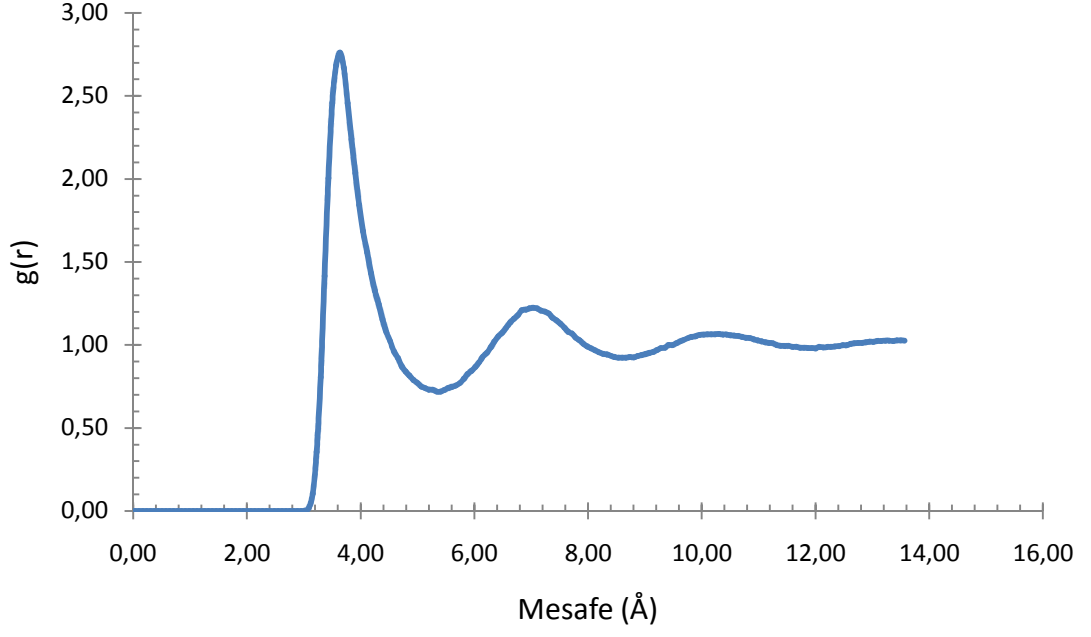
Radyal dağılım fonksiyonu, herhangi bir atomu merkezlemiş, r yarıçapında, dr kalınlığında içi boş bir küre içindeki ortalama atom sayısını verir. Radyal dağılım fonksiyonundan, deneysel olarak hesaplanabilen yapı faktörü $S(k)$ 'ye Fourier dönüşümü ile geçmek mümkündür.



Şekil 5.8 Sıvı Argon için deneysel verilerden elde edilmiş yapı faktörü [71]



Şekil 5.9 Sıvı Argon için yapı faktöründen Fourier Dönüşümü ile elde edilmiş radyal dağılım fonksiyonu [71]



Şekil 5.10 Moleküler Dinamik simülasyonundan elde edilen radyal dağılım fonksiyonu

5.2 Su

Su ile yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.2 Su için elde edilen sonuçlar

Adım (n)	Zaman (s)	Hız (Å/s)	Ortalama Enerji (erg/atom)	σ Enerji (erg/atom)	Ortalama Basınç (g/Ås ²)	σ Basınç (g/Ås ²)
200	1,66E-13	0	-3,9E-13	1,39E-13	38,83	0,03
400	3,32E-13	0	-5,3E-13	5,15E-15	38,79	0,01
600	4,98E-13	0	-5,3E-13	4,41E-15	38,75	0,01
800	6,64E-13	0	-5,4E-13	3,85E-15	38,70	0,02
1000	8,30E-13	0	-5,5E-13	5,74E-15	38,63	0,02
1200	9,96E-13	0	-5,5E-13	5,13E-15	38,93	0,02
1400	1,16E-12	0	-5,5E-13	4,92E-15	38,84	0,03
1600	1,33E-12	0	-5,5E-13	4,98E-15	38,74	0,03
1800	1,49E-12	0	-5,5E-13	1,05E-14	38,63	0,03
2000	1,66E-12	0	-5,4E-13	6,38E-15	38,50	0,04

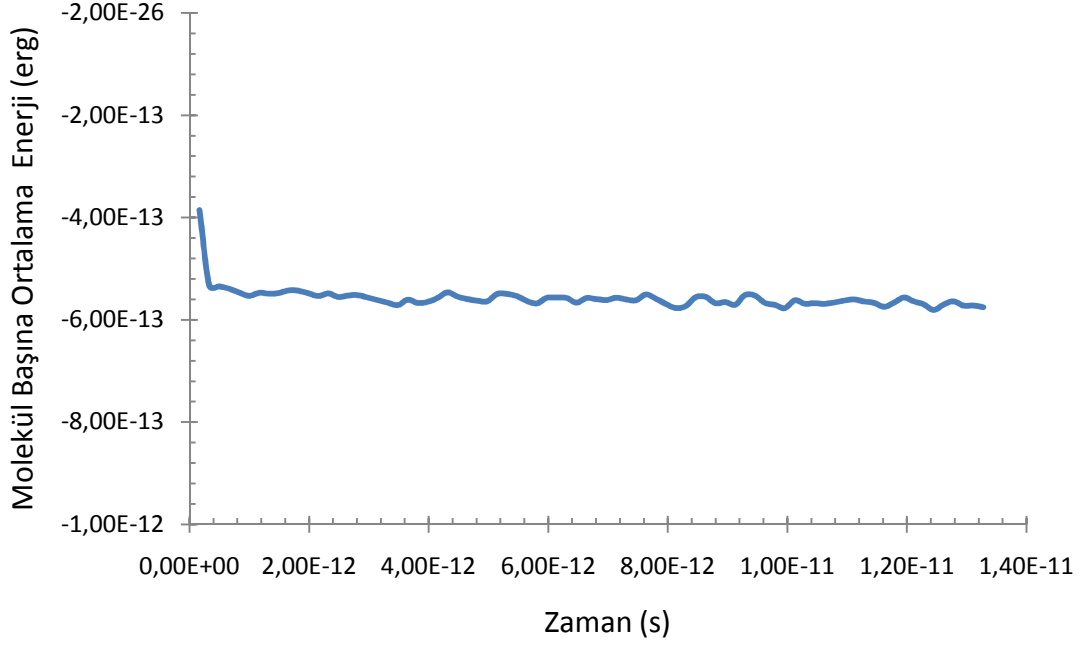
Çizelge 5.2 Su için elde edilen sonuçlar (Devam)

