

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM MİKROKLASTIRLARININ MOLEKÜLER DİNAMİK
SİMULASYON METODU İLE İNCELENMESİ

Sinan AKPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tezTarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy birliği / Oy çokluğu
ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Doç.Dr.Nuri KOLSUZ
Danışman

[Stamp]

[Stamp]

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİTYUM MİKROKLASTIRLARININ MOLEKÜLER DİNAMİK SİMULASYON METODU İLE İNCELENMESİ

Sinan AKPINAR

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
1996 , Sayfa : 56

Bu çalışmada, Lityum mikroklastırları için Moleküler Dinamik Simulasyon metodu kullanılarak 10 °K de atom başına ortalama potansiyel enerji (E_p ; kcal/mol) hesaplandı. Lityum atomları arasındaki etkileşme iki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden bir potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) seçilerek temsil edildi ve bu potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak her parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvet bileşenleri hesaplandı. Lityum sistemi için hesaplanan zaman adımının büyüklüğü kabaca 10^{-14} sn civarındadır. Hesaplarımız da zaman adımı büyüklüğünü 10^{-15} sn mertebesinde kullandık.

Elde ettiğimiz sonuçlar literatür ile uyumludur.

Anahtar kelimeler: Lityum Mikroklastırları, Moleküler Dinamik Simulasyon Metodu, Potansiyel Enerji Fonksiyonu

III

SUMMARY

Masters Thesis

THE STUDY WITH MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION METHOD OF LITHIUM MICROCLUSTERS

Sinan AKPINAR

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

1996, Page : 56

In this study, the average potential energy per atom for Lithium microclusters at 10 °K temperature has been calculated by using Molecular Dynamics Simulation technique. The interaction potential was assumed to consist of two-body and three- body interaction terms. The total force components effecting on each atom were derived from the potential energy function. It was found that the step size of 10^{-14} sec. gives converged results. Our results are in good agreement with previously published results.

Key Words : Lithium Microcluster, Molecular Dynamics Simulation Technique, Potential Energy Function

TEŞEKKÜR

" Lityum Mikroplastırlarının Moleküler Dinamik Simulasyon Metodu ile İncelenmesi " adlı yüksek lisans tezimin hazırlanmasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Nuri KOLSUZ' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç.Dr. Yıldırım AYDOĞDUYA ve Dr. Fahrettin GOGTAŞ' a teşekkür ederim. Ayrıca, tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Arş. Gör. İzzet KARA' ya teşekkür ederim.

Sinan AKPINAR

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

ÖZET	II
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	XII
SİMGELER LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. BİLGİSAYAR SİMULASYON METODLARI	3
2.1. Statik Metod	5
2.2. Monte-Carlo Metodu	5
2.3. Örgü Dinamik Metodu	5
2.4. Moleküler Dinamik Metod	6
2.5. Algoritmanın Ortak Özellikleri	6
3. MOLEKÜLER - DİNAMİK METOD	8
3.1. Bir Simulasyonun Planlanması	9
3.2. Konum ve Hızların Tayini	10
3.3. Potansiyel Enerji Fonksiyonu ve Kuvvetlerin Türetilmesi	18
4. SONUÇLAR	31
KAYNAKLAR	37
EK 1. Moleküler Dinamik Simulasyon Programı	39

SEKİLLER LİSTESİ**Sayfa No**

Şekil 2.1. Atomik Simulasyon Metodlarının diyagramatik gösterimi.	4
Şekil 2.2. İki boyutlu hesaplama hücresi ve sınır şartlarının kullanımı için görüntü hücreleri.	7
Şekil 3.1. Periyodik Sınır Şartları için en yakın görüntü modeli.	8
Şekil 4.1. Argon sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi.	33
Şekil 4.2. Argon sistemi için kinetik enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi.	33
Şekil 4.3. Li_3 (3,0) sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi.	34
Şekil 4.4. Li_4 (4,0) sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi	34
Şekil 4.5. Li_4 (3,1) sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi.	35
Şekil 4.6. Li_5 (4,1) sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi.	35
Şekil 4.7. Li_6 (4,2) sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi.	36

TABLolar LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 4.1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler. 32

Tablo 4.2. Lityum mikroklastırları için atom başına ortalama potansiyel enerji 32



SİMGELER

E	: Toplam enerji
E_k	: Kinetik enerji
$f_{ijk}, f_{ikj}, f_{jki}$	: Gaussian çarpanlar
$(F_{ix})_2$	: i. parçacık üzerine x yönünde etkiyen iki cisim kuvveti
$(F_{ix})_3$	: i. parçacık üzerine x yönünde etkiyen üç cisim kuvveti
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
h	: Boyutsuz zaman adımı
H	: Hamiltoniyen (Hamilton Operatörü)
k	: Denge kuvvet sabiti
k_B	: Boltzman sabiti
m_i	: i inci parçacığın kütlesi
N	: Sistemin parçacık sayısı
P_i	: i inci parçacığın momentumu
r_c	: Cut off yarıçapı
r_{ij}	: i ve j atomları arasındaki uzaklık
r_o	: Molekülün 0 °K deki denge uzaklığı
r_{ij}^*	: i ve j atomları arasındaki boyutsuz uzaklık
R_n	: Sürekli denklemden kesikli denkleme geçişteki hata
T	: Sistemin sıcaklığı
U_{ij}	: İki cisim Potansiyel Enerji Fonksiyonu
V	: Sistemin hacmi.
V^*	: Birimsiz hız
W_{ijk}	: Üç cisim Potansiyel Enerji Fonksiyonu
β	: Hızların skalalandırma çarpanı
Δt	: Moleküler Dinamik zaman adımı
ϵ_0	: Diatomik molekülün bağlanma enerjisi
Φ	: Toplam potansiyel enerji fonksiyonu

1. GİRİŞ

Bilimsel olarak uygun karar verme yöntemlerinden birisi bilgisayar ile simulasyon çalışmalarının yapılması ve bu simulasyon çalışmalarıyla değişik sistemler hakkında en iyi kararların alınmasıdır.

Simulasyon; bir sistemin ya da sürecin bilgisayar yardımıyla modelini kurmak ve bu modelle hem sistemin davranışını incelemek hem de sistemin değişik şartlar altında işleyişini belirlemek amacıyla denemeler yapmaktır (Shannon,1975). Bazı simulasyon metodları ele aldığı sistemin belirli bir başlangıç şartını gözönüne alarak, bazıları ise sistemle ilgili hiç bir gerçek bilgiyi ele almadan genel istatistiki bilgileri kullanarak sistemin zaman içindeki davranışını inceler.

1960' tan sonra bilgisayarların kullanım alanına girmesiyle, açıkça anlaşılamayan, deneysel olarak ortaya konması mümkün olmayan, bir çok teorik çalışma bilgisayar yardımıyla simulasyon teknikleri kullanılarak yapıldı. Bilgisayar simulasyonları yardımıyla analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümleri yapılmaktadır. Simulasyon hesapları kompleks sistemlerin incelenmesine ve bunların davranışlarının açıklanmasına izin verir. Simulasyon hesapları teoriyle deney arasındaki boşluğu doldurabilmelidir. Bir sistemde bazı niceliklerin deneysel olarak ölçülmesi çok güç ya da imkansız olabilir. Böyle durumlarda bilgisayar yardımıyla yapılan simulasyonlar ile bu tür niceliklerin hesaplanması mümkün hale getirilebilir. Ayrıca deney yapılması mümkün olan fakat deneyin sonuç açısından tatmin etmediği durumlarda simulasyon teknikleri kullanılır. Teorik fizik alanında ortaya atılan varsayımların gerçekte olan tutarlılığı simulasyon hesaplarıyla kolayca ispatlanabilir (Özdamar,1988).

Bilimsel amaçlı deney yapma metodu olarak simulasyonun ele alınışı 1944 yılına rastlar. İlk simulasyon çalışması Von Neuman ve Slam tarafından II.Dünya Savaşı sırasında yapılmıştır. Bu çalışma parçalanabilen materyalde rastgele uygun nötron saçılması ile ilgili olasılık problemlerinin direkt simulasyonunu içerir (Özdamar,1988).

Farklı büyüklükteki klastırlar için; atomlar arası ikili etkileşmeler Lennard-Jones potansiyeli ve Morse potansiyeli ile temsil edilerek, klastırların denge durumunu ihtiva eden hesaplamalar yapılmıştır. Benzer hesaplar, iki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden potansiyel enerji fonksiyonları kullanılarak da yapılmıştır. İki ve üç cisim etkileşmelerinden elde edilen sonuçlar sadece iki cisim etkileşmelerini kullanarak elde edilen sonuçlara göre deneysel değerlerle daha çok uyum içindedir. Ayrıca, ampirik bir

potansiyel enerji fonksiyonu (Finnis-Sinclair potansiyeli) kullanılarak klastır büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak geçiş-metal klastırlarının bağlanma enerjisini hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, statik bir limit altında mikroklastırların enerjik ve yapısal parametreleri incelenmiş ve simülasyon çalışmaları için potansiyel enerji fonksiyonunun geçerliliği analiz edilmiştir(Halıcıoğlu ve Bauschlicher,1988).

Değişik sistemlerin yapısal özellikleri ve enerjileri son on yıl içinde ilginç bir araştırma alanı olmuştur. İki ve üç cisim etkileşmelerini içine alan değişik ampirik potansiyel enerji fonksiyonları silisyumun değişik yapılarına uygulanmıştır (Erkoç,1989).

Bu çalışmadaki amacımız, ilk defa Dieter W. Heermann tarafından 1986 yılında 256 atomdan oluşan Argon sistemi için Lennard-Jones potansiyeli kullanılarak hazırlanan Moleküler Dinamik Simülasyon programını, her sisteme uygulanabilecek şekilde anlıyarak, bu programı N atomdan oluşmuş ve atomlar arası etkileşmeler için Şakir Erkoç tarafından 1989 yılında ileri sürülen yarı-deneysel, iki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden yeni bir potansiyel enerji fonksiyonu kullanarak, Lityum sistemine adapte etmek ve daha sonraki çalışmalarımızda kullanmak amacıyla programı işletmektir.

2. BİLGİSAYAR SİMULASYON METODLARI

Bilgisayar simülasyon teknikleriyle bilimin bir çok dalında araştırmalar yapılır. Fiziksel sistemlerin hareketleri bilgisayar simülasyon teknikleriyle incelenerek, sistemin teorisine uygun sonuçlar elde edilmeye çalışılır. Bir simülasyon başlangıçta fiziksel bir sistemi çok iyi ifade edebilen bir modele dayanmalıdır.

Fizikte; bilgisayar simülasyon teknikleri bir potansiyel enerji fonksiyonuna uygun olarak, etkileşen atom topluluklarının özelliklerini hesaplamak için kullanılır. Atomların veya moleküllerin belli bir sayısının rastgele bir araya gelerek oluşturdukları topluluklara klastır denir. Teorik klastır çalışmaları, ab initio (kuantum mekaniksel) metodu ve ampirik potansiyel enerji fonksiyonları kullanılarak yapılır. Ampirik potansiyel enerji fonksiyonu, çekirdek koordinatlarının fonksiyonu olarak sistemin taban durum elektronik enerjisinin davranışını belirler. Bu nedenle kuantum fiziğinin temel ilkeleri, potansiyel enerji fonksiyonunun fonksiyonel davranışı içerisinde elde edilir. Uygulamada, potansiyel enerji fonksiyonu tam olarak kuantum mekaniksel metodlarla tarif edilemediği için yarı-ampirik veya ampirik modellerden yararlanır. Kuantum mekaniksel hesaplar güvenilirlik açısından iyidir, fakat çok zor ve zaman alıcıdır. Ampirik potansiyel enerji fonksiyonu kullanarak yapılan hesaplamalar kuantum mekaniksel hesaplara göre daha az güvenilir, fakat daha kolay ve az zaman gerektirir.

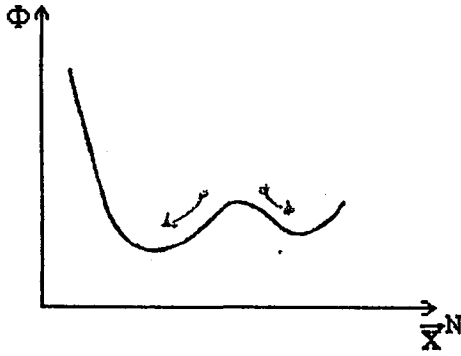
Bir sistemi karakterize eden potansiyel enerji fonksiyonları yarı-deneysel (veya tamamen deneysel) modeller kullanılarak türetilirler ve potansiyel parametreleri olarak adlandırılan sistemden sisteme değişen parametreleri ihtiva ederler. Potansiyel parametreleri deneysel verilerden veya deneysel verilerin olmayışı durumunda kuantum mekaniksel ab-initio hesaplarından elde edilir.

Sistemin temel fiziksel davranışı potansiyel enerji fonksiyonuna bağlıdır. Atomik simülasyon metodları olarak tanımlanan geniş ölçekli hesaplamalarla, etkileşen atomların yapısal, enerjik ve dinamik davranışları her adımda veya belli zaman aralıklarında gözlenebilir. Atomik simülasyon metodlarının uygulanmasında üç temel kural izlenir.

- 1) Sistem içerisindeki atomik etkileşimleri tamamen tanımlayan bir Potansiyel Enerji Fonksiyonunun seçilmesi,
- 2) Sistemde ölçülebilen nicelikleri yada ölçmek istediğimiz nicelikleri hesaplayabilecek bilgisayar programının hazırlanıp işletilmesi,
- 3) Bilgisayarda elde edilen sonuçların deneysel verilerle karşılaştırılarak yorumlanması (Erkoç, 1988).

