

**47066**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HNC YAKLAŞIKLIĞI ALTINDA LJ AKIŞKANININ YAPI  
VE  
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emine CAN**

**F.B.E Fizik Bölümü Anabilim Dalında**

**Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Handan GÜRBÜZ**

**İSTANBUL,1995**

| <b>İÇİNDEKİLER</b>   | <b>Sayfa<br/>No</b> |
|--|---------------------|
| TEŞEKKÜR   | I                   |
| ÖZET   | II                  |
| SUMMARY  | III                 |
| <b>BÖLÜM 1</b>   |                     |
| <b>GİRİŞ</b>   | <b>1</b>            |
| <b>BÖLÜM 2 SIVI HAL KURAMLARI</b>                                    |                     |
| (2.1) Çift potensiyel yaklaşımı                                      | 3                   |
| (2.2) Hypernetted-Chain ve Percus-Yevick Yaklaşıklığı                | 4                   |
| (2.3) Çift Dağılım Fonksiyonları ve Termodinamik Özellikler          | 5                   |
| <b>BÖLÜM 3 HNC YAKLAŞIKLIĞINDA OZ DENKLEMİNİN<br/>NÜMERİK ÇÖZÜMÜ</b> | <b>16</b>           |
| (3.1) Yöntem   | 18                  |
| (3.2) Hesaplamaların Şeması ve Teknik Ayrıntılar                     | 21                  |
| (3.3) Kullandığımız Yöntem ve Gillian Yönteminin Karşılaştırılması   | 22                  |
| <b>BÖLÜM 4 LENNARD JONES AKIŞKANININ YAPISI VE<br/>TERMODİNAMIĞI</b> | <b>24</b>           |
| <b>BÖLÜM 5</b>   |                     |
| Sonuçlar ve Öneriler   | 32                  |
| Kaynaklar  | 33                  |
| Ek   | 35                  |

## TEŞEKKÜR

"Hypernetted-Chain Yaklaşıklığı Altında Lennard-Jones Potensiyelinin Yapısı ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi" isimli yüksek lisans tez çalışmasında beni yönlendiren, öneri ve bilgilerinden yararlandığım tez danışmanım Sayın Doç.Dr.Handan GÜRBÜZ'e çok teşekkür ederim.

Literatür araştırmalarım için, Kocaeli Üniversitesinde bana çalışma olanağı sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Hocam Prof.Dr.Yüksel BEKTÖRE'ye ve Sayısal Analiz hesaplarımda bilgileriyle her zaman yardımcı olan Sayın Hocam Doç.Dr.Afet FATULLAYEV'e çok teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr.İdris GÜMÜŐ'e, tüm hocalarım ile bilgi ve bilgisayar programlarındaki katkıları ile bana yardımcı olan Arş.Gör.Birtan KAVANOZ'a ve tez çalışmam sırasında yardımını esirgemeyen diğeri tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Sıvı halin anlaşılmasında , yapı ve termodinamik niceliklerin incelenmesi bir temel oluşturur. Bu nicelikler, basınç, enerji ve sıkışabilirlik denklemleri ile  $g(r)$  radyal dağılım fonksiyonu ve  $S(q)$  yapı faktörleridir.

Bu çalışmada, Lennard-Jones(LJ) potansiyelini kullanarak, Hypernetted-Chain(HNC) yaklaşıklığı ile Sıvı argon'un yapısı ve termodinamik özellikleri tartışılmıştır.

Sıvı teorilerinin integral denklemlerinin çoğunun başlama noktası olan Ornstein-Zernike(OZ) denkleminin nümerik çözümü üzerine çalışılmıştır.



## SUMMARY

In the understanding of liquid state , an examination of the structure and thermodynamic quantities such as pressure, energy, compressibility equations and  $g(r)$  radial distribution functions,  $S(q)$  structure factors forms a basis.

In this work, structure of liquid argon and its thermodynamic characteristics have been discussed under the Hypernetted-Chain(HNC) approximation, using the Lennard-Jones(LJ) potential.

Also the numerical solution of the Ornstein-Zernike(OZ) equation which is the starting point of the integral equations of liquid theories has been examined.



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Sıvı hal fiziğinde, deneysel alanda yapılan çalışmaları X - ışınları ve nötronların difraksiyonu gibi iki ana gruba ayırabiliriz. Teorik alanda yapılan çalışmalar ise bazı yaklaşıklık teknikleri olup, bunların en önemlileri Percus-Yevick (PY), Mean Spherical Approximation (MSA), Hypernetted Chain (HNC), Modify Hypernetted Chain (MHNC), Variational Modify Hypernetted Chain (VMHNC) teorileridir [1].