3000	2,49E-12	0	-5,6E-13	3,89E-15	38,13	0,06
4000	3,32E-12	0	-5,7E-13	2,74E-15	37,93	0,07
5000	4,15E-12	0	-5,6E-13	6,15E-15	37,91	0,07
6000	4,98E-12	0	-5,6E-13	3,43E-15	37,59	0,08
7000	5,81E-12	0	-5,7E-13	3,47E-15	37,52	0,08
8000	6,64E-12	0	-5,6E-13	3,24E-15	37,22	0,11
9000	7,47E-12	0	-5,6E-13	4,7E-15	37,42	0,10
10000	8,30E-12	0	-5,7E-13	6,21E-15	37,39	0,09
15000	1,25E-11	0	-5,8E-13	4,1E-15	36,99	0,11

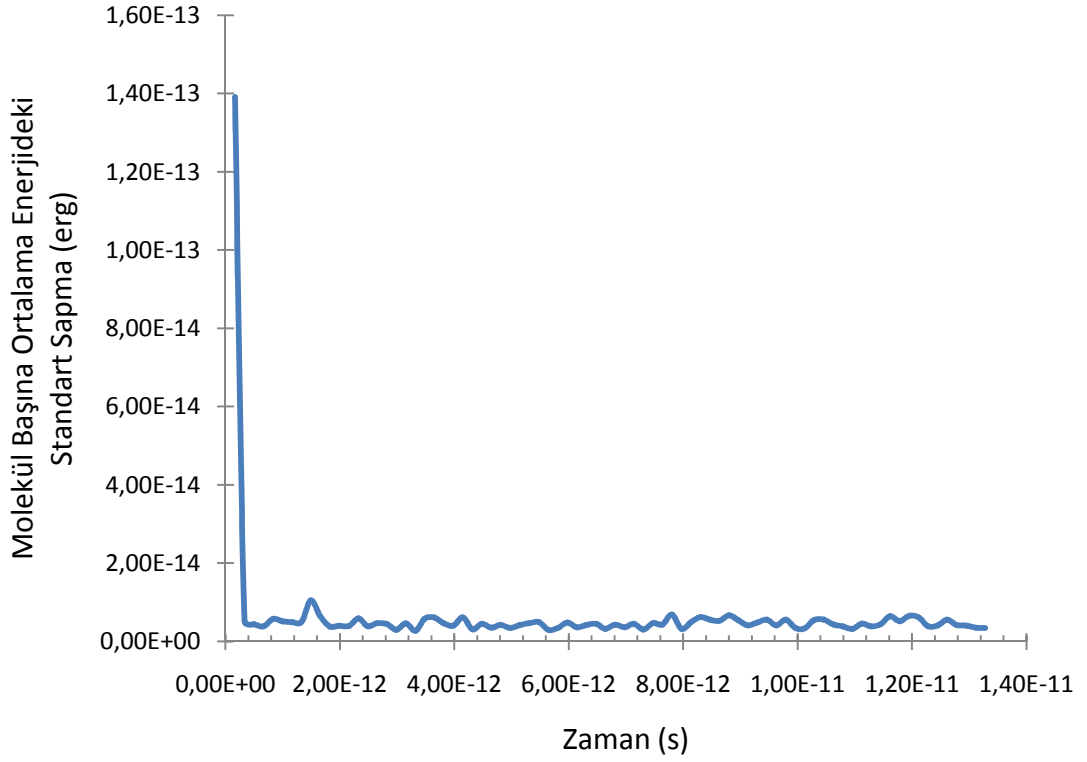
5.2.1 Korunum Yasaları

Argon ile ilgili çalışmada olduğu gibi, su molekülü ile ilgili yapılan çalışmada da çizelgeye bakarak momentumun korunduğu görülebilir.

Enerji korunumu ise her atomun ortalama enerjisinin başlangıç koşullarında farklı iken sistem dengeye oturduktan sonra korunduğu gözlenir.