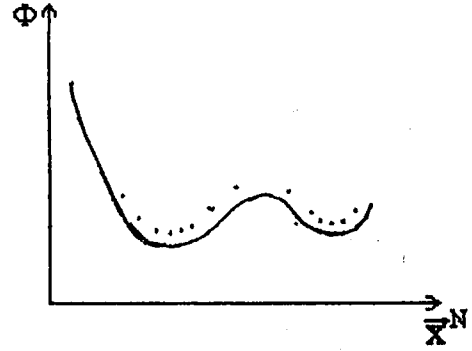
Hızlı ve yüksek hafızalı bilgisayarlar yardımıyla mikroskobik yapı hakkında bilgi edinmek için kabaca dört temel Atomik Simulasyon Metodu kullanılır. Bunlar, Statik, Monte-Carlo, Moleküler-Dinamik ve Örgü Dinamiktir (Erkoç, 1988).

Bu metodların başlıca özellikleri Şekil 2.1 de gösterilmiştir (Erkoç, 1988).



Statik: $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i \Phi$

Sabitler: V, N



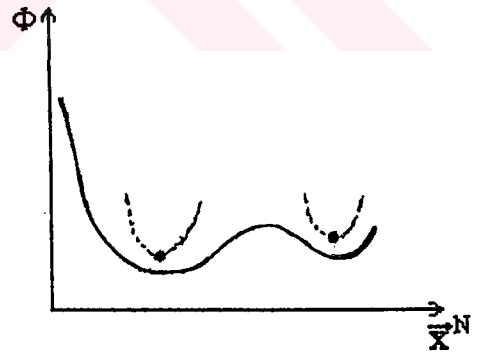
Monte-Carlo: $e^{-\Delta\Phi/k_B T}$

Sabitler: T, V, N



Moleküler-Dinamik: $m_i \ddot{\vec{x}} = -\vec{\nabla}_i \Phi$

Sabitler: E, V, N



Lattice-Dinamik:

Kuvvet sabitleri: $[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_i \partial r_j}]_0$

Şekil 2.1: Atomik Simulasyon Metodlarının diyagramatik gösterimi (Erkoç, 1988).

2.1. Statik Metod

Statik metod dört metodun en basitidir. Atomların başlangıçtaki koordinatları ve potansiyel parametreleri veri olarak girilir ve i inci atoma etkiyen kuvvet potansiyel enerji fonksiyonu yardımıyla

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i \Phi \quad (2.1)$$

denkleminde hesaplanır. Daha sonra bütün atomlar, üzerlerine etkiyen net kuvvetin doğrultusunda yer değiştirirler ve bu yer değiştirmelerin büyüklüğü kuvvetin büyüklüğüyle orantılıdır. Statik metod, tek bir kararlı minimum bulması nedeniyle bütün termodinamik hesaplamalarda kullanılamaz (Erkoç, 1988).

2.2. Monte-Carlo Metodu

Monte-Carlo metodu, atomik sistemlerin kanonik topluluk yaklaşımını gözönüne alarak çok sayıda ardışık konfigürasyonun büyük bir sayısının meydana gelmesini amaçlar. Atomların sabit hacminin ve sayısının sınırlanması periyodik sınır şartlarının kullanılmasıyla sağlanır. Sabit sıcaklığın sınırlanması aşağıdaki metodlar vasıtasıyla gerçekleştirilir. Küçük rastgele yer değiştirmeler bir atoma uygulanır ve Potansiyel Enerji Fonksiyonu, bu yer değiştirmenin neden olduğu $\Delta\Phi$ enerji değişimini hesaplamada kullanılır. Eğer $\Delta\Phi$, negatif ise, bu yer değiştirme yeni bir düzen olarak kabul edilir. $\Delta\Phi$ pozitif ise, simülasyonda istenen T sıcaklığı için Boltzman çarpanı $(e^{-\Delta\Phi/k_B T})$ hesaplanır. Bu faktör, topluluk içerisinde yer alan en yüksek enerjili birkaç düzeni istatistiksel olarak seçmek amacıyla rastgele bir sayıyla karşılaştırılır. Bu metodun biraz değiştirilmesiyle, sabit basınç ve sabit sıcaklıktaki sistemler için hesaplar yapılabilir (Erkoç, 1988).

2.3. Örgü Dinamik Metodu

Örgü Dinamik Metod, harmonik fonksiyonlara dayanan (fononlar vs) atomik hareketler için analitik bir gösterim meydana getirdiğinden, diğer üç metoddan farklıdır. Bu, Potansiyel Enerji Fonksiyonu yüzeyinde, bazı yarı-kararlı noktalar etrafındaki atomların düşük sıcaklıktaki titreşimlerinin sahip olduğu küçük genliklerinin

gözönüne alınmasıyla gerçekleştirilir. Statik metodun kullanılabilirliği, Monte-Carlo veya Moleküler-Dinamik teknikle karşılaştırıldığında oldukça sınırlı olmasına rağmen, metodun avantajı entropi ve ilgili niceliklerin doğrudan elde edilmesi için faz uzayı analitik olarak hesaplanır (Erkoç, 1988).

2.4. Moleküler-Dinamik Metod

Moleküler dinamik metod, özel bir analitik Potansiyel Enerji Fonksiyonuna uygun olarak etkileşen ve atomların hacmini ve sayısını sınırlayan periyodik sınır şartlarına bağlı olarak N atomlu bir topluluk için

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla}_i \Phi \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (2.2)$$

denklemleriyle verilen klasik hareket denklemlerini sayısal olarak hesaplar. Sayısal algoritmaların değişimi bu amaç için yeterlidir. Sayısal algoritma yeterli doğrulukta yapıldığı zaman, sistemin toplam enerjisi sabit olacaktır. Böylece moleküler-dinamik metod, sistem için mikrokantonik topluluk yaklaşımı olarak alınan atomik düzenlerin bir zaman serisini meydana getirir. Moleküler-dinamik tekniğin değişimi sabit basınç veya sabit sıcaklıktaki topluluklara bağlıdır. Ayrıca, moleküler dinamik metod denge dışı olayların ve kinetik olayların araştırılmasında kullanılabilir (Erkoç, 1988).

2.5. Algoritmaların Ortak Özellikleri

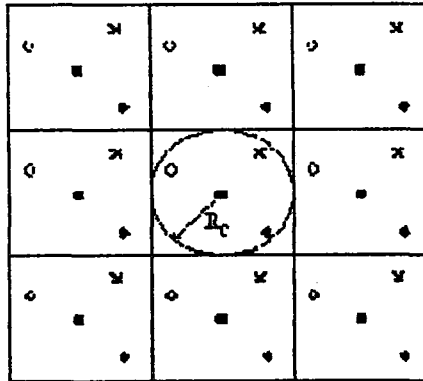
Atomik Simulasyon Metodlarının (Örgü Dinamik dışında) iki ortak yanı vardır. Bunların birincisi, analitik bir Potansiyel Enerji Fonksiyonu'yla bunun hızlı hesaplanabilen türevleri ve ikincisi simulasyonu yapılacak gerçek makroskobik sistemi, kesikli mikroskobik simulasyona bağlayan geometrik şartların belirlenmesidir. Birinci kural, matematikten çok fiziksel bir problemdir. İkinci kural, periyodik sınır şartlarının kullanımını ve bağlı atomları içine alır. Her iki kural hacmi azaltmayı ve böylece hesaplama zamanını kısaltmayı amaçlar. Parçacıklar arasındaki mesafe büyüdüğü zaman, o iki parçacık arasındaki potansiyelin toplam potansiyele katkısı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Sistem çok atomlu bir yapıda ise, her atom ile kendisi dışında bulunan bütün atomlar arasındaki etkileşimleri hesaplamak yerine potansiyelin

etkin olduğu bölgeyi tanımlar ve dikkate alınan atom ile sadece potansiyelin etkin olduğu bölge içinde kalan atomlar arasındaki etkileşimleri hesaplamıza dahil eder, bölge dışında kalan atomlarla göz önüne alınan atom arasındaki etkileşimleri hesaplamayız. Böylece bilgisayar zamanından büyük oranda tasarruf sağlarken hesaplarımızda da önemli sayılabilecek bir hata yapmamış oluruz. Her parçacık için etkileşme potansiyelinin etkin olduğu bölgeyi r_c yarıçaplı bir küre olarak tanımlarsak her parçacık için r_c yarıçapı aynıdır, fakat r_c yarıçaplı küreler farklıdır. Çünkü her kürenin merkezinde göz önüne alınan ayrı ayrı parçacıklar vardır.

Yüzey etkilerini kaldırarak sonsuz veya yarı-sonsuz periyodik sınır şartlı sistemlerin çalışması yapılmıştır. Periyodik sınır şartları, en yakın görüntü şartı kullanıldığında daha genel tanıtılır. En yakın görüntü şartı, şekil 2.2' deki iki boyutlu diyagramda görüldüğü gibi, r_c (cut-off) yarıçapıyla tanımlı kürenin tam olarak merkez hücreyi içersinde bulunmasını gerektirir.

Hesaplama zamanını azaltmak için yüzey çalışmalarındaki diğer bir düşünce " hareketli " atomlarla etkileşmenin kaynağı olarak "sabit " atomların kullanılmasıdır. Fakat etkileşmelerin etkisinde bulunan sabit atomların yerdeğiştirmelerine izin verilmez. Böylece, bunlar simülasyonun kurulacağı algoritmik tarzda bir temel tanımlar. Statik metod için sabit atomların kullanımı, yeterince hareketli atomlar kullanılmış ise tamamen güvenlidir. Çünkü sabit alt tabakanın tabanında önemli ölçüde yüzey etkileri ortaya çıkar.

Monte-Carlo ve Moleküler-Dinamik teknik için, suni bir arayüzey hareketli atomlar ve sabit atomlar arasında gelişir. Fakat suni bir arayüzey serbest bir yüzeyin göstereceği etkiden daha zayıf bir etki gösterir (Erkoç,1988).



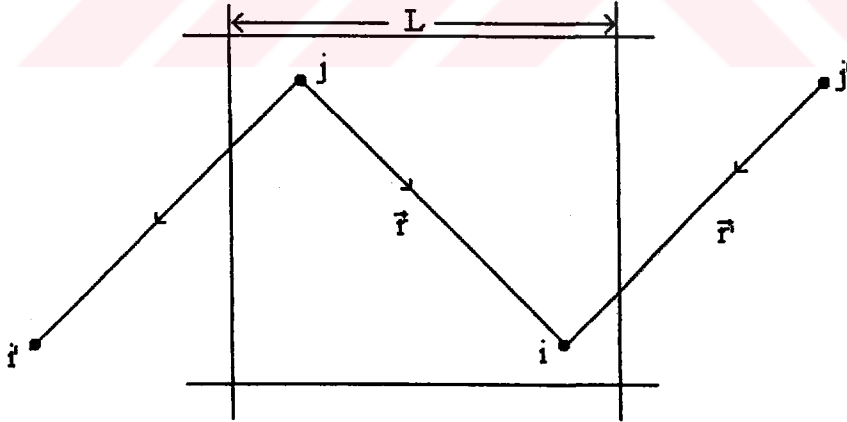
Şekil 2.2 İki boyutlu hesaplama hücresi ve periyodik sınır şartlarının kullanımı için görüntü hücreleri

3. MOLEKÜLER DİNAMİK METOD

Moleküler dinamik metodun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskobik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasıdır. Sistem bir kaç veya çok parçacıklı olabilir. Sistemin tanımlanması, Hamiltoniyenle, Lagranciyeyle veya Newton hareket denklemleriyle doğrudan yapılır. Moleküler dinamik metod, hareketin tüm özelliklerini kullanarak hesaplama yapar.

Moleküler dinamik metodla yapılan bir simulasyonda, hareket denklemleri bir bilgisayar vasıtasıyla sayısal olarak çözülür. Bunun için denklemler, bilgisayarda sayısal değerlendirmeye uygun şemalara dönüştürülür. Genel olarak, diferansiyel operatörlere sahip sürekli değişkenlere dayanan bir tanımlamadan, sonlu fark operatörleri ve kesikli değişkenlere sahip bir tanımlamaya geçilmesinden dolayı karmaşık bir hata meydana gelecektir. Meydana gelen hatanın büyüklüğü seçilen yaklaşıma bağlıdır.

Sistem, üç kartezyen koordinat doğrultusunda periyodik sınır şartlarının uygulanması ile suni olarak sonsuz yapılır. Bu, "en yakın görüntü şartı" ile elde edilir. j parçacığı tarafından i parçacığı üzerine etkiyen kuvveti değerlendirirken Şekil 3.1 de görüldüğü gibi i ye en yakın j nin görüntüsü dikkate alınır.



Şekil 3.1: Periyodik Sınır Şartları için en yakın görüntü modeli.

Bu aşağıdaki dönüşümler ile elde edilir:

$$\begin{array}{ll} r_{ij} > \frac{L}{2} & \text{ise} \quad r_{ij} \leftarrow r_{ij} - L \\ r_{ij} < \frac{L}{2} & \text{ise} \quad r_{ij} \leftarrow r_{ij} + L \end{array}$$

3.1. Bir Simulasyonun Planlanması

Moleküler sistemin gerçek bilgisayar simulasyonu üç kısma ayrılabilir:

- (i) Başlangıcı hazırlama
- (ii) Dengeyi kurma
- (iii) Sonuç

Bir simulasyonun ilk kısmı başlangıç şartlarının belirlenmesinden oluşur. Bunun için algoritmaya bağlı olarak farklı ayarlar yapılmalıdır. Bir algoritma, birisi sıfır anında ve diğeri önceki zaman adımında olan iki koordinat takımına ihtiyaç duyar. Algoritmayı başlatmak için daima konumlara ve hızlara ihtiyaç duyulur. Genellikle atomların konumları bir koordinat sisteminde belirtilir ve başlangıç hızları Maxwell-Boltzman hız dağılımından uygun bir sıcaklık değeri için bulunur. Atomların daha sonraki konum ve hızları hareket denklemleri yardımıyla bulunur. Başlangıç şartlarının kesin olarak belirlenmesi önemli değildir. Çünkü, simulasyon başladıktan sonra atomlar başlangıç durumlarında bulunmazlar.

