

Atomların mikroskobik seviyede davranışlarını bilerek gazları, sıvıların, katıların ve kompleks sistemlerin (polimerlerin) gözlenen özelliklerini bulabilir miyiz?

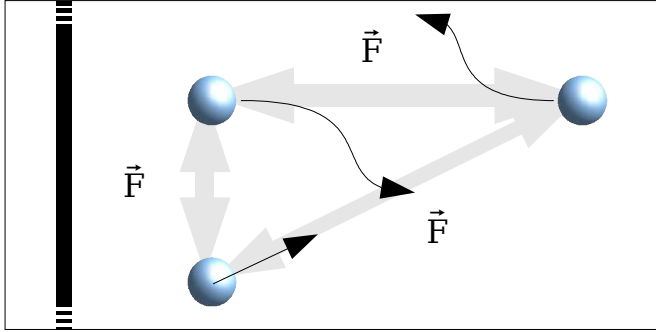
Molekuller klasik mekanik kanunlarına bagli olarak hareket eder.

$$V_{n+1} = V_n + \frac{1}{2}(a_{n+1} + a_n)\Delta t$$

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2}a_n(\Delta t)^2$$

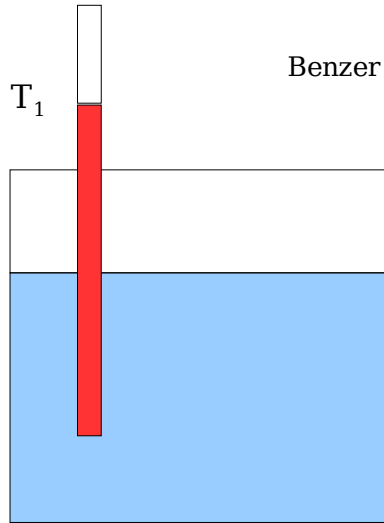
herbir parcacigin yolunun hesabi icin verlet algoritmasi kullaniyoruz.

Molekuller arasi kuvvetler sonucu her bir molekulun gittigi yol cok karmasiktir.

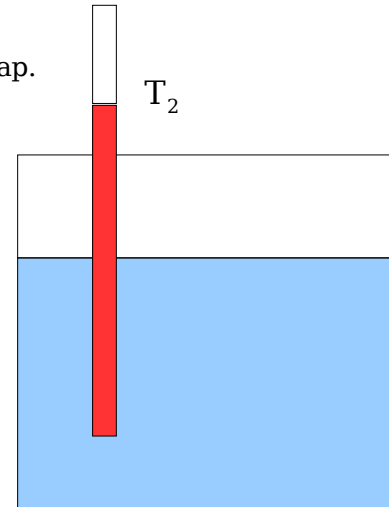


Bunlara ragmen kapların gozlenen ozellikleri benzerdir.

Mesela molekullerin konum ve hizlari surekli degismesine ragmen her bir kaptaki sicaklik zamanla degismez.

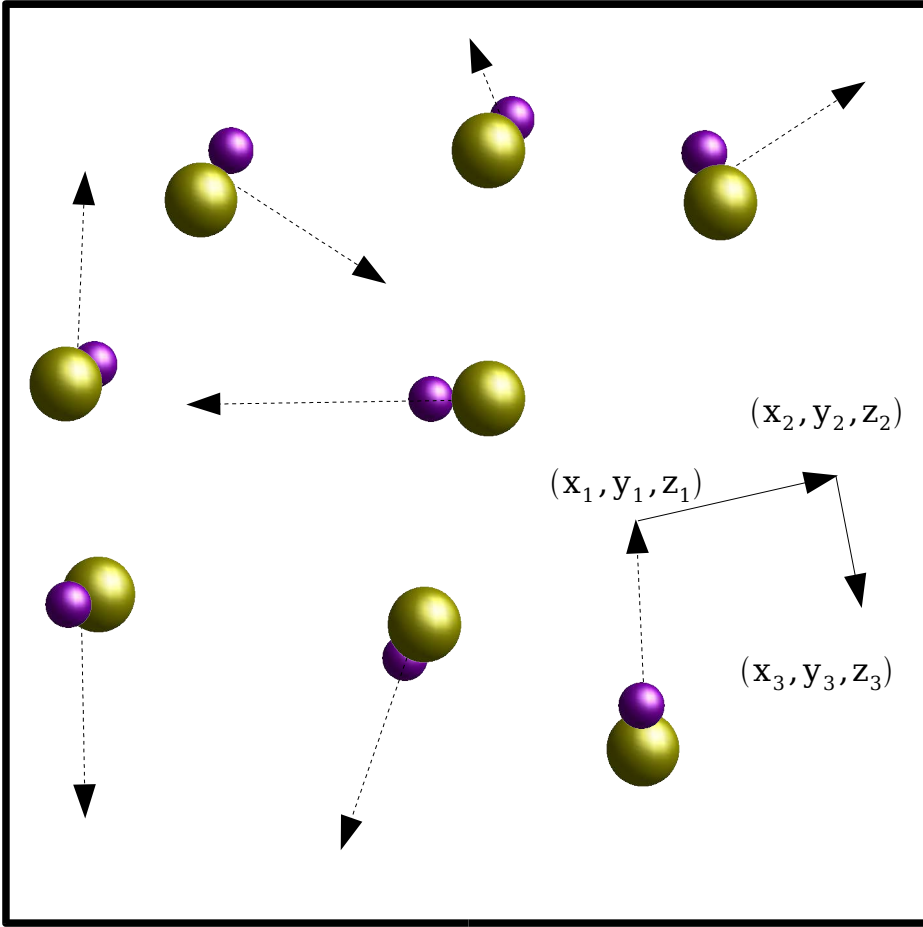


Benzer Kosullarda hazirlanmis iki tane su dolu kap.



$$T_1 \approx T_2$$

Klasik, cok parcacikli bir sistemin gozlenen ozelliklerini anlamamin bir yoluda herbir parcacigin hareketini gozlemlemektir. Bu yontem **molekuler dinamik** olarak bilinir



1. parcacik	2. parcacik	3. parcacik	....	N. parcacik
$(x_1, y_1, z_1)$	$(x_1, y_1, z_1)$	$(x_1, y_1, z_1)$		$(x_1, y_1, z_1)$
$(x_2, y_2, z_2)$	$(x_2, y_2, z_2)$	$(x_2, y_2, z_2)$	....	$(x_2, y_2, z_2)$
$(x_3, y_3, z_3)$	$(x_3, y_3, z_3)$	$(x_3, y_3, z_3)$		$(x_3, y_3, z_3)$
.	.	.		.
.	.	.		.
$(x_k, y_k, z_k)$	$(x_k, y_k, z_k)$	$(x_k, y_k, z_k)$	....	$(x_k, y_k, z_k)$

Dogru soruyu sormazsak, atomun aldigi yollari bilmek de bir ise yaramaz.  
Zaten bu kadar cok bilgi hard diski cabucak doldurur.