Şekil 5.11 Su için, molekül başına ortalama enerji-zaman eğrisi

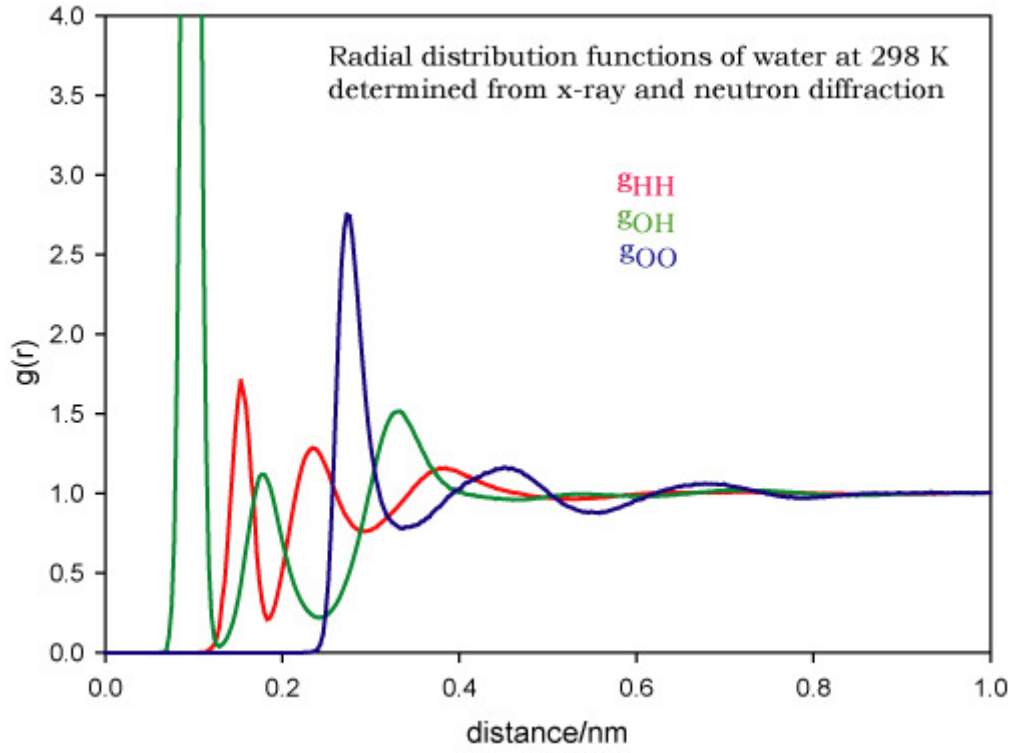


Şekil 5.12 Su için, molekül başına ortalama enerjideki standart sapma - zaman eğrisi

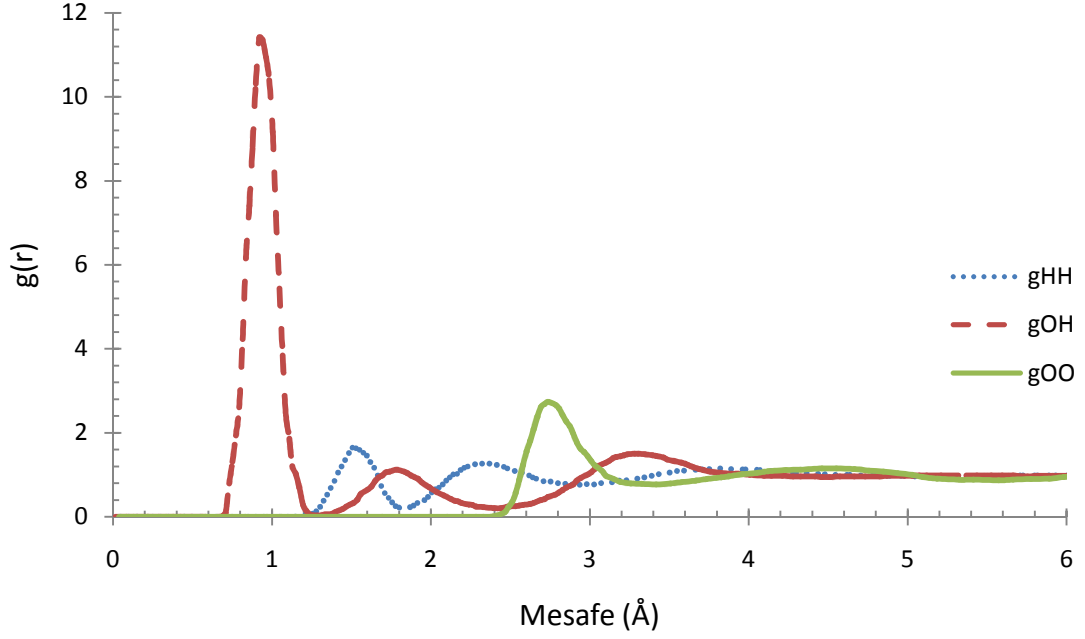
Grafiklerde görüldüğü gibi, enerjideki standart sapma, sistem denge durumuna geldikten sonra sıfırın üzerine çok çıkmamıştır.

5.2.2 Radyal Dağılım Fonksiyonu

Radyal dağılım fonksiyonunu incelerken, Argon ile olan çalışmada yapılandan farklı olarak her molekülü oluşturan atomların birbirlerine göre nasıl konumlandıklarına bakılır. Bu yüzden de radyal dağılım fonksiyonu oluşturulurken, g_{HH} , g_{OH} , g_{OO} tek tek oluşturulur.



Şekil 5.13 Deneysel verilerle elde edilmiş, 298K sıcaklıktaki suyun radyal dağılım fonksiyonu [72]



Şekil 5.14 Moleküler dinamik yöntemi ile hesaplanmış, 298K sıcaklıktaki suyun radyal dağılım fonksiyonu

Görüldüğü gibi rijid yapılarla çalışırken de moleküler dinamik yöntemiyle elde edilen sonuçlar ile laboratuvar deneyleri ile elde edilen sonuçlar uyum içerisindedir.

