

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**N-C₁₀H₂₂, N-C₂₀H₄₂ VE N-C₂₄H₅₀ ALKANLARININ
İKİLİ VE ÜÇLÜ KARIŞIMLARININ MOLEKÜLER
DİNAMİK SİMÜLASYONLA İNCELENMESİ**

Serhan YİĞEN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine CEBE

Fizik Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 404.03.01

Sunuş Tarihi : 26.01.2010

**Bornova-İZMİR
2010**

Serhan YİĞEN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “n-C₁₀H₂₂, n-C₂₀H₄₂ ve n-C₂₄H₅₀ Alkanlarının İkili ve Üçlü Karışımlarının Moleküler Dinamik Simülasyonla İncelenmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 26.01.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :	Doç. Dr. Özhan Kayacan	
Raportör Üye:	Prof. Dr. Emine CEBE	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. E. Mine ÇAPAR	

ÖZET

N-C₁₀H₂₂, N-C₂₀H₄₂ VE N-C₂₄H₅₀ ALKANLARININ İKİLİ VE ÜÇLÜ KARIŞIMLARININ MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLA İNCELENMESİ

YİĞEN, Serhan

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Emine CEBE

Ocak 2010, 57 sayfa

Saf dekan, dekan-eikosan-tetrakosan üçlü karışımı ve dekan-eikosan ikili karışımı üzerinde moleküler dinamik simülasyonlar yapıldı. Difüzyon gibi dinamik özellikler ile çift korelasyon fonksiyonu gibi statik özellikler farklı sıcaklıklar ve farklı kompozisyonlarda hesaplandı. Saf maddeler için bulunan self difüzyon katsayıları, mevcut literatür değerleri ile uyushmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Moleküler Dinamik, Termofiziksel Özellikler, Viskozite, Self-Difüzyon Katsayısı

ABSTRACT**THE INVESTIGATION OF BINARY AND TERNARY MIXTURES
OF N-C₁₀H₂₂, N-C₂₀H₄₂ AND N-C₂₄H₅₀ ALCANES BY MOLECULAR
DYNAMICS SIMULATION**

YİĞEN, Serhan

MSc in Physics

Supervisor: Prof. Dr. Emine CEBE

January 2010, 57 pages

Equilibrium molecular dynamics simulations performed on pure decane, decane-eicosane binary mixtures and on a ternary mixture of decane, eicosane and tetracosane. Dynamic properties such as self diffusivity, as well as static properties such as pair correlation functions are computed at different temperatures and different compositions. For pure materials the self diffusion coefficients are in accord with available literature values.

Keywords: Molecular Dynamics, Thermophysical Properties, Viscosity, Self-diffusion coefficient

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi ve düşünceleriyle bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Emine CEBE'ye saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgileriyle, görüşleriyle bana yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mine ÇAPAR ve değerli arkadaşım Oğuz GÜRBULAK'a da katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek veren sevgili aileme, çalışmalarım süresince bana verdiği manevi desteği için kadim dostum Hasan Ali DAL'a ve her şartta yanımda olup, varlığıyla, sevgisiyle bana güç veren “*Yol Arkadaşım*” Alev KÖSE'ye sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. YÖNTEM.....	10
2.1 Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon	10
2.1.1 İntegrasyon Algoritmaları.....	12
2.1.2 Periyodik Sınır Koşulları (PSK).....	16
2.1.3 Minimum Görüntü Kuralı	18
2.1.4 Berendsen Termostatı	19
3. MODEL VE KUVVET ALANI.....	20
3.1 Atomistik Model	21
3.2 Birleştirilmiş Atom Modeli	21

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3 TraPPE Birleştirilmiş Atom Modeli.....	22
3.4 Molekül İçi Etkileşmeler	22
3.4.1 Bağ Gerilmesi.....	22
3.4.2 Açık Bükülmesi	22
3.4.3 Torsiyon Potansiyeli	23
3.5 Moleküller Arası Etkileşmeler	23
3.5.1 Van der Waals Etkileşmeleri.....	23
3.5.2 Elektrostatik Etkileşmeler	24
3.6 Ewald Toplamı	25
4. BİLGİSAYAR SİMÜLASYONU İLE YAPILAN HESAPLAR.....	27
4.1 Self-Difüzyon Katsayısı.....	27
4.2 Viskozite	28
4.3 Radyal Dağılım (Çift Dağılım) Fonksiyonu	29
4.4 Genel Bilgi	29
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
5.1 Enerji Bileşenleri ve Sistemin Dengeye Ulaşması.....	32
5.2 Ortalama Kareli Yerdeğiştirmeler (MSD)	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3 Normalize Hız Otokorelasyon Fonksiyonları (VAC)	44
5.4 Çift Dağılım Fonksiyonları.....	46
5.5 Dekan ve Eikosan İkili Karışımları.....	47
KAYNAKLAR DİZİNİ	50
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Teori, deney ve simülasyon arasındaki etkileşimin şematik gösterimi.....	2
1.2 Hidrokarbonların sınıflandırılması	5
2.1 (a) Faz uzayında fiziksel sistemin durumu (b) Faz uzayında istatistik kümenin gösterimi.....	11
2.2 Periyodik sınır koşullarının (PSK) gösterimi	17
2.3 Minimum görüntü kuralı ve r_k küresel kesme uzunluğu.....	18
3.1 Bağlı (molekül içi) etkileşme potansiyel terimlerinin gösterimi	20
3.2 Lennard-Jones potansiyeli.....	24
4.1 n-Dekan ($C_{10}H_{22}$) molekülünün hepsi trans yapısı... ..	30
4.2 n-Dekan ($C_{10}H_{22}$) molekülünün birleştirilmiş atom modeli	30
5.1 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık toplam enerjinin zamanla değişimi ($N=256$).....	33
5.2 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık kinetik enerjinin zamanla değişimi ($N=256$).....	33
5.3 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık potansiyel enerjinin zamanla değişimi	34
5.4 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık açısall bükölme enerjisinin zamanla değişimi	34
5.5 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık torsiyon enerjisinin zamanla değişimi	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık Lennard-Jones enerjilerinin zamanla değişimi.....	35
5.7 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık elektrostatik enerjilerin zamanla değişimi.....	36
5.8 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda basınç-zaman değişimi ..	36
5.9 n-Dekan için 333 K sıcaklıkta elde edilen anlık bir görüntü	37
5.10 n-Dekan için ortalama kareli yerdeğiřtirmeleri, $T=313$ K	38
5.11 n-Dekan için ortalama kareli yerdeğiřtirmeleri, $T=333$ K	38
5.12 n-Dekan için ortalama kareli yerdeğiřtirmeleri, $T=343$ K	39
5.13 n-Dekan için difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişimi	40
5.14 n-Dekan için self difüzyon katsayısının, sıcaklığın tersi ile değişimi.....	41
5.15 n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, $T=313$ K.....	42
5.16 n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, $T=333$ K.....	42
5.17a n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, $T=343$ K.....	43
5.17b n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, $T=343$ K.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.18 n-Dekanda farklı etkileşme merkezleri ve kütle merkezinin normalize hız otokorelasyon fonksiyonları, T=313 K.....	44
5.19 n-Dekanda farklı etkileşme merkezleri ve kütle merkezinin normalize hız otokorelasyon fonksiyonları, T=333 K.....	45
5.20 n-Dekanda farklı etkileşme merkezleri ve kütle merkezinin normalize hız otokorelasyon fonksiyonları, T=343 K.....	45
5.21 n-Dekan molekülünde metil ve metilen grupları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları, T=313K.....	46
5.22 n-Dekan molekülünde metil grupları arasındaki radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi.....	47
5.23 333 K sıcaklıkta dekan-eikosan karışımı için farklı bileşenlerin difüzyona katkısının, konsantrasyonla değişimi.	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

1.1 Düz zincirli ilk yirmi dört alkan ve kapalı formülleri.....	6
2.1 MD simülasyon yönteminde kullanılan istatistik kümeler. E, toplam enerji (kinetik+potansiyel), N molekül sayısı, V sistemin hacmi, T sıcaklık, P basınç, $\beta=1/k_B T$ ve μ_i i molekül tipi için kimyasal potansiyel	11
4.1 TraPPE birleştirilmiş atom modeli için potansiyel enerji fonksiyonu ve parametre kümesi.....	31
5.1 n-Dekan için Moleküler Dinamik (MD) simülasyondan bulunan self difüzyon katsayıları (N=256).....	39
5.2 Bazı maddeler için self-difüzyon aktivasyon enerjilerinin kıyaslanması	41
5.3 Dekan-Eikosan karışımında 333 K sıcaklıkta difüzyon katsayısının kompozisyonla değişimi	48
5.4 Dekan-Eikosan-Tetrakosan karışımında 333 K sıcaklıkta difüzyon katsayısına farklı bileşenlerin katkıları	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Makroskobik özellik
a_i	i. parçacığın ivme değeri
a	İvme
α	Ewald parametresi
c_i	Kuvvet sabiti
D	Self-difüzyon katsayısı
E	Toplam enerji (kinetik+potansiyel)
$E_{\text{bağlı}}$	Molekül içi etkileşme potansiyel terimi
$E_{\text{bağlı olmayan}}$	Moleküller arası etkileşme potansiyel terimi
E_{coulomb}	Coulomb potansiyeli
$E_{\text{elektrostatik}}$	Toplam elektrostatik enerji
E_F	Potansiyel enerji fonksiyonu (Kuvvet alanı)
E_{ij}	Bağ gerilmesi
E_{ijk}	Açı bükülmesi
E_{ijkl}	Torsiyon potansiyeli
$E^{(k)}$	Uzun menzilli ters örgü etkileşmesi
E_{LJ}	Lennard Jones potansiyeli
$E^{(r)}$	Kısa menzilli gerçek uzay etkileşmesi
$E^{(s)}$	Enerjideki düzeltme terimi
E_T	Toplam elektrostatik potansiyel enerji
ϵ	Elektrik sabiti
ϵ_{ij}	Potansiyel kuyusunun derinliği

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
F_i	i. parçacık üzerine etki eden kuvvet
$F_{ij\beta}$	i ve j moleküllerinin kütle merkezleri arasındaki kuvvet
$g(r)$	Radyal dağılım (çift dağılım) fonksiyonu
H	Hamilton fonksiyonu
J_q	Isı Akısı
k_B	Boltzmann sabiti
$k_{ij}, k_{ijk}, k_{ijkl}$	Kuvvet sabitleri
L	Lagrange fonksiyonu
m	Kütle
n	Torsiyon potansiyeli için periyodiklik
N	Molekül sayısı
P	Basınç
p_k	Genelleştirilmiş momentum
$P_{\alpha\beta}$	Stres tensörü
r	Konum
r_{ij}	i ve j atomları arasındaki bağ uzunluğu
R_{ij}	i ve j atomları arasındaki uzaklık
r_{ij0}	i-j bağı için denge uzunluğu
r_k	Küresel kesme uzunluğu
t	Zaman
T	Sıcaklık
T_0	Hedef sıcaklık
T_k	Taşıma katsayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$T(t)$	Anlık sıcaklık
Δt	Zaman adımı
ΔT	Ardışık zaman adımları arasındaki sıcaklık değişimi
τ	Çiftlenim parametresi
u	Yerel hız
v	Hız
V	Hacim
v_i	i. atomun hızı
Γ	Faz uzayı
μ_i	i molekül tipi için kimyasal potansiyel
θ_{ijk}	i, j ve k atomları arasındaki açı
θ_{ijk0}	Denge açı değeri
ϕ	Torsiyon açısı
ϕ_0	Faz açısı
σ_{ij}	Potansiyel enerjinin sıfır olduğu uzaklık
$\rho(p,q,t)$	Yoğunluk fonksiyonu
$\rho_i(r)$	Nokta yük yoğunluğu
$\rho_i^G(r)$	Gaussian yük dağılımı
$\rho(r,t)$	Yerel konsantrasyon
Q	Taşıma katsayısı için spesifik değer
q_i ve q_j	Atomik yükler
q_k	Genelleştirilmiş koordinat
η	Viskozite

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

λ Ölçeklendirme parametresi

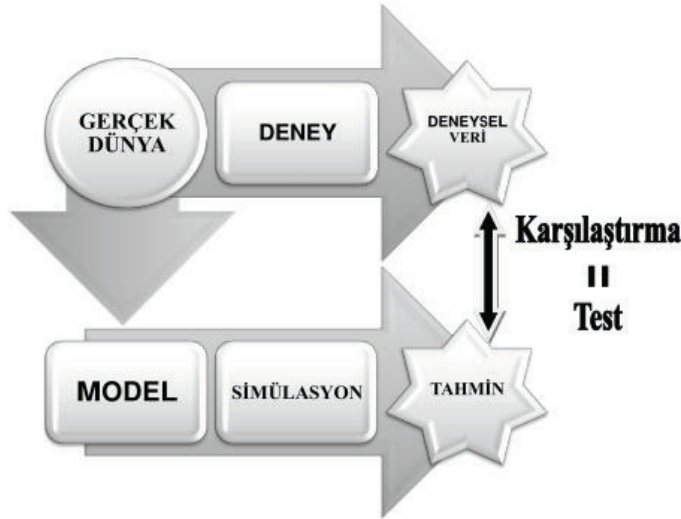
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AUA	Anizotropik Birleştirilmiş Atom Modeli
EMD	Denge Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte Carlo
MD	Moleküler Dinamik
MSD	Ortalama Kareli Yer Değiştirme
NEMD	Denge Dışı Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi
NPT	İzobarik-izotermal Küme
NVE	Mikrokanonik Küme
NVT	Kanonik Küme
μ VT	Grand Kanonik Küme
PSK	Periyodik Sınır Koşulları
RB	Ryckaert-Bellemans
SAC	Stres Otokorelasyonu
VAC	Hız Otokorelasyonu

1. GİRİŞ

Son yıllarda bilim dünyasında yeni bir kavram oluşmaya başladı. Somut ölçümlere dayanan deney ile teorik kavramlarla oluşturulmuş bilgisayar sistemi bir araya getirilerek sanal deneyler (bilgisayar deneyleri) oluşturuldu. Geçmişte fiziksel bilimlerde sadece deney ve teori ile karakterize edilirdi. Deneyde, sistem çeşitli ölçümlere maruz bırakılıp sayısal biçimde ifade edilen sonuçlar elde edilirdi. Teoride ise, matematik denklem takımları ile sistemin bir modeli kurulur, daha sonra model sistemin davranışını betimleyen denklemlerin çözümünü kolaylaştıracak şekilde geçerli hale getirilirdi.

Günümüzdeki bilgisayar teknolojisinin ilerlemesi ve bilgisayarların işlem gücünün artması ile teori ve deney arasına “sanal deney (bilgisayar deneyi)” denilen yeni bir kavram girdi. Bilgisayar deneylerinde modeli hala teorikçiler kurar, hesaplamaları programlama dillerinden biriyle oluşturulmuş bir yönergeyi izleyen bilgisayarlar yapar. İşte bilgisayar deneyleri olarak tarif edilen şey aslında bilgisayar simülasyonlarıdır. Bu simülasyonlar deneysel çalışmalardaki laboratuvar şartlarının bilgisayar ortamlarında yaratılabilmesine olanak sağlamıştır. Bu açıdan yaklaşarak bilgisayar simülasyonlarını tanımlamak gerekirse, “gerçek sistemler için matematiksel ve mantıksal modellerin geliştirildiği ve bilgisayar üzerinde test edildiği bir yöntemdir (Karwowski, 2006).” denilebilir.

Simülasyon bazen bir deney, bazen de bir teori olarak görülür. Bir yandan hala teorik olarak kurulmuş modellerle uğraşırken, öte yandan deneysel fizikçinin yaptığı gibi sistem istenilen şekilde değiştirilip, sonra da elde edilen sonuçlar analiz edilir. O halde simülasyon tam olarak ne teori ne de deney sınıfına sokulabilir. Bu bağlamda bilgisayar simülasyonları düşünce deneyleri, yani gerçekte olması tam olarak mümkün olmayan fakat sonuçları ile olayların anlaşılmasını büyük ölçüde kolaylaştıran teorik bir sistem olarak düşünülebilir (Fruio, 1997). Bir teori, aynı modelin bilgisayar üzerinde simülasyonu yapılarak test edilebilir ve bilgisayar simülasyon yöntemleri kullanılarak elde edilen değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilir. Böylece simülasyonda kullanılan model de test edilebilir (Sutmann, 2002; Allen, 2004).



Şekil 1.1 Teori, deney ve simülasyon arasındaki etkileşimin şematik gösterimi.

Simülasyonun amacı, bir gerçek hayat sistemini girdi ve çıktılarıyla matematiksel olarak ifade etmek, gerçek sistemi kurulan model üzerinden tanıyıp araştırmak, değişik kararları ve seçenekleri gerçek sistemde hiçbir değişiklik yapmadan deneyebilmektir. Simülasyon kelimesinin modern anlamda kullanılışı 1940 yılı sonlarında John Von Neumann ve Stanislaw Ulam'ın çalışmalarına Monte Carlo Simülasyonu adını vermeleri ile başlar. 1950 yılı başlarında sayısal bilgisayarların gelişimi ile simülasyon kelimesi başka anlamlar da kazanmıştır. Analitik yaklaşımların aksine simülasyon modelleri, karmaşık problemlerin modellenmesi ve çözümünde daha başarılı olurlar. Değişkenler arasındaki etkileşimi simülasyon modellerinde gözlemlemek daha kolaydır. Ancak yoğun bilgisayar kullanımını gerektirir. Gerçek sistemden toplanan bilgiler, bilgisayarda geliştirilen modellere uygulanarak, sayısal bir takım sonuçlara ulaşmak hedeflenir (Hançerlioğulları, 2006). Ama her yöntemde olduğu gibi simülasyonların da avantajları ve dezavantajları vardır. Simülasyonun avantajları:

1. Simülasyon esnek bir çözüm yöntemidir.
2. Diğer modellere kıyasla anlaşılması daha kolaydır.
3. Aşamalı olarak uygulayabilme imkânı vardır.
4. Klasik çözüm yöntemlerinin kullanılamadığı büyük karmaşık problemlerin çözümünde oldukça etkilidir.

5. Bir başka yöntemde incelenmesi olanaksız olan koşullar ve kısıtlar simülasyon ile rahatça modellenebilir.
6. Sonuçları ancak aylar, yıllar sonra alınabilecek durumlarda simülasyon ile çok kısa sürede analiz edilebilir.
7. Simülasyon, modellenen sistemi değiştirmeden yeni fikir ve politikaların model üzerinde rahatça uygulamasına olanak verir.
8. Kullanıcı simülasyonu istenen zamanda durdurup yeniden başlatabildiğinden deney koşullar üzerinde tam bir kontrole sahiptir.

Simülasyonların dezavantajları ise:

1. İyi bir simülasyon modelini geliştirmek vakit alıcı ve pahalıdır.
2. Optimum çözüm üretme garantisi yoktur. Bir çeşit deneme - yanılma yöntemidir.
3. Her simülasyon modeli kendine özgüdür.
4. Uygulamasındaki kolaylıklar dolayısıyla analitik çözümlerin göz ardı edilmesine neden olabilir.
5. Modellemede ve bulguların analizinde yapılacak hatalar, yanlış sonuçlara yol açabilir.

olarak sıralanabilir.

Fiziksel bir sistemin bilgisayar ortamındaki simülasyonu, onun en basit modelidir. Sisteme en yakın benzetimi elde edebilmek için, sistemin gereksinimlerini karşılayacak en doğru yöntemi oluşturmak gerekir. Bilgisayar temelli simülasyonda karşılaşılan en büyük problem, maddelerin yapısal özellikleri ve tam doğrulukta bir termodinamik ile çok hızlı oluşabilen atomik etkileşimler için uygun yöntemi bulabilmektir. Deneysel yaklaşımlardan bağımsız olarak oluşturulmuş bu yöntemler maddelerin yapısal, termofiziksel ve dinamik özelliklerinin hesaplanabilmesi için uygun olmalıdır (Kart ve ark., 2005).

Bilgisayar simülasyon yöntemleri, birçok alanda özellikle de istatistik fizik, fizikokimya ve biyofizik alanlarında karşılaşılan çok parçacık problemlerinin çözümünde kullanılan etkin bir araçtır. Çok parçacıklı sistemler için bilgisayar simülasyon yöntemleri iki gruba ayrılabilir: Monte Carlo (stokastik) ve Moleküler Dinamik (deterministik) yöntemler (Sutmann, 2002).