Cok parcacikli sistemi tanımlamak için en önemli degerler nelerdir?  
Boyle bir sistemin önemli özellikleri nelerdir? Düzenli olarak tekrarladigi özellikleri nelerdir?

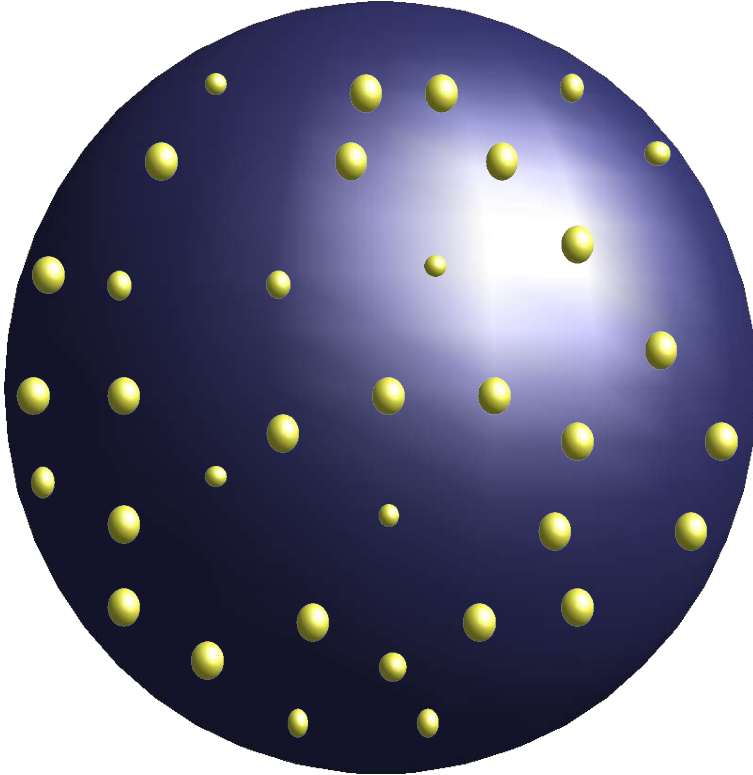
Gerçekten anlamlı olan tek sey alınan yollarin ortalamasidir.

Bu tip sorularada cevap bulmak isteniyorsa istatistik mekanik kullanılmalidir.

## Sinir Kosullari

Bir programi gercege tam olarak benzetebilmek icin tum fiziksel gercekleri icerisinde barindirmasi gerekir.

Bir simulasyondaki amac makroskobik sistemlerin davranislarini elde edebilmektir. (  $N = 10^{23} \sim 10^{25}$  )



$$N = \rho(4/3\pi R^3)$$

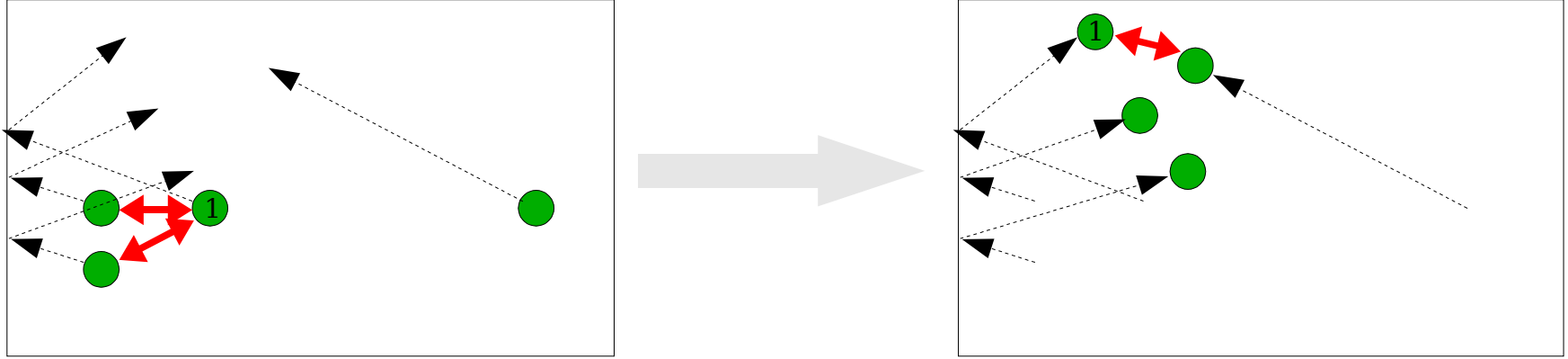
$$\frac{(\text{Yuzeye yakin molekul sayisi})}{(\text{Toplam molekul sayisi})} = \frac{(4\pi R^2)}{((\frac{4}{3})\pi R^3)} = \frac{N^{(2/3)}}{N} = N^{(-1/3)}$$

$$N = 10^{24} \text{ parcacik icin yuzey etkisi } \frac{1}{10^8} \quad \text{Yuzey etkisi } \underline{\text{yoktur}}$$

$$N = 10^6 \text{ parcacik icin yuzey etkisi } \frac{1}{10^2} \quad \text{Yuzey etkisi } \underline{\text{vardir}}$$

Bir simulasyonda yaklasik olarak 1.000 ile 100.000 parcacik kullanildigi dusunulurse. (su an en fazla 1.000.000 civarinda)  
Bu mertebedeki simulasyonlar icin yuzey etkisi fazla olacaktir.