Radyal dağılım fonksiyonundaki tepe noktalarının konumu bağ uzunluğunu verir. Grafikte görülen g_{HH} noktalı çizgi ile verilen eğride bir H atomu merkezde alındığında, ikinci bir H atomu $1,5\text{\AA}$ mesafede bulunmaktadır. Benzer şekilde bir O atomu alındığında yaklaşık $1\text{\AA}$ komşuluğunda bir H atomu bulunmaktadır.

5.3 NaCl

NaCl ile ilgili çalışmadan elde edilen sonuçların bir kısmı aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 5.3 NaCl için elde edilen sonuçlar

Adım (n)	Zaman (s)	Hız (Å/s)	Ortalama Enerji (erg/atom)	σ Enerji (erg/atom)	Ortalama Basınç (g/Ås ²)	σ Basınç (g/Ås ²)
100	2,21E-13	0,00E+00	-2,36E-12	1,69E-13	8,60E+01	3,87E+01
200	4,41E-13	0,00E+00	-3,02E-12	4,25E-14	5,90E+01	8,30E+00
300	6,62E-13	0,00E+00	-3,31E-12	1,72E-14	3,73E+01	3,43E+00
400	8,82E-13	0,00E+00	-3,41E-12	1,33E-14	2,96E+01	2,04E+00
500	1,10E-12	0,00E+00	-3,46E-12	8,24E-15	2,61E+01	1,01E+00
600	1,32E-12	0,00E+00	-3,48E-12	7,22E-15	2,42E+01	7,86E-01
700	1,54E-12	0,00E+00	-3,49E-12	4,17E-15	2,40E+01	6,46E-01
800	1,76E-12	0,00E+00	-3,49E-12	1,09E-14	2,28E+01	5,01E-01
900	1,99E-12	0,00E+00	-3,49E-12	8,37E-15	2,23E+01	2,98E-01
1000	2,21E-12	0,00E+00	-3,49E-12	7,11E-15	2,24E+01	4,60E-01

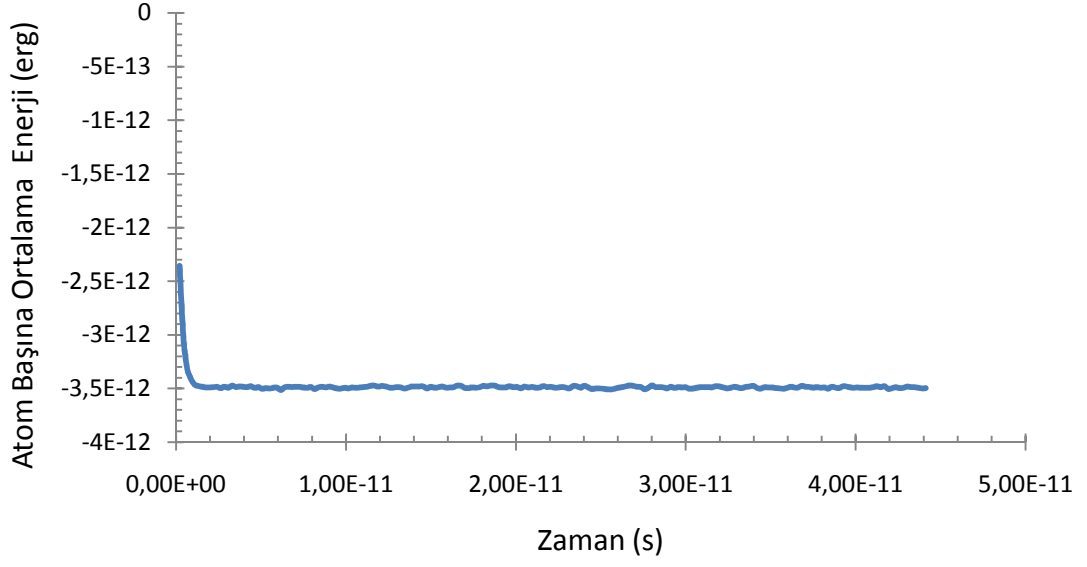
Çizelge 5.3 NaCl için elde edilen sonuçlar (Devam)

2500	5,51E-12	0,00E+00	-3,50E-12	4,18E-15	2,25E+01	2,73E-01
5000	1,10E-11	0,00E+00	-3,49E-12	4,49E-15	2,22E+01	3,39E-01
7500	1,65E-11	0,00E+00	-3,48E-12	6,10E-15	2,22E+01	4,73E-01
10000	2,21E-11	0,00E+00	-3,49E-12	8,10E-15	2,22E+01	2,42E-01
15000	3,31E-11	0,00E+00	-3,49E-12	2,94E-15	2,23E+01	3,72E-01
20000	4,41E-11	0,00E+00	-3,50E-12	6,35E-15	2,22E+01	5,83E-01