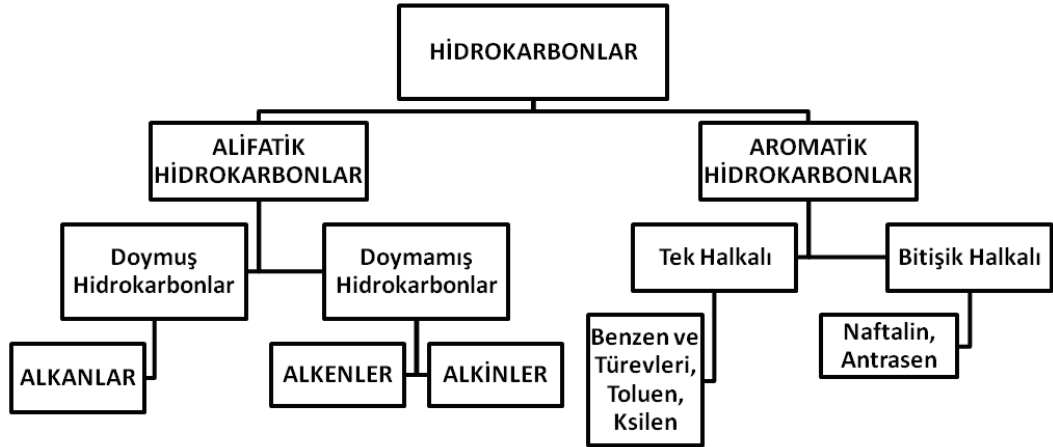
Monte Carlo (MC) yöntemi; deneysel ve istatistiksel problemlerin çözümüne rastgele sayılarla yaklaşımlardır şeklinde tanımlanabilir. Bu yöntem, özellikle 1930'lardan sonra hızla gelişmeye başlamış bir tekniktir ve Los Alamos laboratuvarlarında nükleer silah geliştirilmesi projesinde çalışan bilim adamları tarafından ilk kez ortaya atılmıştır. Bu metodlar olasılık teorisine tâbidir. Monte Carlo Simülasyonları hemen hemen her tür alanda uygulanabilen istatistiksel bir yöntemdir (Hançerlioğulları, 2006). Bu metod bir sisteme uygulanırken, sistemin konum konfigürasyonları belirli bir istatistiksel olasılık dağılımına uyacak şekilde Markov zincir yöntemiyle rastgele oluşturulur ve sistemin ilgilenilen özellikleri bu konfigürasyon uzayı üzerinden tahmin edilmeye çalışılır. Monte Carlo simülasyon yönteminin Moleküler Dinamik yöntemden farkı, Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon yöntemindeki gibi sistemin dinamik özelliklerinin incelenmesi amacıyla kullanılamamasıdır (Bhupathiraju et al., 1996).

Moleküler Dinamik (MD) yöntemi; çok parçacıklı sistemlerin, faz uzayında gösterilen noktalar boyunca, klasik mekanik yasaları temel alınarak elde edilmiş hareket denklemlerinin bir bilgisayar yardımıyla çözülmesini sağlayan bilgisayar simülasyon tekniğidir. Moleküler dinamik metodu ilk kez Alder ve Wainwright tarafından 1950'nin sonlarında sert küre yaklaşımında etkileşimleri incelemek için kullanılmıştır. Bu alandaki en büyük sıçrama ise 1964'te gerçekleşti. Rahman sıvı argon için gerçekçi bir potansiyel kullanarak ilk simülasyonu gerçekleştirdi. Bu yüzden Rahman moleküler dinamiğin tanınmış öncülerinden biridir. "*Correlations in the motion of atoms in liquid argon*" (1964) adlı meşhur makalesinde sıvı argonun bir çok özelliğini inceledi; bunun için 864 atom içeren bir sistemde L-J potansiyelini CDC 3600 makinesi üzerinde denedi. Rahman'ın bilgisayar kodu, pek çok MD programında hâlâ kullanılmaktadır. Günümüzde ise moleküler dinamik simülasyon metotları ile çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Fruio, 1997). Etkileşen atomların zaman içindeki gelişimini onların hareket denklemlerinin çözümü ile izleyen bir bilgisayar simülasyon tekniği olan Moleküler dinamikte; ilk konumlarla hızlar verildiğinde, sistemin daha sonraki zaman içerisindeki gelişimi prensip olarak belirlenebilir. Bu durumu simülasyon tekniği içerisinde bir düşünce deneyi gibi betimleyecek olursak, atomlar

bilgisayarın içine doğru hareket edecekler, birbirleri ile çarpışacaklar, çevreleri ile etkileşime girecekler (sistem sıvı ise), komşu atomları ile uyum halinde dalga içinde salınacaklar, serbest bir yüzey varsa belki de buharlaşarak sistemden uzaklaşacaklardır. Yani gerçek bir maddedeki atomların yaptıklarına benzer davranacaklardır. Moleküler dinamik simülasyon metodu, fiziksel bir sistemin mikroskobik yapısını sistem birkaç veya çok parçacıklı olsa da çok iyi bir şekilde tanımlar (Fruio, 1997).

Bu tez çalışmasında hidrokarbonların alkanlar alt sınıfından olan n-dekan, n-eikosan ve n-tetrakosanın saf halleri ile bunların farklı konsantrasyonlardaki ikili ve üçlü karışımlarının bazı termofiziksel özellikleri belirli sıcaklıklarda moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi ile hesaplanarak sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Yapısında yalnızca karbon ve hidrojen atomu bulunduran organik bileşiklere hidrokarbonlar denir. Yapılarına göre düz zincirli, halkalı veya dallanmış biçimlerde bulunan bu organik bileşikler; alifatik ve aromatik olarak iki temel gruba ayrılırlar. Alifatik hidrokarbonlar, karbon atomları arasındaki bağların türüne göre de doymuş veya doymamış hidrokarbonlar olarak sınıflandırılırken; aromatik hidrokarbonlar halka yapısının şekline göre tek halkalı ve bitişik halkalı olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.



Şekil 1.2 Hidrokarbonların sınıflandırılması.

Alkanlar, doymuş hidrokarbonların düz zincirli ve dallanmış yapıda olan halleridir. Kovalent bağlar içerirler, ayrıca karbonlar arası tüm bağlar sigma bağıdır ve apolar bileşiklerdir. Sikloalkanlar olarak bilinen diğer alkan grubu ise doymuş hidrokarbonların halka yapısında olan halleridirler. Alkanlar, C_nH_{2n+2}

genel formülü ile ifade edilirler. ALDRICH Catalog of Handbook of Fine Chemicals (1994)'den derlenen ilk yirmi dört alkanın kapalı formülleri ve adlandırılmaları Çizelge 1.1'de verilmiştir. Alkanlardan sayıca 1–4 arasında karbon içerenleri gaz, 5–25 arası içerenler sıvı ve 25'ten sonrası katı bileşiklerdir. Düz zincirli olan alkanlara ise normal ya da "n-alkanlar" denilmektedir (Lee and Lee, 1999).

Çizelge 1.1 Düz zincirli ilk yirmi dört alkan ve kapalı formülleri (ALDRICH Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1994) .

Kapalı Formülü	Adı	Kapalı Formülü	Adı	Kapalı Formülü	Adı
CH ₄	Metan	C ₉ H ₂₀	Nonan	C ₁₇ H ₃₆	Heptadekan
C ₂ H ₆	Etan	C ₁₀ H ₂₂	Dekan	C ₁₈ H ₃₈	Oktadekan
C ₃ H ₈	Propan	C ₁₁ H ₂₄	Undekan	C ₁₉ H ₄₀	Nonadekan
C ₄ H ₁₀	Bütan	C ₁₂ H ₂₆	Dodekan	C ₂₀ H ₄₂	Eikosan
C ₅ H ₁₂	Pentan	C ₁₃ H ₂₈	Tridekan	C ₂₁ H ₄₄	Heneikosan
C ₆ H ₁₄	Hekzan	C ₁₄ H ₃₀	Tetradekan	C ₂₂ H ₄₆	Dokosan
C ₇ H ₁₆	Heptan	C ₁₅ H ₃₂	Pentadekan	C ₂₃ H ₄₈	Trikosan
C ₈ H ₁₈	Oktan	C ₁₆ H ₃₄	Hekzadekan	C ₂₄ H ₅₀	Tetrakosan

Biyomoleküllerin önemli yapı taşlarından olan n-alkanlar, kimya endüstrisinde de geniş bir kullanım alanı bulan temel hammaddelerdendir. Hafif ve ağır alkan karışımları boya ve polimer üretiminde kullanılmakla beraber, sıvı alkanlar da yağlayıcı maddelerin içeriğindeki ana bileşenlerdendir. Bu yüzden de bu denli kullanım alanı bulan n-alkanlar ile ilgili literatürde çok fazla deneysel termofiziksel veri mevcut bulunmaktadır (Cui et al., 1998; Queimada, 2004).

Yağlayıcı maddelerin üretim ve süreç tasarımı aşamaları ele alınacak olursa; termofiziksel özellikler özellikle de süreç tasarımı boyunca damıtma, ısı ve kütle transferi, sızdırma, soğurma ve akışkan iletimi gibi süreç koşullarının en uygun şekilde belirlenmesinde önemli bir rol üstlenirler. Bununla beraber üretim tasarımı açısından da bakılacak olursa eğer, termofiziksel özellikler belirli bir amaç için doğru akışkanın seçiminde kullanılabilirler. Kimyasal reaksiyonlarda ve süreç

tasarımında dikkate alınan önemli bir termofiziksel özellik olan moleküllerin difüzyonu, sıvıların sahip olduğu en ilginç özelliklerden birisidir denilebilir. Ayrıca taşıma katsayıları olarak adlandırılan viskozite, self-difüzyon katsayısı ve termal iletkenlik de en çok kullanılan termofiziksel özellikler arasındadır. Bununla beraber yalıtkan malzemeler için termal iletkenlik, yağlayıcı maddeler için viskozite, parfümler için buhar basıncı ve deterjanlar için yüzey gerilimi diğer önemli termofiziksel özelliklerdendir (Queimada, 2004; Ungerer et al., 2007). Termofiziksel özellikler arasında viskozite, self-difüzyon katsayısı ve termal iletkenlik taşıma katsayıları olarak adlandırılmaktadır.

Alkanların incelenmesinde bilgisayar simülasyonlarının öne çıkması ve yaygınlaşmasındaki nedenlerin başında alkanların deneysel olarak incelemesinin pahalı ve zaman alıcı olması gelir. Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemi ile n-alkanların termofiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. n-Alkanlar, kuvvet alanlarının geliştirilmesi ve bu kuvvet alanlarının test edilmesi amacıyla gerçekleştirilen simülasyon çalışmalarında referans maddeler olarak da kullanılmaktadırlar (Chang and Sandler, 2004). n-Alkanlar üzerine yapılan bir çok Moleküler Dinamik (MD) simülasyon çalışması vardır. Bunlardan belli başlıları:

- Ryckaert ve Bellemans, 1978 yılında verlet algoritmasını kullanarak n-alkanlar üzerine MD simülasyonları ilk kez gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada n-alkanlar, etkileşme merkezi sayısının azalması sonucunda simülasyon süresinde meydana gelen kısalma ile önemli bir avantaj sağlayan birleştirilmiş atom modeli seçilerek incelenmiştir. (Ryckaert and Bellemans, 1978).
- Edberg ve arkadaşları, 1986 yılında EEM (Edberg, Evans ve Morriss) olarak adlandırılan ve bağ kuvvetleri için hızlı ve net çözümler sunan yeni bir algoritma geliştirerek, bu algoritmayı sıvı n-bütan ve n-dekan molekülleri üzerine MD simülasyon yöntemini uygulamak için kullanmışlardır (Edberg et al., 1986). Ayrıca 1987 yılında da denge dışı moleküler dinamik (NEMD) simülasyon yöntemi ile bütan, dekan, eikosan, tridekan gibi sıvı alkan moleküllerin reolojik özelliklerini incelemişlerdir (Edberg et al., 1987).
- Chynoweth and Michopoulos, 1994 yılında RB modeline molekül içi terimler ekleyerek ve moleküller arası parametreleri değiştirerek

oluşturduları yeni bir potansiyel model önermiştir. Bu model, yüksek sıcaklık ve basınçlardaki n-hekzadekanın denge ve denge dışı moleküler dinamik simülasyonlarında kullanma amacıyla oluşturulmuştur (Chynoweth and Michopoulos; 1994).

- 1997 yılında Toxvaerd tarafından anizotropik birleştirilmiş atom modeli (AUA) adı verilen bir model geliştirilmiştir (Toxvaerd, 1997).
- Cui ve arkadaşları, 1998 yılında bazı alkanlar üzerine denge dışı moleküler dinamik (NEMD) simülasyonlar yapmış ve deneysel vizkozite değerleri ile uyumlu sonuçlara ulaşılmışlardır (Cui et al., 1998).
- 1999 yılında Kioupis ve Maginn denge dışı moleküler dinamik (NEMD) simülasyon yöntemini TraPPE birleştirilmiş atom modeli ile kullanmış ve n-hekzan+n-hekzadekan karışımları üzerine simülasyon çalışmalarda bulunmuştur (Kioupis and Maginn, 1999).
- Dysthe ve arkadaşlarının 2000 yılında n-Hekzadekan ve bazı kısa zincirli alkanlar üzerine yaptıkları simülasyon çalışmalarında, yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklıklarda viskozite beklenenden düşük, difüzyon ise beklenenden yüksek bulunmuştur (Dysthe et al., 2000).
- 2000 yılında Ungerer ve arkadaşları yaptıkları çalışmada etan, n-pentan ve n-dodekanın bazı denge özellikleri için Toxvaerd'in geliştirdiği anizotropik birleştirilmiş atom modelindeki (AUA) parametreleri optimize etmişlerdir (Ungerer et al., 2000).
- 2002 yılında Nicolas and Smit; MD simülasyonları ile n-hekzan, n-dekan ve n-hekzadekan moleküllerinin yüzey gerilimlerini OPLS ve SKS kuvvet alanlarını kullanarak belirlemişler ve elde ettikleri simülasyon sonuçlarının da deneysel verilerle uyumlu olduklarını görmüşlerdir (Nicolas and Smit, 2002).
- Lee ve Chang 2003 yılında moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile dört sıvı n-alkanın (C_{12} , C_{20} , C_{32} ve C_{44}) viskozite ve self-difüzyon katsayılarını Green-Kubo ve Einstein formalizmini kullanarak hesaplamışlardır (Lee and Chang, 2003).

- Ungerer ve arkadaşları, 2006 yılında n-bütan, n-dekan, etan, n-pentan, n-dodekan ve n-eikosanın self-difüzyon katsayısı ve viskozite gibi bazı taşıma katsayılarını anizotropik birleştirilmiş atom modelini (AUA) kullanarak hesaplamışlar ve elde ettikleri sonuçların deneysel verilerle uyum içerisinde olduğunu görmüşlerdir (Ungerer et al., 2006).
- 2008 yılında Lee ve arkadaşları bazı normal ve izomerik alkanların farklı sıcaklıklardaki viskozite ve difüzyon değerlerinin belirlenmesi amacıyla moleküler dinamik simülasyonlar gerçekleştirmiştir (Lee et al., 2008).

Queimada ve arkadaşları, n-heptan, n-hekzadekan, n-dekan, n-eikosan, n-dokosan ve n-tetrakosan ile bunların bazı karışımları için viskozite ve yoğunluklarını deneysel olarak belirlemişlerdir. (Queimada et al., 2003).

Moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi kullanılarak n-dekan, n-eikosan ve n-tetrakosanın saf halleri ile bunların farklı konsantrasyonlardaki ikili ve üçlü karışımlarının bazı termofiziksel özelliklerini belirli sıcaklıklarda inceleme amacıyla yapılan bu tez çalışmasında simülasyonlar, TraPPE birleştirilmiş atom modeli kullanılarak OCTA-2007 programı ve programın modüllerinden biri olan COGNAC-6.1.4 ile gerçekleştirilmiştir.

2. YÖNTEM

2.1 Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon

Moleküler dinamik yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmalarını amaçlar. Moleküler dinamik hesaplamalarında iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkansız davranışlarını da incelemek mümkündür.

Moleküler Dinamik simülasyon yönteminde, sistemdeki her bir i parçacığı için klasik Newton hareket denklemi $F_i = m_i \cdot a_i$ çözülerek, küçük zaman adımları (Δt) üzerinden sayısal integrasyonu gerçekleştirilir. Sistemdeki herhangi bir parçacığın üzerine etki eden kuvvet, diğer parçacıklar tarafından bu parçacığa uygulanan kuvvetlerin toplamı olarak hesaplanır. Bulunan bu kuvvet, o parçacığın yeni hız değerini hesaplamada kullanılmaktadır. Hesaplanan bu hız değerinden gidilerek de parçacığın yeni konumu hesaplanabilir. Bu işlemin tekrarlanması ile de mikroskobik boyutta çok parçacıklı sistemin zamana bağlı değişimi hakkında bilgi edinilir. İstatistik mekanik yasaları kullanılarak da mevcut mikro durumlardan, makroskobik özellikler hesaplanabilmektedir (Gunsteren and Berendsen, 1990; Gürbulak, 2009).

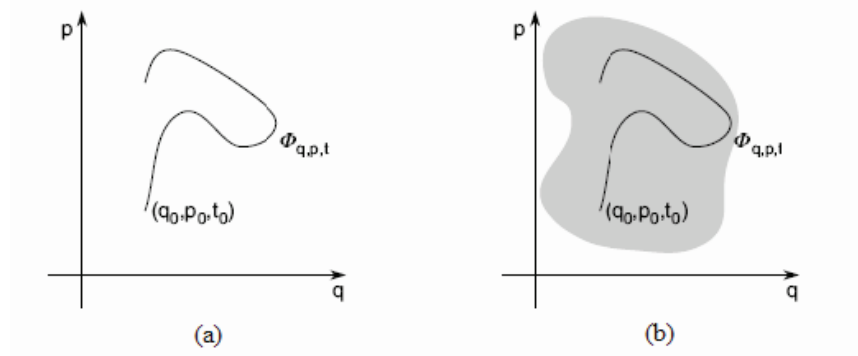
Bir sistemin termodinamik durumu genellikle, sıcaklık (T), basınç (P) ve parçacık sayısı (N) gibi parametreler ile tanımlanır. Diğer termodinamik özellikler hâl denklemi ve temel termodinamik denklem bağıntılarından türetilir. Bir sistemin “mekanik” veya “mikroskobik durumu” atomik konumlar (q) ve momentumlar (p) yardımı ile tanımlanır. p ve q ya faz uzayı denilen çok boyutlu uzayda koordinatlar olarak bakılır. N parçacıklı sistemde bu uzay $6N$ boyutlu olur. Γ ile belirtilebilen faz uzayında tek bir nokta, sistemin durumunu betimler. Bir küme, belirli bir termodinamik durumu sağlayan faz uzayındaki noktalar topluluğudur. Moleküler dinamik simülasyonları faz uzayında zamanın fonksiyonu olarak noktalar dizisi oluşturur. Bu noktalar aynı istatistik kümeye ait olur ve sistemin farklı yapılarına ve momentumlarına karşılık gelir (Haile, 1992).

Faz uzayında bulunan her bir nokta fiziksel sistemin durumunu betimler. Eğer sistem t_0 anında faz uzayının (q_0, p_0) noktasında bulunuyorsa sistemin zaman içerisindeki gelişimi

$$\Phi_{q_0, p_0, t_0} : \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{R}^{3N} \times \mathbb{R}^{3N},$$

$$\Phi_{q_0, p_0, t_0}(t) = (q_1(t), \dots, q_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t)) \quad (2.1)$$

biçiminde yazılabilir (Griebel et al., 2007).



Şekil 2.1 (a) Faz uzayında fiziksel sistemin durumu (b) Faz uzayında istatistik kümenin gösterimi (Griebel et al., 2007).

İstatistik küme, farklı mikroskobik durumlara sahip olan fakat makroskobik veya termodinamik durumları özdeş olan sistemler topluluğudur. Farklı kümeler farklı karakteristiklere sahip olur. Moleküler Dinamik simülasyonda farklı türde istatistik kümeler kullanılır. Her bir istatistik küme belirli durum sabitleri ve olasılık yoğunluğu ifadeleri ile tanımlanır. Verilen bir problem için istatistik küme seçilirken genellikle deney düzeneğinde kontrol edilebilen (kısıtlanan) durum sabitleri ile uyumlu olmasına dikkat edilir (Sutmann, 2002; Ungerer et al., 2007).