Yuzey etkilerini yok etmeden simulasyon yaparsak gercek sistemlere benzemeyecektir. Yuzey etkisine bir ornek verirse, bir parcacik duvardan yansirsa konumu ve potansiyel enerjisi degisir. Kinetik enerjisinde bir degisiklik olmaz.

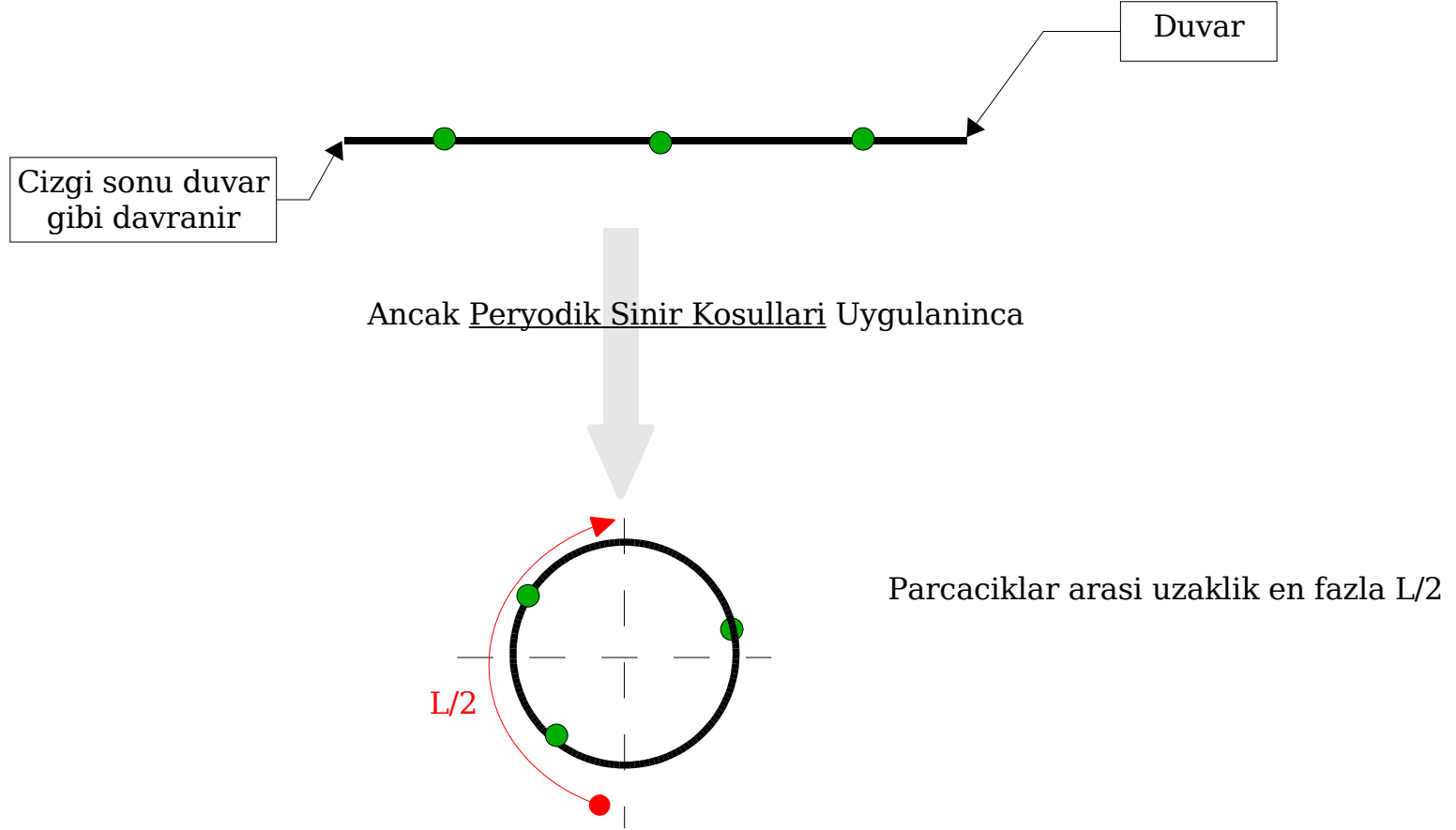


Ancak duvarlarında bulunması toplam enerjinin sabit kalmasını sağlar.

Bu sebepten dolayı yüzey etkisini yok etmek gerekir. Bunu da yapabilmemizin bir yolunda periyodik sınır koşullarını kullanmaktır.