İkinci olarak, sistemin seçilen başlangıç durumu büyük ihtimalle denge durumuna karşılık gelmez. Sistemi dengeye getirmek için denge kurucu bir faza ihtiyaç duyulur. Bu fazda enerji istenilen değere ulaşmaya kadar artırılabilir veya azaltılabilir. Enerjinin değeri, kinetik enerjinin altına veya üstüne sıçraması ile artırılır veya azaltılır. Sistem, belirli bir zaman adımı için hareket denklemlerinin çözülmesiyle dengeye doğru gevşer. Eğer sistem, kinetik ve potansiyel enerjilerin ortalama değerlerine ulaşmış ise denge kurulur.

İlk iki adımda ortaya çıkan problemler hemen tanımlanabilir. İlk problem sistemin zaman gevşemesi hakkındadır. Temel zaman adımı h , simulasyonun gerçek zamanını belirler. Eğer öz gevşeme zamanı uzun ise sistemin dengeye ulaşması için birçok adım gereklidir. Bazı sistemler için zaman adımının sayısı bilgisayarların mevcut hızı için büyük bir engel olabilir. Bununla beraber, değişkenlerin uygun bir skalalandırma

işlemiyle güçlüğü aşmak bazı durumlarda mümkün olur. Sonuç olarak gevşeme zamanı, sistemin yarı-kararlı durumda tutulma ihtimaliyetine dayanır. Uzun süren yarı-kararlı durumlar kinetik veya potansiyel enerjide uygun bir kayma göstermeyebilir.

İkinci problem gözönüne alınan sistemin faz uzayının küçük bir bölümünde kurulmuş olmasıdır. Bu problem, farklı başlangıç şartları ve farklı uzunluklar ile çalışan simülasyonlarda ele alınabilir.

Niceliklerin gerçek hesabı simülasyonun üçüncü kısmında yapılır. Son kısım ile ilgili bütün nicelikler, faz uzayındaki sistem yörüngesi boyunca hesaplanmıştır.

3.2 Konum ve Hızların Tayini

Moleküler dinamik metodda sistemin hareketi en genel şekilde

$$\frac{du(t)}{dt} = K(u(t), t) \quad (3.2.1)$$

denklemini ifade edilir.

Burada, u bilinmeyen bir değişken (hız, açı veya konum gibi), K ise u ve t ye bağlı bilinen bir operatördür. t değişkeni genellikle zamanı ifade eder ve $u(t)$ de rastgele sayı değişkenidir.

(3.2.1) denklemi dört farklı şekilde ele alınabilir;

- 1.) K , tahmini elemanlar bulundurmaz ve başlangıç şartları kesin olarak bilinir,
- 2.) K , tahmini elemanlar bulundurmaz fakat başlangıç şartları rastgele değerlerdir,
- 3.) K , rastgele kuvvet fonksiyonları ihtiva eder,
- 4.) K , rastgele katsayılar ihtiva eder.

1 ve 2 durumunda (3.2.1) denkleminin çözülmesi bir integrasyona indirgenir. 3. durumdaki problemler için özel ön tedbirler alınarak çözümün özellikleri istatistiksel argümentler içinde geliştirilecektir

Tek atomlu sistemlerde atomik etkileşmeler, atomların yönelimlerinden bağımsızdırlar. Genel olarak, i ve j parçacıkları arasındaki uzaklık r_{ij} ve i inci parçacığın çizgisel momentumunu P_i olmak üzere N parçacıktan oluşmuş bir sistemin Hamiltoniyeni

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.2.2)$$

ile tanımlanır. Burada, Denk (3.2.2) nin sağ tarafındaki ikinci terim

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.2.3)$$

sistemin iç enerjisini yani potansiyel enerjisini gösterir (Jellinek, Beck ve Berry, 1986).

Moleküler dinamik metoda sayısal açıdan bakıldığında bir " başlangıç değer problemi " olduğu görülür. Algoritmaların bir çoğu fiziksel problemlerin şartları içerisinde tam olarak uygulanamayan bu problem için geliştirilir. Bu sebepten dolayı, Denk. (3.2.1)' in sağ tarafının değerlendirilmesi değişik şekilde yapılır. Özellikle, Denk. (3.2.1) den (3.2.2) Hamiltoniyen denkleminin türetildiğini kabul ederek, hareket denklemlerini

$$m \frac{d \vec{r}_i}{dt} = \vec{P}_i \quad (3.2.4a)$$

$$\frac{d \vec{P}_i}{dt} = \sum_{i < j} \vec{F}(r_{ij}) \quad (3.2.4b)$$

şeklinde yazabiliriz (Andersen, 1980).

Bir bilgisayarla hareket denklemlerini çözmek için mümkün olan en yüksek dereceli diferansiyel denklemlerden sonlu fark şemaları kurulur. Fark denklemlerinden yararlanarak, konum ve hızların bulunması için yeni denklemler türetilir. Bu algoritmalar adım adım ilerleyerek kurulur. Hız ve konumlar için her bir adımdaki uygulamada, ikinci adımdaki t_2 zamanı birinci adımdaki t_1 zamanından büyük seçilir. Böylece integrasyon zaman doğrultusunda ilerlemiş olur.

Kesikli halde bulunan diferansiyel denklem bir taylor açılımından türetilir. Bu düşünce, diferansiyel operatörün kesikli durumuna dayanan algoritmaya temel oluşturur. u bir değişken olmak üzere, Taylor açılımı

$$u(t + h) = u(t) + \frac{h}{1!} f'(u) + \frac{h^2}{2!} f''(u) + \dots + \frac{h^{n-1}}{(n-1)!} f^{(n-1)}(u) \quad (3.2.5)$$

şeklinde tanımlanır. Denk. (3.2.5) i en genel halde

$$u(t+h) = u(t) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{h^i}{i!} u^{(i)}(t) + R_n \quad (3.2.6)$$

yazabiliriz. Burada, h zaman adımı ve R_n ise sürekli durumdaki denklemi kesikli hale getirdiğimiz zaman ortaya çıkan hatayı temsil eder. Kullanılan algoritmaya ve seçilen zaman adımının büyüklüğüne göre bu hata minimum yapılabilir (Toxvaerd, 1982). $n=2$ olmak üzere

$$u(t+h) = u(t) + h \frac{du}{dt} + R_2 \quad (3.2.7)$$

ifadesi bulunur.

Eğer $R_2=O(h^2)$ olarak tanımlanırsa,

$$u(t+h) = u(t) + h \frac{du}{dt} + O(h^2) \quad (3.2.8)$$

eşitliği bulunur. Buradan,

$$\frac{du}{dt} = \frac{[u(t+h) - u(t)]}{h} + \frac{1}{h} O(h^2) \quad (3.2.9)$$

elde edilir. (3.2.9) denklemini ileriye doğru fark (3.2.10a) ve geriye doğru fark (3.2.10b) denklemleri olmak üzere iki şekilde

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{[u(t+h) - u(t)]}{h} + O(h) \quad (3.2.10a)$$

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{[u(t) - u(t-h)]}{h} + O(h) \quad (3.2.10b)$$

yazabiliriz. İleriye doğru fark denklemi (3.2.10a) ve (3.2.1) denklemini kullanarak, t başlangıç zamanında $u(t)$ başlangıç değeri hesaplanır.

$n = 3$ durumunda ise, Denk. (3.2.6) yı kullanarak iki adım metodu gözönünde bulundurulur.

$$u(t+h) = u(t) + \frac{h^1}{1!} u^{(1)}(t) + \frac{h^2}{2!} u^{(2)}(t) + R_3 \quad (3.2.11)$$

Burada, $R_3 = O(h^3)$ dır. (3.2.11) denklemi (3.2.10a) ve (3.2.10b) denklemlerine benzer şekilde

$$u(t+h) = u(t) + h \frac{du(t)}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2 u(t)}{dt^2} + R_3 \quad (3.2.12a)$$

$$u(t-h) = u(t) - h \frac{du(t)}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2 u(t)}{dt^2} + R_3^* \quad (3.2.12b)$$

yazabiliriz. Burada, $R_3 \neq R_3^*$ ve (3.2.12b) denklemi (3.2.12a) denkleminden çıkartılırsa

$$u(t+h) = u(t-h) + 2h \frac{du(t)}{dt} + R_3 - R_3^* \quad (3.2.13)$$

elde edilir. Burada (3.2.13) denklemini

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{[u(t+h) - u(t-h)]}{2h} + O(h^2) \quad (3.2.14)$$

şeklinde yazabiliriz. Eğer, Denk. (3.2.12a) ve Denk (3.2.12b) toplanırsa

$$\frac{d^2 u(t)}{dt^2} = \frac{[u(t+h) - 2u(t) + u(t-h)]}{h^2} + O(h^2) \quad (3.2.15)$$

elde edilir.

Klasik mekanikte Hamiltoniyen, çeşitli formlarda hareket denklemlerini verir. Seçime bağlı olarak denklem çözümü için algoritma belli özelliklere sahip olur. Sürekli ve kesikli hareket denklemleri matematiksel olarak eşdeğerse de sayısal olarak eşdeğer değildir. Burada

$$\frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} \bar{F}_i(r_{ij}) / m \quad (3.2.16)$$

formundaki Newton denklemi kullanılabilir.

Analitik olarak ikinci dereceden diferansiyel denklemlere sahip sistemin çözümü, ilk önce hızları ve sonra konumları verecek şekilde sıfırdan t anına kadar iki kere integral alınarak elde edilir. Başlangıç konumları potansiyel enerjinin toplam enerjiye katkısını ve hızlar da kinetik enerjiye olan katkıyı belirler. Başlangıç şartlarının belirtilmesiyle sistem faz uzayındaki sabit enerji yolu boyunca hareket eder (Nose,1984).

Diferansiyel denklemlerin sayısal olarak çözülmesinde (3.2.16) denkleminin sol tarafındaki ikinci dereceden diferansiyel operatör için (3.2.15) kesiklilik işlemi kullanılır.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} &= \frac{[\bar{r}_i(t+h) - 2\bar{r}_i(t) + \bar{r}_i(t-h)]}{h^2} \\ &= \frac{\bar{F}_i(t)}{m} \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

Bu deklemler, t zamanında i inci parçacık üzerine etkiyen kuvvet ile, bu parçacığın $t-h$, t ve $t+h$ zamanlarındaki konumlarını ihtiva eder. Buradan, $t+h$ anındaki i inci parçacığın konumu

$$\bar{r}_i(t+h) = 2\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(t-h) + \frac{\bar{F}_i(t)h^2}{m} \quad (3.2.18)$$

olarak elde edilir (Verlet,1967).

$$\begin{aligned} t_n &= nh \\ r_i^n &= r_i(t_n) \\ F_i^n &= F_i(t_n) \end{aligned}$$

ifadelerini tanımlayarak (3.2.18) denklemini daha algoritmik bir formda

$$\bar{r}_i^{n+1} = 2\bar{r}_i^n - \bar{r}_i^{n-1} + \frac{\bar{F}_i^n h^2}{m} \quad (3.2.19)$$

şeklinde yazılabilir.

$\vec{r}_i^0$ ve $\vec{r}_i^1$ başlangıç konumları verilirse, daha sonraki zaman adımlarındaki bütün konumlar (3.2.19) denklemiyle belirlenebilir. Yani, $n+1$ zamanındaki parçacıkların konumu, daha önceki konumlardan türetilir.

Denk. (3.2.19) dan yalnız parçacıkların konumları elde edilir. Kinetik enerjinin hesaplanması için hızların bilinmesi gerekir. Denk. (3.2.14) ü yukarıda belirtilen tanımlarla kullanarak hızların hesabı için

$$\vec{v}_i^n = (\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^{n-1}) / 2h \quad (3.2.20)$$

ifadesi elde edilir (Beeman,1976).

Denk. (3.2.20) den n inci adımdaki hız değeri, $(n+1)$ inci ve $(n-1)$ inci adımdaki konum koordinatları vasıtasıyla hesaplanabilir. Böylece kinetik enerji hesaplama işlemi potansiyel enerji işleminden sonraki bir adımda yapılır.

Başlangıç konumlarıyla birlikte (3.2.19) ve (3.2.20) denklemlerinden oluşan algoritma " Verlet Algoritması " olarak adlandırılır(Heerman,1986).

Algoritma 1. Moleküler Dinamik

- 1) $\vec{r}_i^0$ ve $\vec{r}_i^1$ konumlarını tanımla
- 2) n . zaman adımında kuvvetleri hesapla: $\vec{F}_i^n$
- 3) Denk. (3.2.19) daki gibi $n+1$ inci adımda konumları hesapla: $\vec{r}_i^{n+1}$
- 4) Denk. (3.2.20) daki gibi n inci adımda hızları hesapla: $\vec{v}_i^n$

Yukarıdaki Algoritmanın bir avantajı zamanla tersinir olma özelliğine sahip olmasıdır. Zaman içersinde sistemi tersine çalıştırırsak aynı denklemleri elde ederiz. Temel olarak bu düşünce doğrudur. Sonlu kesinliğe sahip matematik işlemlerin kaçınılmaz yuvarlatma hatasından dolayı yörüngeler orjinal yollarından ayrılır. Ayrıca, yörünge sonlu adım büyüklüğü nedeniyle gerçek değerinden ayrılır.