Çizelge 2.1 MD simülasyon yönteminde kullanılan istatistik kümeler. E , toplam enerji (kinetik+potansiyel), N molekül sayısı, V sistemin hacmi, T sıcaklık, P basınç, $\beta=1/k_B T$ ve μ_i i molekül tipi için kimyasal potansiyel (Ungerer et al., 2007).

İstatistik küme	Durum sabitleri	Olasılık yoğunluğu
Kanonik küme	N, V, T	$\exp(-\beta E)$
Grand kanonik küme	μ_i, V, T	$\exp\left(-\beta E + \beta \sum_i \mu_i N_i\right)$
İzotermal-izobarik küme	N, P, T	$\exp(-\beta E - \beta P V)$
Mikrokanonik küme	N, V, E	1

Kanonik Küme: Bir sistemin mikroskobik boyutta bir kanonik küme oluşturmaları için, makroskobik düzeyde sabit V hacmi, sabit N sayıda parçacık ve sabit T sıcaklığı ile karakterize edilmesi gereklidir.

Grand Kanonik Küme: Kanonik kümeden farklı olarak, μ kimyasal potansiyel değeri sabit tutulur ve N parçacık sayısı değişkendir.

İzobarik-İzotermal Küme: Eğer sistem sabit P basınç, sabit N sayıda parçacık ve sabit T sıcaklık değerleri ile tanımlanıyorsa, bu sistem de mikroskobik düzeyde izobarik-izotermal küme oluşturur.

Mikrokanonik Küme: Bu istatistik kümede sistemdeki N parçacık sayısı, V hacim ve E iç enerji değerleri sabit tutulur. Mikrokanonik küme Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yönteminde yaygın olarak kullanılan bir istatistik kümedir (Ungerer et al., 2007; Leach, 2001).

2.1.1 İntegrasyon Algoritmaları

Moleküler dinamik (MD) simülasyonda, bir V potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlı N tane molekülden oluşan bir sistem için klasik Newton hareket denklemlerini çeşitli formalizmlerde yazmak mümkündür.

Bu sistem için; K, sistemin kinetik enerjisi olmak üzere Lagrange fonksiyonu, $L(q_k, \dot{q}_k) = K - V$ olarak tanımlanarak hareket denklemleri Lagrangian formalizmine göre

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) \quad (2.2)$$

olarak verilebilir . Genelleştirilmiş momentum p_k ile genelleştirilmiş koordinat q_k arasında ise

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \quad (2.3)$$

şeklinde bir bağıntı bulunmaktadır.

Aynı şekilde Hamilton formalizmine göre hareket denklemleri yazılacak olursa

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (2.4)$$

şeklinde bir ifade ile karşılaşılır. Sistemin hamiltoniyeni, $H(p, q) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L$ şeklinde yazılırken, kartezyen koordinatlardaki Hamilton hareket denklemleri

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad \dot{p}_i = -\nabla_{r_i} V \equiv -\frac{\partial V}{\partial r_i} = F_i \quad (2.5)$$

olarak verilir ve sonuçta da

$$m_i \ddot{r}_i \equiv m_i \dot{\dot{r}}_i = F_i \quad (2.6)$$

biçiminde yazılabilir. Bu durumda hareket denklemlerini çözmek için 3N tane ikinci dereceden diferansiyel denklemin (2.6 denkleminin) integrasyonu gerekir (Kotelyanskii and Theodorou, 2004).

Potansiyel enerji, sistemdeki bütün atomların atomik konumları (3N tane) nın fonksiyonudur. Bu fonksiyonun karmaşık yapısı yüzünden hareket denklemini analitik olarak değil nümerik (sayısal) olarak çözülmelidir. Hareket denklemlerinin çözümleri için çeşitli algoritmalar geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları:

- Verlet Algoritması
- Hız-Verlet Algoritması
- Leap-Frog (Sıçrama) Algoritması
- Beeman Algoritması

Bunlardan hangi algoritmanın kullanılacağı kriteri şunlardır:

- Algoritma, enerji ve momentumu korumalıdır.
- Hesaplaması kolay olmalıdır.
- İntegrasyon için uzun bir zaman adımına izin verilmelidir.

Bilgisayar simülasyonlarında doğru simülasyon sonuçlarının elde edilebilmesi için, integrasyon algoritması ve onun seçimi fiziksel sistemi karakterize eden model potansiyelin seçimi kadar önemlidir (Sutmann, 2002).

2.1.1.1 Verlet Algoritması

Tüm integrasyon algoritmalarında konumlar, hızlar ve ivmeler Taylor Serisine açılarak

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 b(t) + \frac{1}{24} \Delta t^4 c(t) + \dots \quad (2.7)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t a(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 b(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 c(t) + \dots \quad (2.8)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + \Delta t b(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 c(t) + \dots \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir (Leach, 2001).

Burada r konum, v hız, a ivmedir. Verlet algoritmasını türetmek üzere aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \dots \quad (2.10)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) - \dots \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki denklem toplanarak da,

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t) \quad (2.12)$$

denklemini elde edilir.

Verlet algoritmasında, t anındaki konumlar ile hızları kullanılır ve $t + \Delta t$ anındaki konumlardan $t + \Delta t$ anındaki yeni konumları hesaplanır. Verlet algoritması hızları açıkça değil, kapalı biçimde kullanır. Verlet algoritmasının avantajları; formüllerin doğrudan kullanılabilmesi ve yüklenen şartlar basit

oluşudur. Dezavantajı ise sonuçların doğruluk derecesi çok çok iyi değildir (Aydın, 2009). Verlet Algoritması, Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yönteminde hareket denklemlerinin integrasyonunda kullanılan en yaygın algoritmadır.

2.1.1.2 Hız-Verlet Algoritması

Bu algoritma t anındaki konumları, hızları ve ivmeleri hesaplar. Duyarlılığı konusunda bir uzlaşma olmamıştır. Hız-Verlet algoritmasında parçacıkların Δt zaman adımı sonrasındaki konum ve hız denklemleri

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \dots \quad (2.13)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t [a(t) + a(t + \Delta t)] \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Bu algoritmada parçacığın yeni hız değerlerini hesaplamak için t ve t+ Δt zamanlarındaki ivme değerlerine ihtiyaç vardır. t+ Δt zamanındaki konum değerlerini elde etmek için ise t anındaki hız ve ivme değerleri gereklidir.

Parçacıkların ($\Delta t/2$) zaman adımı sonrasındaki hız değerleri

$$v(t + \frac{1}{2} \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t a(t) \quad (2.15)$$

denklemini kullanarak bulunabilir. Yeni kuvvet değerleri de, t anındaki konumlar kullanarak elde edilir. Bu hesaplama sonucunda t+ Δt zamanındaki ivme değerlerine ulaşılır.

Buradan yola çıkarak t+ Δt zamanındaki hız değerleri

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t a(t + \Delta t) \quad (2.16)$$

denklemini kullanarak hesaplanabilir (Leach, 2001).

2.1.1.3 Leap-Frog (Sıçrama) Algoritması

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t + \dots \quad (2.17)$$

$$r(t + \frac{1}{2} \Delta t) = v(t - \frac{1}{2} \Delta t) + a(t) \Delta t + \dots \quad (2.18)$$

gibidir. Bu algoritmelerde, önce $(t + \Delta t/2)$ anında hızlar hesaplanır. Bu hızlardan da $t + \Delta t$ anındaki konumlar hesaplanır. Bu algoritma ile hızlar konumların üzerine sıçar, sonrada konumlar hızların üzerine 'sıçrar' bu algoritmanın amacı hızların açık bir şekilde hesaplanabilmesidir. Dezavantajı ise, konumlarda olduğu gibi hızların aynı anda hesaplanamamasıdır. t anındaki hızlar aşağıdaki bağıntı ile yaklaşık olarak hesaplanır (Heermann, 1990).

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v(t - \frac{1}{2} \Delta t) + v(t + \frac{1}{2} \Delta t) \right] \quad (2.19)$$

2.1.1.4 Beeman Algoritması

Bu algoritma Verlet algoritmasına çok benzer:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{2}{3} a(t) \Delta t^2 - \frac{1}{6} a(t - \Delta t) \Delta t^2 \quad (2.20)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + v(t) \Delta t + \frac{1}{3} a(t) \Delta t + \frac{5}{6} a(t) \Delta t - \frac{1}{6} a(t - \Delta t) \Delta t \quad (2.21)$$

Bu algoritmanın avantajı, hızlar için daha doğru ifadeler vermesi ve enerji korunumunu daha iyi sağlamasıdır. Dezavantajı ise ifadelerin karmaşık olması ve hesaplamaların çok zaman almasıdır (Heermann, 1990).

2.1.2 Periyodik Sınır Koşulları (PSK)

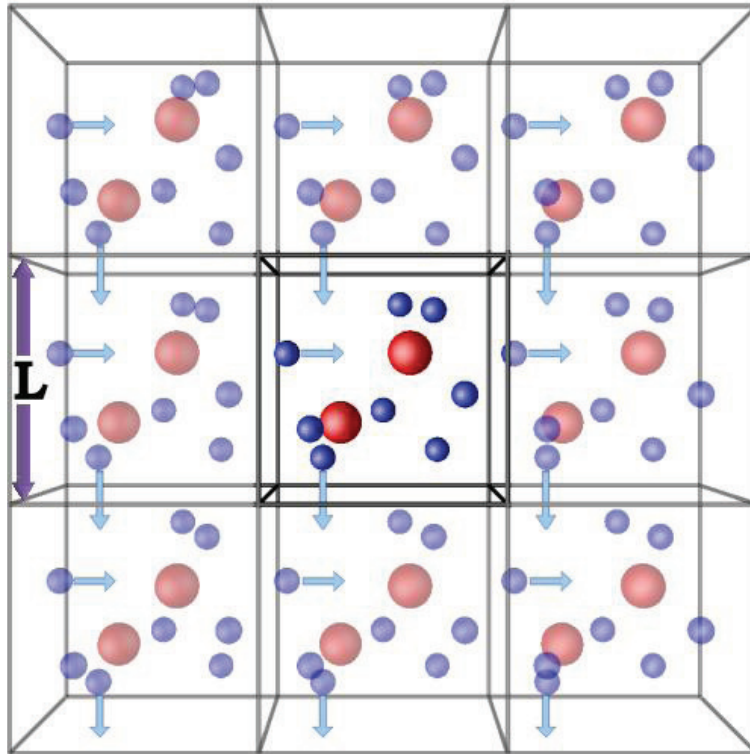
Moleküler dinamik (MD) simülasyon ile atomik veya moleküler sistemlerin makroskobik özelliklerinin incelenmesi amaçlanır. Çağımızda yüksek hızlı bilgisayarlar sayesinde 10^6 ve hatta daha fazla parçacıktan oluşan sistemleri inceleyebilmek mümkün olabilmektedir. Fakat moleküler dinamik simülasyon 10^3 - 10^5 parçacıktan oluşan küçük sistemlere uygulanabilir. Böylesi küçük

sistemlerde yüzey etkileşimleri (atomların içinde bulundukları kutunun duvarlarıyla etkileşmesi) sistemin özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle yüzeyde bulunan parçacıklar çok önemlidir ve sistemin davranışında yüzey etkileri belirleyici haldedir (Haile, 1992; Gould et al., 2002).

Hacimsel fazda çalışmak için bu yüzey etkileşmelerinin etkisini önlemek adına, N parçacıklı sistemi bir hacim içinde kabul eden sınır koşulları seçilir. Bu ise genellikle “Periyodik Sınır Koşulları” (PSK) ile sağlanır. Periyodik sınır koşulları, bir fiziksel sistemin simülasyonunda yüzey etkilerini en aza indirmek amacıyla kullanılan en bilindik yöntemdir. Sonsuz bir simülasyon sistemi oluşturmak ve bu yöntemi uygulayabilmek için simülasyon hacmi, üç doğrultuda periyodik olarak kopyalanmış kübik kutu biçiminde belirlenir. Kopyalanan bu kutulara, merkez kutunun “görüntü kutuları” denilir. Bu görüntü kutularda da merkez kutuda olduğu gibi N tane atom bulunmaktadır, bunlara merkez kutudaki atomların “görüntü atomları” denir. Merkez Kutudaki bir i parçacığı r_i konumunda ise L hücre büyüklüğü ve n tamsayı olmak üzere,

$$R(r_i) = R(r_i + nL) \quad (2.22)$$

konumlarında görüntü atomları bulunur.

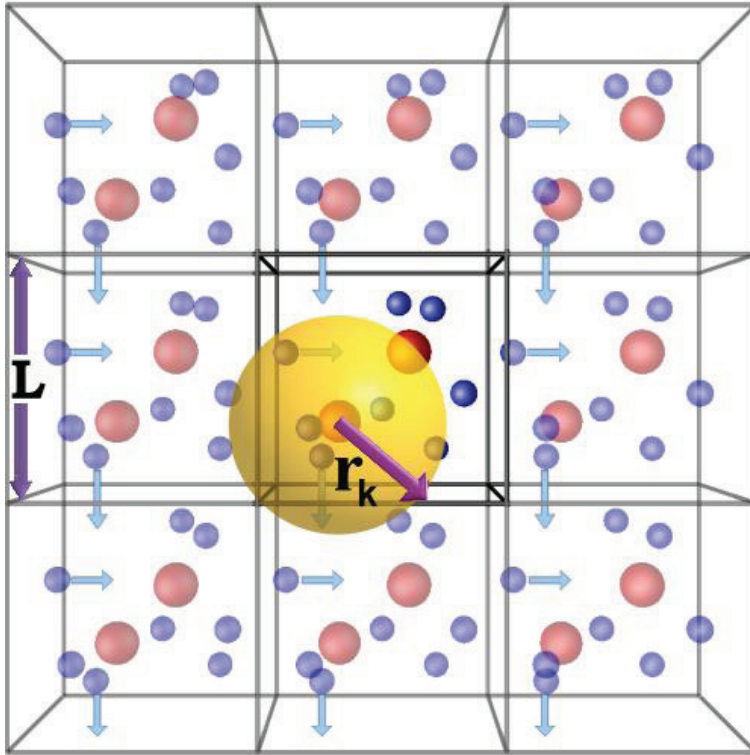


Şekil 2.2 Periyodik sınır koşullarının (PSK) gösterimi.

Böylece merkez kutu, tüm doğrultularda görüntülenerek periyodik hale getirilir ve çalışılan sistemin makroskobik bir modeli oluşturulmuş olur. Simülasyon esnasında merkezde bulunan kübik kutudan bir molekül ayrıldığında, merkez kutudaki parçacık sayısını korumak amacıyla o molekülün görüntüsü bulunduğu görüntü kutusundan ayrılıp kübik kutuya girer. Simülasyon boyunca molekülün görüntüsü, molekül ile aynı hız ve potansiyel enerji değerlerine sahip olur. Böylece momentum ve kinetik enerjinin korunumunu sağlamış olur (Haile, 1992; Keffer, 2001).

2.1.3 Minimum Görüntü Kuralı

Simülasyonlarda, simülasyonun en çok zaman alan bölümü; bağlı olmayan atomlar arası enerjilerin ve kuvvetlerin hesaplanması kısmıdır. Periyodik sınır koşulları, kısa mesafeli kuvvetler için minimum görüntü kuralı ile uygulanır.



Şekil 2.3 Minimum görüntü kuralı ve r_k küresel kesme uzunluğu.

Minimum görüntü kuralında her atom sistemdeki diğer atomların en fazla bir görüntü atomu ile etkileşim halindedir. Bağlı olmayan atomlar arası etkileşimleri hesaplamak, etkileşme sayısını ve dolayısıyla hesaplama süresini azaltmak için küresel kesme kullanılır. Bu işlemi yapabilmek için merkezdeki kübik kutuda bir atom belirlenerek, merkezdeki atomu r_k yarıçaplı küre içerisinde

çevreleyen komşu atomlar ve bu atomun komşu atomlarla olan ikili etkileşimleri göz önüne alınır. Buna karşın merkezdeki atomun r_k küresel kesme mesafesinden uzakta bulunan atomlarla etkileşim içinde olmadıkları varsayılarak, bu atomlarla olan etkileşimleri sıfır olarak alınır. Başka bir deyişle küresel kesme uzunluğundan daha uzakta olan atomlarlar arasındaki kısa menzilli kuvvetler ihmal edilebilir. Küresel kesme uzunluğu, kübik simülasyon kutusunun uzunluğunun yarısından küçük ($r_k < L/2$) olmak zorundadır. (Allen and Tildesley, 1987; Leach, 2001)

2.1.4 Berendsen Termostadı

Berendsen Termostat yaklaşımı; moleküler dinamik simülasyonu sabit bir sıcaklıkta yapmak amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yaklaşıma göre sistem, sıcaklığı korumak amacıyla T_0 sıcaklığında bir termostat ile etkileşir ve sıcaklık, hızların her bir zaman adımında ölçeklendirilmesi ile kontrol edilir. Bunun için λ ile ifade edilen bir ölçeklendirme parametresinden yararlanılır. Sıcaklıktaki değişim ise sıcaklık farkı ile orantılıdır.

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (2.23)$$

2.23 denklemindeki $T(t)$ anlık sıcaklık, T_0 hedef sıcaklık ve τ ise çiftlenim parametresidir. Buradaki τ sistem ile termostadın çiftlenimini betimlemekte kullanılan bir parametredir.

Hızlar için ölçeklendirme parametresi

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left\{ \frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right\} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılır. Hızların (2.24) denkleminde göre ölçeklendirilmesi sistemin termostat ile T_0 sıcaklığında çiftlenimine karşılık gelir. Bu çiftlenimin kuvveti τ parametresi ile kontrol edilir. $\tau \rightarrow \infty$ için çiftlenim zayıf olurken, $\tau = \delta t$ durumunda ise hızların ölçeklendirilmesi gerçekleşir (Hünenberger, 2005).

3. MODEL VE KUVVET ALANI

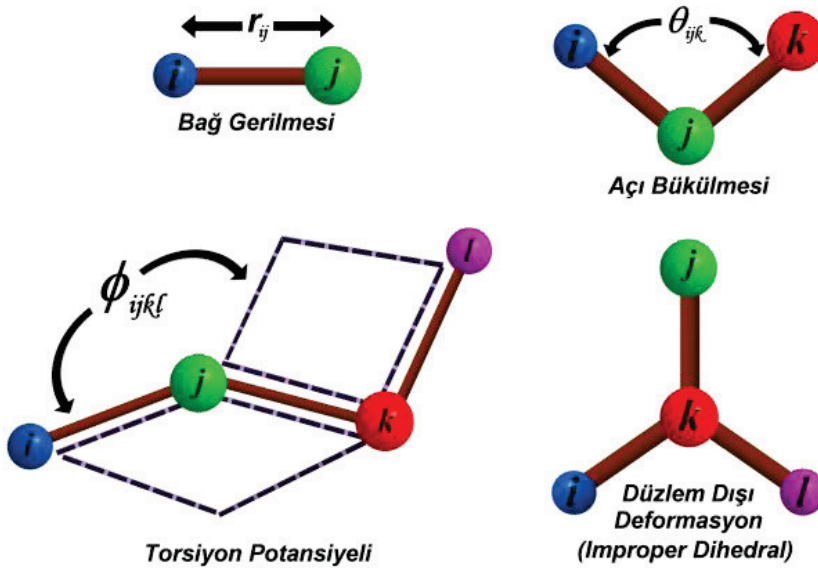
Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemi gerçekleştirilirken atomlar arasındaki etkileşmelerin modellenmesinde çeşitli matematiksel fonksiyonlar kullanılır. Potansiyel enerji fonksiyonu olarak da adlandırılan bu fonksiyon ve fonksiyon parametrelerine *kuvvet alanı* adı verilir. Kuvvet alanının biçimi ve kullanılan parametreler, MD simülasyonundan elde edilen sonuçların doğruluğunu etkilemektedir. Bu yüzden kullanılan kuvvet alanının ve seçilen parametrelerin doğruluğu, simülasyon sonuçlarını elde edilmiş deneysel sonuçlarla karşılaştırarak kontrol edilebilir. Görülmektedir ki; sistem ile ilgili özelliklerin doğru tahmin edilmesinde seçilen kuvvet alanının önemi büyüktür.