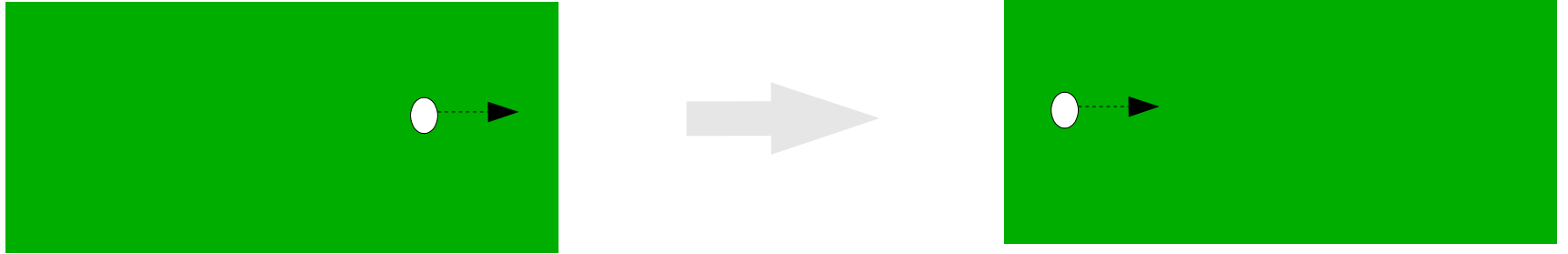
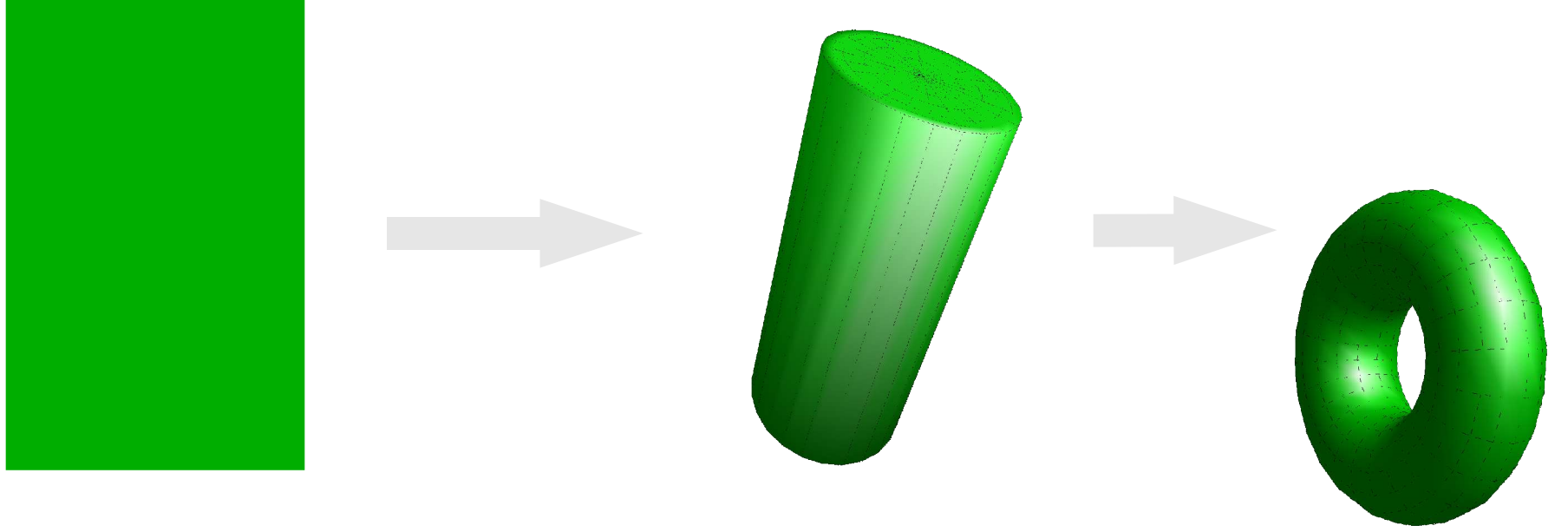
# Peryodik Sinir Kosullari

Mesela Bir boyutlu kutumuz olsun. N tane parcacigi bu kutuda hareket etmeye zorlayalim



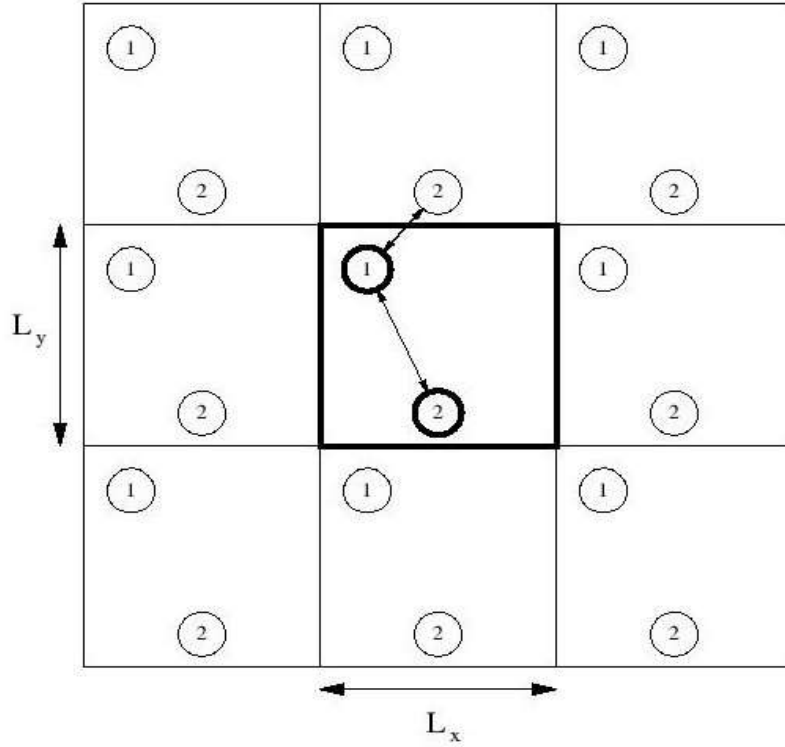
Sekil daire olur.

İki boyutta şekil torus (doughnut) olur.



Boylece bir parçacık yüzeyin bir tarafından çıkarken diğer taraftan içeri girer. Burada da parçacıklar arası uzaklık en fazla  $L/2$  kadar olur.(x ve y yönleri için)

Üç boyutta şekil karışıktır.



- İki boyutlu kutumuzda  $N$  tane parçacığımız olduğunu varsayalım.

- Peryodik sınır kosulu bu kutudan sonsuz tane cogaltildigini soyer.

- Merkezdeki kutunun sekli oyle secilmelidirki, tum uzayi doldurabilsin.

- Her bir sanal kutu parçaciklari merkezdeki ile ayni yerde bulundurmasi gerekir.

- Sekilde  $N=2$  secilmis ve sadece bir kac tane sanal kutu gosterilmistir.

### **1 nolu parçacığa etkiyen kuvveti bulalım.**

Merkezdeki 2 nolu parçacıkla etkilesiyorsa 2 nolu peryodik sanal parçacıkların tümü ilede etkilesir.

Etkilesme sayisi sonsuz olur.

Coulomb potansiyeli gibi uzun erimli etkilemelerde bu tip etkilesme terimleri ozel yontemler ile hesaplanır.

Kisa erimli kuvvetler icin “minimum image approximation” yontemi ile etkilesme sayisi azaltilabilir.



# Moleküler Dinamik Simülasyon Programlari

## Moliq – Dynamo (1985 – 1992)

1982-1984 yıllarında yazılan Dynamo programı üzerine kuruldu.

Ewald toplam methodu ve cesitli analizler eklendi.

İki tip potansiyel ile sınırlıdır.

## Shell – Dynamo (1992-1996)

Moliq-Dynamo programı üzerine kurulmuştur.

İyon ve atom sistemlerinin simülasyonunu yapabilmek için hazırlanmıştır.

Adyabatik dinamik tekniği kullanılmıştır.