Sıvılar gibi düzensiz yapıların mikroskobik ölçekte incelenmesi oldukça zordur. Çünkü bu sistemler, katılar gibi düzenli ve zamandan bağımsız olan bir kristal yapıya sahip değildirler. Bu nedenle sıvı yapıyı oluşturan elemanlar (atomlar, iyonlar, moleküller v.s) arasındaki etkileşmeden yola çıkarak sıvıların yapısını açıklayan bağıntılar ifade etmek gerekir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan yapı faktörleri  $s(q)$  ve radyal dağılım fonksiyonlarıdır  $g(r)$ . Bu dağılım fonksiyonları deneysel ve kuramsal olarak elde edilebilirler. Tamamen sayısal olan, Monte Carlo simülasyonu ve Moleküler Dinamik teknikleri, kuramsal çalışmaların önemli bir kısmını içerir. Sıvı teorilerinin integral denklemlerinin çoğunun başlama noktası, Ornstein-Zernike (OZ) denklemidir [9, 6, 5].

Bu çalışmada, Sıvı Argon için yapı faktörü  $s(q)$  ve çift dağılım fonksiyonu  $g(r)$ , Lennard-Jones (LJ) potansiyeli kullanarak HNC yaklaşıklığıyla hesaplanmıştır [2]. Bu yaklaşıklık teorisini kullanarak, sıvı için termodinamik özelliklere ait üç nicelik, enerji, basınç (veya virial) ve sıkışabilirlik denklemleri hesaplanmıştır [3].

Bu tez çalışması aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir:

2. bölümde, sıvı hal kuramlarından birkaçı hakkında kısaca bilgi verilmiştir. Ayrıca yine bu bölümde, çift dağılım fonksiyonu ve termodinamik özellikler ele alınmıştır.

3. bölümde, HNC yaklaşıklığı altında OZ denkleminin tek bileşenli soygazlar için incelenmiştir.

4. bölümde, daha önce verilen teorik bilgilerin ışığı altında Lennard-Jones potensiyelinin yapısı ve termodinamik özellikleri incelenmiş ve HNC ile Monte Carlo simülasyon sonuçlarının karşılaştırılması yapılmıştır.



## BÖLÜM 2

### SIVI HAL KURAMLARI

#### (2.1) ÇİFT POTENSİYEL YAKLAŞIMI

Sıvı hal kuramları Perturbasyon kuramı, Süperpozisyon Yaklaşıklığı, Hypernetted - Chain ve Percus - Yevick Yaklaşıklığı ve Katı Küre Modelidir. Bizim çalışmamızda kullandığımız çift potensiyeli ve HNC' yi kısaca açıklayalım [7].

Modelleri ve teorik hesapları basitleştirmek için, çok atomlu sıvılarda çift potensiyel yaklaşımını hesaba katmak yararlıdır. En kaba yaklaşımda, çekici enerji tümü ile ihmal edilir; bu katı küre potensiyelidir. Bağıntılar,

$$\begin{aligned} \epsilon(R) &= \infty & R < \sigma \\ \epsilon(R) &= 0 & R \geq \sigma \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

şeklindedir. Moleküller,  $\sigma$  çaplı katı küre olarak düşünülebilir. Yoğun sıvıların birçok özellikleri, katı-küre sistemi olarak düşünülmesi ile anlaşılabilir. Daha gerçekçi bir potensiyel olan Lennard Jones (LJ) ya da 12/6 potensiyeli soy-gaz sıvıları çalışmalarında çok yaygın biçimde kullanılır. Bu potensiyel,

$$\epsilon(R) = \epsilon^* \left\{ \left( \frac{R^*}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R^*}{R} \right)^6 \right\} = 4\epsilon^* \left\{ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} \quad (2.1.2)$$



şeklinde tanımlanır. Bu potensiyel 4. bölümde ayrıntılı biçimde ele alınmıştır. Burada  $R^*$  ve  $\epsilon^*$  minimum koordinat değerleridir; ve  $\sigma = 2^{-1/6}$ ,  $R^* = 0.891 R^*$  için  $\epsilon(R)$  sifıra eşit olur.

## (2.2) HYPERNETTED-CHAIN VE PERCUS-YEVICK YAKLAŞIKLIĞI

$g(r)$  çift dağılım fonksiyonu, genel olarak uzun menzilli ve karmaşık fonksiyondur. Molekül çiftlerinin olasılığını tasvir etmek için,  $g(r)$  yerine dağılımların gelişigüzel değerlerinden ayrılmasını ölçen ve  $g(r)$  ile yakından ilişkili dağılım fonksiyonları ile çalışmak daha uygundur.  $h(r)$  toplam korelasyon fonksiyonu,

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (2.2.1)$$

ile tanımlanır.