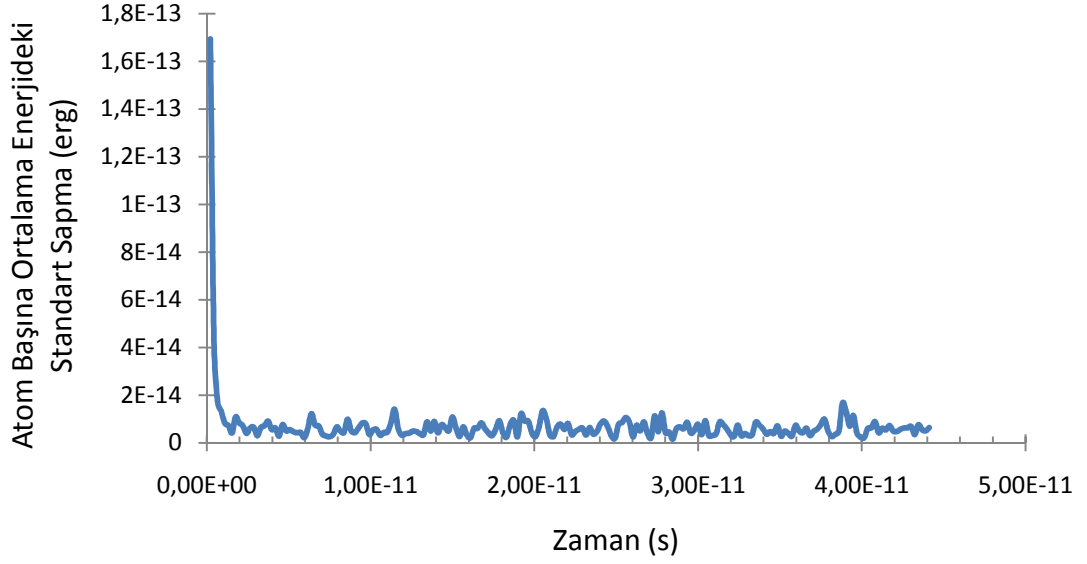
5.3.1 Korunum Yasaları

Argon ile ilgili çalışmada olduğu gibi, NaCl iyonik sıvısı ile ilgili yapılan çalışmada da çizelgeye bakarak momentumun korunduğu görülebilir.

Enerji korunumu ise her iyonun ortalama enerjisinin başlangıç koşullarında farklı iken sistem dengeye geldikten sonra korunduğu gözlenir.