İstenilen Potansiyel girilebilir.

## Moldy (1988-1996)

Moldy iyon ve atom sistemlerinin simülasyonunu yapabilmek için hazırlanmıştır.

Moleküler dinamik simülasyon programlarındaki sınırlamaların çoğundan bağımsızdır.

- istenilen potansiyel girilebilir
- moleküller simetride bağımsız
- molekül sayısı sınırlaması yoktur
- Ms-Dos, BSD, Unix ve VAX/VMS gibi birçok işletim sisteminde çalışabilir

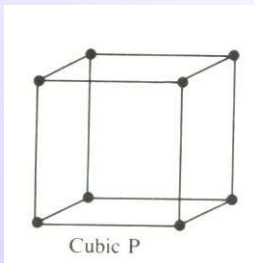
# Moliq - Dynamo

- Lennard-Jones 12-6 veya exp 6 tipi kısım-kısım etkilemeleri

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

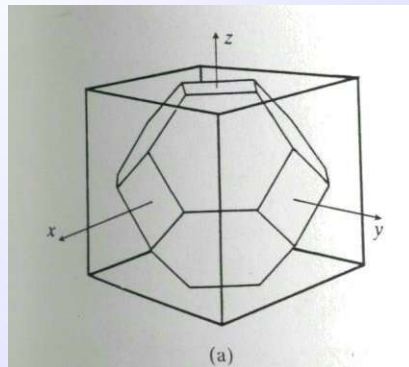
$$U(r) = A \exp\left[ \frac{-r}{\rho} \right] - \frac{C}{r}$$

- Peryodik sınır kosullari kubik veya kesilmis-oktahedran (truncated octahedran) olarak alınabiliyor.



$$a = b = c$$

$$A = \beta = \gamma = 90$$



kesilmis-oktahedran

# Shell - Dynamo

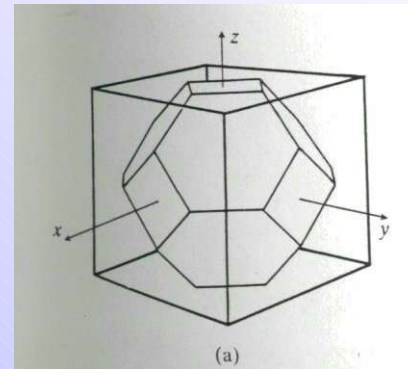
- Lennard-Jones 12-6, Buckingham tipi potansiyeller ve disaridan girilen potansiyeller

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

$$U(r) = A \exp\left( \frac{-r}{\rho} \right) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + U_{CL}(r)$$

$$U(r) = \frac{A}{r} \exp\left( \frac{-r}{\rho} \right) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + U_{CL}(r)$$

- Peryodik sınır kosullari genel triclinic veya kesilmis-oktahedral (truncated octahedral) olarak alınabiliyor.



kesilmis-oktahedran



$$a \neq b \neq c$$

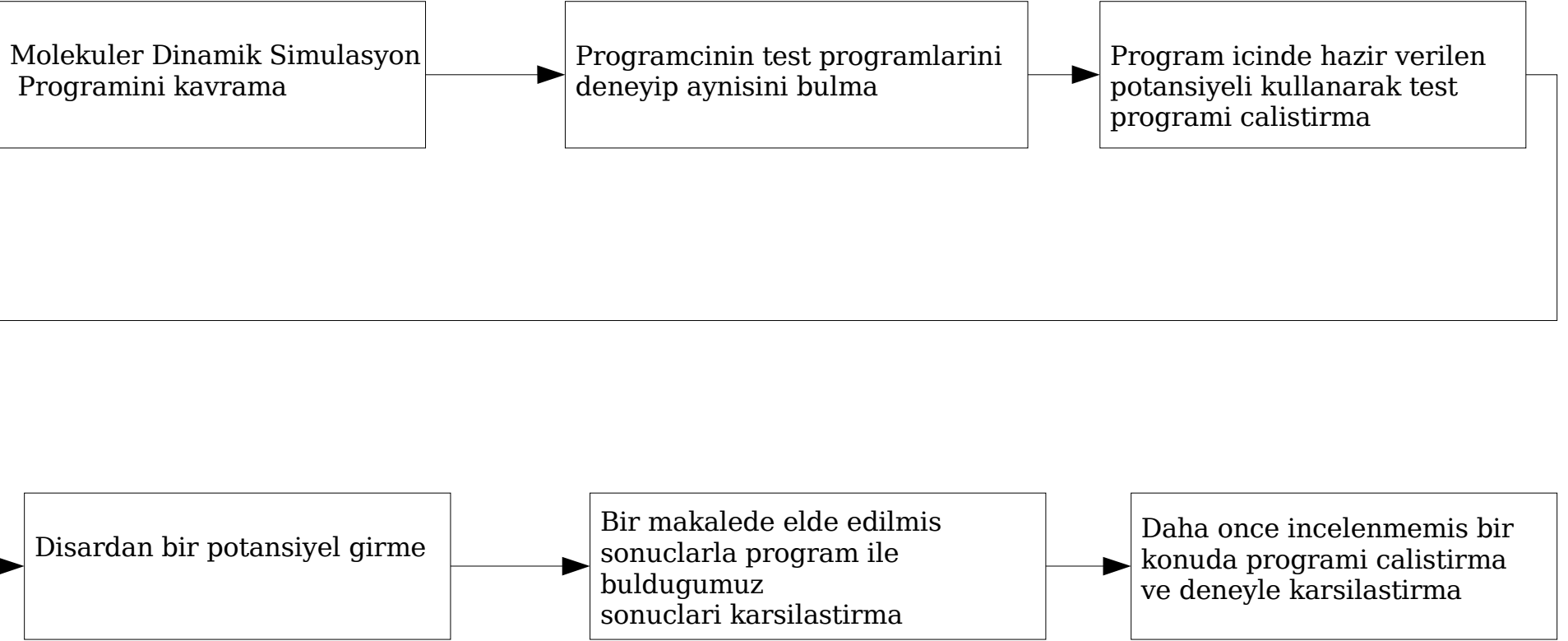
$$A \neq \beta \neq \gamma$$

## Moliq - Dynamo

- Elektrostatik kuvvetlerin hesabi icin “ewald toplam methodu”
- Sabit enerji
- Sabit sicaklik
- Sabit basinc simulasyonlari
- Merkez-merkez, kisim-kisim radyal dagilim fonksiyonu
- Hiz, acisal momentum, kuvvet, tork ve yonelim (orientation) auto-korrelasyon fonksiyonu
- Ortalama kare yerdegistirmesi (mean square displacement)