$c(r)$ , direkt korelasyon fonksiyonu Ornstein Zernike (OZ) tarafından dahil edildi (1914); çok iyi bilinen OZ bağıntısı

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13}) h(\vec{r}_{23}) d\vec{r}_3 \quad (2.2.2)$$

dir. Bu tanımın fiziksel anlamı şudur :  $h(\vec{r}_{12})$  toplam korelasyon 1 ve 2 parçacıklarının korelasyonuna ayrılır; biri  $c(\vec{r}_{12})$  vasıtasıyla direkt korelasyon, ve diğeri akışkan içindeki direkt korelasyonun bütün mümkün zincirleri aracılığı ile dolaylı korelasyondur.

Moleküler korelasyonların tanımında yararlı olan iki fonksiyonu tanımlamak uygundur [4]. Bu fonksiyonlar,

$$f(r) = \exp[-U(r)/k_B T] - 1 \quad (2.2.3)$$

$$y(r) = g(r) \exp[U(r)/k_B T] = \frac{1 + h(r)}{1 + f(r)} \quad (2.2.4)$$

bağıntıları ile verilir.

Seyreltilmiş gazlarda, hem  $h(r)$  ve hemde  $c(r), f(r)$ 'ye indirgenir.  $f(r)$ 'ye bazen Mayer'in  $f$  fonksiyonu adı verilir.  $c(r)$  direkt korelasyon fonksiyonu da

Seyreltilmiş gazlarda, hem  $h(r)$  ve hemde  $c(r),f(r)$ 'ye indirgenir.  $f(r)$ 'ye bazen Mayer'in  $f$  fonksiyonu adı verilir.  $c(r)$  direkt korelasyon fonksiyonu da yoğunluğun kuvvetlerinde seriye açılabilir. Direkt korelasyon fonksiyonlarının iki yaklaşıklığı Hypernetted-Chained denklemi (HNC) ve Percus -Yevick denklemi (PY) dir. Bu denklemler,

$$\text{HNC} : c(r_{12}) \approx h(r_{12}) - \ln y(r_{12}) \quad (2.2.5)$$

$$\text{PY} : c(r_{12}) \approx f(r_{12})y(r_{12}) \quad (2.2.6)$$

ile ifade edilir.

(2.2.5) ve (2.2.6) denklemlerini (2.2.2) denkleminde yerine koyarak

$$\text{HNC: } \ln y(r_{12}) = \rho \int [(1 + f(r_{13}))y(r_{13}) - 1 - \ln y(r_{13})] [(1 + f(r_{23}))y(r_{23}) - 1] d\vec{r}_3 \quad (2.2.7)$$

$$\text{PY: } y(r_{12}) = 1 + \rho \int [f(r_{13})y(r_{13})] [(1 + f(r_{23}))y(r_{23}) - 1] d\vec{r}_3 \quad (2.2.8)$$

elde edilir.

### (2.3) ÇİFT DAĞILIM FONKSİYONLARI VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER

Dağılım fonksiyonu, farklı parçacıkların konumları arasındaki korelasyon nitel bir ölçümünü temin ettiği kadar, sıvıların ve akışkanların mikroskopik yapısının tam, ama özlü bir tasvirine olanak sağlar. Bu kısımda, tek-bileşenli akışkanların dağılım fonksiyonu kanonik topluluk içinde tanımlanacaktır.

Kanonik topluluk  $T$ ,  $V$  ve  $N$  ile verilen bir topluluk olarak tanımlanır. Topluluğun her durumu, genelleştirilmiş yer koordinatlar  $\{q_1, q_2, \dots, q_f\}$  ve faz uzayında  $\{p_1, p_2, \dots, p_f\}$  momentumları ile bunlara ait Hamiltonien  $H=H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  ile karakterize edilir. Sistemin belli bir durumunda bulunma olasılığı sistemin Boltzman faktörü  $\exp\left\{-\frac{H}{kT}\right\}$  ile orantılı olup aşağıdaki şekilde verilir.