Verlet algoritması başlangıç değerlerini kendi kendine seçen bir metod değildir. Her atomun hem t_0 anındaki hem de t_1 anındaki koordinatlarının verilmiş olması gerekir. Başlangıç şartları olarak parçacıkların konumları ve hızları verilirse t_1 anındaki i inci parçacığın konumu

$$\vec{r}_i^1 = \vec{r}_i^0 + h \vec{v}_i + \frac{h^2 \vec{F}_i^0}{2m} \quad (3.2.21)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Verlet Algoritması sayısal olarak daha kararlı bir metod verecek biçimde yeniden düzenlenebilir. Bunun için

$$\vec{z}_i^n = (\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^n) / h \quad (3.2.22)$$

tanımlanır. Buna göre,

$$\vec{r}_i^n = \vec{r}_i^{n-1} + h \vec{z}_i^{n-1} \quad (3.2.23)$$

$$\vec{z}_i^n = \vec{z}_i^{n-1} + h \frac{\vec{F}_i^n}{m} \quad (3.2.24)$$

denklemleri matematiksel olarak (3.2.19) denklemine eşdeğerdir ve "sadeleşmiş denklem" olarak adlandırılır. Daha ileri bir düzenleme Verlet algoritmasının "hız ifadesi" ni verir. Bu ifadeye göre;

Algoritma 2. Moleküler Dinamik hız ifadesi

- 1) $\vec{r}_i^1$ başlangıç konumları tanımlanır,
- 2) $\vec{v}_i^n$ başlangıç hızları tanımlanır,
- 3) $\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + h \vec{v}_i^n + \frac{h^2 \vec{F}_i^n}{2m}$ yardımıyla n+1 inci adımda konumlar hesaplanır,
- 4) $\vec{v}_i^{n+1} = \vec{v}_i^n + \frac{h(\vec{F}_i^{n+1} + \vec{F}_i^n)}{2m}$ yardımıyla n+1 inci adımda hızlar hesaplanır.

Yukarıdaki algoritma birçok orjinal yöntemle göre avantajlıdır. Çünkü, aynı zaman adımında konumların ve hızların değerleri hesaplanabilir. İkinci olarak, sayısal kararlılığı artırır ve bu da çalışma süresinin kısaltılması için önemlidir.

Hareket denklemlerinin sayısal çözümü için türetilen algoritmalarda, boyutsuz bir nicelik olan h temel zaman adımının seçimi önemlidir. h ın seçimi hesaplanan yörüngenin doğruluğunu belirler. Bu nedenle, h istatistiksel hatadan başka hesaplanan özelliklerin doğruluklarına da etki eder. Fakat h ın seçimi simulasyon zamanı dikkate

alındığında önemli olur. Bir çok problemde bu, oldukça uzun bir simulasyon zamanı için istenilen değerdedir. Moleküler dinamik adımlarının sayısı ile ilgili olarak, h faz uzayının nasıl örneklendiğini belirler. Doğal olarak h değerinin, büyük parçaları örnekleme için mümkün kılacak kadar büyük seçilmesi istenir. Böylece, h zaman skalasını belirler ve zaman skalası sistemde meydana gelen değişikliklere göre gözönünde bulundurulur. Bazı sistemler bir kaç farklı skalaya sahiptir.

Verlet Algoritmasındaki dengeleme fazının oluşması hızların "ad hoc skalalandırma" sı ile sağlanır. Böyle bir skalalandırma büyük hız değişimlerini tanımlar. Başlangıçtaki konumların ve hızların tanımlanması sonucu sistem, istenilen ortalama sıcaklık değerine geldiğinde dengelenmiş olur. Dengeleme işlemi, moleküler dinamik adımların belli bir sayısı için hareket denklemlerinin integralini alarak çalışır. Daha sonra integrasyon işlemi durdurulur ve enerji, hızların yeniden bir "ad hoc skalalandırılma" sıyla çıkarılır veya toplanır. İntegrasyon işlemi, hızların tamamını

$$\beta = \left[\frac{T^*(N-1)}{(16 \sum_i v_i^2)} \right]^{1/2} \quad (3.2.25)$$

ifadesiyle skalalandırarak yapılır (Heerman, 1986). Hızların skalalandırılması, istenilen enerji veya eşdeğer ortalama sıcaklık kazanılncaya kadar tekrar edilir.

Moleküler dinamik simulasyon boyunca enerjiyle birlikte lineer ve açısal momentum korunumludur. Korunumun sağlanmasında seçilen yollardan birisi de sistemin suni olarak zorlanmasıdır. Bu bir korunum şartıdır. Hareketin belirlenmesinde kuvvetler yerine potansiyeller kullanılır. Eğer algoritma özel bir formda kurulursa bu yaklaşımda enerji ile birlikte lineer ve açısal momentum sabit kalır.

Kinetik enerji E_k ve potansiyel enerji U yalıtılmış bir sistem için korunumlu olmayan niceliklerdir (Alder ve Wainwright, 1959). n . adımda sistemin toplam kinetik enerjisi

$$E_k = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i |v_i|^2 \quad (3.2.26)$$

ifadesinden hesaplanır. Parçacıkların ortalama hızları

$$v = 1.13 \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (3.2.27)$$

veya birimsiz olarak

veya birimsiz olarak

$$v^* = 1.13 \left(\frac{T^*}{24} \right)^{1/2} \quad (3.2.28)$$

bağıntıları kullanılarak bulunur (Heerman,1986). Denk. (3.2.2) Hamiltoniyen denklemini üç boyutta tekrar yazarsak

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \sum_{i,j} U(r_{ij}) \quad (3.2.29)$$

elde edilir. Denk. (3.2.29) daki her kareli terim $(1/2)kT$ gibi bir değere eşittir. Buradan da, kinetik enerji için

$$E_k = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.2.30)$$

ifadesi elde edilir. Sistemin sıcaklığı (3.2.30) denklemi yardımıyla

$$T = \frac{2}{3} \frac{E_k}{N k_B} \quad (3.2.31)$$

olarak bulunur.

3.3. Potansiyel Enerji Fonksiyonu ve Kuvvetlerin Türetilmesi

Bir sistem üzerine etki eden dış kuvvetler yoksa; N atomdan oluşmuş sistemin toplam etkileşme enerjisi bir çok cisim açılımı olarak ifade edilebilir (Erkoç,1989).

$$\Phi = \Phi_2 + \Phi_3 + \dots + \Phi_N \quad (3.3.1)$$

Burada, Φ_2 , Φ_3 ve Φ_N sırasıyla toplam iki-cisim, üç-cisim ve N-cisim etkileşmelerini ifade ederler. Sistemdeki atomların konumlarına bağlı olarak bu çok cisim açılımları

$$\Phi_2 = \sum_{i \langle j}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (3.3.2)$$

$$\Phi_3 = \sum_{i \langle j \langle k}^N W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{kj}) \quad (3.3.3)$$

şeklinde tanımlanabilir (Erkoç, 1992). N=3 ise bu ifadelerin açık şekilleri

$$\Phi_2 = \sum_{i \langle j}^3 U_{ij}(r_{ij}) = U_{12}(r_{12}) + U_{13}(r_{13}) + U_{23}(r_{23}) \quad (3.3.4)$$

$$\Phi_3 = \sum_{i \langle j \langle k}^3 W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = W_{123}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \quad (3.3.5)$$

olur.

Burada, U_{ij} , W_{ijk} sırasıyla iki cisim ve üç cisim etkileşmelerini belirleyen potansiyel enerji fonksiyonlarıdır. Buna göre, i ve j atomları arasındaki etkileşme potansiyel ifadesi

$$U(r_{ij}) = U_{ij}$$

$$= A \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} e^{-2\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \right] \quad (3.3.6)$$

şeklinde (Erkoç, 1989). Denk.(3.3.6) nın sağ tarafındaki ilk terim potansiyel enerji fonksiyonunun itici kısmını, ikinci terimde çekici kısmı belirtir. r_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklığı ve r_0 ise molekülün 0 °K deki denge uzaklığıdır. A, α ve n potansiyel parametreleri olup aşağıdaki değerlere sahiptir (Erkoç, 1989).

$$A = -4\epsilon_0 \quad (3.3.7a)$$

$$\alpha = \ln 2 \quad (3.3.7b)$$

$$n = \sqrt{\frac{r_0^2 k}{2\epsilon_0}} - 2\alpha \quad (3.3.7c)$$

Denk.(3.3.7c) de k , denge kuvvet sabiti, r_0 , denge bağ uzaklığı, ϵ_0 , ise molekülün bağlanma enerjisidir.

Üç cisim etkileşmeleri iki-cisim etkileşmeleri vasıtasıyla ifade edilirler. Buna göre, üçlü etkileşme fonksiyonu

$$W_{ijk}=U_{ij}f_{ijk}+U_{ik}f_{ikj}+U_{jk}f_{jki} \quad (3.3.8)$$

ile ifade edilir (Erkoç,1989).

$$f_{ijk} = e^{-(r_{ik}^2+r_{jk}^2)/r_0^2} \quad (3.3.9a)$$

$$f_{ikj} = e^{-(r_{ij}^2+r_{jk}^2)/r_0^2} \quad (3.3.9b)$$

$$f_{jki} = e^{-(r_{ij}^2+r_{ik}^2)/r_0^2} \quad (3.3.9c)$$

Gaussian çarpanlardır (Erkoç, 1989).

N atomdan oluşmuş sistemin toplam etkileşme enerjisi (3.3.1) denkleminde ifade edildiği gibi ikili, üçlü ve nihayet N' li etkileşmelerin toplamı olarak ifade edilir. Şu anda en çok üç cisim arasındaki etkileşmeyi karakterize eden potansiyel enerji fonksiyonları mevcut olduğu için çoklu etkileşmeleri dikkate almıyoruz, çoklu etkileşmelerden toplam potansiyele gelen katkıları B_2 , B_3 katsayıları ile telafi etmeye çalışıyoruz. Böylece sistemin toplam potansiyelini

$$\Phi = B_2 \Phi_2 + B_3 \Phi_3 \quad (3.3.10)$$

şeklinde ifade edebiliriz.

Üç parçacıktan oluşan bir sistemde ikili etkileşmelerden ileri gelen potansiyel enerji ve kuvvet ifadelerini yazarsak,

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= B_2 \sum_{i(j)}^3 U_{ij}(r_{ij}) \\ &= B_2 [U_{12}(r_{12}) + U_{13}(r_{13}) + U_{23}(r_{23})] \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

elde edilir.

Burada, $i=1, j=2, k=3$ olmak üzere, $U_{ij}(r_{ij})$, i ve j inci parçacıklar arasındaki iki cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu, $U_{ik}(r_{ik})$, i ve k inci parçacıklar arasındaki iki cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu, $U_{jk}(r_{jk})$, j ve k inci parçacıklar arasındaki iki cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu gösterirler. Bu ifadeleri birimsiz olarak

$$U_{ij}^* = \frac{U_{ij}}{A} = \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - 1 \right] \quad (3.3.12a)$$

şeklinde yazabiliriz. Benzer şekilde,

$$U_{ik}^* = \left(\frac{r_0}{r_{ik}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_0} \right)^2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ik}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_0} \right)^2} - 1 \right] \quad (3.3.12b)$$

$$U_{jk}^* = \left(\frac{r_0}{r_{jk}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{jk}}{r_0} \right)^2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{jk}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{jk}}{r_0} \right)^2} - 1 \right] \quad (3.3.12c)$$

şeklinde yazılır.

i inci parçacığa x yönünde etki eden iki cisim kuvvet ifadesini $(F_{ix})_2$ ile gösterirsek

$$\begin{aligned} (F_{ix})_2 &= -\frac{\partial \Phi_2}{\partial x_i} \\ &= -B_2 \left[\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} + \frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial x_i} + \frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial x_i} \right] \end{aligned} \quad (3.3.13a)$$

olur. Buna benzer olarak y ve z yönündeki kuvvet bileşenleri

$$(F_{iy})_2 = -B_2 \left[\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial y_i} + \frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial y_i} + \frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial y_i} \right] \quad (3.3.13b)$$

$$(F_{iz})_2 = -B_2 \left[\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial z_i} + \frac{\partial U_{ik}(r_{ik})}{\partial z_i} + \frac{\partial U_{jk}(r_{jk})}{\partial z_i} \right] \quad (3.3.13c)$$

tanımlanır.

Denk.(3.3.11) in sağ tarafındaki ilk terimi, Denk.(3.3.6) dan yararlanarak bulabiliriz. Buna göre, Denk.(3.3.6)' yı daha açık bir ifadeyle

$$U_{ij} = A \left[(r_o)^{2n} (r_{ij})^{-2n} e^{-2\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o}\right)^2} - (r_o)^n (r_{ij})^{-n} e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_o}\right)^2} \right] \quad (3.3.14)$$

yazabiliriz. Denk. (3.3.14) deki r_{ij}^{-n} ve r_{ij}^{-2n} ifadelerini (x, y, z) değişkenlerine bağlı olarak

$$r_{ij} = \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \quad (3.3.15)$$

$$\begin{aligned} r_{ij}^{-2n} &= \left\{ \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-2n} \\ &= \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n} \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

ifade edebiliriz. Buna benzer olarak

$$r_{ij}^{-n} = \left\{ \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-n}$$

$$= \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n/2} \quad (3.3.17)$$

yazılabilir. Denk. (3.3.14) iki cisim potansiyel enerji fonksiyonunu (x,y,z) değişkenlerine bağlı olarak

$$\begin{aligned} U_{ij} = & A \left\{ r_0^{2n} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n} \right. \\ & \times e^{\frac{-2\alpha}{r_0^2} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]} \\ & \left. - r_0^n \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-n/2} \right. \\ & \left. \times e^{\frac{-\alpha}{r_0^2} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]} \right\} \end{aligned} \quad (3.3.18)$$

ifade edebiliriz. Buna göre, Denk.(3.3.18) den yararlanarak Denk(3.3.13a) daki her terimi bulabiliriz:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} = & -\frac{2A}{r_0^2} (x_i - x_j) \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \\ & \times \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.3.19a)$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial y_i} = -\frac{2A}{r_0^2} (y_i - y_j) \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2}$$

$$\times \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.19b)$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial z_i} = -\frac{2A}{r_0^2} (z_i - z_j) \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2}$$

$$\times \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.19c)$$

Denk.(3.3.19a), (3.3.19b) ve (3.3.19c) yı j inci parçacığa göre yazarsak

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_j} = \frac{2A}{r_0^2} (x_i - x_j) \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2}$$

$$\times \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.20a)$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial y_i} = \frac{2A}{r_0^2} (y_i - y_j) \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2}$$

$$\times \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.20b)$$

$$\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial z_i} = \frac{2A}{r_0^2} (z_i - z_j) \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2}$$

$$\times \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.20c)$$

elde edilir. Her parçacık üzerine etki eden kuvvet ifadelerini C_1 , C_2 , ve C_3 sabitlerine göre ifade edelim. Burada, C_1 , C_2 , ve C_3 sabitlerinin değerleri, $i=1, j=2, k=3$ olmak üzere

$$C_1 = \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.21a)$$

$$C_2 = \left[n \left(\frac{r_0}{r_{ik}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{ik}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_0} \right)^2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ik}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{ik}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.21b)$$

$$C_3 = \left[n \left(\frac{r_0}{r_{jk}} \right)^{n+2} + 2\alpha \left(\frac{r_0}{r_{jk}} \right)^n \right] e^{-\alpha \left(\frac{r_{jk}}{r_0} \right)^2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{jk}} \right)^n e^{-\alpha \left(\frac{r_{jk}}{r_0} \right)^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (3.3.21c)$$

şeklinde yazabiliriz.