## Shell - Dynamo

- Elektrostatik kuvvetlerin hesabi icin “hizli ewald toplam methodu”
- Sabit enerji
- Kontrollu sicaklik
- Kontrollu basinc simulasyonlari
- radyal dagilim fonksiyonu
- Hiz, kuvvet ve bunalrin fourier donusumunun auto-korrelasyon fonksiyonu
- Ortalama kare yerdegistirmesi(mean square displacement)



```

title NaCl tabulate ve esint ile uretilen potansiyellerin karsilastirmasi
title "Charge ordering and size effects in Sodium Chloride and Copper Chloride melts.
title A Computer Simulation title Study" J Trullas and A. Giro et.al. makalesinden (12 Agust
atom Na +1.0 22.990
atom Cl -1.0 35.453

! esint name1 name2 A(ev) rho(A) C(eV*A**6) D(eV*A**8)
!esint na na 335.46 0.31746 1.051 0.504
tabint na na
obey ../tab45/nana.dat

!esint na cl 1239.88 0.31746 7.0 23.90
tabint na cl
obey ../tab45/nacl.dat

!esint cl cl 4582.62 0.31746 72.446 145.516
tabint cl cl
obey ../tab45/clcl.dat

number na 108
number cl 108
!boundary pto
state perunit 2.0
state temper 300
state molarvol 41.803
value dt 0.008
value twin 80
value cutnonc 0.8

fillbox nacl
setvels
EWALD
output thermo 200
! output to thermo1

runmd equil 200
! output to thermo2
fixcm
zero

state temper 1340
runmd equil 600
! output to thermo3
zero

rdf limits 0.16 0.96 0.01
rdf cc 20
acf veloc 2 100
msd 8 100
runmd leap 2000
output to rdfacf
output all

```

```

NUMBER
Number of Na      molecules      108
NUMBER
Number of Cl      molecules      108
STATE PERUNIT
Dynamical mols per molecular unit      2.0000
STATE TEMPER
Required temperature      300.0000 K
STATE MOLARVOL
Molar volume      41.8030 cm**3
With 108 Na      molecules
and 108 Cl      molecules
and 2.0 dynamical molecules per molecular unit
this gives a boxvolume of      7.4968 nm**3
Side of computational box (cubic)      1.9572 nm
VALUE TIMESTEP
Timestep is      0.0080 ps
VALUE TWINDOW
Allowed temperature window      80.0000 K
VALUE CUTNONC
Non-Coulomb cutoff distance      0.8000 nm
FILLBOX NAACL
Number of cells in a direction      3
Number of cells in b direction      3
Number of cells in c direction      3
Side a of computational box      1.9572 nm
Side b of computational box      1.9572 nm
Side c of computational box      1.9572 nm
Closest spacing      0.3262 nm
No. of Na      mols. is      108
No. of Cl      mols. is      108
SETVELS
COM velocity set to zero
Translational temperature set to      300.0000 K
EWALD
Real space accuracy paramter      12.0000
Reciprocal space accuracy parameter      10.0000
OUTPUT THERMO
Thermodynamic output every      200      steps
RUNMD EQUIL
Equilibration dynamics for      200      steps
Starting at step number      0
Required temperature      300.0000 K
Allowed temperature window      80.0000 K
Relaxation time      0.4000 ps
Boundary is POR
Neighbour search is ALLPAIRS
Cut off distance is      0.9786 nm
Non-Coulomb cutoff is      0.8000 nm
FURIER No. of k vectors      1364
FORCES Breathing shell model version
MOTION Massive shell model
Madelung      1.74756

```

12 Ekim 2004 Trullasin sonuclari ile uyumlu ilk girdi ve ciktilar.

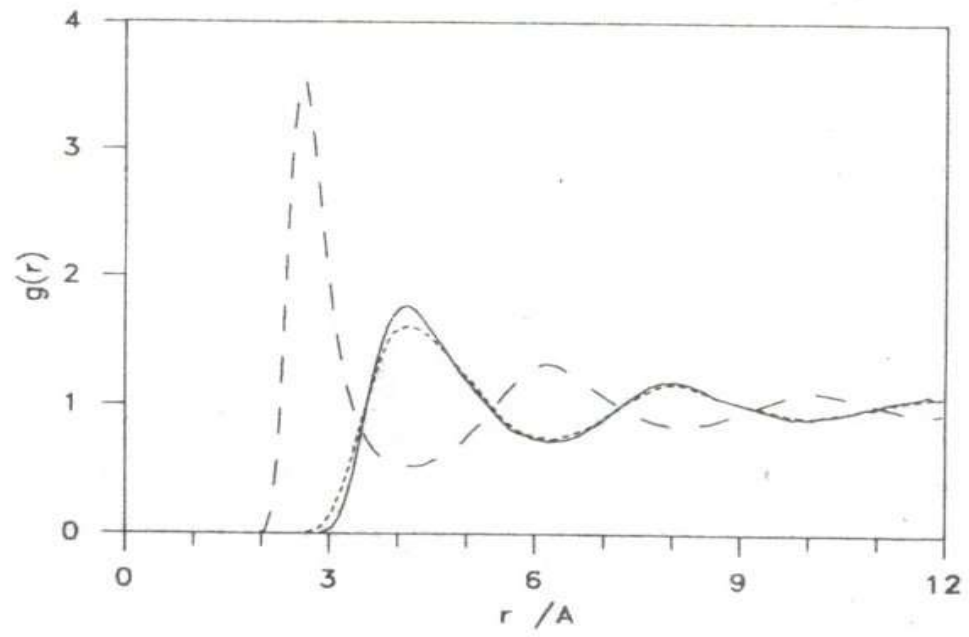
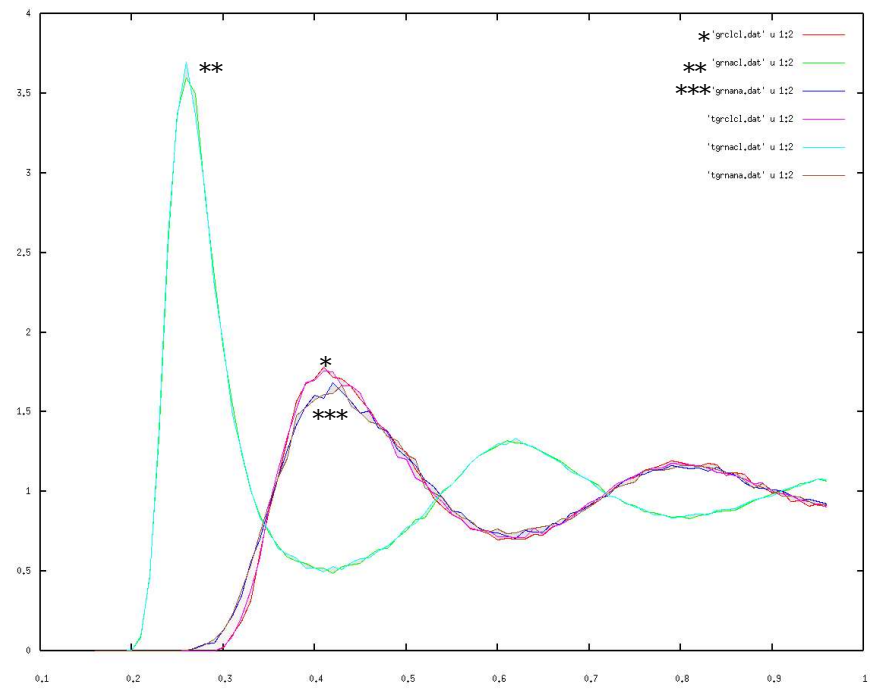