$$\frac{e^{-H/kT} dq^f dp^f}{\int e^{-H/kT} dq^f dp^f} \quad (2.3.1)$$

Burada paydadaki integral mümkün olan bütün koordinatlar ve momentumlar üzerinden alınmış olmalıdır.  $\phi = \phi(q_1, \dots, p_f)$  gibi herhangi bir fonksiyonun ortalaması,

$$\langle \phi \rangle = \frac{\int \phi e^{-H/kT} dq^f dp^f}{\int e^{-H/kT} dq^f dp^f} \quad (2.3.2)$$

ile elde edilir. Termodinamik ile ilişkili bölüşüm fonksiyonu,

$$Z = \frac{1}{h^f N!} \int e^{-H/kT} dq^f dp^f \quad (2.3.3)$$

üzerinden verilir, burada  $h$  Planck sabitidir. Bölüşüm fonksiyonu; Helmholtz serbest enerjisi,

$$f = -kT \ln Z \quad (2.3.4)$$

ile ilişkilidir.  $f$  fonksiyonu,  $T$ ,  $V$  ve  $N$  bağımsız değişkenleri ile gösterilen termodinamik potansiyel olduğu için, diğer bütün termodinamik büyüklükler  $f$ 'den türetilebilir [18].

Sonraki adımlar, Hamiltonienin özel formuna bağlıdır. Tek atomlu sıvıların en basit durumunda  $H$ ,

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \bar{P}_i^2 + E(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \quad (2.3.5)$$

olup, burada  $m$  tek atomun kütlesi,  $\bar{P}_i$  ve  $\bar{r}_i$   $i$ 'yinci atomun momentumu ile yer vektörü,  $E(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$  ise  $(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$  konfigürasyonu için potansiyel enerjidir. Hamiltonien potansiyel ve kinetik enerjinin toplamı olduğu için bölüşüm fonksiyonu;  $Q$  ve  $(Z_{\text{trans}})^N$ 'nin çarpımı olarak,

$$Z = (Z_{\text{trans}})^N \frac{Q}{v^N} \quad (2.3.6)$$

şeklinde yazılabilir, burada  $Q$

$$Q = \frac{1}{N!} \int_{\mathbf{v}} \dots \int_{\mathbf{v}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp \left\{ -\frac{1}{kT} E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\} \quad (2.3.7)$$

ile temsil edilir.  $(Z_{\text{trans}})^N$  ise,

$$(Z_{\text{trans}})^N = \frac{v^N}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \exp \left[ -\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right] \quad (2.3.8)$$

ile verilir.  $(Z_{\text{trans}}$  boyutsuz  $v$  faktörünü içerir). Momentum bağımsız olduğu için son integral  $N$  tane özdeş faktörün çarpımıdır ve kolayca yapılabilir, sonuç olarak

$$Z_{\text{trans}} = \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} v \quad (2.3.9)$$

elde edilir.  $Q$  büyüklüğü konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu olarak isimlendirilir ve  $Q$  'nun değerlendirilmesi, sıvı hal denge teorisinde temel problemdir. Bu bakımdan  $Q$ 'yu ideal gaz ve Einstein katısı için değerlendireceğiz. İdeal gazda potansiyel enerji, parçacık etkileşmesi nedeniyle mevcut değildir böylece

$$Q = \frac{1}{N!} \int_{\mathbf{v}} \dots \int_{\mathbf{v}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{v^N}{N!} \quad (2.3.10)$$

yazılarak,

$$N! = N(nN - N) \quad (2.3.11)$$

yaklaşıklığının kullanılmasıyla ve Helmholtz serbest enerji için,

$$f = -NkT \ln \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} - NkT \ln \frac{v}{N} - NkT \quad (2.3.12)$$

alınarak, hal denklemini için

$$P = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \frac{NkT}{v} \quad (2.3.13)$$

elde edilir. Einstein katısında bir parçacık kafes-örgü yakınında hareket edebilir, her parçacığın potansiyel enerjisini, diğer parçacıkların pozisyonlarından bağımsız kabul edilmiştir ve harmonik osilatör potansiyeli,

$$E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_s + \sum_{i=1}^N \frac{m\omega^2}{2} (\vec{r}_i - \vec{r}_{i0})^2 \quad (2.3.14)$$

ile verilir, burada  $\vec{r}_{i0}$  i 'inci parçacığın kafes-örgüsünün yer vektörüdür,  $\omega/2\pi$  Einstein frekansı ve  $E_s$  ise diğer bütün kafes-örgülerde yer alan parçacıkların enerjisidir. (2.3.14) ifadesi (2.3.7) de yerine konursa, kafes-örgüdeki parçacıkların sadece tek bir dağılımı hesaba katılmış olur. İki parçacık gözönüne alındığında yeni konfigürasyon Q da hesaba katılmış olmalıdır. Böylece bütün mümkün permutasyonlar için; N! faktörünü kullanarak,