Buna göre, i inci parçacık üzerine x , y ve z yönlerinde etkiyen kuvvet bileşenlerini

$$(F_{ix})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[(x_i - x_j) C_1 + (x_i - x_k) C_2 \right] \quad (3.3.22a)$$

$$(F_{iy})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[(y_i - y_j) C_1 + (y_i - y_k) C_2 \right] \quad (3.3.22b)$$

$$(F_{iz})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[(z_i - z_j) C_1 + (z_i - z_k) C_2 \right], \quad (3.3.22c)$$

j inci parçacık üzerine x , y ve z yönlerinde etkiyen kuvvet bileşenleri

$$(F_{jx})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[-(x_i - x_j) C_1 + (x_j - x_k) C_3 \right] \quad (3.3.23a)$$

$$(F_{jy})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[-(y_i - y_j) C_1 + (y_j - y_k) C_3 \right] \quad (3.3.23b)$$

$$(F_{jz})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[-(z_i - z_j) C_1 + (z_j - z_k) C_3 \right] \quad (3.3.23c)$$

ve k'nci parçacık üzerine x, y ve z yönlerinde etkiyen kuvvet bileşenleri

$$(F_{kx})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[-(x_i - x_k) C_2 - (x_j - x_k) C_3 \right] \quad (3.3.24a)$$

$$(F_{ky})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[-(y_i - y_k) C_2 - (y_j - y_k) C_3 \right] \quad (3.3.24b)$$

$$(F_{kz})_2 = \frac{2A}{r_0^2} B_2 \left[-(z_i - z_k) C_2 - (z_j - z_k) C_3 \right] \quad (3.3.24c)$$

dir.

Üç cisim etkileşme kuvveti, iki cisim etkileşme kuvvetine benzer şekilde üç cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonundan elde edilir. Buna göre, i'nci parçacık üzerine x yönünde etkiyen kuvvet bileşenleri $(F_{ix})_3$, $(F_{iy})_3$, ve $(F_{iz})_3$

$$(F_{ix})_3 = -\frac{\partial W_{ijk}}{\partial x_i}$$

$$= -\left[\frac{\partial U_{ij}}{\partial x_i} f_{ijk} + U_{ij} \frac{\partial f_{ijk}}{\partial x_i} + \frac{\partial U_{ik}}{\partial x_i} f_{ikj} + U_{ik} \frac{\partial f_{ikj}}{\partial x_i} \right]$$

$$\left. + \frac{\partial U_{jk}}{\partial x_i} f_{jki} + U_{jk} \frac{\partial f_{jki}}{\partial x_i} \right] \quad (3.3.25a)$$

ifadesinden elde edilir. Buna benzer olarak $(F_{iy})_3$, ve $(F_{iz})_3$ kuvvetleri

$$(F_{iy})_3 = - \frac{\partial W_{ijk}}{\partial y_i} \quad (3.3.25b)$$

$$(F_{iz})_3 = - \frac{\partial W_{ijk}}{\partial z_i} \quad (3.3.25c)$$

şeklinde yazabiliriz.

Denk.(3.3.23a,b,c) denklemlerine benzer şekilde j inci parçacığa etkiyen kuvvet bileşenleri $(F_{jx})_3$, $(F_{jy})_3$, ve $(F_{jz})_3$ ve k inci parçacığa etkiyen kuvvet bileşenleri $(F_{kx})_3$, $(F_{ky})_3$, ve $(F_{kz})_3$ bulunabilir.

Buna göre, i inci parçacığa etkiyen kuvvet bileşenleri Denk.(3.3.9a,b,c), Denk.(3.3.12a,b,c) ve Denk.(3.3.21a,b,c) yi kullanarak x, y ve z yönlerinde

$$\begin{aligned} (F_{ix})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ & (x_i - x_j) C_1 f_{ijk} + (x_i - x_k) U_{ij}^* f_{ijk} + (x_i - x_k) C_2 f_{ikj} \\ & + (x_i - x_j) U_{ik}^* f_{ikj} + [(x_i - x_j) + (x_i - x_k)] U_{jk}^* f_{jki} \} \end{aligned} \quad (3.3.26a)$$

$$\begin{aligned} (F_{iy})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ & (y_i - y_j) C_1 f_{ijk} + (y_i - y_k) U_{ij}^* f_{ijk} + (y_i - y_k) C_2 f_{ikj} \\ & + (y_i - y_j) U_{ik}^* f_{ikj} + [(y_i - y_j) + (y_i - y_k)] U_{jk}^* f_{jki} \} \end{aligned} \quad (3.3.26b)$$

$$(F_{iz})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ (z_i - z_j) C_1 f_{ijk} + (z_i - z_k) U_{ij}^* f_{ijk} + (z_i - z_k) C_2 f_{ikj} \}$$

$$+\left(z_i - z_j\right) U_{ik}^* f_{ikj} + \left[\left(z_i - z_j\right) + \left(z_i - z_k\right)\right] U_{jk}^* f_{jki} \}, \quad (3.3.26c)$$

j inci parçacığa etkiyen kuvvet bileşenleri Denk.(3.3.7a,b,c), Denk.(3.3.10a,b,c) ve Denk.(3.3.19a,b,c) yi kullanarak x, y ve z yönlerinde

$$\begin{aligned} (F_{jx})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ & \left(x_j - x_i\right) C_1 f_{ijk} + \left(x_j - x_k\right) U_{ij}^* f_{ijk} + \left[\left(x_j - x_i\right) + \left(x_j - x_k\right)\right] U_{ik}^* f_{ikj} \\ & + \left(x_j - x_k\right) C_3 f_{jki} + \left(x_j - x_i\right) U_{jk}^* f_{jki} \} \end{aligned} \quad (3.3.27a)$$

$$\begin{aligned} (F_{jy})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ & \left(y_j - y_i\right) C_1 f_{ijk} + \left(y_j - y_k\right) U_{ij}^* f_{ijk} + \left[\left(y_j - y_i\right) + \left(y_j - y_k\right)\right] U_{ik}^* f_{ikj} \\ & + \left(y_j - y_k\right) C_3 f_{jki} + \left(y_j - y_i\right) U_{jk}^* f_{jki} \} \end{aligned} \quad (3.3.27b)$$

$$\begin{aligned} (F_{jz})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ & \left(z_j - z_i\right) C_1 f_{ijk} + \left(z_j - z_k\right) U_{ij}^* f_{ijk} + \left[\left(z_j - y_i\right) + \left(z_j - z_k\right)\right] U_{ik}^* f_{ikj} \\ & + \left(z_j - z_k\right) C_3 f_{jki} + \left(z_j - z_i\right) U_{jk}^* f_{jki} \} \end{aligned} \quad (3.3.27c)$$

ve k inci parçacığa etkiyen kuvvet bileşenleri Denk.(3.3.9a,b,c), Denk.(3.3.12a,b,c) ve Denk.(3.3.21a,b,c) yi kullanarak x, y ve z yönlerinde

$$\begin{aligned} (F_{kx})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \{ & \left[\left(x_k - x_i\right) + \left(x_k - x_j\right)\right] U_{ij}^* f_{ijk} + \left(x_k - x_i\right) C_2 f_{ikj} + \left(x_k - x_j\right) U_{ik}^* f_{ikj} \\ & + \left(x_k - x_j\right) C_3 f_{jki} + \left(x_k - x_i\right) U_{jk}^* f_{jki} \} \end{aligned} \quad (3.3.28a)$$

$$(F_{ky})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \left\{ \left[(y_k - y_i) + (y_k - y_j) \right] U_{ij}^* f_{ijk} + (y_k - y_i) C_2 f_{ikj} + (y_k - y_j) U_{ik}^* f_{ikj} \right. \\ \left. + (y_k - y_j) C_3 f_{jki} + (y_k - y_i) U_{jk}^* f_{jki} \right\} \quad (3.3.28b)$$

$$(F_{kz})_3 = \frac{2A}{r_0^2} B_3 \left\{ \left[(z_k - z_i) + (z_k - z_j) \right] U_{ij}^* f_{ijk} + (z_k - z_i) C_2 f_{ikj} + (z_k - z_j) U_{ik}^* f_{ikj} \right. \\ \left. + (z_k - z_j) C_3 f_{jki} + (z_k - z_i) U_{jk}^* f_{jki} \right\} \quad (3.3.28c)$$

dir.

Böylece, i inci parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvet bileşenleri iki cisim ve üç cisim etkileşmelerinden meydana gelen kuvvet bileşenlerinin toplamıdır. Eğer, x yönündeki toplam kuvveti $(F_{ix})_T$ ile gösterirsek

$$(F_{ix})_T = (F_{ix})_2 + (F_{ix})_3 \quad (3.3.29)$$

olur.

(3.3.29) denklemi, (3.3.22a) denklemi ve (3.3.26a) denkleminde yararlanarak

$$(F_{ix})_T = \frac{2A}{r_0^2} \left\{ B_2 \left[(x_i - x_j) C_1 + (x_i - x_k) C_2 \right] + B_3 \left[(x_i - x_j) C_1 f_{ijk} \right. \right. \\ \left. \left. + (x_i - x_k) U_{ij}^* f_{ijk} + (x_i - x_k) C_2 f_{ikj} + (x_i - x_j) U_{ik}^* f_{ikj} \right. \right. \\ \left. \left. + \left[(x_i - x_j) + (x_i - x_k) \right] U_{jk}^* f_{jki} \right] \right\} \quad (3.3.30)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde i inci parçacığa etkiyen diğer kuvvet bileşenleri ve j., k. parçacıklara etkiyen kuvvet bileşenleri yazılabilir. (3.3.30) denklemini, N parçacıktan oluşmuş bir sistem için genelleştirirsek;

$$(F_{\mathbf{x}})_T = B_2 \sum_{i,j} \left(-\frac{\partial U_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} \right) + B_3 \sum_{i,j,k} \left(-\frac{\partial W_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})}{\partial x_i} \right) \quad (3.3.31)$$

şeklinde yazabiliriz.

Yukarıda ifade ettiğimiz potansiyel ve kuvvet ifadeleri bu görünüşleri ile bir bilgisayar simülasyonu için uygun değildir. Potansiyel ve kuvvet ifadelerindeki bütün nicelikler skalalandırılmış bir formda ifade edilmelidir. Bu anlamda konum koordinatları $r_{ij}^* = r_{ij}/r_0$ şeklinde ve Moleküler Dinamik zaman adımı da $\Delta t = [mr_0^2/2A]^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklık, r_0 , aynı atomların denge uzaklığı, m; sistemimiz aynı cins atomlardan oluşmuş ise herhangi bir atomun kütlesi, sistem farklı atomlardan oluşmuş ise sistemin indirgenmiş kütlesi olmalıdır. Sadece lityum atomlarından oluşmuş bir sistem gözönüne alırsak; $r_0(\text{Li-Li}) = 2.6729 \text{ \AA}$, $A=4.16 \text{ eV}$, $m=6.939 \text{ a.u.} \approx 1.152 \times 10^{-26} \text{ kg}$ değerlerini kullanarak moleküler zaman adım büyüklüğünü $\Delta t = 2.4865 \times 10^{-14} \text{ sn}$ olarak buluruz.

Moleküler Dinamik zaman adımının $\approx 10^{-14} \text{ sn}$ olması; gözönüne aldığımız sistemdeki bütün parçacıkların davranışlarını, yani parçacıkların konumunu, hızını, enerjisini ve momentumunu 10^{-14} sn lik aralıklarla takip edilebiliyor olması demektir

(Woodcock, 1970). $\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$ şeklinde sürekli formdaki bir denklemi kesikli hale getirerek çözebilmenin esası, seçilen zaman adımlarının 10^{-14} sn veya daha küçük seçilmesinden ileri gelmektedir. Hesaplar yapılırken nümerik kararlılığı sağlamak bakımından 10^{-14} sn yerine 10^{-15} sn veya 10^{-16} sn lik zaman adımları seçilir.