Kuvvet alanının fonksiyonel formuna bakıldığında bağlı (molekül içi) ve bağlı olmayan (moleküller arası) etkileşme potansiyel terimleri içerdiği görülmektedir.

$$E_F = E_{\text{bağlı}} + E_{\text{bağlı olmayan}} \quad (3.1)$$

$$E_{\text{bağlı}} = E_{\text{bağ}} + E_{\text{açı}} + E_{\text{torsiyon}} + E_{\text{düzlem dışı deformasyon}} \quad (3.2)$$

$$E_{\text{bağlı olmayan}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{elektrostatik}} \quad (3.3)$$



Şekil 3.1 Bağlı (molekül içi) etkileşme potansiyel terimlerinin gösterimi.

Bağ gerilmesi, açı bükülmesi, torsiyon potansiyeli ve düzlem dışı deformasyon (improper dihedral), bağlı (molekül içi) etkileşme potansiyel terimleridir. Van der Waals ve elektrostatik (coulomb) etkileşim potansiyelleri ise bağlı olmayan (moleküller arası) etkileşme potansiyel terimleridir (Field, 2007).

Molekül içi ve moleküller arası etkileşmeleri farklı biçimlerde ifade eden birçok kuvvet alanı bulunmaktadır. Bunlara örnek vermek gerekirse, AMBER, CHARMM, GROMOS, OPLS, TraPPE, SKS ve NERD verilebilir. (Gunsteren and Berendsen, 1990). Yapılan moleküler dinamik (MD) simülasyon çalışmalarında kuvvet alanı dışında sistemi karakterize eden iki temel model kullanılmaktadır. Bunlardan ilki atomistik model, diğeri de birleştirilmiş atom modelidir.

3.1 Atomistik Model

İncelenmekte olan sistemdeki kimyasal bağlarla bağlı olan her bir atomu bir etkileşme merkezi olarak dikkate alan modeldir. Bu model genellikle saf n-alkan ve n-alkan karışımlarının termodinamik ve reolojik özellikleri ile taşıma katsayılarının incelendiği simülasyon çalışmalarında kullanılmaktadır (Lee et al., 1997; Zhang and Ely, 2004).

3.2 Birleştirilmiş Atom Modeli

Moleküler sistemlerin simülasyonlarında etkileşme merkezlerinin sayısı, genellikle hidrojen gibi hafif atomların bağlı bulundukları atomlara dâhil edilmesiyle indirgenebilir. Bu modele birleştirilmiş atom modeli denir. Birleştirilmiş atom modelinde hesaplama süresi atomistik modele göre önemli ölçüde azalmaktadır. Atomistik modelde etkileşme merkezi sayısının fazla olması nedeniyle simülasyon süresi çok daha uzun olmaktadır. Bu model kullanılarak elde edilen sonuçlar atomistik model sonuçlarına yakın olmakla beraber; atomistik modelin incelenen sistemi birleştirilmiş atom modeline göre daha doğru karakterize ettiği görülmektedir. Birleştirilmiş atom modelinde etkileşme merkezi sayısının azalması simülasyon süresinin önemli ölçüde kısalmasına neden olur. Fakat atomistik model ile birleştirilmiş atom modeli kıyaslanacak olursa, atomistik modelin incelenen sistemi birleştirilmiş atom modeline göre daha doğru karakterize ettiği görülmektedir (Brasiello, 2008).

3.3 TraPPE Birleştirilmiş Atom Modeli

Siepmann ve arkadaşlarının düz zincirli ve dallanmış alkanlar üzerine simülasyonlar gerçekleştirebilmek için geliştirdikleri bu atom modelinde, her karbon atomu bir etkileşme merkezi olarak ele alınır. Bu modelde her bir karbon atomu bağlı bulundukları hidrojen atomları ile birlikte tek bir etkileşme merkezi olarak kabul edilir. TraPPE birleştirilmiş atom modelindeki molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin ifadesi:

$$E_F = \sum_{\text{bağ}} \left(\frac{k_{ij}}{2} \right) \left(r_{ij} - r_{ij0} \right)^2 + \sum_{\text{açı}} \left(\frac{k_{ijk}}{2} \right) \left(\theta_{ijk} - \theta_{ijk0} \right)^2 + \sum_{\text{torsiyon}} k_{ijkl} \left[1 - \cos \left(\phi - \phi_0 \right) \right] + \sum_{i < j}^{\text{vdW}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j}^{\text{elek}} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Bu atom modelinde mevcut olan parametre değerleri farklı moleküllerdeki benzer etkileşme merkezleri için de kullanılabilir (Martin and Siepmann, 1998; Siepmann et al., 2000).

3.4 Molekül İçi Etkileşmeler

3.4.1 Bağ Gerilmesi

Bağ gerilmesi, harmonik potansiyel formunda şöyle ifade edilir:

$$E_{ij} = \left(\frac{k_{ij}}{2} \right) \left(r_{ij} - r_{ij0} \right)^2 \quad (3.5)$$

Bu ifadedeki k_{ij} , kuvvet sabiti; r_{ij} , i ve j atomları arasındaki bağ uzunluğu ve r_{ij0} , i-j bağı için denge uzunluğudur (Field, 2007).

3.4.2 Açı Bükülmesi

Bağ gerilmesinde olduğu gibi; açı bükülmesi için kullanılan ifade de harmonik formda yazılmaktadır.

$$E_{ijk} = \left(\frac{k_{ijk}}{2} \right) (\theta_{ijk} - \theta_{ijk0})^2 \quad (3.6)$$

Buradaki k_{ijk} , kuvvet sabiti; θ_{ijk} , i, j ve k atomları arasındaki açı değeri ve θ_{ijk0} , denge açı değeridir (Field, 2007).

3.4.3 Torsiyon Potansiyeli

TraPPE birleştirilmiş atom modeli için tanımlanan torsiyon potansiyeli

$$E_{ijkl} = \sum_n k_{ijkl} \left[1 - \cos(n(\phi - \phi_0)) \right] \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde k_{ijkl} , kuvvet sabiti; n, torsiyon potansiyeli için periyodiklik; ϕ , torsiyon açısı ve ϕ_0 , faz açısıdır. (Martin and Siepmann, 1998).

3.5 Moleküller Arası Etkileşmeler

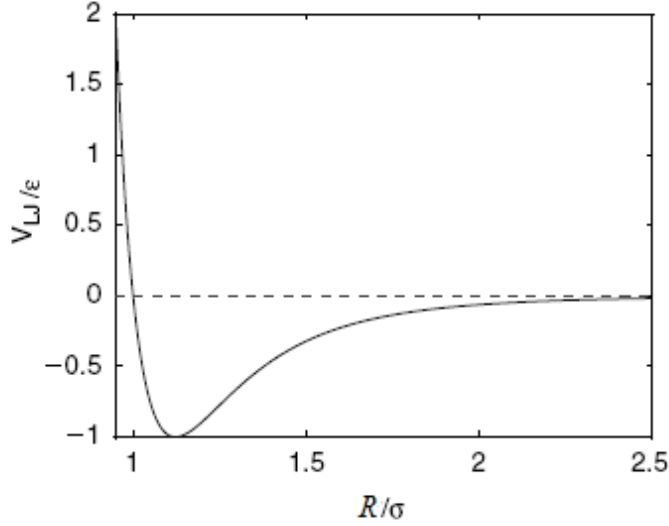
Moleküller arası etkileşmeler, kısa ve uzun menzilli etkileşmeler olmak üzere ikiye ayrılır. Van der Waals kuvvetleri kısa menzilli, Coulomb (Elektrostatik Etkileşim) kuvvetleri uzun menzilli kuvvetlerdir.

3.5.1 Van der Waals Etkileşmeleri

Van der Waals etkileşmeleri için genellikle Lennard-Jones potansiyeli kullanılmaktadır.

$$E_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

σ_{ij} ve ϵ_{ij} parametreleri Lennard-Jones potansiyelini tanımlayan parametrelerdir. σ_{ij} , potansiyel enerjinin sıfır olduğu uzaklık; ϵ_{ij} , potansiyel kuyusunun derinliği ve R_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklıktır.



Şekil 3.2 Lennard-Jones potansiyeli (Li, 2005).

Lorentz-Berthelot kuralına göre σ_{ij} ve ϵ_{ij} parametreleri

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3.9)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (3.10)$$

denklemleri ile elde edilmektedir. Çekici ve itici olmak üzere iki kısımdan oluşan Lennard-Jones potansiyelinin çekici kısmı, Van der Waals etkileşiminden kaynaklanır ve fonksiyonel formu $(1/R_{ij}^6)$ terimidir; itici olan kısmı ise $(1/R_{ij}^{12})$ terimi ile ifade edilir (Martin and Siepmann, 1998; Field, 2007).

3.5.2 Elektrostatik Etkileşmeler

Moleküler dinamik simülasyon yönteminde uzun menzilli etkileşmeler olan Coulomb potansiyeli ile temsil edilmekte olan elektrostatik etkileşmelerin ifadesi

$$E_{\text{elektrostatik}} = E_{\text{coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (3.11)$$

olarak verilir. Bu ifade q_i ve q_j atomik yüklerine sahip i ve j atomları arasındaki elektrostatik etkileşmeyi verir. Bu ifadedeki R_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklıktır (Field, 2007).

3.6 Ewald Toplamı

Coulomb etkileşmesi gibi uzun menzilli etkileşmelerde, kısa menzilli kuvvetler de uygulanan kesme işlemi yapılamaz. Uzun menzilli etkileşmelerin hesaplanması oldukça güçtür. Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yönteminde uzun menzilli Coulomb etkileşmeleri Ewald toplamı kullanılarak hesaplanabilmektedir (Allen ve Tildesley, 1987). Ewald Toplamı; yüksüz bir periyodik sistemin, merkez hücresindeki bir yükün, periyodik görüntülerindeki diğer tüm yüklerle olan toplam Coulomb etkileşme enerjisini elde etmekte kullanılan bir yöntemdir. Ewald Yöntemi, iyonik kristallerin incelenmesi amaçlanarak geliştirilmiştir. (Gunsteren ve Berendsen, 1990; Schravendijk, 2007).

Aynı periyodik görüntü içerisindeki ($n=0$) parçacıkların kendi aralarında varolan elektrostatik etkileşmeleri ($i=j$) dikkate alınmamak (*toplam sembolü üzerindeki ' işareti bu durumu belirtmektedir*) ve n de örgü vektörü olmak üzere; N tane noktasal yükten oluşan bir sistem için toplam elektrostatik enerji

$$E_{\text{elektrostatik}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{n \in Z^3}^{' } \frac{q_i q_j}{|r_{ij} \ln L|} \quad (3.12)$$

biçiminde yazılır. Bu eşitlikteki elektrostatik etkileşme hızlı yakınsak olmadığı için, hızlı yakınsayan iki ayrı seriye ayrılır:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (3.13)$$

Sistemdeki $\rho(r)$ nokta yük yoğunluğu da

$$\rho_i(r) = q_i \delta(r - r_i) \quad (3.14)$$

olarak verilir. Her q_i noktasal yükü kendisiyle eşit büyüklükte ve zıt işaretli bir Gaussian yük dağılımı ile etkileşir.

$$\rho_i^G(r) = -q_i (\alpha / \sqrt{\pi})^3 e^{-\alpha^2 |r - r_i|^2} \quad (3.15)$$

$\rho_i(r)$ ve $\rho_i^G(r)$, sistemdeki asıl yük yoğunluğunun oluşturduğu potansiyeli hesaplanabilmek için gerçek uzayda toplanır. Fourier dönüşümü yapılarak da Gaussian yük dağılımı ters örgü uzayında toplanır.

$$E = E^{(r)} + E^{(k)} + E^{(s)} \quad (3.16)$$

Burada; $E^{(r)}$ kısa menzilli gerçek uzay etkileşmesi, $E^{(k)}$ uzun menzilli etkileşme (ters örgü uzayında hesaplanır) ve sabit olan $E^{(s)}$ enerjideki düzeltme terimidir.

Tüm periyodik görüntüleri kapsayan Ters örgü uzayı terimi $E^{(k)}$; α , Ewald parametresi ve L^3 , simülasyon kutusunun hacmi olmak üzere

$$E^{(k)} = \frac{1}{2L^3} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/4\alpha^2} |\rho(k)|^2 \quad (3.17)$$

olarak elde edilir. Gerçek uzay terimi $E^{(r)}$ de

$$E^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{n \in Z^3} q_i q_j \frac{\text{erfc}\left(\frac{|r_{ij} + nL|}{\sqrt{\epsilon}}\right)}{|r_{ij} + nL|} \quad (3.18)$$

olarak yazılır. Bunun sonucunda da sistem tek bir nokta yük etrafında hem nokta yükleri hem de Gaussian yük dağılımını içerir. Tek bir nokta yük kendi kendine bir yük etkileşimine sahip olabilir. Enerji düzeltme terimi ($E^{(s)}$) olarak da adlandırılan ve istenmeyen bu etkileşme terimi toplam elektrostatik potansiyel enerji ifadesinden çıkarılır (Gunsteren ve Berendsen, 1990; Schravendijk, 2007; Gürbulak, 2009).

$$E^{(s)} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\epsilon}} \sum_i q_i^2 \quad (3.19)$$

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{n \in Z^3} q_i q_j \frac{\text{erfc}\left(\frac{|r_{ij} + nL|}{\sqrt{\epsilon}}\right)}{|r_{ij} + nL|} + \frac{1}{2L^3} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/4\alpha^2} |\rho(k)|^2 - \frac{\alpha}{\sqrt{\epsilon}} \sum_i q_i^2 \quad (3.20)$$

4. BİLGİSAYAR SİMÜLASYONU İLE YAPILAN HESAPLAR

Taşıma katsayıları genellikle ölçüm yapılarak elde edilir ya da ampirik bağıntılardan yararlanılarak tahmin edilebilir. Taşıma katsayılarından en bilindik olanları self-difüzyon katsayısı ile viskozitedir. Deneysel olarak incelenilmesi zor olduğu durumlar için, taşıma katsayılarının hesaplanmasında bilgisayarlı simülasyon yöntemleri önemli bir seçenek haline gelmiştir. Günümüzde bilgisayar işlem hızlarının gitgide artması da bu seçeneği güçlü kılmaktadır. Bilgisayar simülasyonu ile taşıma katsayılarının belirlenmesinde denge ve denge dışı moleküler dinamik simülasyon yöntemleri adı verilen iki yöntem kullanılmaktadır.

Denge dışı moleküler dinamik (NEMD) simülasyon yönteminde akının uygun bir sürücü kuvvete oranı alınarak ve sürücü kuvvet limitini extrapole ederek taşıma katsayıları hesaplanır. (Vrabec et al., 2005)

Denge moleküler dinamik (EMD) simülasyon yönteminde ise taşıma katsayıları Green-Kubo formalizmi kullanılarak elde edilir (Field, 2007). Belirli bir taşıma işleminde kullanılacak olan zaman-korelasyon fonksiyonu ifadesinin belirlenmesi çok önemlidir. Green ve Kubo, taşıma katsayılarının zaman-korelasyon fonksiyonları üzerinden integral alınarak hesaplanabileceğini göstermişlerdir (Lee et al., 1997).

En genel biçimde; T_k taşıma katsayısını, A ilgili makroskobik özelliği, Q taşıma katsayısı için spesifik değeri ve t zaman olmak üzere Green-Kubo formalizmi

$$T_k = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} \langle A(t) \cdot A(0) \rangle dt \quad (4.1)$$

biçiminde yazılır (Fried, 2005).

4.1 Self-Difüzyon Katsayısı

Difüzyon katsayısı sürekli bir sistemde, madde akışının moleküllerin konsantrasyon gradienti ile ilişkili olduğunu söyleyen Fick Yasası ile tanımlanır. $u(r,t)$ ifadesi yerel hız, $\rho(r,t)$ yerel konsantrasyon olmak üzere

$$\rho u = -D \nabla \rho \quad (4.2)$$

biçiminde yazılır. Simülasyonu gerçekleştirilen madde saf sıvı ise, difüzyon katsayısı self-difüzyon katsayısı (D) olarak adlandırılır. Self-difüzyon katsayısını belirlemek için iki farklı yöntem vardır.

İlk yöntemde Moleküler dinamik yörüngelerinden ortalama kareli yer değiştirmeler (MSD) hesaplanarak, $\langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$ biçiminde yazılır. Bu değerler Einstein eşitliğinde yerine konarak self-difüzyon katsayısı elde edilir.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle}{dt} \quad (4.3)$$

İkinci yöntemde ise Moleküler Dinamik simülasyonları sonucunda elde edilen hız değerlerinden hız otokorelasyon (VAC) fonksiyonları hesaplanarak, $\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$ biçiminde yazılır. Bu değerlerin Green-Kubo bağıntısında kullanılması ile de self-difüzyon katsayıları elde edilir.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt \quad (4.4)$$

(Rapaport, 2004; Leach, 2001; Lee and Chang, 2003).

4.2 Viskozite

Viskozite, herhangi bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Viskozite η , hız gradientinin etkisi altında momentum taşınımı ile de ilişkilidir.

Viskozitenin hesaplanması için, stres tensörünün kapalı köşegen elemanlarının zaman-korelasyon fonksiyonları yani stres otokorelasyon (SAC) fonksiyonları integre edilir.

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (4.5)$$

Burada V hacmi, k_B Boltzmann sabitini, T sıcaklığı ve $\langle \dots \rangle$ istatistik küme ortalamasını ifade eder. $\alpha\beta = xy, xz, yx, yz, zx$ ve zy olmak üzere $P_{\alpha\beta}$, stres tensörünün $\alpha\beta$ bileşenidir. N parçacıktan oluşan bir sistem için $P_{\alpha\beta}$ stres tensörü

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_i \sum_{j>i} \left(\mathbf{r}_{j\alpha} - \mathbf{r}_{i\alpha} \right) \mathbf{F}_{ij\beta} \right] \quad (4.6)$$

olarak yazılır. $F_{ij\beta}$, i ve j moleküllerinin kütle merkezleri arasındaki kuvveti belirtir (Lee and Chang, 2003; Vrabec et al., 2005; Gürbulak, 2009).

4.3 Radyal Dağılım (Çift Dağılım) Fonksiyonu

Maddelerin fazları, büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Radyal dağılım (çift dağılım) fonksiyonları parçacıklar arasındaki zamana bağlı korelasyonları ölçer. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığındaki küresel hacim elemanı içerisindeki parçacık sayısı $n(r)$ olmak üzere radyal dağılım fonksiyonu

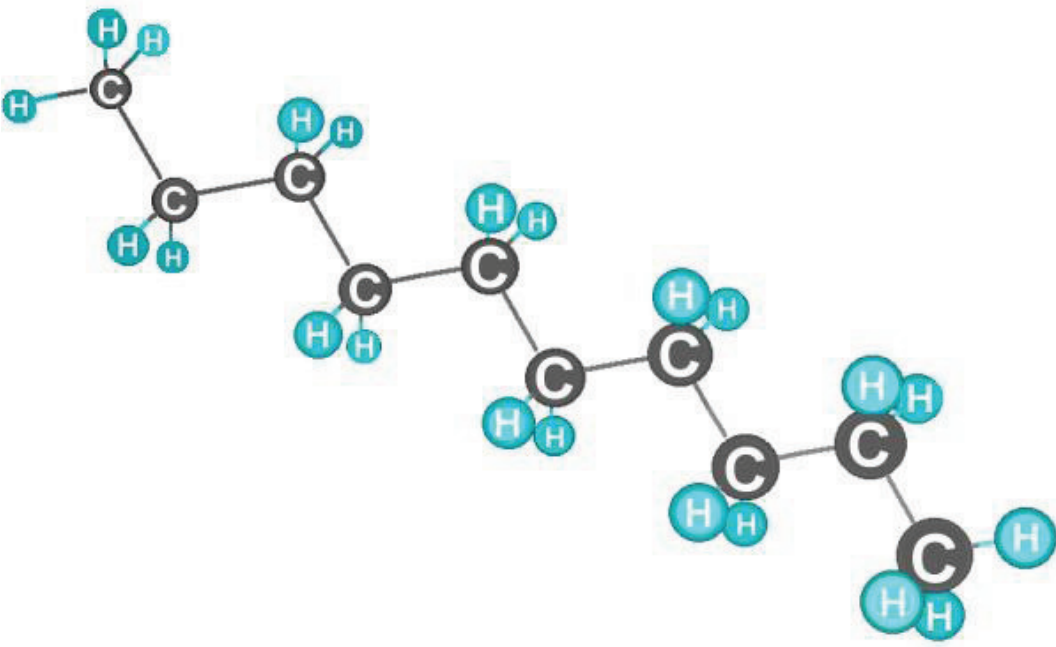
$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (4.7)$$

şeklinde tanımlanır. $g(r)$, aynı yoğunluktaki parçacıkların rastgele dağılımlarından beklenene göre, bir çiftin birbirinden r uzaklığında bulunma olasılığıdır. Bu fonksiyon sistemin yapısı hakkında bilgi verir. MD simülasyonlarında tüm mesafeler kuvvet hesaplamalarından elde edilebildiği için radyal dağılım (çift dağılım) fonksiyonları kolayca hesaplanabilmektedir (Parinello and Rahman, 1980).