$$Q = e^{-E_s/kT} \left[ \int_{\mathcal{V}} e^{-m\omega^2/2kT(\vec{r}_i - \vec{r}_{i0})^2} d\vec{r}_i \right]^N \quad (2.3.15)$$

yazılır. Buradaki integral tam olarak hesaplanabilir ve kesin bir serbest hacim  $\left(\frac{v_f}{N}\right)$ , verir ve bu her parçacık için kabul edilebilir ortalama hacimdir. Doğal

olarak  $\left(\frac{v_f}{N}\right)$ , moleküler hacim  $\left(\frac{v_f}{N}\right)$  den küçük olacaktır. Böylece

$$Q = e^{-E_s/kT} \left(\frac{v_f}{N}\right)^N \quad (2.3.16)$$

ve

$$f = -NkT \ln \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} + E_s - NkT \ln \left(\frac{v_f}{N}\right) \quad (2.3.17)$$

elde edilir. Bu ifade ideal gaz sonucu ile karşılaştırılırsa;  $E_s$  enerjisinin  $v_f$  hacmiyle azaldığı ve  $-NkT$  teriminin olmadığı görülür.  $-NkT$  teriminin olmayışı, local olmayan moleküllerin topluluk entropisinin  $Nk$  terimi kadar büyük olmasına neden olur, ve bu entropi komünal entropi olarak isimlendirilir. En çok tartışılan soru, komünal entropinin katıdan sıvı üzerinden gaz haline doğru gidildikçe nasıl ve nerede ortaya çıkacağıdır. Bunun için genel basınç ifadesi gözönüne alınmalıdır. Basınç ifadesi,

$$P = kT \frac{\partial}{\partial v} \left[ \ln(Z_{\text{trans}})^N \right] + kT \frac{\partial}{\partial v} \left[ \frac{Q}{v^N} \right] \quad (2.3.18)$$

bulunur. Translasyonel kısmın diferansiyeli kolaylıkla ideal gaz değerini verir oysa konfigürasyonel kısmın diferansiyeli kolay değildir. Potansiyel enerjinin çift etkileşmelerin toplam olduğunu kabul edelim ve

$$E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (2.3.19)$$

alalım,  $\epsilon_{ij}$  çift etkileşmeleri sadece  $R_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  mesafesine bağlıdır. Bu kabulde,

$$\frac{Q}{v^N} = \frac{1}{N! v^N} \int \dots \int_{\vec{v}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum (R_{ij})\right\} \quad (2.3.20)$$

ve  $\vec{x}_i = \frac{\vec{r}_i}{v^{1/3}}$  yeni integrasyon değişkeninin hesaba katılmasıyla

$$\frac{Q}{v^N} = \frac{1}{N!} \int \dots \int_1 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum \epsilon(x_{ij} v^{1/3})\right\} \quad (2.3.21)$$

elde edilir, burada integrasyon birim hacim üzerinden alınmış olmalıdır. Bu integral  $v$  'yi sadece bir parametre olarak içerdiği için diferansiyel aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{Q}{v^N} \right) = \frac{1}{N!} \int \dots \int_1 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum \epsilon_{ij}\right\} \left\{-\frac{1}{kT} \sum \frac{\partial}{\partial v} \epsilon(x_{ij} v^{1/3})\right\} \quad (2.3.22)$$

$$\frac{\partial \epsilon(x_{ij} v^{1/3})}{\partial v} = \frac{\partial \epsilon(x_{ij} v^{1/3})}{\partial (x_{ij} v^{1/3})} \frac{\partial (x_{ij} v^{1/3})}{\partial v} = \frac{1}{3v} R_{ij} \frac{\partial \epsilon(R_{ij})}{\partial R_{ij}} \quad (2.3.23)$$

özdeşliği kullanılarak ve  $\vec{r}_i$  tekrar integrasyon değişkeni alınarak, sonuç olarak;

$$\frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{Q}{v^N} \right) = -\frac{1}{3vkT} \sum_{i < j} \frac{1}{N! v^N} \int \dots \int_{\vec{v}} R_{ij} \frac{\partial \epsilon(R_{ij})}{\partial R_{ij}} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum \epsilon_{ij}\right\} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.3.24)$$

elde edilir. Bu ise

$$kT \frac{\partial}{\partial v} \left[ \ln \frac{Q}{v^N} \right] = \frac{kT}{\left(\frac{Q}{v^N}\right)} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{Q}{v^N} \right) = \frac{1}{3v} \left\langle -\sum_{i < j} R_{ij} \frac{\partial \epsilon(R_{ij})}{\partial R_{ij}} \right\rangle \quad (2.3.25)$$

ifadesini verir burada, (2.3.2) ile verilen ortalama topluluk tanımı kullanılmıştır.