4. SONUÇLAR

Yüksek Lisans çalışması olarak yaptığımız bu çalışmadaki amacımız; daha sonraki çalışmalarımız için Moleküler Dinamik simülasyon metodu hakkında bilgi edinmek ve iki cisim etkileşmelerini karakterize eden bir potansiyel enerji fonksiyonu (Lennard- Jones Potansiyelini) kullanılarak 256 atomdan oluşmuş argon sistemi için hazırlanmış olan bilgisayar programını iki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden bir potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) için düzenlemek, işletmek ve elde ettiğimiz yeni programla Lityum klastırları için hesap yapmaktır.

Amacımız doğrultusunda;

1- Eski programı işlettik

2- İki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden potansiyel enerji fonksiyonunu kullanarak; üç parçacık sistemi için her parçacığa etkiyen iki ve üç cisim kuvvet bileşenlerini dolayısıyla her parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvet ifadesini türettik. 3 parçacık için elde ettiğimiz sonuçları kullanarak N keyfi bir değer olmak üzere, N parçacıktan oluşmuş bir sistemde her parçacık üzerine etkiyen kuvvet bileşenlerini, dolayısıyla toplam kuvveti hesaplayabiliriz.

3- Potansiyel enerji fonksiyonu ve buradan elde edilen kuvvetler için programı yeniden düzenledik ve programın doğru çalışıp çalışmadığını ya da yaptığımız düzenlemenin doğru olup olmadığını test etmek için, 256 atomdan oluşmuş argon sistemi için argon parametrelerini, fakat potansiyelde Lityum için hesaplanan potansiyel parametrelerini (Kolsuz, Çivi ve Erkoç,1995) kullanarak programı işlettik. Kabaca 10^{-14} sn lik zamanı bir Moleküler Dinamik (MD) zaman adımı olarak sistemin 1000 Moleküler Dinamik zaman adımındaki davranışını, ilk 500 adımda parçacıkların hızlarını istenilen sıcaklıktaki hıza göre skalalandırarak, ilk 500 adımdan sonraki 500 adımda ise parçacıkları tamamen serbest bırakarak inceledik. Sistemin potansiyel ve kinetik enerjilerinin Moleküler Dinamik zaman adımlarına göre grafiklerini çizdiğimiz zaman Şekil (4.1-2) kabaca 400-500 MD zaman adımında sistemin kararlı yapıya oturmaya başladığını, yani adım sayısı başka bir ifadeyle zaman ilerlerken potansiyel ve kinetik enerjinin değişmediğini gördük. Belli bir zaman adımından sonra sistemin potansiyel ve kinetik enerjisinin zamanla değişmemesi sistemin kararlı yapıya oturduğunu, başka bir ifadeyle sistemdeki her parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvetin sıfır olduğunu ifade eder. Bu durum simülasyonun bir sonucu olup yaptığımız programın kabaca doğru işlediğini gösterir.

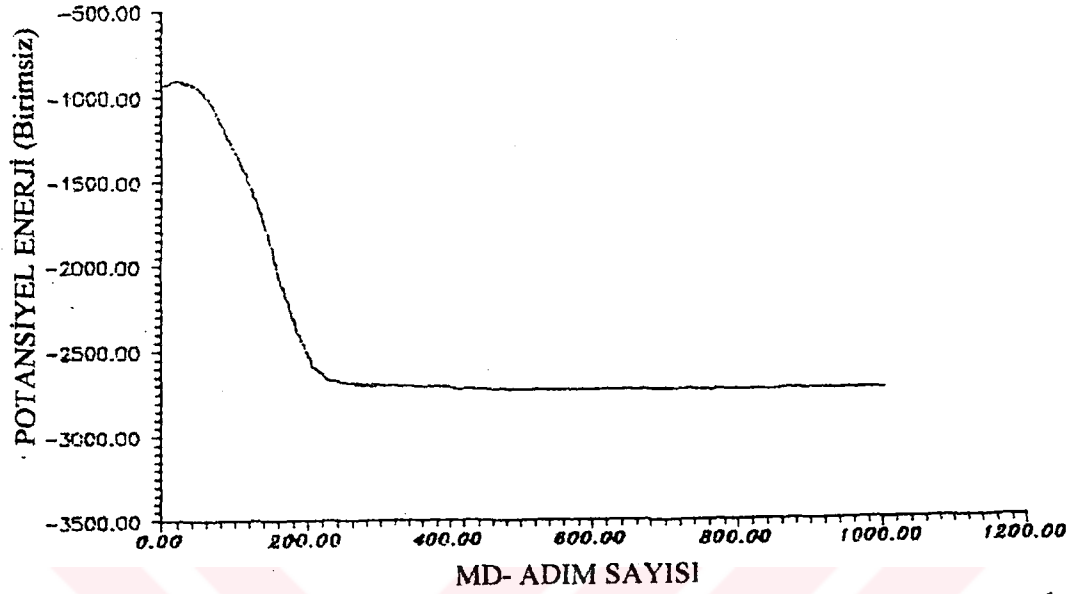
4- fcc(100) düzleminde seçilen Li_3 (3,0), Li_4 (4,0), Li_4 (3,1), Li_5 (4,1), Li_6 (4,2) mikroklastırların denge durumlarını araştırdık. Sıcaklık olarak 10 °K seçtik ve kabaca her adımda hızları skalalandırarak 2500 adımda skalalandırma işlemine devam ettik bundan sonra 1500 adım sistemi serbest bıraktık. Kullanılan potansiyel parametreleri Tablo-1 de, elde edilen sonuçlar ise Tablo-2 dedir. Tablo-2 de verilen Literatür değerleri 0 °K de yapılan hesap sonuçlarıdır.

Tablo 4.1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler (Kolsuz, Çivi ve Erkoç,1995)

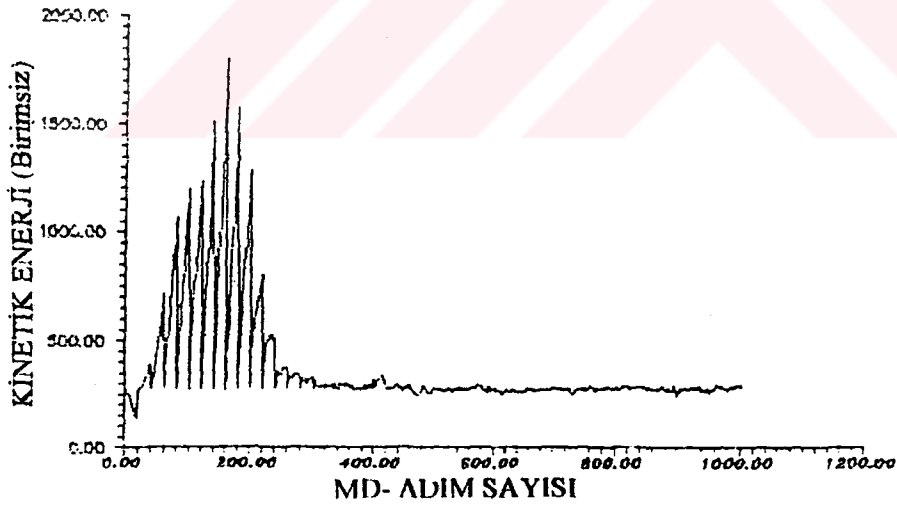
r_0 (°A)	2.6729
$-\epsilon_0$ (eV)	1.040
A (eV)	4.16
n	0.953009759
$B_2 (B_{Li-Li})$	0.47164059
$B_3 (B_{Li-Li-Li})$	-0.86610413

Tablo 4.2. Lityum mikroklastırları için atom başına ortalama potansiyel enerji (E_b kcal /mol)

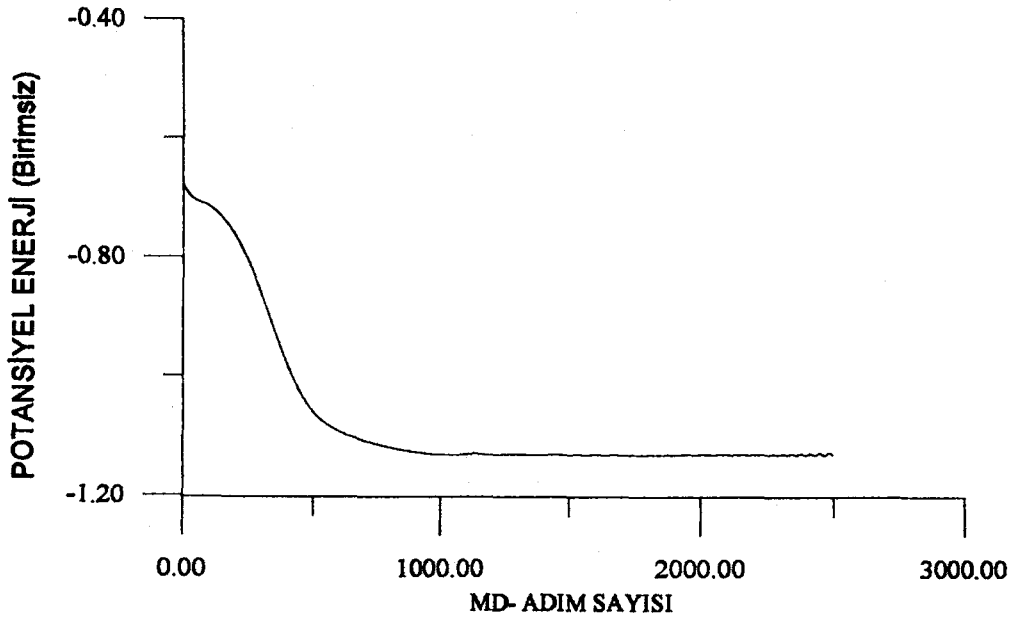
Mikroklastır	$-E_b$ (hesaplanan)	$-E_b$ (Kolsuz, Çivi ve Erkoç,1995)	$-E_b$ (Hıra ve Ray,1989)
Li_3 (3,0)	9.03	8.53	8.32
Li_4 (4,0)	11.48	-	12.01
Li_4 (3,1)	11.51	11.26	11.20
Li_5 (4,1),	13.61	13.49	12.54
Li_6 (4,2)	15.49	14.75	15.23



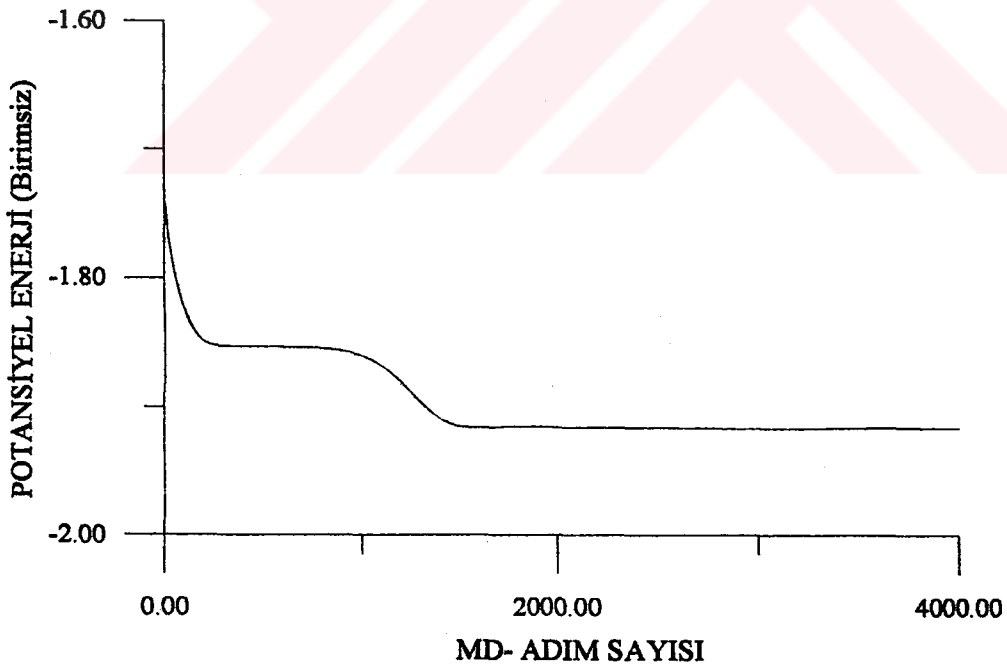
Şekil 4.1. Argon sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi ($U^* = U / \epsilon$)



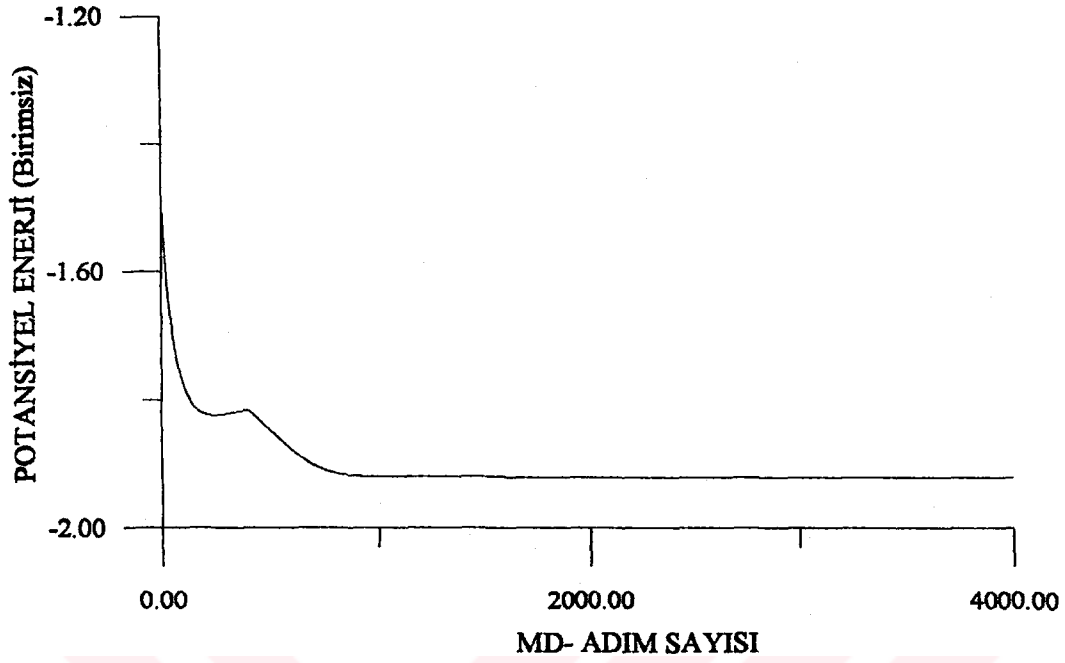
Şekil 4.2. Argon sistemi için kinetik enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi