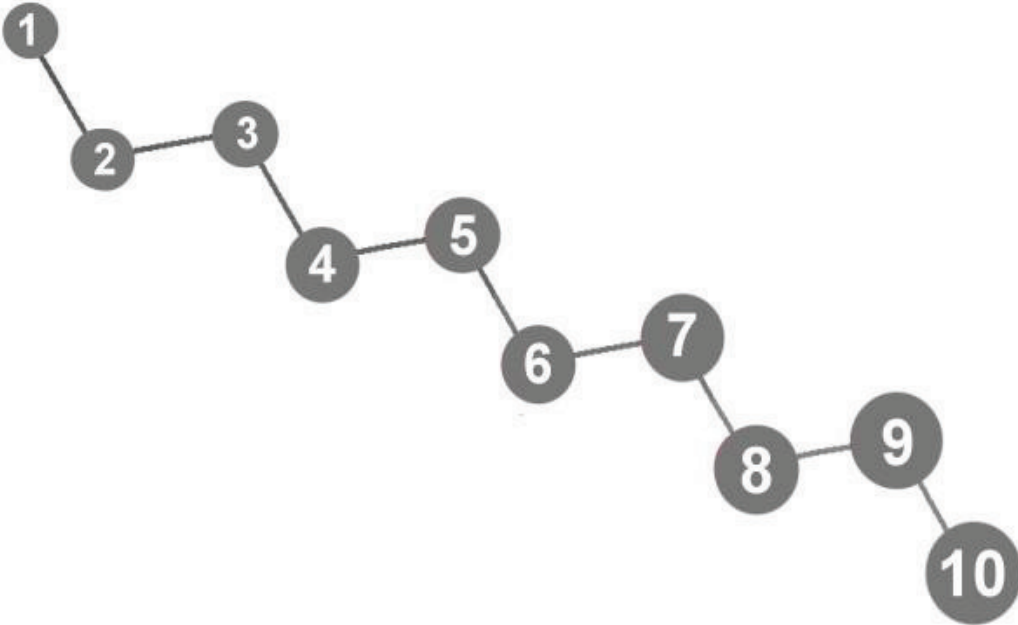
4.4 Genel Bilgi

Bu çalışmada n -dekanın saf hali ve eikosan ile beş farklı konsantrasyondaki ikili karışımları ile n -dekan ($C_{10}H_{22}$), n -eikosan ($C_{20}H_{42}$) ve n -tetrakosan ($C_{24}H_{50}$) ile hazırlanan bir üçlü karışım üzerinde MD simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Her bir molekülün iki ucunda yer alan metil (CH_3) ve bunlar arasındaki metilen (CH_2) grupları (Şekil 4.1), etkileşme merkezleri olarak alınmış ve böylelikle

birleştirilmiş atom modeli kullanılarak etkileşme merkezlerinin sayısı azaltılmıştır (Şekil 4.2) MD simülasyonlarda TraPPE birleştirilmiş atom kuvvet alanı kullanılmıştır.



Şekil 4.1 n-Dekan ($C_{10}H_{22}$) molekülünün hepsi trans yapısı.



Şekil 4.2 n-Dekan ($C_{10}H_{22}$) molekülünün birleştirilmiş atom modeli.

Elektrostatik etkileşmeler için kısmi yükler Gaussian03 programı yardımıyla Hartree-Fock yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için 6-31 G(d) taban fonksiyonlar kümesi kullanılmıştır. Bağ, açı ve torsiyon parametre kümesi ile Lennard-Jones parametreleri (Çizelge 4.1), Kioupis ve Maginn tarafından gerçekleştirilen simülasyon çalışmasından alınmıştır (Kioupis and Maginn, 1999).

Çizelge 4.1 TraPPE birleştirilmiş atom modeli için potansiyel enerji fonksiyonu ve parametre kümesi (Kioupis and Maginn, 1999).

	Potansiyel enerji fonksiyonları	Parametre değerleri
Moleküller arası	$V_{LJ}=4\epsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}-(\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$	$\sigma_{CH_3} = 3.77 \text{ Å}$ $\epsilon_{CH_3}/k_B = 98.1 \text{ K}$ $\sigma_{CH_2} = 3.93 \text{ Å}$ $\epsilon_{CH_2}/k_B = 47.0 \text{ K}$
Bağ	$V_b=(1/2)k_b(r-r_0)^2$	$k_b/k_B=452\,900 \text{ K Å}^{-2}$ $r_0=1.54 \text{ Å}$
Açı	$V_\theta=(1/2)k_\theta(\theta-\theta_0)^2$	$k_\theta/k_B=62\,500 \text{ K/rad}^2$ $\theta_0=114^\circ$
Torsiyon	$V_\phi=a_0+a_1(1+\cos \phi)$ $+a_2(1-\cos 2\phi)$ $+a_3(1+\cos 3\phi)$	$a_0/k_B=0.0 \text{ K}$ $a_1/k_B=355.03 \text{ K}$ $a_2/k_B=-68.19 \text{ K}$ $a_3/k_B=791.32 \text{ K}$

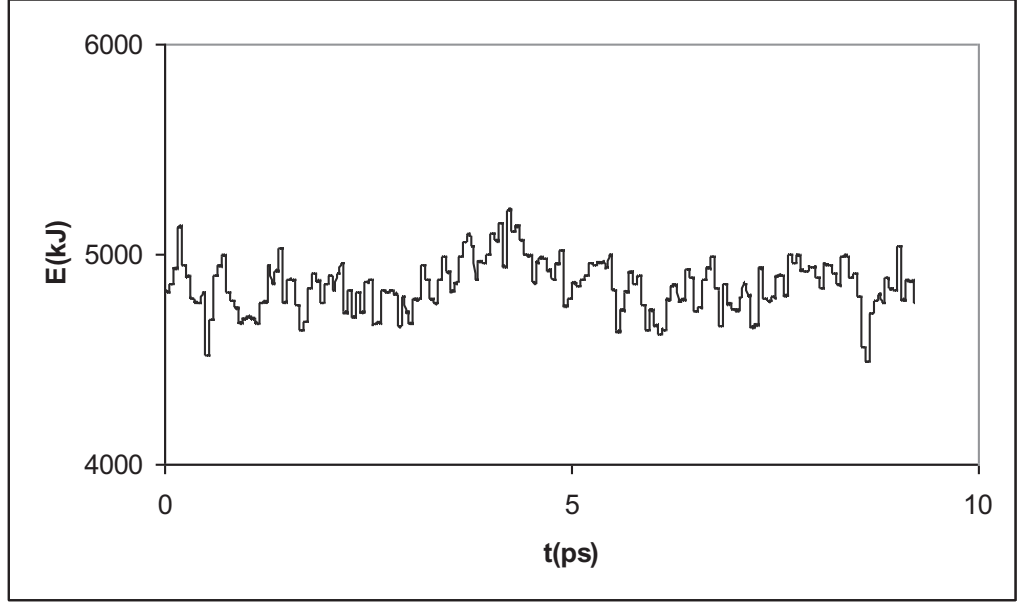
Moleküler dinamik (MD) simülasyonlar hız-verlet algoritması kullanılarak OCTA MD paket programı ile gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlar sırasında meydana gelebilecek yüzey etkilerini minimize etmek amacıyla periyodik sınır koşulları uygulanmıştır. Bunun için incelenecek olan moleküller kübik simülasyon kutusuna yerleştirilmiştir. Lennard-Jones (LJ) etkileşmeleri için küresel kesme uzunluğu $r_k=2.5\sigma$ olarak alınmıştır. Elektrostatik etkileşmeler için ise Ewald yaklaşımı kullanılmıştır. Sistemin ortalama dielektrik sabiti değerleri deneysel verilerden yararlanılarak belirlenmiştir. MD simülasyonları için NVT Berendsen algoritması kullanılarak hacim ve sıcaklık değerleri sabit tutulmuştur. Simülasyonlar 256 molekül içeren sistemlerde gerçekleştirilmiştir. MD simülasyonları için TÜBİTAK ULAKBİM bünyesindeki TR-Grid bilgisayar altyapısı kullanılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

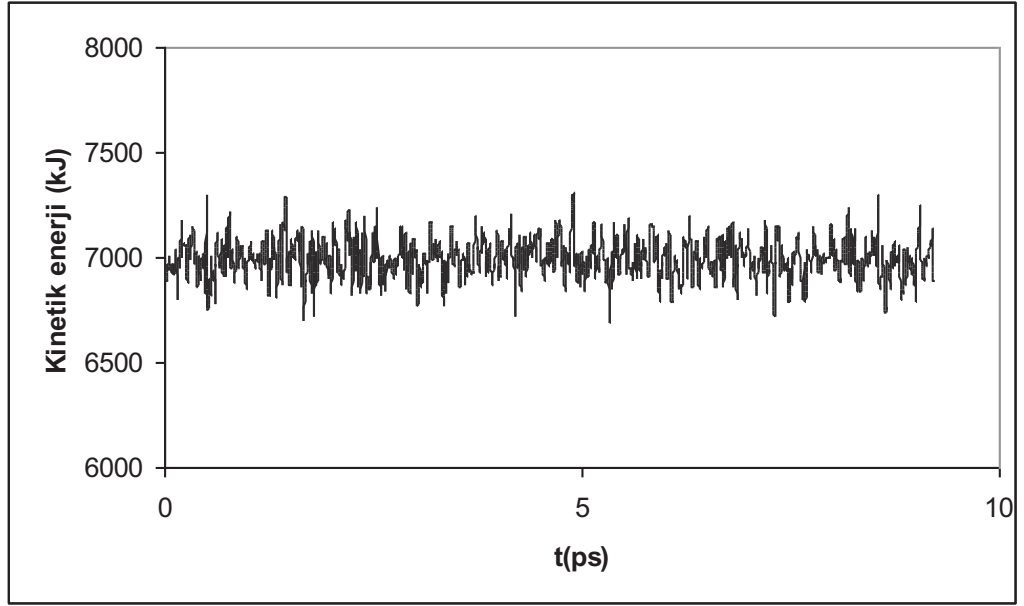
5.1 Enerji Bileşenleri ve Sistemin Dengeye Ulaşması

MD simülasyonlar için iki farklı ilk koşul seçildi. Bunlardan ilkinde yüksek sıcaklıkta rastgele yerleştirilmiş ilk yapı seçildi ve ardarda soğutulduktan sonra hedef sıcaklığa ulaşıldığında sistemin dengeye getirilmesi işlemine geçildi. Diğer süreçte ise düşük sıcaklıkta düzenli yapıda sistemlerle ardışık gerçekleştirilen simülasyonlarla sistem sıcaklığı, yavaş yavaş hedef sıcaklığa artırıldı. İlk koşulların farklı olması nedeni ile simülasyon sonuçlarında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Dengeleme ve değerlendirme aşamalarında her bir simülasyon NVT toplulukta yapıldı. Özellikle eikosan ve tetrakosanın büyüklüğü göz önüne alınarak birleştirilmiş atom modeli kullanıldı. Bu amaçla kısa zincirli alkanlar için simülasyon çalışmalarında kullanılmakta (Wick et. al., 2001) olan TraPPE kuvvet alanı seçildi. Normal dekan için üç farklı sıcaklıkta moleküler dinamik simülasyonu yapılmıştır. Ağır ve hafif ikili alkan karışımlarının incelenmesi amacı ile dört değişik konsantrasyonlu dekan-eikosan sistemi için MD simülasyonlar yapılmıştır. İkili karışımlar hazırlanırken daha önce yayınlanan (Queimada, 2004) yoğunluk ve konsantrasyonlar seçilmiştir.

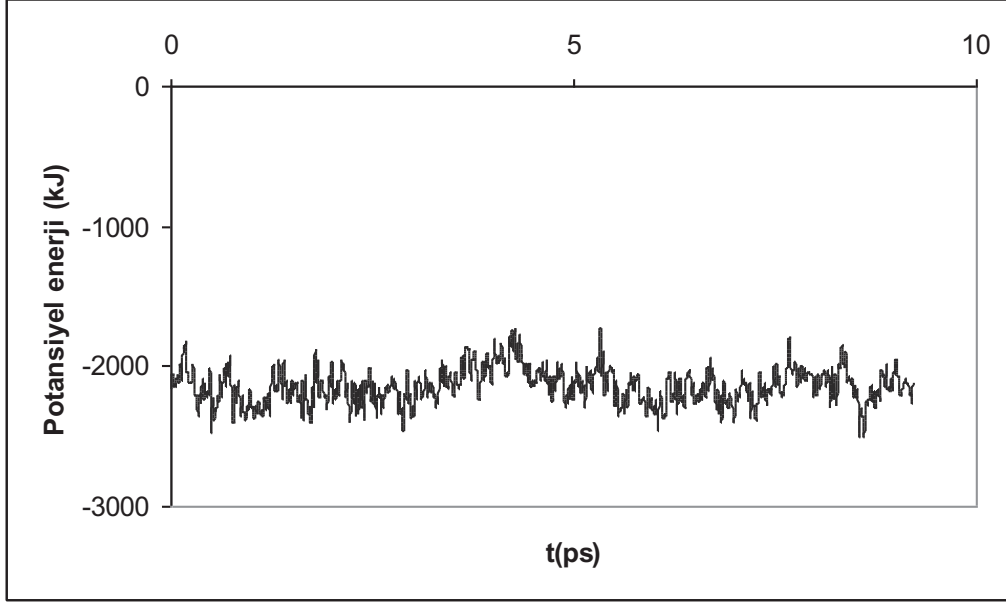
Simüle edilen sistemlerin dengeye geldiğini anlamak üzere enerji ve basıncın zamanla değişimleri incelenmiştir. Aşağıdaki Şekil 5.1, enerji dalgalanmalarını gösteren bir örnek olarak verilmiştir. Şekil 5.2 - Şekil 5.7 aralığında ise enerjiye değişik katkıların zamanla değişimleri yer almaktadır. Şekil 5.8’de ise aynı sistem için basınç dalgalanmaları çizilmiştir. Sistemlerin dengeye ulaştığı anlaşıldıktan sonra veri üretme simülasyonlarına geçilmiştir. Dengeye gelmiş sistemde değerlendirme aşamasındaki simülasyon sırasında elde edilen anlık bir görüntü Şekil 5.9’ da görülmektedir.



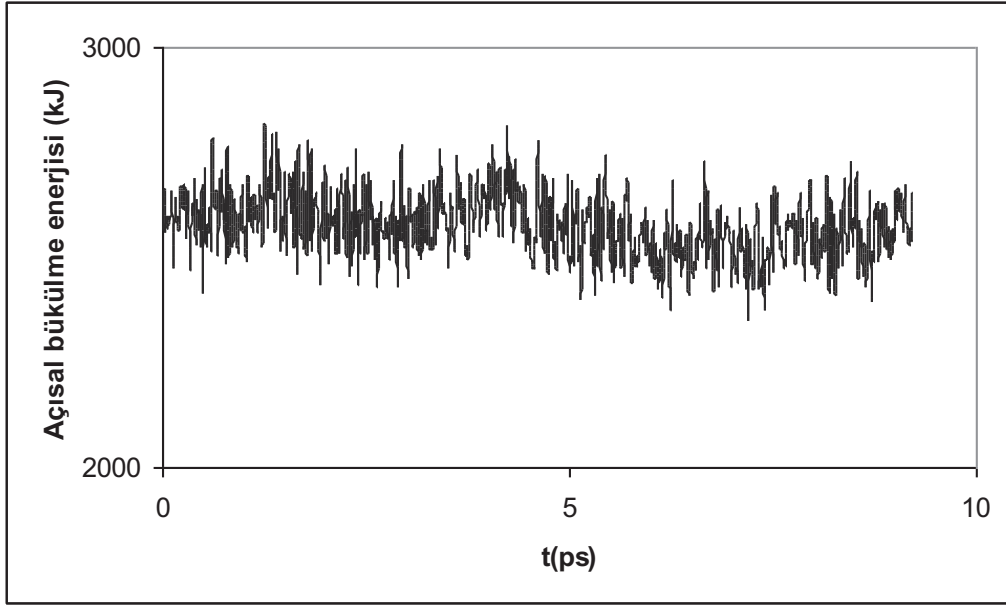
Şekil 5.1 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık toplam enerjinin zamanla değişimi ($N=256$).



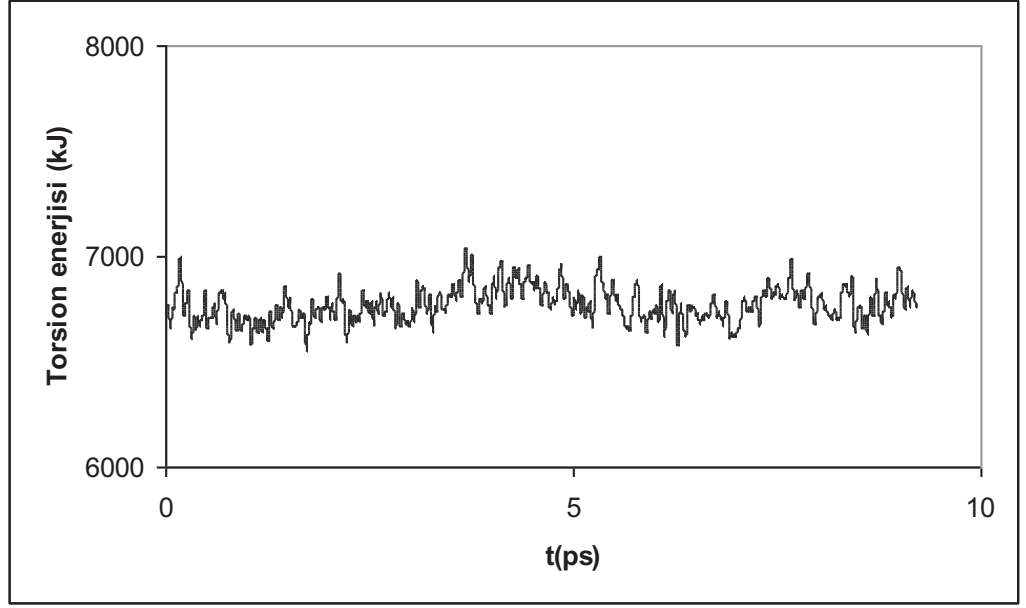
Şekil 5.2 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık kinetik enerjinin zamanla değişimi ($N=256$).



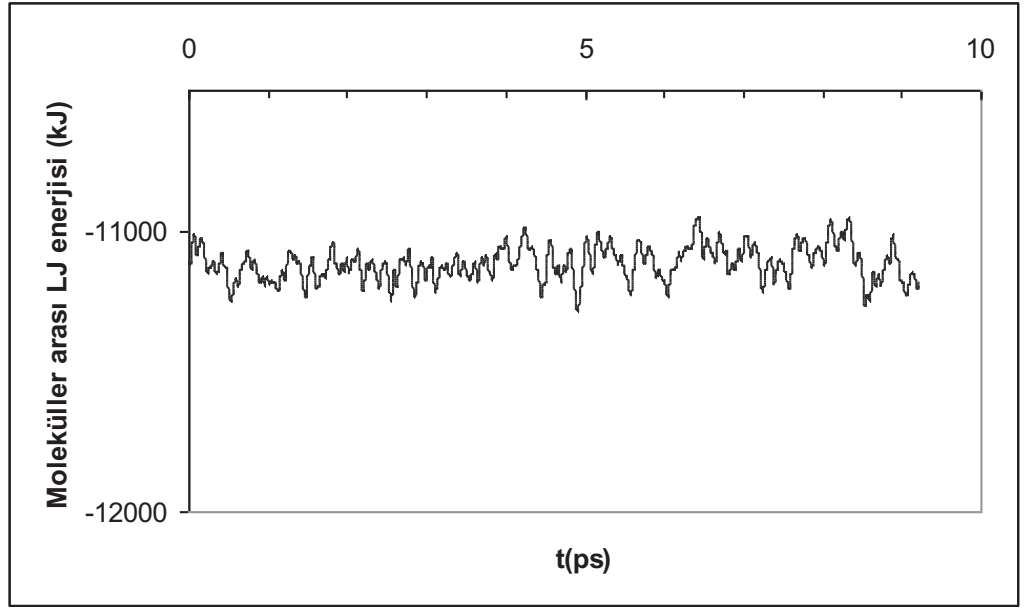
Şekil 5.3 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık potansiyel enerjinin zamanla değişimi.