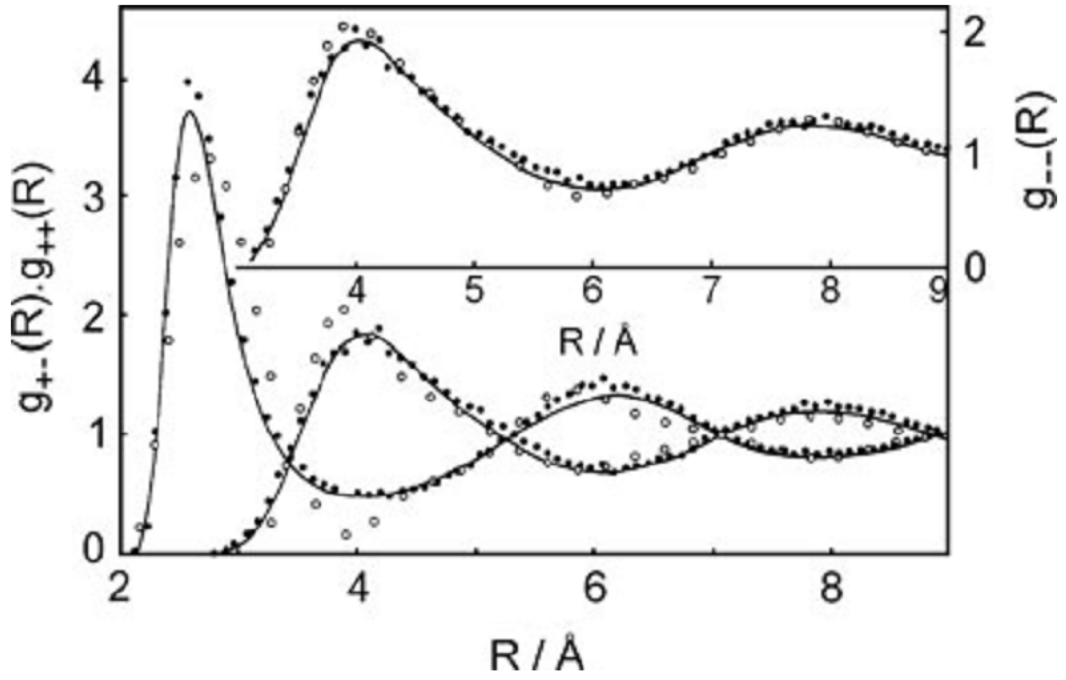


Şekil 5.15 NaCl için iyon başına ortalama enerji - zaman eğrisi

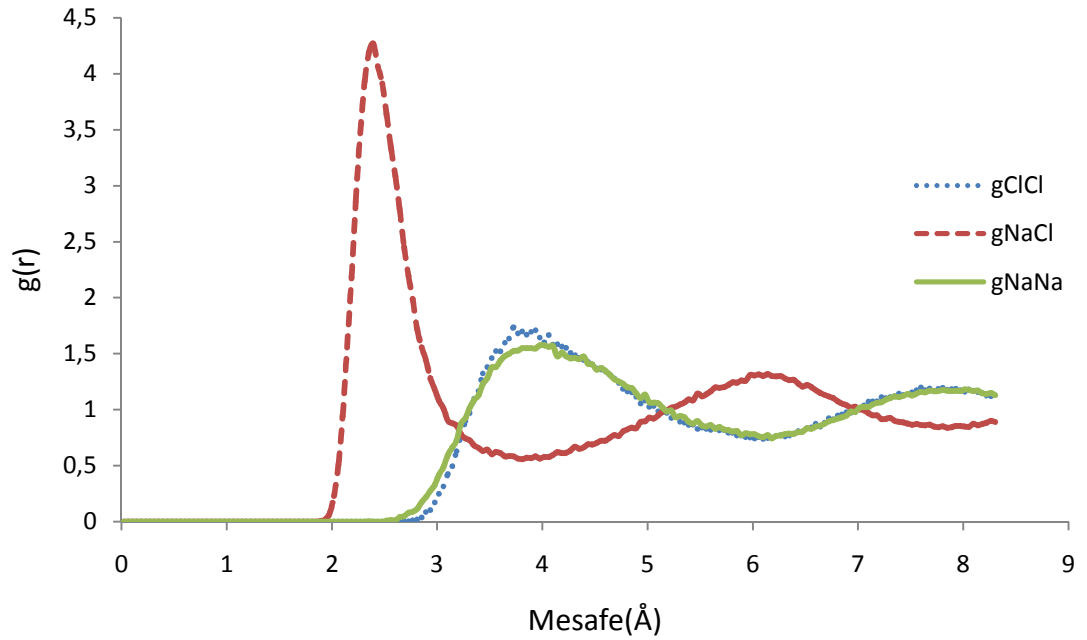


Şekil 5.16 NaCl için iyon başına ortalama enerji - zaman eğrisi

5.3.2 Radyal Dağılım Fonksiyonu



Şekil 5.17 Erime noktası civarında nötron saçılması deneyi sonucunda elde edilmiş olan sıvı haldeki NaCl'nin radyal dağılım fonksiyonu eğrisi [73]



Şekil 5.18 NaCl sisteminin 1074K'deki sıvı iyonik yapısı.

Yukarıda verilen iyonik etkileşme potansiyeli kullanılarak ergimiş NaCl için moleküler dinamik yöntemle elde edilen radyal dağılım fonksiyonları şekil (5.18) de gösterilmiştir.

Şekil 5.18'deki birinci tepe noktası NaCl, coulombik bağlanmasını göstermektedir. Yani merkezde bir Na iyonu alındığında birinci komşuluğundaki Cl iyonlarının dağılımı verilmektedir. Bu nedenle birinci tepe noktasının konumu NaCl iyonik bağ uzunluğunu verecektir.

Coulomb etkileşmelerine göre Na iyonu ve Cl iyonu simetrik olduğu için, her iki iyonun ait radyal dağılım fonksiyonları aynıdır. Merkezde bir Na iyonu alındığında, ikinci bir Na iyonunun bulunma olasılığı ikinci tepe noktası ile verilmiştir. Bu tepe noktasının konumu Cl iyonunun olasılığının minimum olduğu çukura karşılık gelmesi sistemin Coulomb etkileşmelerine göre düzenli olarak sıralandığını belirtmektedir.

5.4 Sonuç

Günümüzde, sayısal hesap yöntemleri, bilgisayar teknolojisindeki gelişmeye paralel olarak oldukça yaygınlaşmıştır. Sayısal hesap yöntemlerinden biri olan Moleküler Dinamik yöntemi, hemen hemen bütün temel araştırma konularında kullanılmaktadır. Bu tezde, moleküler dinamik yönteminin genel ilkeleri ve bazı basit adımlarının nasıl yapılacağı verilerek, bu yöntem Argon sıvısı, su ve erimiş NaCl iyonik sıvısına uygulanmıştır. Bu tezde örnek olarak üç tip sıvı sistemi incelendi. Birinci sistem Ar gazının yoğunlaştırılması ile oluşturulan sıvı. Bu sistem kısmen basit etkileşme potansiyel enerjisine (Van der Waals) sahip olduğu için Moleküler dinamik çalışmaların başlangıç veya test sistemi olarak düşünülebilir. İkinci sistem ise yine kısmen basit iyonik etkileşmelere sahip ergimiş NaCl iyonik sıvısı. Bu sistemde gerek deneysel olarak incelenmiş olması , gerekse yarı analitik integral denklem teknikleri ile çalışılabilir olması nedeni ile yine moleküler dinamik yöntemi için bir referans sistem olarak düşünülebilir [69]. Son olarak su sistemi. Su sıvısında Hidrojen etkileşmeleri (polarizasyon terimleri) olduğu için çalışılması oldukça zor bir sistemdir. Bu nedenle su molekülleri arasındaki etkileşmeleri tanımlayan çeşitli modeller vardır.

Tezde bulunan sonuçlar moleküler dinamik yönteminin çalışmasını incelemek amacını taşımaktadır. Bu yöntem basit sistemler dışında, bütün iyonik, moleküler ve daha karmaşık sistemlere uygulanabilir. Moleküler dinamik sistemi diğer klasik ve kuantum modelleri ile birleştirilerek çok çeşitli amaçlar için kullanılabilir.

Bu çalışmada kullanılan moleküler dinamik kodlarından Argon ve Su için olanlar <http://www.ph.biu.ac.il/~rapaport/mdbook/getmdsw.php> sitesinden alınmıştır [74]. NaCl için olanlar ise, ilgili siteden alınan kodların tarafımdan değiştirilmesi ve yeniden yazılması ile elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. ve Teller, E., (1953). "Equation of state calculations by fast computing machines", The Journal of chemical physics, 21: 1087.
 - [2] Fermi, E., Pasta, J. ve Ulam, S., (1955). Studies of nonlinear problems, ed^eds.: I, Los Alamos Scientific Laboratory Report No. LA-1940.
 - [3] Dauxois, T., (2008). "Fermi, Pasta, Ulam and a mysterious lady", arXiv preprint arXiv:0801.1590.
 - [4] Alder, B. ve Wainwright, T., (1957). "Phase transition for a hard sphere system", The Journal of chemical physics, 27: 1208-1209.
 - [5] Alder, B. ve Wainwright, T., (1959). "Studies in molecular dynamics. I. General method", The Journal of chemical physics, 31: 459.
 - [6] Gibson, J., Goland, A.N., Milgram, M. ve Vineyard, G., (1960). "Dynamics of radiation damage", Physical Review, 120: 1229.
 - [7] Rahman, A., (1964). "Correlations in the motion of atoms in liquid argon", phys. Rev, 136: 405-411.
 - [8] Harp, G. ve Berne, B.J., (1968). "Linear - and Angular - Momentum Autocorrelation Functions in Diatomic Liquids", The Journal of chemical physics, 49: 1249.
 - [9] Rahman, A. ve Stillinger, F.H., (1971). "Molecular dynamics study of liquid water", The Journal of chemical physics, 55: 3336.
 - [10] Karplus, M. ve Weaver, D.L., (1976). "Protein-folding dynamics", Nature, 260: 404-406.
 - [11] Zhen, S. ve Davies, G., (1983). "Calculation of the Lennard - Jones $n-m$ potential energy parameters for metals", physica status solidi (a), 78: 595-605.
 - [12] Nosé, S., (1984). "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", The Journal of chemical physics, 81: 511.