Eğer moleküller arası kuvvetlerin virial 'i  $w$ ;

$$w = -\sum_{i<j} R_{ij} \frac{\partial \epsilon(R_{ij})}{\partial R_{ij}} \quad (2.3.26)$$

olarak tanımlanırsa basınç,

$$P = \frac{NkT}{v} + \frac{1}{3v} \langle w \rangle \quad (2.3.27)$$

ile verilir.

Çok atomlu moleküllerde, Hamiltonien; kütle merkezi momentumuna (translasyon), kütle merkezinin pozisyonuna ve moleküllerin yönelimine (konfigürasyon), moleküllerin açısall momentumuna (rotasyon) ve moleküller arası titreşime (vibrasyon) bağlıdır. Böylece oldukça formal bir şekilde Hamiltonien,

$$H=H(\text{trans, conf, rot, vib}) \quad (2.3.28)$$

olarak yazılabilir. Birçok durum için, Hamiltonieni bu katkıların toplamı olarak yazmak mümkündür böylece,

$$H=H_{\text{trans}}+H_{\text{conf}}+H_{\text{rot}}+H_{\text{vib}} \quad (2.3.29)$$

Buna göre bölüşüm fonksiyonu yeniden düzenlenirse

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^f} \int \exp\left\{-\frac{1}{kT}(H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{conf}})\right\} dq^f dp^f \\ &= (Z_{\text{trans}})^N (Z_{\text{rot}})^N (Z_{\text{vib}})^N \frac{Q}{v^N} \end{aligned} \quad (2.3.30)$$

halini alır burada  $Z_{\text{trans}}$  (2.3.9) ifadesindeki anlama sahip olduğu için,  $Q$

$$Q = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \frac{1}{N!} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\omega_1 \dots d\omega_N \exp\left\{-\frac{1}{kT}E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \omega_1, \dots, \omega_N)\right\} \quad (2.3.31)$$

ile verilir.  $\vec{r}_i$  ler kütle merkezi yer vektörleridir,  $\omega_i$  ler verilen bazı doğrultularla gösterilen moleküllerin yönelimlerini ve  $E, (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \omega_1, \dots, \omega_N)$  konfigürasyonu için potansiyel enerjiyi gösterir [27].

Bir sistemin çift dağılım fonksiyonundan termodinamik özelliklere kadar üç yol vardır; bu yollar bize basıncı, sıkışabilirliği ve potansiyel enerjiyi verir. Ortalama potansiyel enerji  $\langle E \rangle$ ,

$$\langle E \rangle = \frac{\int \dots \int \dots (\sum \epsilon_{ik}) \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum \epsilon_{ik}\right\} d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N}{\int \dots \int \dots \exp\left\{-\frac{1}{kT} \sum \epsilon_{ik}\right\} d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N} \quad (2.3.32)$$

ile verilir.

Toplam  $\frac{N(N-1)}{2}$  terimlerini içerdiği zaman; (2.3.32) denklemi

$$\langle E \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{(N!Q_N)} \iint \epsilon_{12} \left\{ \int \dots \int \exp\left[-\frac{1}{kT} \sum \epsilon_{ik}\right] d\bar{r}_3 \dots d\bar{r}_N \right\} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (2.3.33)$$

olarak yazılabilir.

Parantezdeki terim, çift dağılım fonksiyonuyla ifade edilmektedir. O zaman,

$$\langle E \rangle = \frac{\rho^2}{2} \iint \epsilon_{12} g(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = \frac{N}{2} \rho \int \epsilon(R) g(R) d\bar{r} \quad (2.3.34)$$

ile gösterilir.

Toplam enerji, ortalama kinetik enerji eklenmesiyle elde edilir. Örneğin tek atomlu akışkanlar için toplam enerji,

$$U = \frac{3}{2} NkT + \frac{N}{2} \rho \int \epsilon(R) g(R) d\bar{r} \quad (2.3.35)$$

bağıntısı ile verilir.

$\rho g(R) \epsilon(R) d\bar{r}$  ifadesi  $d\bar{r}$  hacim elemanındaki ortalama iç enerjiyi verir.

Herhangi bir molekülden başlanıldığında  $\frac{N}{2}$  faktörü ortaya çıkar; o zaman her etkileşme iki kez sayılır.