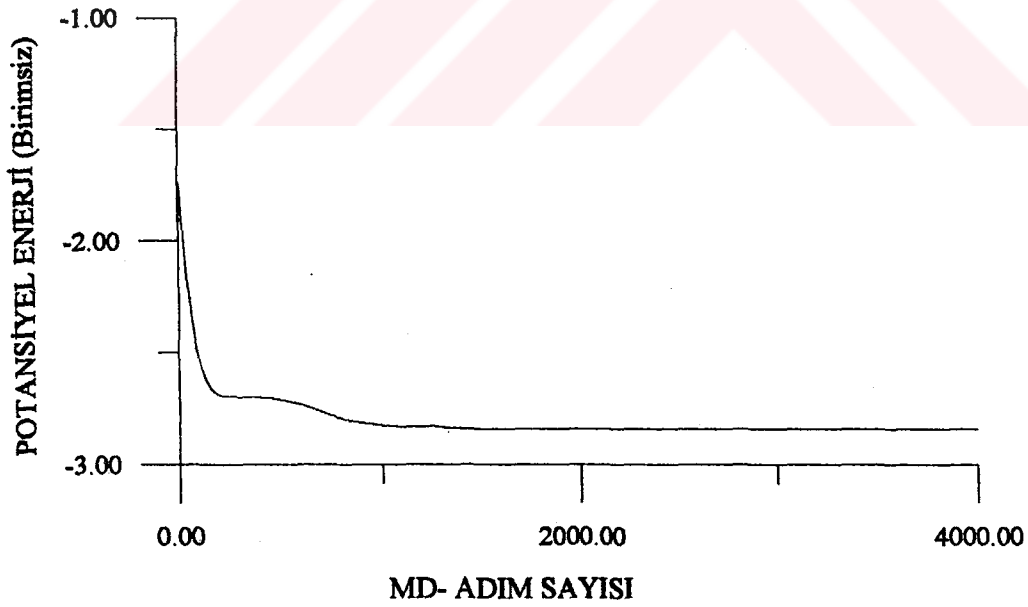
Şekil 4.3. $\text{Li}_3 (3,0)$, sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi



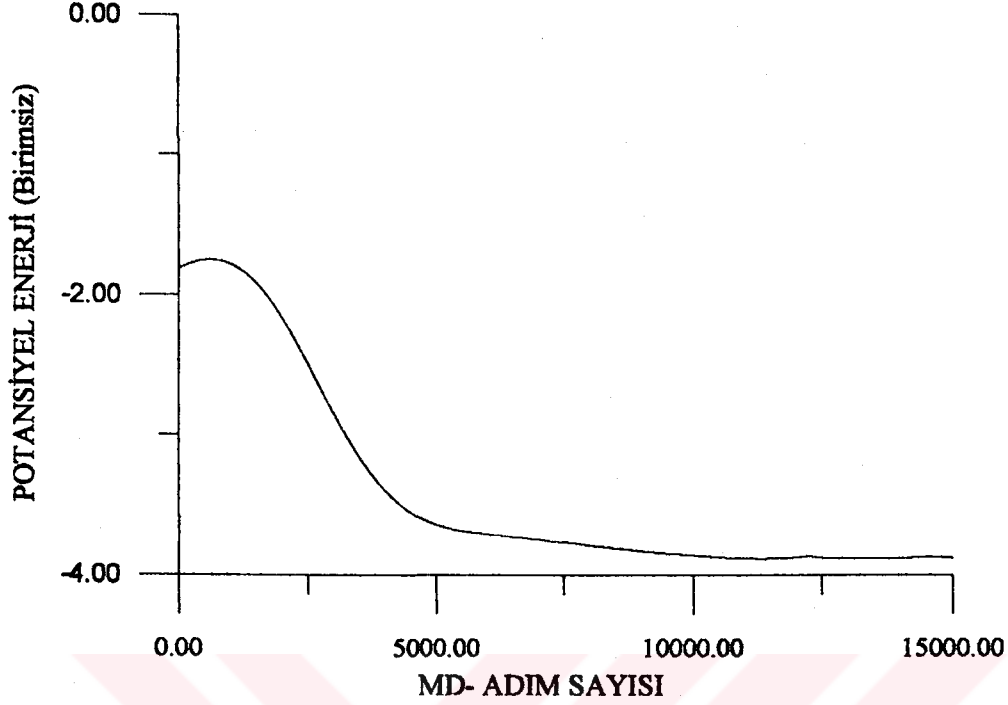
Şekil 4.4. $\text{Li}_4 (4,0)$ sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi



Şekil 4.5. $\text{Li}_4 (3,1)$, sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi



Şekil 4.6. $\text{Li}_5 (4,1)$ sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi



Şekil 4.7. $\text{Li}_6(4,2)$ sistemi için potansiyel enerjinin Moleküler Dinamik zaman adımına göre değişimi

Bu mikroklastırlar için birimsiz potansiyel enerjilerin Moleküler dinamik zaman adımlarına göre Şekil (4.3- 7) de verilmiştir

Sonuç olarak, iki ve üç cisim etkileşmelerini ihtiva eden (PEF) nun programa adaptasyonu doğrudur, Li_n , O-Li_n , H-Li_n sistemleri için potansiyel parametrelerimiz mevcut olup program bu haliyle Li_n sistemlerine uygulanabilir, O-Li_n ve H-Li_n sistemi için programda bazı değişikliklerin yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

ALDER, B.J. ve WAINWRIGHT, T.E., (1959). Studies in Molecular Dynamics .I. General Method, *The Journal of Chemical Physics*, 31, 459

ANDERSEN, H.C., (1980). Molecular Dynamics Simulation at Constant Pressure and/or Temperature, *J. Chem. Phys.*, 72,2384

BEEEMAN, D., (1976). Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations, *Journal of Computational Physics*, 20, 130-139

ERKOÇ, Ş., (1988). Ders Notları, *O.D.T.Ü., Fen-Edebiyat Fak. Fiz. Böl.*, Ankara

ERKOÇ, Ş., (1989). A New Empirical Many-Body Potential Energy Function: Application to Microclusters, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 152, 447

ERKOÇ, Ş., (1989). A New Empirical Many-Body Potential Energy Function: Application to Microclusters, Elements in B.C.C., F.C.C. and H.C.P. Structures, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 155, 461

ERKOÇ, Ş., (1992). A New Class of Empirical Many-Body Potential Energy Function: for Bulk and Cluster Properties, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 161, 211

HALICIOĞLU, T. ve BAUSCHLICHER, C.W.,Ş., (1988). Physics of Microclusters, *Rep. Prog. Phys.*,51,883-921

HEERMAN, D.W., (1986). Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany

HIRA, A.S. ve RAY, A.K., (1989). Ab initio of H Chemisorption on Li Clusters in fcc(100) symmetry, *Physical Review B*, 40,3507

JELLINEK, J., BECK, T.L. ve BERRY, R.S., (1986). Solid- Liquid Phase Changes in Simulated Isoergenic Ar₁₃, *J. Chem. Phys.*, 84,2783

- KOLSUZ, N., ÇİVİ, M. ve ERKOÇ, Ş., (1995).** Empirical Many-Body Potential Energy Function Calculation for Lithium Clusters in B.C.C. and F.C.C Surface Symmetries, And Chemisorption Energy of Atomic Oxygen on Lithium B.C.C.Clusters, **Modern Physics Letters A**, 10, 125-131
- NOSE, S., (1984).** A Unified Formulation of Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, **J. Chem. Phys.**, 81,511
- ÖZDAMAR, K., (1988).** Bilgisayar ile Benzetim Yöntemleri (Benzetime Giriş), Anadolu Üniversitesi Yayınları, No.281, Eskişehir
- SHANNON, R.E., (1975).** System Simulation, Prentice- Hill, London
- TOXVAERD, S., (1982).** A New Algorithm for Molecular Dynamics Calculations, **Journal of Computational Physics**, 47, 444-451
- VERLET, L., (1967).** Computer " Experiments " on Classical Fluids .I. Thermodynamical Properties of Lennard- Jones Molecules, **Physical Review**, 159, 98
- WOODCOCK, L., (1970).** Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts, **Chemical Physics Letters**, 10,3

EK 1. Moleküler Dinamik Simulasyon Programı

C.....

C.....

C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
 DIMENSION FX(256),FY(256),FZ(256)
 DIMENSION VX(256),VY(256),VZ(256)
 COMMON /COOR/ X(256),Y(256),Z(256)
 OPEN(3,FILE='SIM2.DAT')

C.....Giris dataları

NPART=256
 DEN=0.83134
 SIDE=6.7
 TREF=0.722
 RCOFF=2.5
 H=0.064
 IREP=20
 ISTOP=500
 ITIME=1000
 ISET=555
 RN=0.953009759
 AA=4.16
 B11=0.4716406
 B111=-0.866104

C.....

A=SIDE/4.0
 SIDEH=0.5*SIDE
 HSQ=H*H
 HSQ2=0.5*HSQ
 NPARTM=NPART-1
 RCOFFS=RCOFF*RCOFF
 TSCALE=16.0/(1.0*NPART-1.0)
 VAVER=1.13*SQRT(TREF/24.0)

C.....

N3=3*NPART
 IOF1=NPART
 IOF2=2*NPART
 GGS=GGSAYI(ISET)

C.....fcc kristal yapısına sahip, kenar uzunluğu SIDE olan bir kutu

C.....İçerisindeki atomların başlangıç koordinatlarının belirlenmesi

IJK=0
 DO 10 LG=0,1
 DO 10 I=0,3
 DO 10 J=0,3
 DO 10 K=0,3
 IJK=IJK+1
 X(IJK)=I*A+LG*A*0.5
 Y(IJK)=J*A+LG*A*0.5

```

      Z(IJK)=K*A
10  CONTINUE
      DO 15 LG=1,2
      DO 15 I=0,3
      DO 15 J=0,3
      DO 15 K=0,3
      IJK=IJK+1
      X(IJK)=I*A+(2-LG)*A*0.5
      Y(IJK)=J*A+(LG-1)*A*0.5
      Z(IJK)=K*A+A*0.5
15  CONTINUE
C.....Maxwell dağılımından faydalanarak atomların başlangıç hızlarının
C.....belirlenmesi
      CALL MXWELL(VX,VY,VZ,N3,H,TREF,ISET)
      DO 50 I=1,NPART
      FX(I)=0.0
      FY(I)=0.0
      FZ(I)=0.0
50  CONTINUE
C.....
C.....
      DO 200 ICLOCK=1,ITIME
      DO 210 I=1,NPART
      X(I)=X(I)+VX(I)+FX(I)
      Y(I)=Y(I)+VY(I)+FY(I)
      Z(I)=Z(I)+VZ(I)+FZ(I)
210 CONTINUE
C.....Peryodik sınır şartlarının uygulanması
      DO 215 I=1,NPART
      IF(X(I).LT.0.0) X(I)=X(I)+SIDE
      IF(X(I).GT.SIDE) X(I)=X(I)-SIDE
      IF(Y(I).LT.0.0) Y(I)=Y(I)+SIDE
      IF(Y(I).GT.SIDE) Y(I)=Y(I)-SIDE
      IF(Z(I).LT.0.0) Z(I)=Z(I)+SIDE
      IF(Z(I).GT.SIDE) Z(I)=Z(I)-SIDE
215 CONTINUE
C.....Hızların hesabı
      DO 220 I=1,NPART
      VX(I)=VX(I)+FX(I)
      VY(I)=VY(I)+FY(I)
      VZ(I)=VZ(I)+FZ(I)
220 CONTINUE
C.....İkili etkileşmelerden ileri gelen potansiyel ve her parçacık üzerine
C.....etkiyen kuvvet bileşenlerinin hesabı
      VIR=0.0
      EPOT2=0.0
      DO 225 I=1,NPART
      FX(I)=0.0

```

```

    FY(I)=0.0
    FZ(I)=0.0
225 CONTINUE
C.....
    DO 270 I=1,NPARTM
    IP1=I+1
    DO 270 J=IP1,NPART
    CALL DIS(I,J,SIDE,RIJ,RIJ2,XX,YY,ZZ)
    IF(RIJ2.GT.RCOFFS) GO TO 270
    CALL TWOB(RN,RIJ,XX,YY,ZZ,UIJ,FIJ,FXIJ,FYIJ,FZIJ)
    EPOT2=EPOT2+UIJ
    FX(I)=FX(I)+FXIJ
    FY(I)=FY(I)+FYIJ
    FZ(I)=FZ(I)+FZIJ
    FX(J)=FX(J)-FXIJ
    FY(J)=FY(J)-FYIJ
    FZ(J)=FZ(J)-FZIJ
270 CONTINUE
C.....
    EPOT3=0.0
    NM1=NPART-1
    NM2=NM1-1
    DO 280 I=1,NM2
    IP1=I+1
    DO 280 J=IP1,NM1
    JP1=J+1
    DO 280 K=JP1,NPART
    CALL DIS(I,K,SIDE,RIK,RIK2,XXIK,YYIK,ZZIK)
    IF(RIK2.GT.RCOFFS) GO TO 7
    CALL TWOB(RN,RIK,XXIK,YYIK,ZZIK,UIK,FIK,FXIK,FYIK,FZIK)
    GO TO 8
7   UIJ=0.0
    FIJ=0.0
    FXIJ=0.0
    FYIJ=0.0
    FZIJ=0.0
8   CALL DIS(I,K,SIDE,RIK,RIK2,XXIK,YYIK,ZZIK)
    IF(RIK2.GT.RCOFFS) GO TO 9
    CALL TWOB(RN,RIK,XXIK,YYIK,ZZIK,UIK,FIK,FXIK,FYIK,FZIK)
    GO TO 11
9   UIK=0.0
    FIK=0.0
    FXIK=0.0
    FYIK=0.0
    FZIK=0.0
11  CALL DIS(J,K,SIDE,RJK,RJK2,XXJK,YYJK,ZZJK)
    IF(RJK2.GT.RCOFFS) GO TO 13
    CALL TWOB(RN,RJK,XXJK,YYJK,ZZJK,UJK,FJK,FXJK,FYJK,FZJK)