- [13] Car, R. ve Parrinello, M., (1985). "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory", *Physical review letters*, 55: 2471-2474.
- [14] Tuckerman, M.E., Berne, B.J. ve Martyna, G.J., (1991). "Molecular dynamics algorithm for multiple time scales: Systems with long range forces", *The Journal of chemical physics*, 94: 6811.
- [15] Frenkel, D., Smit, B. ve Ratner, M.A., (1997). "Understanding molecular simulation: from algorithms to applications", *Physics Today*, 50: 66.
- [16] Haug, E.J. ve Deyo, R.C., (1991). *Real-time integration methods for mechanical system simulation*: Springer-Verlag New York, Inc.
- [17] Hansen, J., (1986). "Molecular-dynamics simulation of coulomb systems in two and three dimensions", *Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*.
- [18] Allen, M.P. ve Tildesley, D.J., (1989). *Computer simulation of liquids*: Oxford university press.
- [19] Lifshits, E.M., Pitaevskiĭ, L.P. ve Sykes, J.B., (2002). *Statistical Physics: Theory of the Condensed State*: Butterworth-Heinemann.
- [20] Kittel, C. ve McEuen, P., (1996). *Introduction to solid state physics*: Wiley New York.
- [21] Landau, D.P., Mon, K.K. ve Schüttler, H.-B., (1997). *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics: An Introduction*: Springer.
- [22] Allen, M.P., (2004). "Introduction to molecular dynamics simulation", *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, 23: 1-28.
- [23] Banerjee, A., Dolado, J.J., Hendry, D.F. ve Smith, G.W., (1986). "Exploring Equilibrium Relationships in Econometrics Through Static Models: Some Monte Carlo Evidence", *Oxford Bulletin of Economics and Statistics*, 48: 253-277.
- [24] Glasserman, P., (2003). *Monte Carlo methods in financial engineering*: Springer.
- [25] Dubi, A., (2000). *Monte Carlo applications in systems engineering*: John Wiley & Sons.
- [26] Thrun, S., Fox, D., Burgard, W. ve Dellaert, F., (2001). "Robust Monte Carlo localization for mobile robots", *Artificial intelligence*, 128: 99-141.
- [27] Binder, K. ve Heermann, D.W., (2010). *Monte Carlo simulation in statistical physics: an introduction*: Springer.
- [28] Simon, P., de Laplace, M., Truscott, F.W. ve Emory, F.L., (1951). *A philosophical essay on probabilities*: Dover Publ.
- [29] Goldstein, H. ve Twersky, V., (1952). "Classical Mechanics", *Physics Today*, 5: 19.

- [30] Kresse, G. ve Hafner, J., (1993). "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Physical Review B*, 47: 558.
- [31] Rapaport, D.C., (2004). *The art of molecular dynamics simulation*: Cambridge university press.
- [32] Rothman, D.H. ve Keller, J.M., (1988). "Immiscible cellular-automaton fluids", *Journal of Statistical Physics*, 52: 1119-1127.
- [33] Ermak, D.L. ve Buckholz, H., (1980). "Numerical integration of the Langevin equation: Monte Carlo simulation", *Journal of Computational Physics*, 35: 169-182.
- [34] Chiu, S., Jakobsson, E. ve Scott, H.L., (2001). "Combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation of hydrated lipid-cholesterol lipid bilayers at low cholesterol concentration", *Biophysical journal*, 80: 1104-1114.
- [35] Chiu, S., Jakobsson, E. ve Scott, H.L., (2001). "Combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation of hydrated dipalmitoyl-phosphatidylcholine-cholesterol lipid bilayers", *The Journal of chemical physics*, 114: 5435.
- [36] Khelashvili, G.A. ve Scott, H., (2004). "Combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation of hydrated 18: 0 sphingomyelin-cholesterol lipid bilayers", *The Journal of chemical physics*, 120: 9841.
- [37] Honeycutt, J.D. ve Andersen, H.C., (1987). "Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters", *Journal of Physical Chemistry*, 91: 4950-4963.
- [38] Heller, H., Schaefer, M. ve Schulten, K., (1993). "Molecular dynamics simulation of a bilayer of 200 lipids in the gel and in the liquid crystal phase", *The Journal of Physical Chemistry*, 97: 8343-8360.
- [39] Rapaport, D., (1979). "Molecular dynamics study of a polymer chain in solution", *The Journal of chemical physics*, 71: 3299.
- [40] Dünweg, B. ve Kremer, K., (1993). "Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution", *The Journal of chemical physics*, 99: 6983.
- [41] Sugita, Y. ve Okamoto, Y., (1999). "Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding", *Chemical Physics Letters*, 314: 141-151.
- [42] Smith, R., (2005). *Atomic and ion collisions in solids and at surfaces: theory, simulation and applications*: Cambridge University Press.
- [43] Averback, R. ve de La Rubia, T.D., (1997). "Displacement damage in irradiated metals and semiconductors", *Solid State Physics*, 51: 281-402.
- [44] Reichl, L.E. ve Prigogine, I., (1980). *A modern course in statistical physics*: University of Texas press Austin.
- [45] Hill, T., (1956). *Statistical mechanics: Principles and statistical applications*, ed[^]eds.: McGraw-Hill, New York.