Basınç, ortalama  $\langle w \rangle$  virial değeri ile tanımlanmaktadır. Basit bir hesapla,

$$\langle w \rangle = -\frac{N}{2} \rho \int R \frac{\partial \epsilon(R)}{\partial R} g(R) d\bar{r} \quad (2.3.36)$$

alınabilir; ve basınç denklemi,

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int R \frac{\partial \epsilon}{\partial R} g(R) d\bar{r} \quad (2.3.37)$$

yazılır.



Bu denklem, integral içindeki küçük bir hata için oldukça hassastır. Örneğin;  $\frac{PV}{NkT} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  değeri argonun üçlü noktasındadır. Bu sonuç 1 ile integral arasındaki farktan elde edilir. İntegrale ve potansiyel enerjiye önemli bir katkı uzaklıktan gelir. Burada  $\epsilon(R)$ ,  $\frac{\partial \epsilon}{\partial R}$  ve  $g(R)$  önemlidir.  $g(R)$  ilk pik etrafında artar. Toplam korelasyon fonksiyonu yardımıyla sıkışabilirlik denklemi

$$1 + \rho \int h(R) d\vec{r} = kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \quad (2.3.38)$$

yazılır. Büyük  $R'$  ler için  $h(R)$ 'ni davranışı büyük ölçüde etkilenir.

Termodinamik nicelikler, serbest enerjinin türetilmesiyle elde edilir. Basınç denkleminde her bir parçacığın serbest enerjisi için (2.3.39) denklemi yazılır. Burada düşük yoğunluk limiti belirlenen referans durumunda alınır [17].

$$F(\rho) = F(\rho_0) + kT \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{PV}{NkT} \frac{d\rho}{\rho_0} \quad (2.3.39)$$

Sıfır konumunda verilen bir molekülü başlangıç kabul ederek,  $\rho g(R) d\vec{r}$  niceliği sıfırdan farklı bir  $R$  uzaklığında  $d\vec{r}$  hacim elemanındaki diğer molekül bulma olasılığını verir. Kısa mesafelerde diğer molekülleri yok sayarak  $g(R)$  sıfırdır. Bu uzaklıklarda çift potansiyel minimum değere sahiptir. Sıvılar için  $g(R)$  önemli rol oynar:

- Sistemin termodinamik özellikleri  $g(\vec{R})$ 'den elde edilebilir.
- X ışınları veya nötronla çarpışma deneylerinden  $g(\vec{R})$  tam bir doğrulukla belirlenebilir.
- $g(R)$  sıvının iç yapısını anlamada da bilgi verir.

$N$  parçacığın konfigürasyon olasılığı,  $(\vec{r}_1$  deki  $d\vec{r}_1$  hacim elemanında 1. partikülü bulmak için,  $\vec{r}_2$  deki  $d\vec{r}_2$  hacim elemanında 2. partikül v.s.)

$$\frac{e^{-E/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-E/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.3.40)$$

ile verilir.

İlk  $s$  partikülün konfigürasyonu için olasılık, diğer parçacıkların tüm durumları üzerinden integrasyonu ile belirlenir ki,

$$\frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_s \int \dots \int e^{-E/KT} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-E/KT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.3.41)$$

denklemlerle tanımlanır.

Gerçek moleküller numaralanmadığı zaman, hiç bir fiziksel anlamı yoktur. Fakat  $s$  parçacık dağılım fonksiyonu  $n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s)$  olasılık yoğunluğu olarak

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) = \binom{N}{s} s! \frac{\int \dots \int e^{-E/KT} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-E/KT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.3.42)$$

yazılır.

Faktör gereklidir; çünkü farklı durumlardaki  $s$  partiküllerinin her perturbasyonu hesaba katılmış olmalıdır. Dağılım fonksiyonu için normalizasyon koşulu

$$\int \dots \int n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_s = \binom{N}{s} s! = \frac{N!}{(N-s)!} \quad (2.3.43)$$

ile verilir.

Tek parçacık dağılım fonksiyonu  $n(\vec{r}_1)$ 'e bakalım. Bir katıda moleküller daima şebeke konumunun yakınlarındadır; böylece  $n(\vec{r}_1)$  uzayda bir periyodik fonksiyon olacaktır [23,24].

Akışkanlarda böyle bir yapı olamaz. Toplulukta her hangi bir molekülün böyle bir yerde bulma olasılığı bütün durumlar için aynı olacaktır.  $n(\vec{r}_1)$  sabit olacaktır. (2.3.43) denkleminde

$$n(\vec{r}_1) = \frac{N}{V} = \rho \quad (\text{sayı yoğunluğu}) \quad (2.3.44)$$

elde edilir.