```

```

GO TO 17
13  UJK=0.0
    FJK=0.0
    FXJK=0.0
    FYJK=0.0
    FZJK=0.0
C....Üç cisim etkileşimleri burada hesaplanıyor.
17  FXXIJ=(RIK2+RJK2)
    FXXIK=(RIJ2+RJK2)
    FXXJK=(RIJ2+RIK2)
    F123=EXP(-FXXIJ)
    F132=EXP(-FXXIK)
    F231=EXP(-FXXJK)
    WIJ=UIJ*F123
    WIK=UIK*F132
    WJK=UJK*F231
    WLJK=WIJ+WIK+WJK
C.....
    FXIJ11=XXIJ*FIJ*F123
    FXIJ12=XXIK*UIJ*F123
    FXIK13=XXIK*FIK*F132
    FXIK14=XXIJ*UIK*F132
    FXJK15=0.0
    FXJK16=(XXIJ+XXIK)*UJK*F231
C.....
    FYIJ11=YYIJ*FIJ*F123
    FYIJ12=YYIK*UIJ*F123
    FYIK13=YYIK*FIK*F132
    FYIK14=YYIJ*UIK*F132
    FYJK15=0.0
    FYJK16=(YYIJ+YYIK)*UJK*F231
C.....
    FZIJ11=ZZIJ*FIJ*F123
    FZIJ12=ZZIK*UIJ*F123
    FZIK13=ZZIK*FIK*F132
    FZIK14=ZZIJ*UIK*F132
    FZJK15=0.0
    FZJK16=(ZZIJ+ZZIK)*UJK*F231
C.....
    FXTHR1=FXIJ11+FXIJ12+FXIK13+FXIK14+FXJK16
    FYTHR1=FYIJ11+FYIJ12+FYIK13+FYIK14+FYJK16
    FZTHR1=FZIJ11+FZIJ12+FZIK13+FZIK14+FZJK16
    FXTHR1=B111*FXTHR1
    FYTHR1=B111*FYTHR1
    FZTHR1=B111*FZTHR1
C.....
    FXIJ21=-XXIJ*FIJ*F123
    FXIJ22=XXJK*UIJ*F123

```

$FXIK23=0.0$
 $FXIK24=(-XXIJ+XXJK)*UIK*F132$
 $FXJK25=XXJK*FJK*F231$
 $FXJK26=-XXIJ*UJK*F231$

C.....

$FYIJ21=-YYIJ*FIJ*F123$
 $FYIJ22=YYJK*UIJ*F123$
 $FYIK23=0.0$
 $FYIK24=(-YYIJ+YYJK)*UIK*F132$
 $FYJK25=YYJK*FJK*F231$
 $FYJK26=-YYIJ*UJK*F231$

C.....

$FZIJ21=-ZZIJ*FIJ*F123$
 $FZIJ22=ZZJK*UIJ*F123$
 $FZIK23=0.0$
 $FZIK24=(-ZZIJ+ZZJK)*UIK*F132$
 $FZJK25=ZZJK*FJK*F231$
 $FZJK26=-ZZIJ*UJK*F231$

C.....

$FXTHR2=FXIJ21+FXIJ22+FXIK24+FXJK25+FXJK26$
 $FYTHR2=FYIJ21+FYIJ22+FYIK24+FYJK25+FYJK26$
 $FZTHR2=FZIJ21+FZIJ22+FZIK24+FZJK25+FZJK26$
 $FXTHR2=B111*FXTHR2$
 $FYTHR2=B111*FYTHR2$
 $FZTHR2=B111*FZTHR2$

C.....

$FXIJ31=0.0$
 $FXIJ32=-(XXIK+XXJK)*UIJ*F123$
 $FXIK33=-XXIK*FIK*F132$
 $FXIK34=-XXJK*UIK*F132$
 $FXJK35=-XXJK*FJK*F231$
 $FXJK36=-XXIK+UJK*F231$

C.....

$FYIJ31=0.0$
 $FYIJ32=-(YYIK+YYJK)*UIJ*F132$
 $FYIK33=-YYIK*FIK*F132$
 $FYIK34=-YYJK*UIK*F132$
 $FYJK35=-YYJK*FJK*F231$
 $FYJK36=-YYIK*UJK*F231$

C.....

$FZIJ31=0.0$
 $FZIJ32=-(ZZIK+ZZJK)*UIJ*F123$
 $FZIK33=-ZZIK*FIK*F132$
 $FZIK34=-ZZJK*UIK*F132$
 $FZJK35=-ZZJK*FJK*F231$
 $FZJK36=-ZZIK*UJK*F231$

C.....

$FXTHR3=FXIJ32+FXIK33+FXIK34+FXJK35+FXJK36$

```

FYTHR3=FYIJ32+FYIK33+FYIK34+FYJK35+FYJK36
FZTHR3=FZIJ32+FZIK33+FZIK34+FZJK35+FZJK36
FXTHR3=B111*FXTHR3
FYTHR3=B111*FYTHR3
FZTHR3=B111*FZTHR3

```

C.....

```

EPOT3=EPOT3+WJK
FX(I)=FX(I)+FXTHR1
FY(I)=FY(I)+FYTHR1
FZ(I)=FZ(I)+FZTHR1
FX(J)=FX(J)+FXTHR2
FY(J)=FY(J)+FYTHR2
FZ(J)=FZ(J)+FZTHR2
FX(K)=FX(K)+FXTHR3
FY(K)=FY(K)+FYTHR3
FZ(K)=FZ(K)+FZTHR3

```

280 CONTINUE

C.....

```

DO 285 I=1,NPART
FX(I)=FX(I)*HSQ2
FY(I)=FY(I)*HSQ2
FZ(I)=FZ(I)*HSQ2

```

285 CONTINUE

C.....Hızların hesaplanması

```

DO 300 I=1,NPART
VX(I)=VX(I)+FX(I)
VY(I)=VY(I)+FY(I)
VZ(I)=VZ(I)+FZ(I)

```

300 CONTINUE

C.....Kinetik enerji hesabı

```

EKin=0.0
DO 305 I=1,NPART
EKin=EKin+VX(I)*VX(I)
EKin=EKin+VY(I)*VY(I)
EKin=EKin+VZ(I)*VZ(I)

```

305 CONTINUE

```

EKin=EKin/HSQ

```

C.....Ortalama hızların hesabı

```

VEL=0.0
COUNT=0.0
DO 306 I=1,NPART
VXX=VX(I)*VX(I)
VYY=VY(I)*VY(I)
VZZ=VZ(I)*VZ(I)
SQ=SQRT(VXX+VYY+VZZ)
SQT=SQ/H
IF(SQT.GT.VAVER) COUNT=COUNT+1
VEL=VEL+SQ

```

```

306 CONTINUE
    VEL=VEL/H
C.....
    IF(ICLOCK.LT.ISTOP) THEN
    IF((ICLOCK/IREP)*IREP.EQ.ICLOCK) THEN
        TS=TSCALE*EKIN
        SC=TREF/TS
        SC=SQRT(SC)
        DO 310 I=1,NPART
            VX(I)=VX(I)*SC
            VY(I)=VY(I)*SC
            VZ(I)=VZ(I)*SC
310 CONTINUE
        EKIN=TREF/TSCALE
        END IF
        END IF
        EK=24.0*EKIN
        EPOT=B11*EPOT2+B111*EPOT3
        EPOT=4.0*EPOT
        ETOT=EK+EPOT
        TEMP=TSCALE*EKIN
        PRES=DEN*16.0*(EKIN-VIR)/NPART
        VEL=VEL/NPART
        RP=(COUNT/256.0)*100.0
        WRITE(3,500)ICLOCK,EPOT,EK,ETOT
500 FORMAT(I6,3X,F15.6,3X,F15.6,3X,F15.6)
200 CONTINUE
    STOP
    END

```

```

SUBROUTINE MXWELL(VX,VY,VZ,N3,H,TREF,ISET)
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION VX(256),VY(256),VZ(256)
REAL U1,U2,V1,V2,S,R
NPART=N3/3
IOF1=NPART
IOF2=2*NPART
TSCALE=16.0/(1.0*NPART-1.0)
C.....Atomların baslangic hızlarının atanması
DO 10 I=1,NPART,2
1 U1=GGSA YI(ISET)
  U2=GGSA YI(ISET)
  V1=2.0*U1-1.0
  V2=2.0*U2-1.0
  S=V1*V1+V2*V2
  IF(S.GE.1.0) GO TO 1
  R=-2.0*DLOG(S)/S

```

```

      VX(I)=V1*SQRT(R)
      VX(I+1)=V2*SQRT(R)
10  CONTINUE
      DO 20 I=1,NPART,2
2   U1=GGSA YI(ISET)
      U2=GGSA YI(ISET)
      V1=2.0*U1-1.0
      V2=2.0*U2-1.0
      S=V1*V1+V2*V2
      IF(S.GE.1.0) GO TO 2
      R=-2.0*DLOG(S)/S
      VY(I)=V1*SQRT(R)
      VY(I+1)=V2*SQRT(R)
20  CONTINUE
      DO 30 I=1,NPART,2
3   U1=GGSA YI(ISET)
      U2=GGSA YI(ISET)
      V1=2.0*U1-1.0
      V2=2.0*U2-1.0
      S=V1*V1+V2*V2
      IF(S.GE.1.0) GO TO 3
      R=-2.0*DLOG(S)/S
      VZ(I)=V1*SQRT(R)
      VZ(I+1)=V2*SQRT(R)
30  CONTINUE
C.....
      EKin=0.0
      SP=0.0
      DO 40 I=1,NPART
      SP=SP+VX(I)
40  CONTINUE
      SP=SP/NPART
      DO 41 I=1,NPART
      VX(I)=VX(I)-SP
      EKin=EKin+VX(I)*VX(I)
41  CONTINUE
      SP=0.0
      DO 42 I=1,NPART
      SP=SP+VY(I)
42  CONTINUE
      SP=SP/NPART
      DO 43 I=1,NPART
      VY(I)=VY(I)-SP
      EKin=EKin+VY(I)*VY(I)
43  CONTINUE
      SP=0.0
      DO 44 I=1,NPART
      SP=SP+VZ(I)

```

```

44  CONTINUE
    SP=SP/NPART
    DO 45 I=1,NPART
        VZ(I)=VZ(I)-SP
        EKIN=EKIN+VZ(I)*VZ(I)
45  CONTINUE
    TS=TSCALE*EKIN
    SC=TREF/TS
    SC=SQRT(SC)
    SC=SC*H
    DO 50 I=1,NPART
        VX(I)=VX(I)*SC
        VY(I)=VY(I)*SC
        VZ(I)=VZ(I)*SC
50  CONTINUE
    RETURN
    END

```

C...Gelişigüzel sayı üretimi

```

FUNCTION GGSAYI(ISET)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DATA F/1027/,B1T31/2147483647/
DATA I/0/,R/566387/
IF(LEQ.0) GO TO 1
R=MOD(R*F,B1T31)
GGSAYI=R/B1T31
RETURN
1  I=1
R=MOD(ISET*F,B1T31)
GGSAYI=R/B1T31
RETURN
END

```

```

C
C
SUBROUTINE TWOB(RN,RIJ,XX,YY,ZZ,UIJ,FIJ,FXIJ,FYIJ,FZIJ)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
AL=ALOG(2)
B11=0.4716406
C....
RS=1.0/RIJ
RSN=RS**RN
RN2=RN+2.0
RSN2=RS**RN2
RSN2N=RN*RSN2
RSNAL=2.0*AL*RSN
RRS=RSN2N+RSNAL
RS2=RIJ**2
UIJ1=RSN*EXP(-AL*RS2)

```

```

UIJ=UIJ1*(UIJ1-1.00)
FIJ1=RRS*EXP(-AL*RS2)
FIJ=FIJ1*(UIJ1-0.5)
FXIJ=XX*FIJ
FYIJ=YY*FIJ
FZIJ=ZZ*FIJ
FXIJ=B11*FXIJ
FYIJ=B11*FYIJ
FZIJ=B11*FZIJ
RETURN
END

```

C...

C....

```

SUBROUTINE DIS(I,J,SIDE,RIJ,RIJ2,XX,YY,ZZ)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/COOR/ X(256),Y(256),Z(256)
SIDEH=0.5*SIDE
XX=X(I)-X(J)
YY=Y(I)-Y(J)
ZZ=Z(I)-Z(J)
IF(XX.LT.-SIDEH) XX=XX+SIDE
IF(XX.GT.SIDEH) XX=XX-SIDE
IF(YY.LT.-SIDEH) YY=YY+SIDE
IF(YY.GT.SIDEH) YY=YY-SIDE
IF(ZZ.LT.-SIDEH) ZZ=ZZ+SIDE
IF(ZZ.GT.SIDEH) ZZ=ZZ-SIDE
RIJ2=XX*XX+YY*YY+ZZ*ZZ
RIJ=SQRT(RIJ2)
RETURN
END

```