- [46] McQuarrie, D.A., (1976). Statistical mechanics, eds.: Harper & Row: New York.
- [47] Ritchie, R., (1959). "Interaction of charged particles with a degenerate Fermi-Dirac electron gas", *Physical Review*, 114: 644.
- [48] Visser, J., (1989). "Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization", *Powder Technology*, 58: 1-10.
- [49] Alder, B., (1964). "Studies in molecular dynamics. III. A mixture of hard spheres", *The Journal of chemical physics*, 40: 2724.
- [50] Jones, J., (1924). "On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106: 463-477.
- [51] Cercignani, C., (1967). "On Boltzmann equation with cutoff potentials", *Physics of Fluids*, 10: 2097.
- [52] Donev, A., Torquato, S. ve Stillinger, F.H., (2005). "Neighbor list collision-driven molecular dynamics simulation for nonspherical hard particles. I. Algorithmic details", *Journal of Computational Physics*, 202: 737-764.
- [53] Verlet, L., (1967). "Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Physical Review*, 159: 98.
- [54] Feynman, R.P., Leighton, R.B. ve Sands, M., (2011). *The Feynman Lectures on Physics, Volume I: Mainly Mechanics, Radiation, and Heat: Basic Books (AZ)*.
- [55] Ewald, P.P., (1921). "Ewald summation", *Ann. Physik*, 64: 253-371.
- [56] Young, P., (2009). "Leapfrog method and other 'symplectic' algorithms for integrating Newton's laws of motion", *Lecture notes in University of California, Santa Cruz*.
- [57] Ciccotti, G. ve Hoover, W.G., (1986). *Molecular-dynamics Simulation of Statistical-mechanical Systems: Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna on Lake Como, Villa Monastero, 25 July-2 August 1985: Course XCVII: North-Holland [for the Italian physical society]*.
- [58] He, X. ve Luo, L.-S., (1997). "A priori derivation of the lattice Boltzmann equation", *Physical Review E*, 55: R6333-R6336.
- [59] Omelyan, I.P., (1998). "On the numerical integration of motion for rigid polyatomics: The modified quaternion approach", *Computers in Physics*, 12: 97.
- [60] Stillinger, F.H. ve Rahman, A., (1972). "Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics", *The Journal of chemical physics*, 57: 1281.
- [61] Stillinger, F.H. ve Rahman, A., (1974). "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics", *The Journal of chemical physics*, 60: 1545.

- [62] Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madura, J.D., Impey, R.W. ve Klein, M.L., (1983). "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water", *The Journal of chemical physics*, 79: 926.
- [63] Corben, H.C. ve Stehle, P., (1960). *Classical mechanics*: Courier Dover Publications.
- [64] Evans, D.J. ve Murad, S., (1977). "Singularity free algorithm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics", *Molecular physics*, 34: 327-331.
- [65] Barojas, J., Levesque, D. ve Quentrec, B., (1973). "Simulation of diatomic homonuclear liquids", *Physical Review A*, 7: 1092.
- [66] Rapaport, D., (1985). "Molecular dynamics simulation using quaternions", *Journal of Computational Physics*, 60: 306-314.
- [67] Karney, C.F., (2007). "Quaternions in molecular modeling", *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 25: 595-604.
- [68] Dixon, M. ve Gillan, M., (1981). "Structure of molten alkali chlorides: I. A molecular dynamics study", *Philosophical Magazine B*, 43: 1099-1112.
- [69] Fumi, F. ve Tosi, M., (1964). "Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—I: The Huggins-Mayer and Pauling forms", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25: 31-43.
- [70] Hansen, J.-P. ve McDonald, I.R., (2006). *Theory of simple liquids*: Academic press.
- [71] Yarnell, J., Katz, M., Wenzel, R.G. ve Koenig, S., (1973). "Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K", *Physical Review A*, 7: 2130.
- [72] Steinczinger, Z. ve Pusztai, L., (2012). "An independent, general method for checking consistency between diffraction data and partial radial distribution functions derived from them: the example of liquid water", *arXiv preprint arXiv:1207.3271*.
- [73] Freyland, W., (2011). *Liquid Metals, Molten Salts, and Ionic Liquids: Some Basic Properties*, ed. Coulombic Fluids. Springer, 5-44.
- [74] Rapaport, D.C., (2004). "The Art of Molecular Dynamics Simulation - 2nd edn", Available at: <http://www.ph.biu.ac.il/~rapaport/mdbook/>, 10 Mart 2011.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Derya KOŞUCUOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 1986, Şişli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : drkosucuoglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Yıldız Teknik Üniversitesi	Devam Ediyor
Lisans	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Nişantaşı Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-...	Entegre Otomasyon Ltd. Şti.	Araştırma Geliştirme
2009-2011	Haliç Üniversitesi	Araştırma Görevlisi