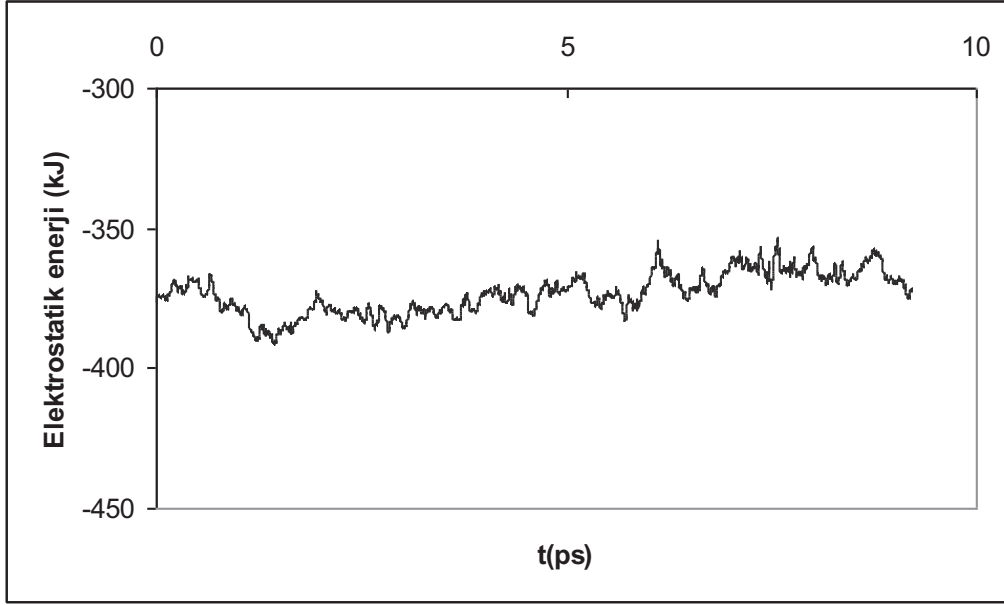
Şekil 5.4 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık açısal bükülme enerjisinin zamanla değişimi.



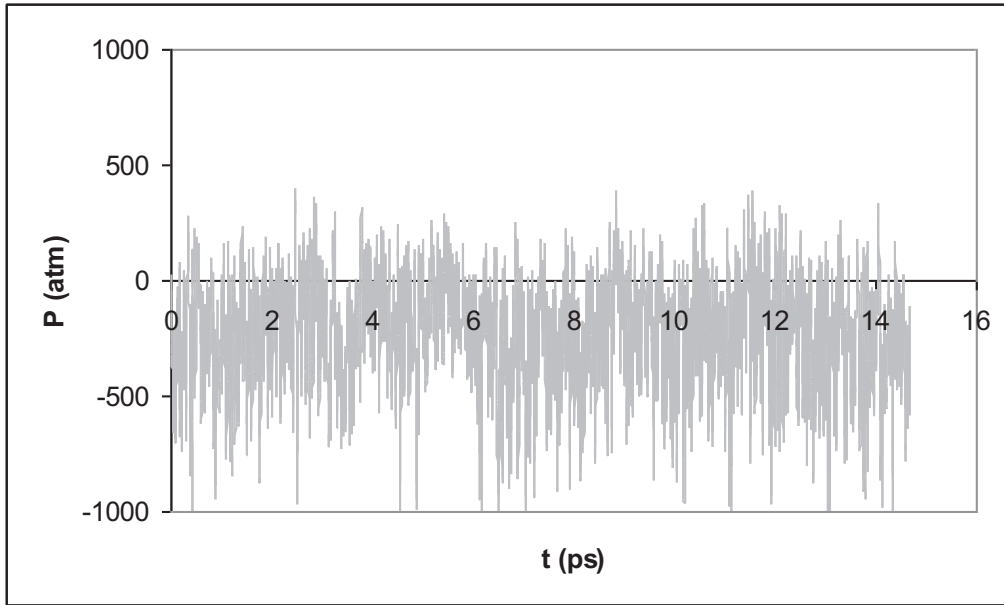
Şekil 5.5 n-Dekan'ın T=313 K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık torsiyon enerjisinin zamanla değişimi.



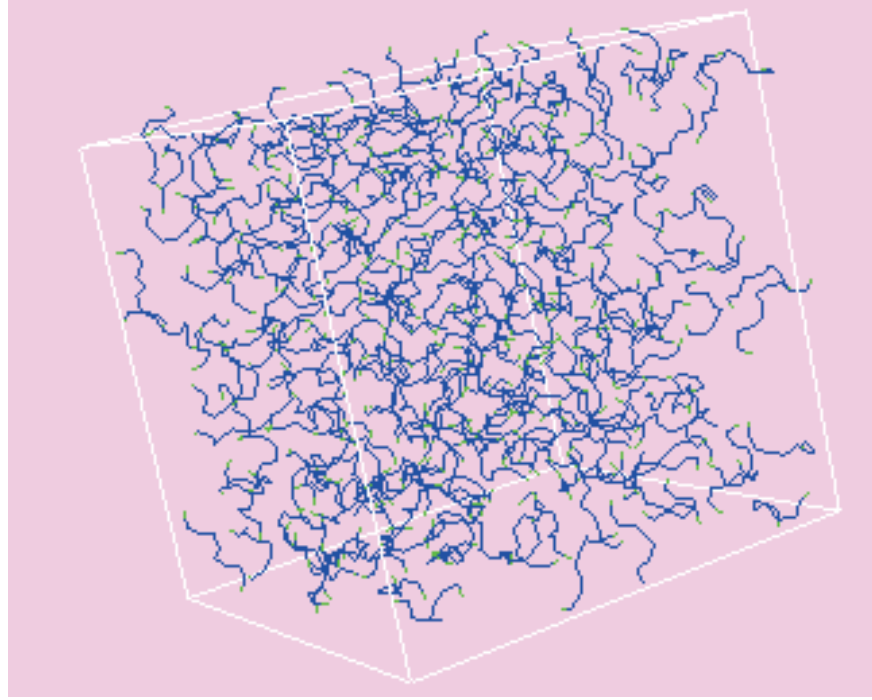
Şekil 5.6 n-Dekan'ın T=313 K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık Lennard-Jones enerjilerinin zamanla değişimi.



Şekil 5.7 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda anlık elektrostatik enerjilerin zamanla değişimi.



Şekil 5.8 n-Dekan'ın $T=313$ K sıcaklıktaki simülasyonunda basınç-zaman değişimi.



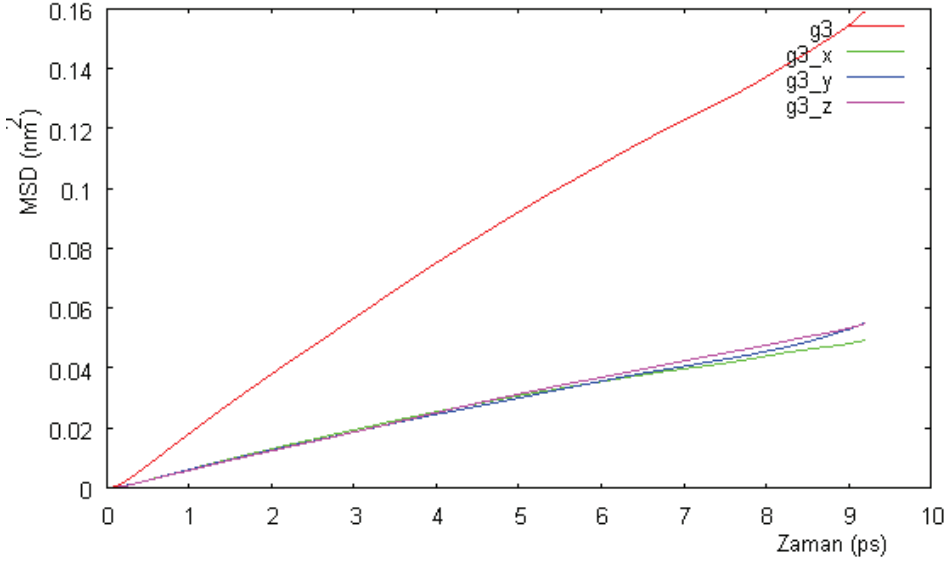
Şekil 5.9 n-Dekan için 333 K sıcaklıkta elde edilen anlık bir görüntü.

5.2 Ortalama Kareli Yerdeğiştirmeler (MSD)

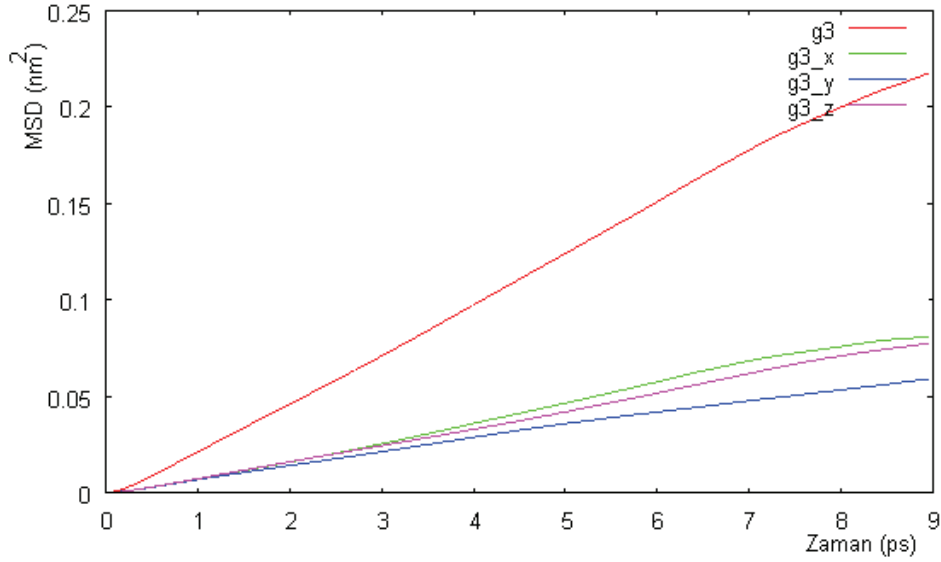
Denklem (4.5)'te yer alan ortalama kareli yerdeğiştirmeler (MSD) kütle merkezinin hareketi izlenerek belirlenmiş ve dekan için üç farklı sıcaklıkta elde edilen veriler, Şekil 5.10 - Şekil 5.12 aralığında görülmektedir. Kısa zaman limitinde MSD, Δt zamanın karesi ile değişim göstermekte ve uzun zaman limitinde ise zamanla doğrusal değişmektedir. Bu iki sınır durum arasında $1 < d < 2$ olmak üzere MSD, Δt^d ile orantılı artmaktadır. Bu nedenle, MSD nin zamanla değişimini gösteren grafiğin, uzun zaman limitinde alınan eğimi altıya bölünerek Einstein bağıntısına uygun şekilde translasyonal difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Uzun zaman limitindeki MSD'lerin zamanla değişiminden, en küçük kareler yöntemi kullanılarak lineer regresyon yapılarak difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Bu yöntemle ortalama kareli yerdeğiştirmeler x, y ve z doğrultuları için ayrı ayrı hesaplanabilmekte ve x, y ve z difüzyon katkıları ayrılabilir. Şekil 5.10-Şekil 5.12'de ortalama kareli yerdeğiştirmeler g_3 ile bileşenleri ise sırası ile g_{3_x} , g_{3_y} ve g_{3_z} ile gösterilmiştir. Hesaplanan difüzyon katsayıları, x, y ve z difüzyon katkıları Çizelge 5.1'de yer almaktadır.

Çizelge 5.1 ve Şekil 5.10 - Şekil 5.12'den görüldüğü üzere x, y ve z difüzyon bileşenleri birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Çizelge şeklinde verilmeyen fakat hesaplanan diğer difüzyon bileşenlerinde de benzer özellik

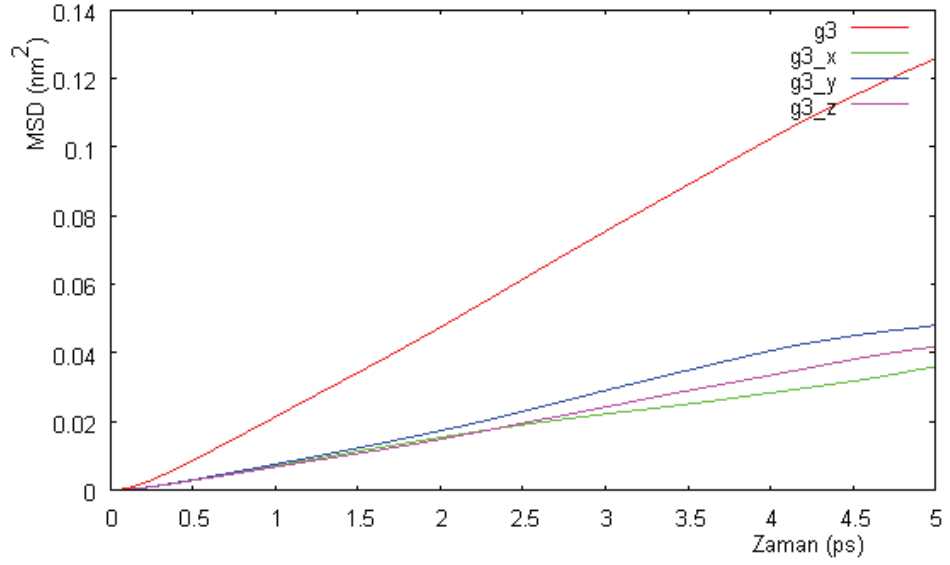
korunmaktadır. İncelenen örneklerin izotropik olmasından ötürü yön tercihinin bulunmaması, üç doğrultuda da difüzyon katsayılarının eşitliğine yol açmaktadır. Difüzyona x, y ve z doğrultularındaki katkıların simülasyonla birbirine yakın bulunması incelenen sistemlerin izotropik olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.10 n-Dekan için ortalama kareli yerdeğiştirmeleri, T=313K.



Şekil 5.11 n-Dekan için ortalama kareli yerdeğiştirmeleri, T=333K.



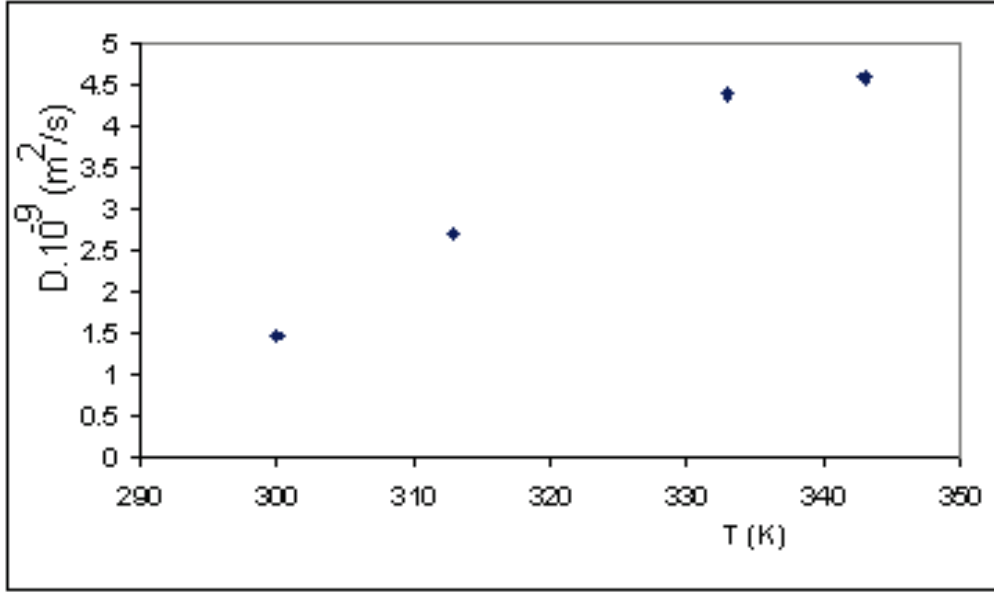
Şekil 5.12 n-Dekan için ortalama kareli yerdeğiştirmeleri, T=343K.

Çizelge 5.1 n-Dekan için Moleküler Dinamik (MD) simülasyondan bulunan self difüzyon katsayıları (N=256).

T(K)	$D \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_x \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_y \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_z \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$
300	1.48 ^a			
313	2.7	2.8	2.7	2.7
333	4.4	5.0	4.2	4.2
343	4.6	5.2	4.4	4.3

^a Deneysel değeri (Dysthe et. al, 2000).

Saf dekan için self difüzyon katsayıları, deneysel sonuçlar ve daha önce yapılmış simülasyon sonuçları ile uyumludur. Örneğin 270.6 K ve 300 K’de dekan için sırası ile $2.38 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$ ve $1.48 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$ olarak verilen (Lee et. al, 1997; Dysthe et. al, 2000) difüzyon katsayıları kendi aralarında çelişkili olsalar da 313 K’de bu çalışmada bulunan $2.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ değeri ile uyumludurlar. n-Dekan için MD simülasyonlarla bulunan değerler $2.93\text{-}5.15 \cdot 10^{-9}$ aralığında değişmektedir (Lee, et. al., 1997). MD simülasyon hâl noktaları ve algoritmalar farklı olduğundan değişik sonuçlar elde edilebilmektedir.

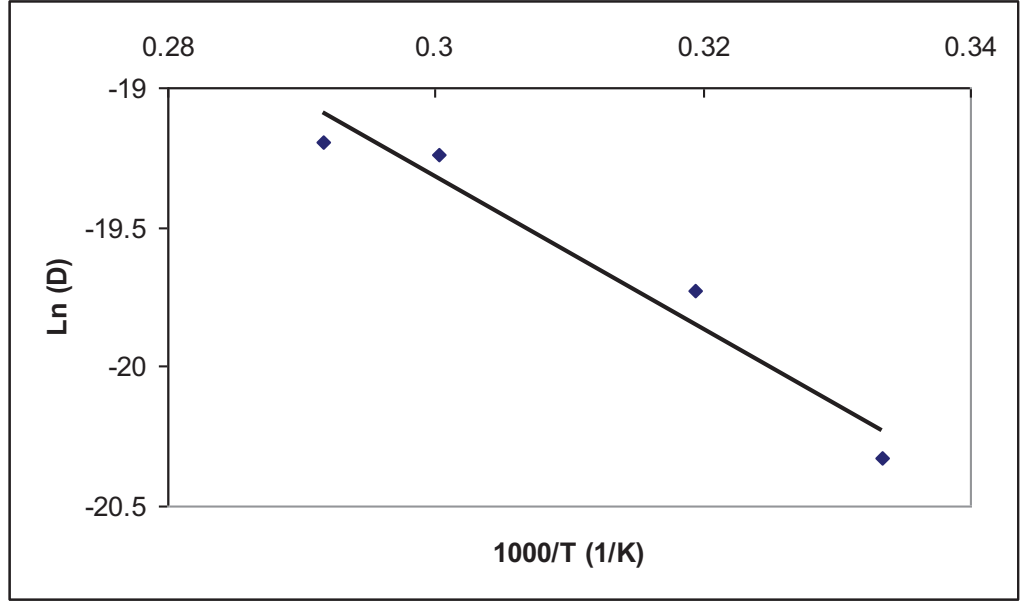


Şekil 5.13 n-Dekan için difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.13’de self difüzyon katsayısının sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile mobilitenin artması beklenen bir sonuçtur. Deneysel difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişimi çoğunlukla

$$D = A e^{-E_a / RT} \quad (5.1)$$

Arrhenius bağıntısı ile verilir. Denklemden A bir sabit olmak üzere R genel gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ve E_a difüzyon aktivasyon enerjisidir (Mantina et. al., 2008). Sıcaklığın tersi ile self difüzyonun logaritması arasında çizilen Şekil 5.14’teki doğrunun eğiminden difüzyon aktivasyon enerjisi 5.43 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç için kullandığımız veri sayısı az olmakla birlikte bazı moleküller için Çizelge 5.2’de listelenen değerlerle kıyaslanınca, en azından mertebe olarak doğru bir sonuç elde ettiğimiz söylenebilir.