Fig. 3. Pair distribution functions for the actual NaCl system,  $|Z| = 1$ , at temperature  $T = 1340$  K and number density  $\rho = 0.0288$  ions/ $\text{\AA}^3$ ; ----,  $g_{\text{NaNa}}(r)$ , —,  $g_{\text{ClCl}}(r)$ ; —·—,  $g_{\text{NaCl}}(r)$ .

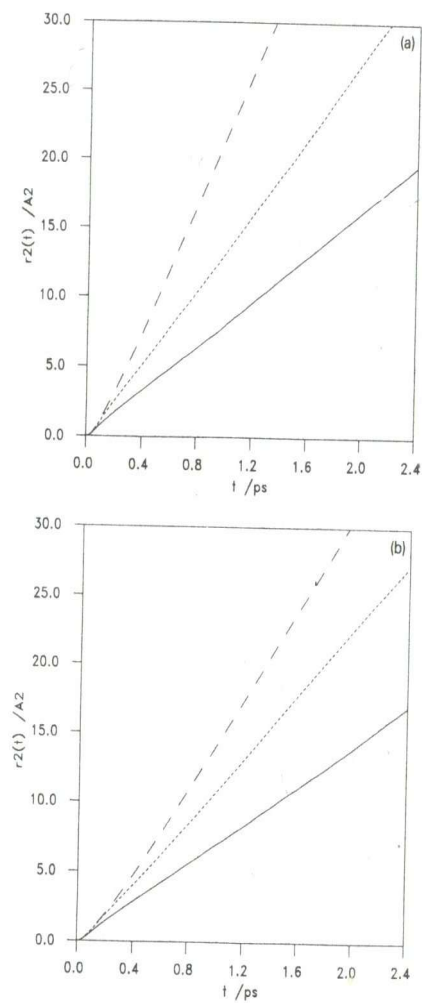
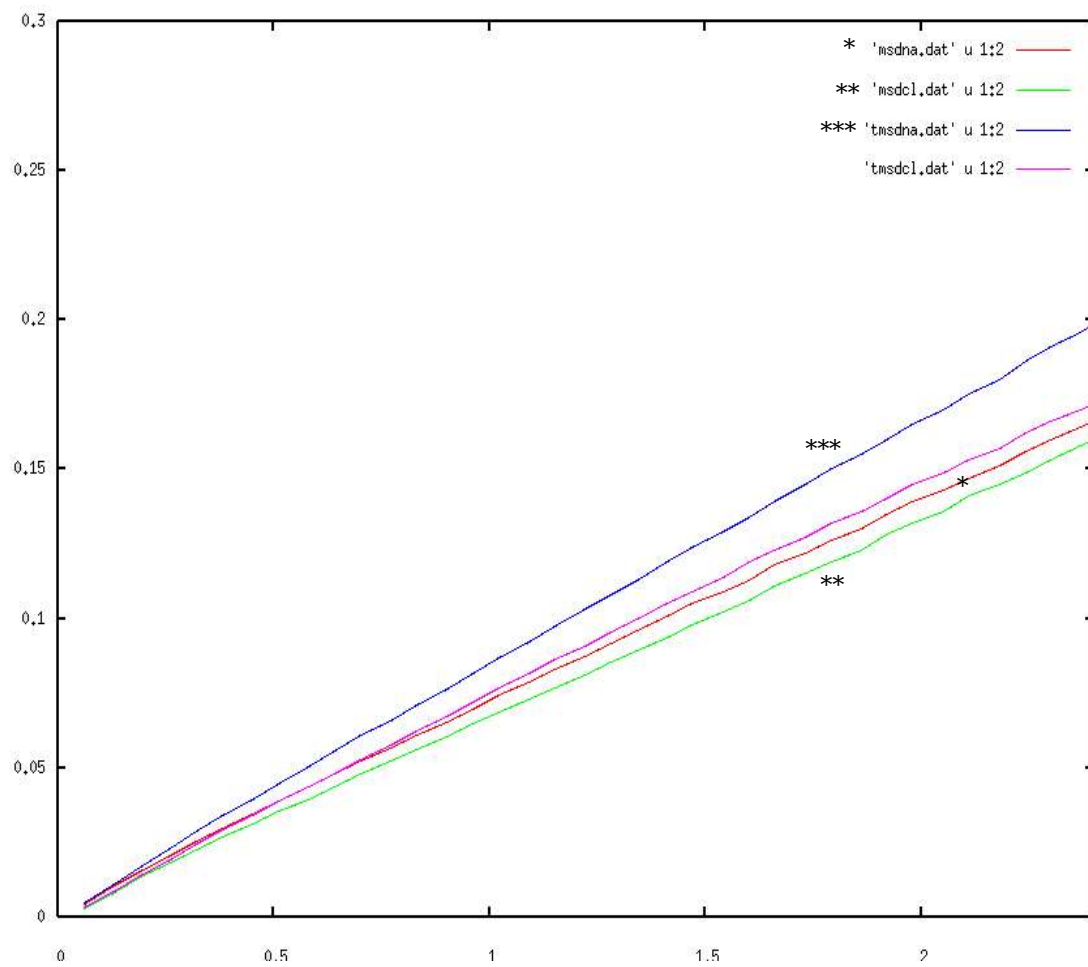