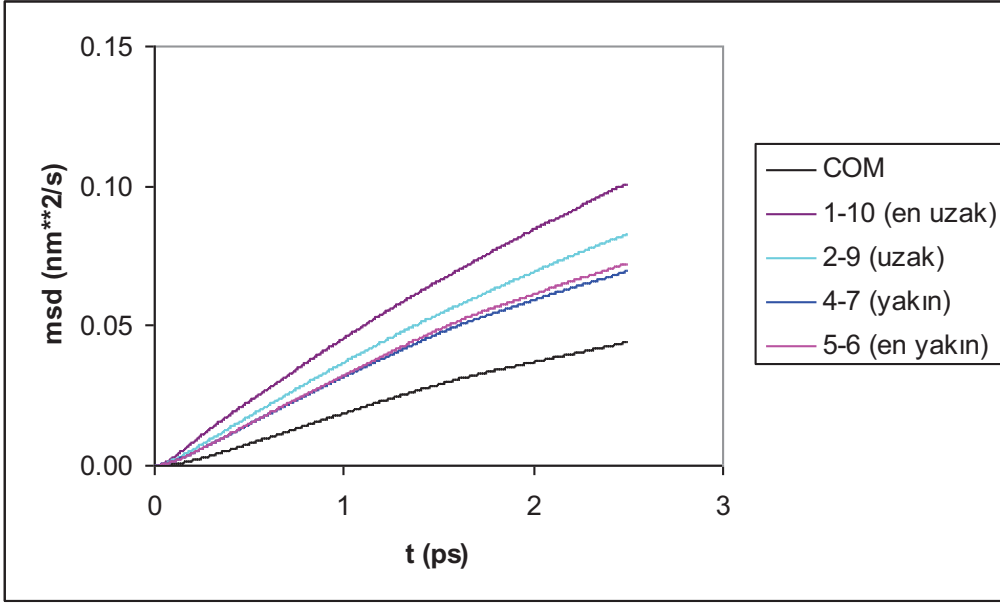
Şekil 5.14. n-Dekan için self difüzyon katsayısının, sıcaklığın tersi ile değişimi.

Çizelge 5.2. Bazı maddeler için self-difüzyon aktivasyon enerjilerinin kıyaslanması.

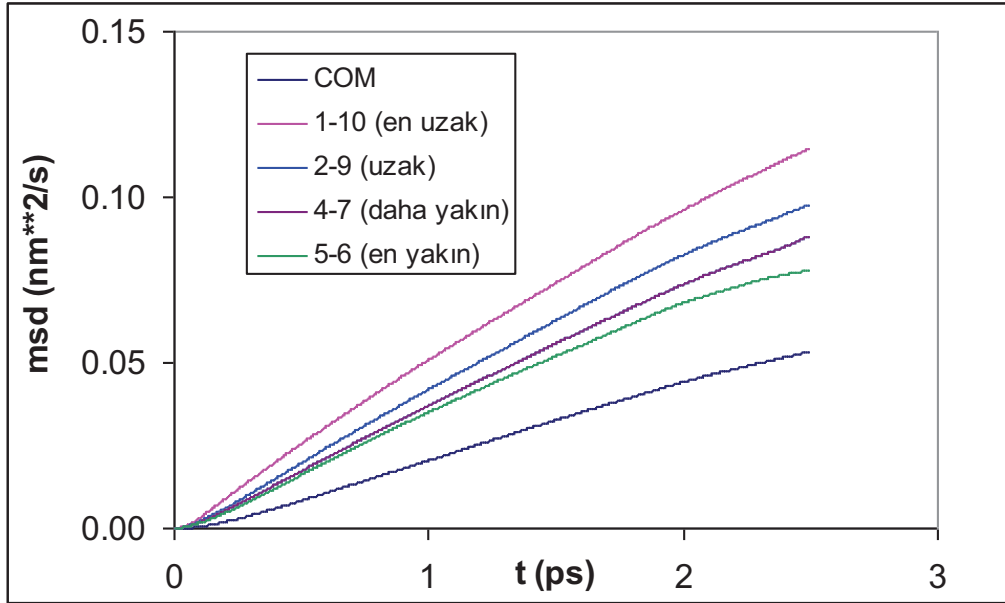
Madde	E_a (kcal/mol)	Sıcaklık aralığı, °C
Benzen ^a	2.10	15-45
n-Butanol ^a	4.60	25-45
t-Butanol ^a	7.50	35-55
n-Dekan ^b	5.43	40-70

^a (Krauss et. al., 1959). ^b Bu çalışma.

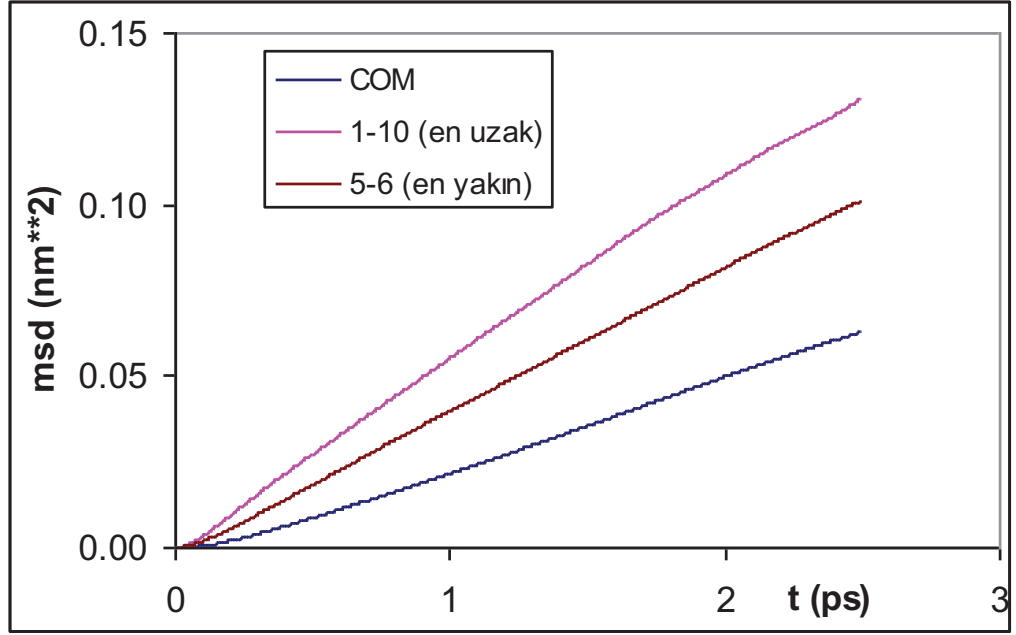
Ortalama kareli yerdeğiştirmeler, kütle merkezi yerine farklı atomların izi sürülerek de hesaplandı. Şekil 4.2'deki atom etiketleri dikkate alınarak n-dekandaki farklı atomların hareketleri izlenerek belirlenen MSD lerin zamanla değişimleri, üç farklı sıcaklık için Şekil 5.15 - Şekil 5.17 aralığında verilmiştir. Görüldüğü üzere, izi sürülen atomun kütle merkezinden uzaklığı arttıkça, MSD değerleri de artmaktadır.



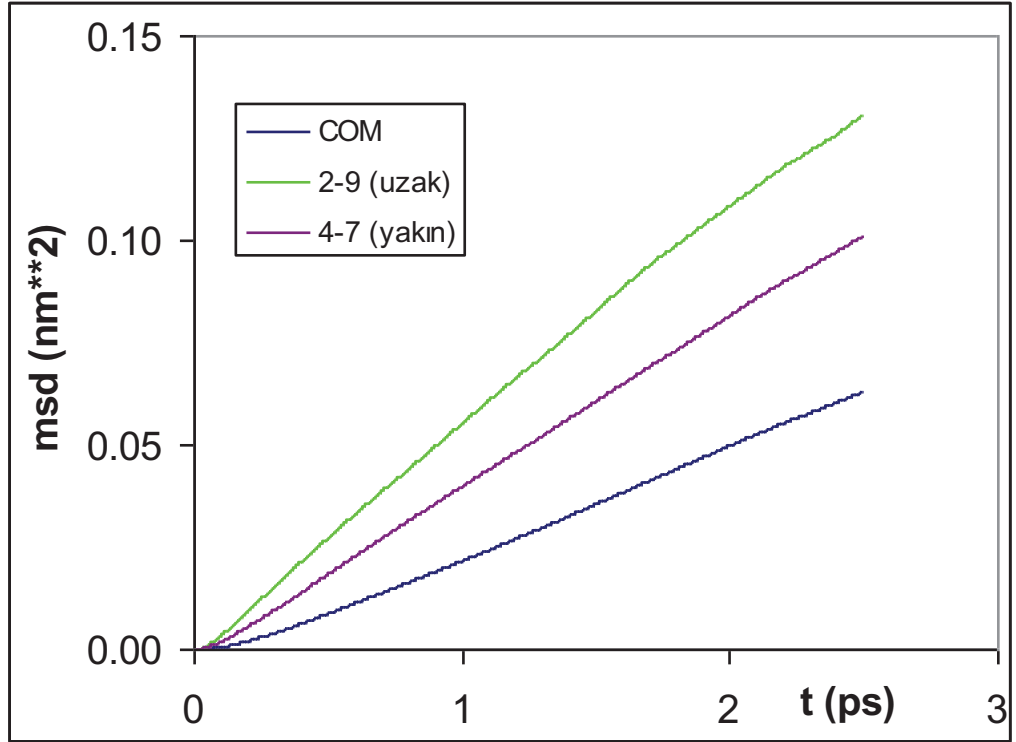
Şekil 5.15. n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, T=313 K. (Şekil 4.2'deki atom etiketlerine bakınız)



Şekil 5.16. n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, T=333 K. (Şekil 4.2'deki atom etiketlerine bakınız).



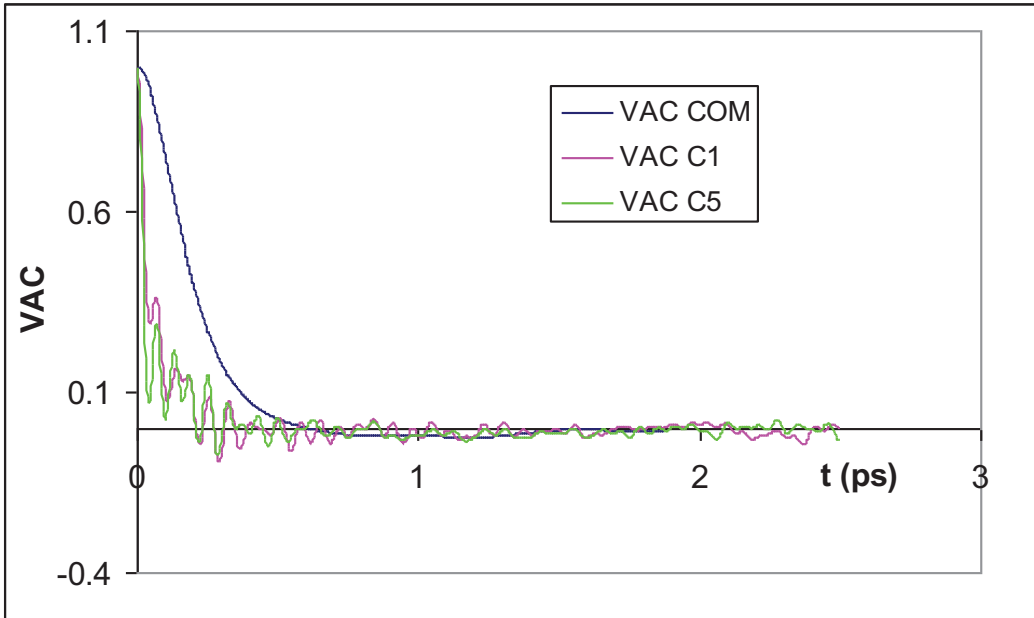
Şekil 5.17a. n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, T=343 K.



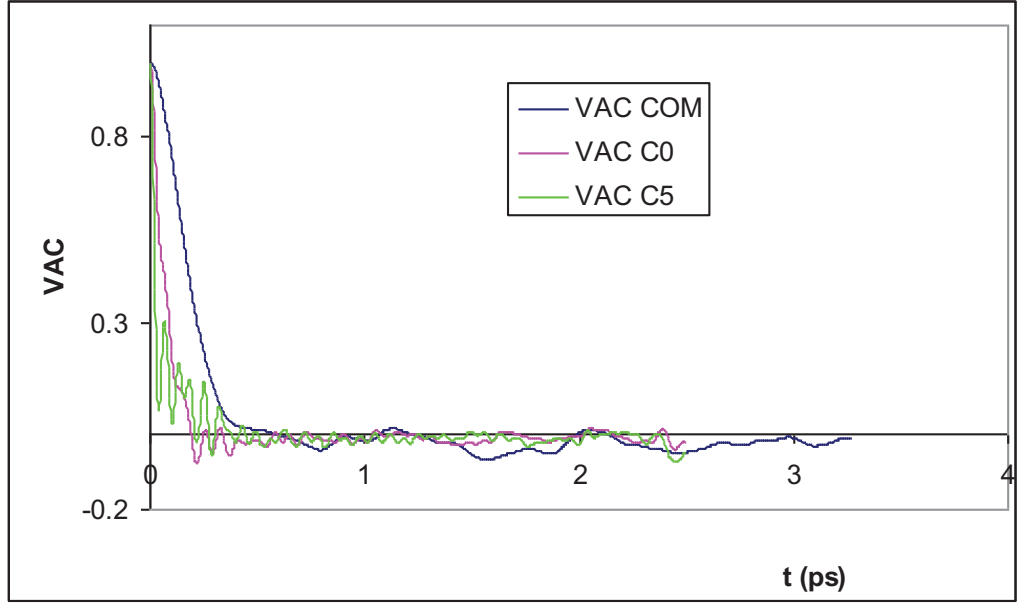
Şekil 5.17b. n-Dekanda farklı atomlar ve kütle merkezinin hareketlerinden belirlenen MSD değerlerinin zamanla değişimi, T=343 K. (Şekil 4.2'deki atom etiketlerine bakınız)

5.3 Normalize Hız Otokorelasyon Fonksiyonları (VAC)

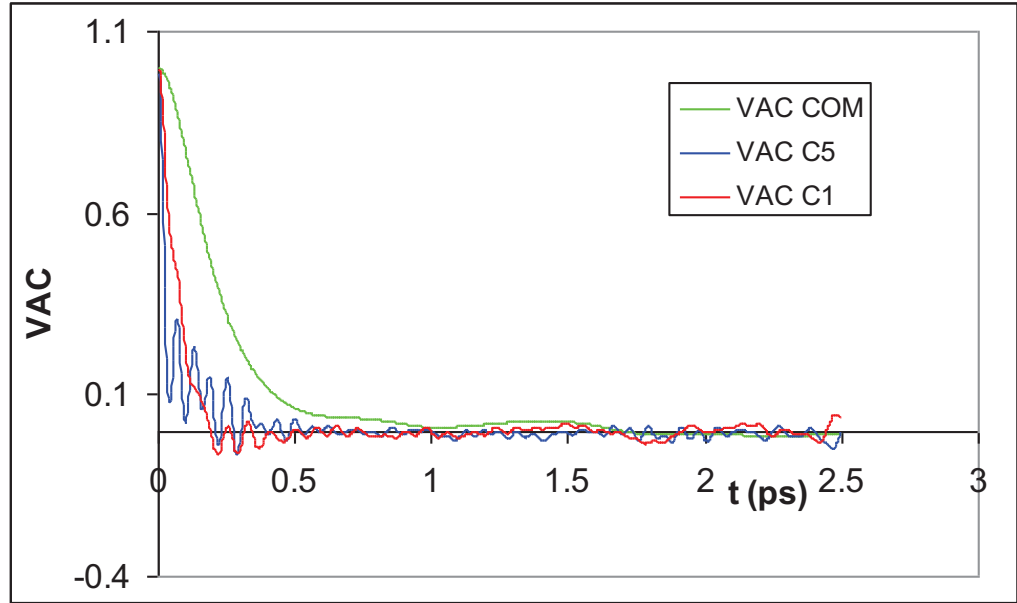
Kütle merkezi hız otokorelasyon fonksiyonları farklı sıcaklıklar için hesaplanarak Şekil 5.18 - 5.20 aralığında zamanla değişimleri çizilmiştir. Aynı şekiller içinde n-dekan molekülü alkil zinciri ucundaki C1 ve kütle merkezine yakın olan C5 etkileşme merkezlerinin hız zaman otokorelasyon fonksiyonları da verilmiştir. Görüldüğü üzere kütle merkezine yakın etkileşme merkezi (C5) için VAC değerleri, alkil ucundaki C1'ine kıyasla daha titreşimli yapı sergilemektedir. Kütle merkezine yakın etkileşme sitelere uygulanan molekül içi kuvvetler, alkil zinciri ucundaki sitelerden çok daha hızlı değişirler. Bu sitelerin hızları için de benzer eğilim vardır.



Şekil 5.18. n-Dekanda farklı etkileşme merkezleri ve kütle merkezinin normalize hız otokorelasyon fonksiyonları, T=313 K. (Şekil 4.2'deki atom etiketlerine bakınız)



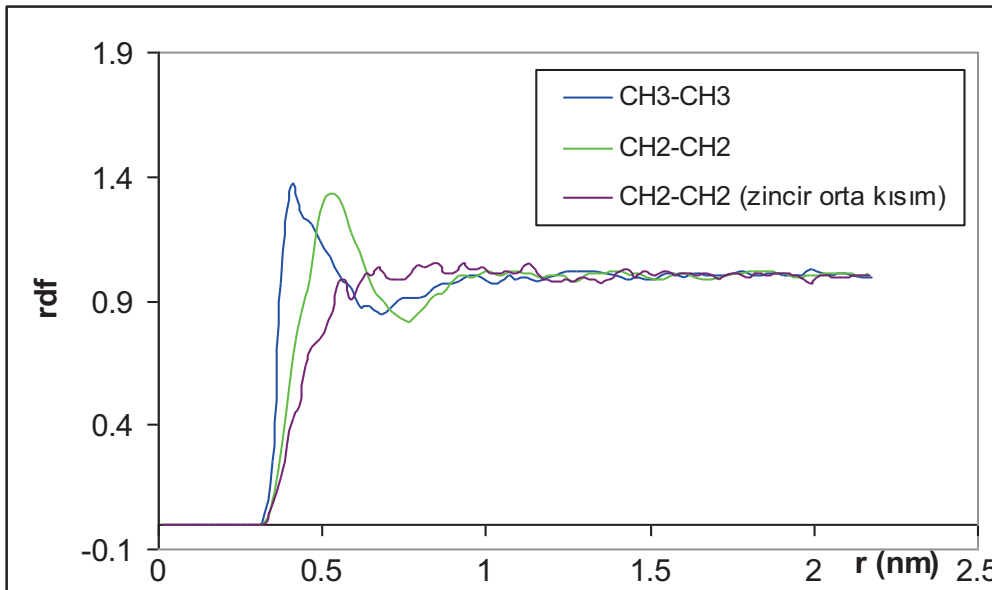
Şekil 5.19. n-Dekanda farklı etkileşme merkezleri ve kütle merkezinin normalize hız otokorrelasyon fonksiyonları, $T=333$ K. (Şekil 4.2'deki atom etiketlerine bakınız)



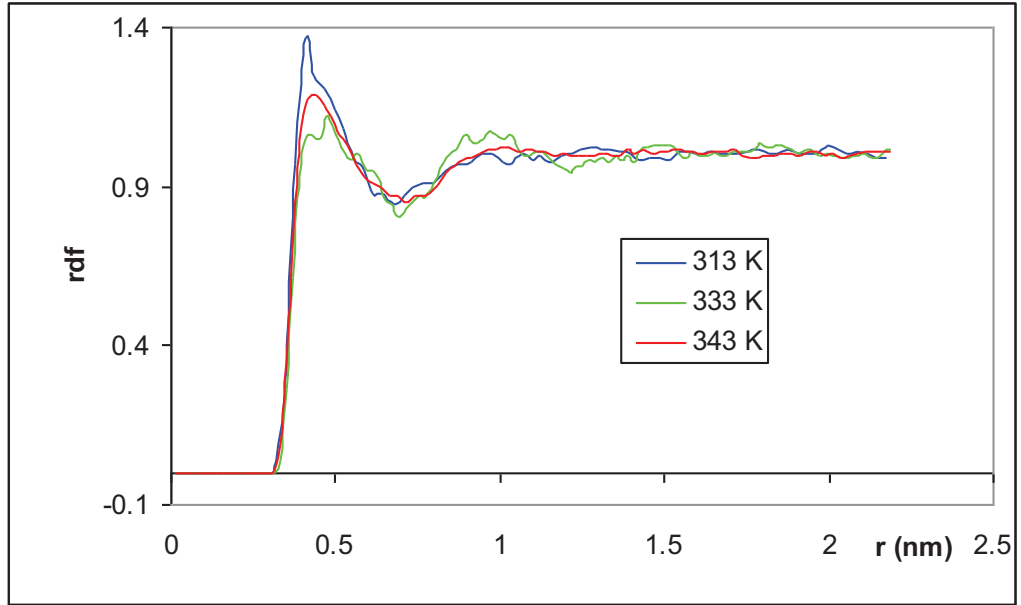
Şekil 5.20. n-Dekanda farklı etkileşme merkezleri ve kütle merkezinin normalize hız otokorrelasyon fonksiyonları, $T=343$ K. (Şekil 4.2'deki atom etiketlerine bakınız)

5.4 Çift Dağılım Fonksiyonları

Lokal yapı, akışkanların külçe özelliklerine çok fazla etki eder. Akışkanın lokal moleküler yapısının dinamik özelliklere etkisi hakkında bilgi sağlamak için moleküller arası çift korelasyon fonksiyonları hesaplandı. Dekan için farklı sıcaklıklardaki simülasyonlardan elde edilen metil-metil ve metilen-metilen çift dağılım fonksiyonları Şekil 5.21’de verilmiştir. Genelde ilk $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ pikleri diğer piklerden daha şiddetli ve kısa mesafelerde oluşurlar. Metilen-Metilen pikleri daha zayıf olup uzun mesafelere kayarlar. Zincirdeki uç gruplar, ortadaki gruplara kıyasla birbirlerine daha yakın mesafelere gelebilmektedir. Bu nedenle uç gruplar paketlenmeye ve düzene daha iyi ve daha fazla katkı verirler. Metil grubu Lennard-Jones potansiyel çukuru metilene kıyasla daha derin ve çukurun olduğu yer daha kısa mesafede olduğu için metil grupları daha küçük ve daha çekicidir ve böylelikle daha etkin paketlenme gösterirler. Öte yandan metil ve metilen grupları için Lennard-Jones σ parametresi eşit olmasına rağmen OPLS kuvvet alanı kullanılarak alkanlar üzerine yapılan simülasyonlarda da benzer etki gözlenmiştir. Alkil zincirler için zincir uçlarının birbirine yakın gelmesi, zincir ortasındaki gruplara oranla daha kolaydır. Çünkü orta kısımlardaki zincir konformasyonları bağ ve torsiyon açıları ile yönetilmektedir. Zincirlerin orta kısımları, geri kalan kısım tarafından perdelenir. Böylece uç gruplar için bu sterik engele sızmak daha kolaydır ve sonuç olarak uç gruplar için radyal dağılım fonksiyonundaki pikler, orta kısımlardaki gruplar için olandan daha yüksektir.



Şekil 5.21 n-Dekan molekülünde metil ve metilen grupları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları, T=313K



Şekil 5.22 n-Dekan molekülünde metil grupları arasındaki radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi.

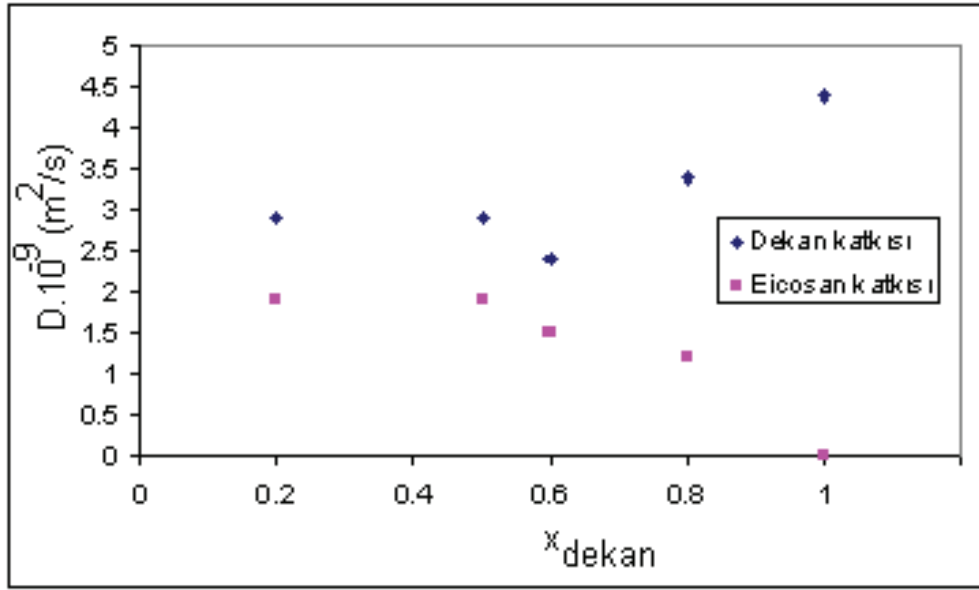
Metil-metil çift dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimini gözlemek için çizilen Şekil 5.22'den, sıcaklık etkisi belirgin olarak gözlenmemektedir. Seçilen sıcaklık aralığının dar olması sonucu, gözlenecek değişim azdır ve böyle küçük bir etkiyi gözlemek mümkün olmamıştır. Fakat ilk pik yüksekliğinin, sıcaklıkla biraz azaldığı söylenebilir.

5.5 Dekan ve Eikosan İkili Karışımları

Farklı konsantrasyonlu dekan ve eikosan ikili karışımlarında 333 K sıcaklıkta difüzyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 5.3'te verilmiştir. İkili karışımlarda hafif bileşen olan dekanın difüzyona katkısı tüm konsantrasyonlarda eikosanın katkısından fazladır. Bu sıcaklıkta, farklı bileşenlerin difüzyona katkısının konsantrasyonla değişimi Şekil 5.23'te görülmektedir. Dekanın difüzyona katkısı, dekan konsantrasyonu ile artış göstermektedir, Oysa eikosan konsantrasyonu arttığında bile her kompozisyonda hafif hidrokarbonun katkısı daha büyük olmaktadır. Şekilden anlaşıldığı üzere difüzyon katsayısında toplamsallık özelliği gözlenmemiştir. Bu nedenle ikili karışımların ideal karışımlar olmadığını söyleyebiliriz.

Çizelge 5.3. Dekan-Eikosan karışımında 333 K sıcaklıkta difüzyon katsayısının kompozisyonla değişimi.

$D \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$		
X_{dekan}	Dekan	Eikosan
1.0	4.4	0.0
0.8	3.4	1.2
0.6	2.4	1.5
0.5	2.9	1.9
0.2	2.9	1.9



Şekil 5.23 333 K sıcaklıkta dekan-eikosan karışımı için farklı bileşenlerin difüzyona katkısının, konsantrasyonla değişimi.

Dekan ve eikosan mol kesirleri sırası ile 0.8 ve 0.1 olmak üzere hazırlanan dekan-eikosan-tetrakosan üçlü karışımında 333 K sıcaklıkta difüzyon katsayıları belirlenmiş ve Çizelge 5.4'te verilmiştir. Hafif bileşen olan dekanın katkısı önemli derece fazladır, eikosan ve tetrakosan katkıları ise neredeyse aynıdır. Ancak karışımlar için elde edilen değerlerin karşılaştırılabileceği bir simülasyon çalışması ve deneysel veri yoktur. Karşılaştırılabilecek deneysel veri olmadığı için hafif alkanların deneysel verilerine göre parametrelendirilmiş kullanılan kuvvet

alanının, uzun zincirli alkanlara transfer edilebilirliği konusunda bir kanaate ulaşılamamıştır.

Çizelge 5.4 Dekan-Eikosan-Tetrakosan karışımında 333 K sıcaklıkta difüzyon katsayısına farklı bileşenlerin katkıları.

X_{dekan}	X_{eikosan}	Dekan	Eikosan	Tetrakosan
0.8	0.1	2.2	0.97	1.1

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Allen, M. P. and Tildesley, D. J.**, 1987, Computer simulation of Liquids, *Oxford University Press*, Oxford, 385p.
- Allen, M. P.**, 2004, Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, *Lecture Notes, John von Neumann Institute for Computing*, 23, Jülich, 1-28pp.
- Aydın, G.**, 2009, Nikel – Rodyum Alaşımının Bazı Termodinamik ve Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi*, Ankara, 101s.
- Bhupathiraju, R. K., Cui, S. T., Gupta, S. A., Cochran, H. D. and Cummings, P. T.**, 1996, Molecular Simulation of Rheological Properties using Massively Parallel Supercomputers, *ACM/IEEE SC 1996 Conference, Washington*, 52pp.
- Brasiello, A.**, 2008, Molecular Dynamics of Triglycerides: Atomistic and Coarse-Grained Approaches, *PhD Thesis, Università degli Studi di Napoli Federico II*, 150p.
- Chang, J. and Sandler, S. I.**, 2004, Interatomic Lennard-Jones potentials of linear and branched alkanes calibrated by Gibbs ensemble simulations for vapor-liquid equilibria, *Journal of Chemical Physics*, 121(15), 7474-7483pp.
- Chen, B., Potoff, J. J. and Siepmann, J. I.**, 2001, Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3093-3104pp.
- Chynoweth, S. and Michopoulos, Y.**, 1994, An improved potential model for n-hexadecane molecular dynamics simulations under extreme conditions, *Molecular Physics*, 81(1), 133-141pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cui, S. T., Cummings, P. T. and Cochran, H. D.**, 1998, The calculation of viscosity of liquid n-decane and n-hexadecane by the Green-Kubo method, *Molecular Physics*, 93(1), 117-121pp.
- Cui, S. T., Cummings, P. T., Cochran, H. D., Moore, J. D., Gupta, S. A.**, 1998, Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of the Rheology of Linear and Branched Alkane, *International Journal of Thermophysics*, 19(2), 449-459pp.
- Dysthe, D. K., Fuchs, A. H. and Rousseau, B.**, 2000, Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics. III. Evaluation of united atom interaction potential models for pure alkanes, *Journal of Chemical Physics*, 112(17), 7581-7590pp.
- Edberg, R., Morris, G. P. and Evans, D. J.**, 1986, Constrained molecular dynamics: Simulations of liquid alkanes with a new algorithm, *Journal of Chemical Physics*, 84, 6933-6939pp.
- Edberg, R., Morris, G. P. and Evans, D. J.**, 1987, Rheology of n-alkanes by non-equilibrium molecular dynamics, *Journal of Chemical Physics*, 86, 4555-4570pp.
- Fernández, G. A., Vrabec, J. and Hasse, H.**, 2005, Shear Viscosity and Heat Conductivity of Quadrupolar Real Fluids from Molecular Simulation, *Molecular Simulation*, 31, Germany, 787-793pp.
- Fernández, G. A., Vrabec, J. and Hasse, H.**, 2006, Shear Viscosity and Thermal Conductivity of Dipolar Real Fluids from Molecular Simulation, *Cryogenics*, 46, Germany, 711-717pp.
- Field, M. J.**, 2007, A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems, *Cambridge University Press*, New York, 339p.
- Fried, J.**, 2007, Numerical Simulation of Viscous Flow: A Study of Molecular Dynamics and Computational Fluid, MSc Thesis, *Virginia Polytechnic Institute and State University*, 90p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fruio, E.**, 1997, A Molecular Dynamics Primer, *Springer College in Computational Physics, ICTP, Trieste*, 52p.
- Gould, H., Tobochnik, J. and Christian, W.**, 2002, An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems, *Addison-Wesley Longman Publishing Co.*, Boston, 796p.
- Griebel, M., Knappek S. and Zumbusch G.**, 2007, Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications, *Springer*, Berlin, 470p.
- Gunsteren, W. F. and Berendsen, H. J. C.**, 1990, Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications and perspectives in chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 992-1023pp.
- Gunsteren, W. F. and Berendsen, H. J. C.**, 1990, Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications and perspectives in chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 992-1023pp.
- Gürbulak, O.**, 2009, Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonla n-Heptan+n-Eicosan Karışımlarının Bazı Termofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi*, İzmir, 68s.
- Haile J. M.**, 1992, Molecular Dynamic Simulation – Elementary Methods, *JohnWiley & Sons, Inc.*, Canada, 489p.
- Hançerlioğlu, A.**, 2006, Monte Carlo Simülasyon Metodu ve Mcnp Kod Sistemi, *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 14(2), 545-556ss.
- Hedman, F.**, 2006, Algorithms for Molecular Dynamics Simulations, *PhD Thesis, Stockholm University*, 73p.
- Heermann D.W.**, 1990, Computer Simulation Methods, *Springer- Verlag*, 145p.
- Hünenberger, P. H.**, 2005, Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations, *Adv. Polymer. Sci.*, 173, 105-149pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kart H. H., Tomak M., Uludoğan M., Çağın T.**, 2005, Thermodynamical and mechanical properties of Pd-Ag alloys, *Computational Materials Science*, 32, 107-117pp.
- Karwowski, W.**, 2006, International encyclopedia of ergonomics and human factors, *CRC Press*, 3728p.
- Keffer, D.**, 2001, The Working Person's Guide to Molecular Dynamics Simulations, *Lecture Note, University of Tennessee*, Knoxville, 1-57pp.
- Huang, K.**, 2001, Introduction to Statistical Physics, *Taylor & Francis*, London and Newyork, 288p.
- Khare, R., Pablo, J., Yethiraj, A.**, 1997, Rheological, thermodynamic, and structural studies of linear and branched alkanes under shear, *J. Chem. Phys*, 107(17), 6956-6964pp.
- Kioupis, L. I. and Maginn, E. J.**, 1999, Rheology, dynamics, and structure of hydrocarbon blends: a molecular dynamics study of n-hexane/n-hexadecane mixtures, *Chemical Engineering Journal*, 74, 129-146pp.
- Kotelyanskii, M. and Theodorou, D.N.**, 2004, Simulation Methods for Polymers, *Marcel Dekker*, New York, 611p.
- Krauss, C. J., Spinks, J. W. T.**, 1959, Temperature Coefficients For Self-Diffusion In Solution, *Canadian J. Chem.*, 32, 71-78pp.
- Leach, A. R.**, 2001, Molecular Modelling: Principles and Applications, *Prentice Hall*, New York, 759p.
- Lee, S. H. and Chang T.**, 2003, Viscosity and Diffusion Constants Calculation of n-Alkanes by Molecular Dynamics Simulations, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(11), Korea, 1590-1598pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lee, S. H. and Cummings, P. T.**, 1996, The Rheology of n-Butane and i-Butane by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulations, *Molecular Simulation*, 16, 229-247pp.
- Lee, S. H. and Cummings, P. T.**, 1996, The Rheology of n-Butane and i-Butane by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulations, *Molecular Simulation*, 16, 229-247pp.
- Lee, S. H., Lee, H. and Pak, H.**, 1997, Molecular Dynamics Simulation of Liquid Alkanes. II. Dynamic Properties of Normal Alkanes n-Butane to n-Heptadecane, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 18(5), Korea, 478-484pp.
- Lee, S. H., Lee, H. and Pak, H.**, 1997, Molecular Dynamics Simulation of Liquid Alkanes III. Thermodynamic, Structural, and Dynamic Properties of Branched-Chain Alkanes, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 18(5), Korea, 501-508pp.
- Lee, S. H., Lee, H., Pak, H. and Rasaiah, J. C.**, 1996, Molecular Dynamics Simulation of Liquid Alkanes I. Thermodynamic and Structures of Normal Alkanes: n-Butane to n-Heptadecane, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17(8), Korea, 735-744pp.
- Lee, S. K. and Lee, S. H.**, 1999, Molecular Dynamics Simulation Studies of Physico Chemical Properties of Liquid Pentane Isomers, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20(8), Korea, 897-904pp.
- Li, J.**, 2005, Basic Molecular Dynamics, Chap. 2.8 in Handbook of Materials Modeling, ed. S. Yip (Springer, Dordrecht), 565-588pp.
- Mantina, M., Wang, Y., Arroyave, R., Chen, L. Q., Liu, Z. K., Wolverton, C.**, 2008, First-Principles Calculation of Self-Diffusion Coefficients, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 215901-1 – 4.
- Martin, M. G. and Siepmann, J. I.**, 1998, Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2569–2577pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nicolas, J. P. and Smit, B.**, 2002, Molecular dynamics simulations of the surface tension of n-hexane, n-decane and n-hexadecane, *Molecular Physics*, 100(15), 2471-2475pp.
- Parrinello, M., Rahman, A.**, 1980, Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular Dynamics Study, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1196-1199pp.
- Paschek, D., Geiger, A.**, 2003, *MOSCITO 4 User's Guide and Manual*, 75p.
- Queimada, A. J.**, 2004, Properties and Low Temperature Behaviour of Heavy Hydrocarbon Mixtures: Measurement and Modeling, *PhD Thesis, Aveiro University*, 207p.
- Queimada, A. J., Quinones-Cisneros, S. E., Marrucho, I. M., Coutinho, J. A. P. and Stenby, E. H.**, 2003, Viscosity and Liquid Density of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures, *International Journal of Thermophysics*, 24(5), 1221-1239pp.
- Rapaport, D. C.**, 2004, The Art of Molecular Dynamics Simulation, *Cambridge University Press*, New York, 549p.
- Ryckaert, J. P. and Bellemans, A.**, 1978, Molecular Dynamics of Liquid Alkanes, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 66, 95-106pp.
- Schravendijk, W. J.**, 2007, Computational Modeling of Surface Interactions, *PhD Thesis, Johannes Gutenberg University Mainz*, 142p.
- Sutmann, G.**, 2002, Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, *Lecture Notes, John von Neumann Institute for Computing*, 10, Jülich, 211-254pp.
- Toxvaerd, S. J.**, 1997, Equation of state of alkanes II, *Journal of Chemical Physics*, 107(13), 5197-5204pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ungerer, P., Beauvais, C., Delhommelle, J., Boutin, A., Rousseau, B. and Fuchs, A. H.**, 2000, Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes, *Journal of Chemical Physics*, 112(2), 5499-5510pp.
- Ungerer, P., Draghi, C. N., Rousseau, B., Ahunbay, G. and Lachet, V.**, 2007, Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions, *Journal of Molecular Liquids*, 134, 71-89pp.
- Ungerer, P., Rousseau, B. and Draghi, C. N.**, 2006, Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes: Improvement of transport properties, *Journal of Chemical Physics*, 125, 044517-1-15pp.
- Wick, C. D., Siepmann, J. I. and Schure, M. R.**, 2001, Simulation Studies of Retention in Isotropic or Oriented Liquid n-Octadecane, *J. Phys. Chem.*, 105, 10961-10966pp.
- Yoo, C. D., Kim, S. C. and Lee, S. H.**, 2008, Viscosity and Diffusion of Small Normal and Isomeric Alkanes: An Equilibrium Molecular Dynamics Simulation Study, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29(5), Korea, 1059-1062pp.
- Zhang, H. and Ely, J. F.**, 2004, AUA model NEMD and EMD simulations of the shear viscosity of alkane and alcohol systems, *Fluid Phase Equilibria*, 217, 111-118pp.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İzmir, Ödemiş’de doğdu. 1993-1996 yılları arasında İzmir Eşrefpaşa Lisesinde lise eğitimini aldı ve 1998 yılında Ege Üniversitesi Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü’nde öğrenim görmeye başladı. Yaşadığı bazı problemler nedeniyle duraksattığı lisans eğitimini 2005 yılında tamamladıktan sonra, 2007 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.