Fig. 7. Mean square displacements for the NaCl systems at  $T = 1340$  K and  $\rho = 0.0288$  ions/Å<sup>3</sup>,  
 —,  $|Z| = 1$ ; ----,  $|Z| = 0.5$ ; ···,  $|Z| = 0$ . (a)  $\langle r_{\text{Na}}^2(t) \rangle$ ; (b)  $\langle r_{\text{Cl}}^2(t) \rangle$ .

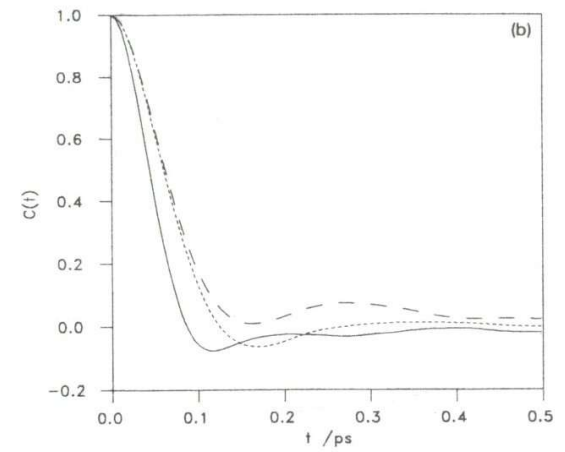
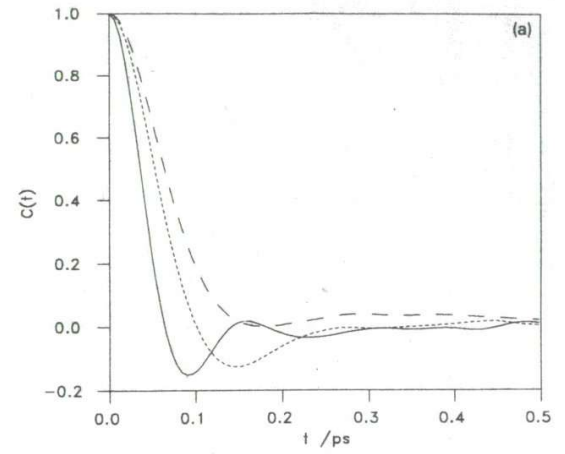
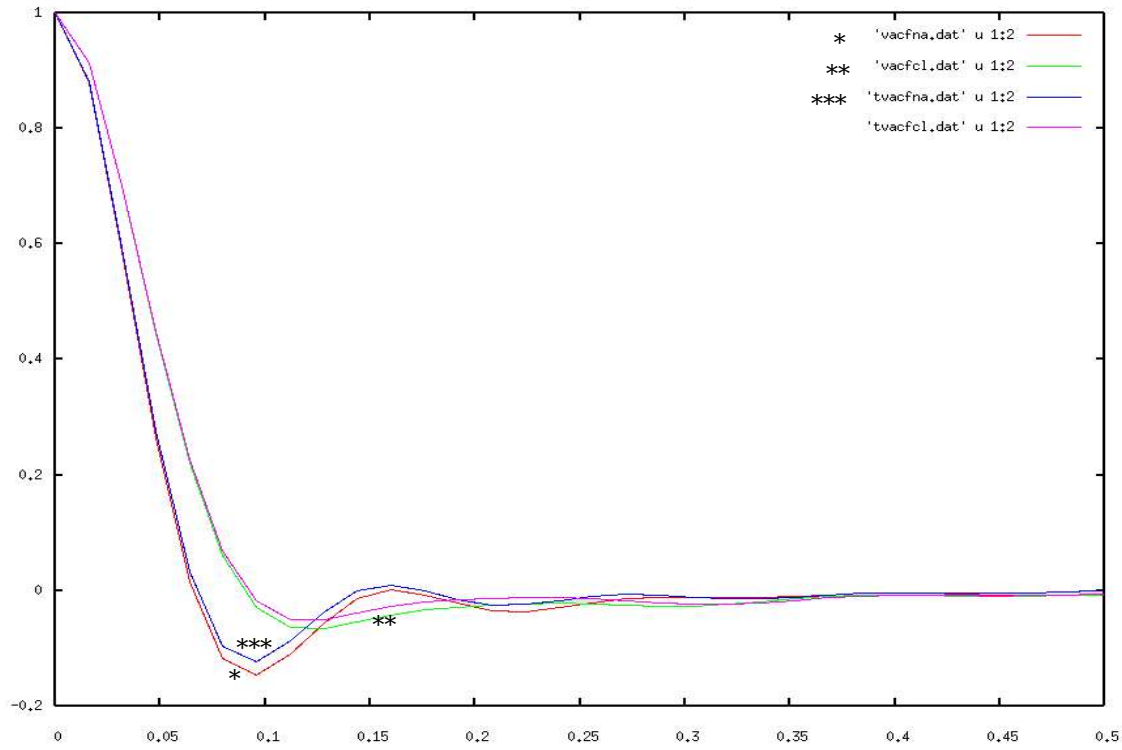


Fig. 9. Normalized velocity autocorrelation functions for the NaCl systems at  $T = 1340$  K and  $\rho = 0.0288$  ions/Å<sup>3</sup>; —,  $|Z| = 1$ ; ----,  $|Z| = 0.5$ ; -.-,  $|Z| = 0$ . (a)  $C_{Na}(t)$ ; (b)  $C_{Cl}(t)$ .