Moleküller arası kuvvet hareketi için  $s$ -parçacık dağılımını gözönüne alırız.

$$n(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_s) = \frac{N!}{(N-s)!} \frac{V^{N-s}}{V^N} = \left(\frac{N}{V}\right)^s \left(1 + O\left\{\frac{1}{N}\right\}\right) \quad (2.3.45)$$

Bu denklem, limit durumunda,

$$N \rightarrow \infty \text{ ve } V \rightarrow \infty \quad \text{iken} \quad \frac{N}{V} = \rho = \text{sabit}$$

olur. O zaman,

$$n(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_s) = \rho^s \quad (2.3.46)$$

şeklini alır.

Kuvvet olmayan sistemde parçacıklar rastgele dağılmıştır. Bir yerlerde  $s$  partikülünü bulabime olasılığı, sadece tek parçacık dağılım fonksiyonunun çarpımıdır. Parçacıklar arası kuvvetlerin etkisi, rastgele dağılımından uzaklaştırır. Ve böylece  $s$ -tuplet dağılım fonksiyonunun (2.3.47) denlemi ile gösterilmesi faydalıdır; bu rastgele dağılım için 1 olur.

$$g(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_s) = \frac{1}{\rho^s} n(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_s) \quad (2.3.47)$$

(2.3.47) ve (2.3.42) denklemleri birleştirilirse

$$g(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_s) = \frac{1}{(N-s)!} \frac{1}{\rho^s} \frac{1}{Q_N} \int \dots \int e^{-E/KT} d\bar{r}_{s+1} \dots d\bar{r}_N \quad (2.3.48)$$

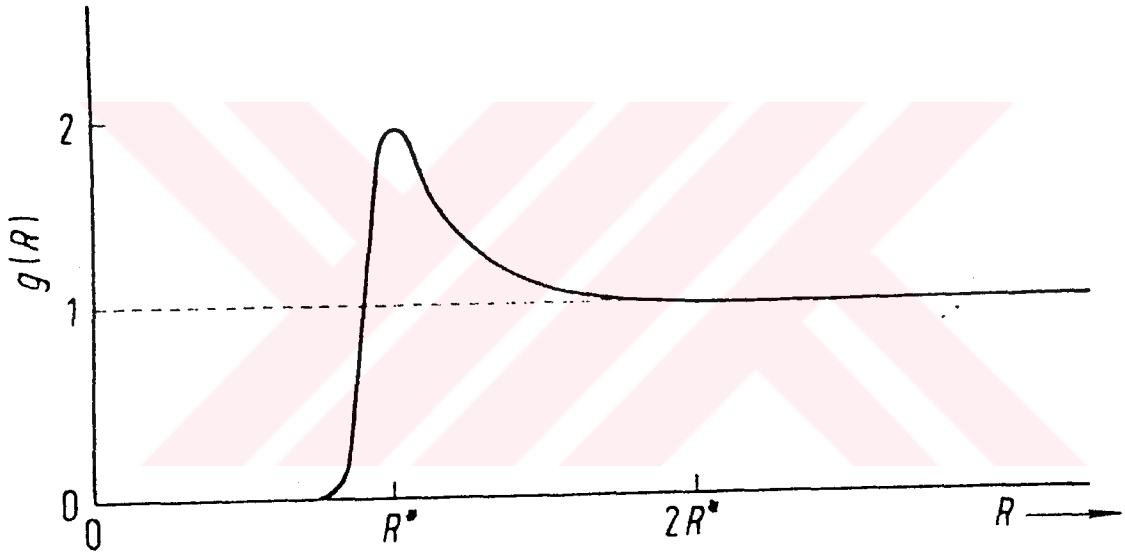
elde edilir. Bir sıvıda, bu nicelik,  $\bar{r}_1$  ve  $\bar{r}_2$  'nin seçimine bağlı değildir; fakat onların göreceli uzaklıklarına bağlı olduğu

$$g(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = g(R) \quad , \quad R = |\bar{r}_2 - \bar{r}_1| \quad (2.3.49)$$

ile gösterilebilir.

(2.3.42) ve (2.3.47) denklemlerindeki istatistiksel tanımlamalara göre  $\rho^2 g(R)$  niceliği verilen iki durum için benzer iki molekülün olasılık yoğunluğudur. Bu durumların  $R$ ' si farklıdır. Bu olasılık verilen bir durumdaki molekülün olasılığı ile diğer durumdaki molekülün olasılığının çarpımı gibi düşünülebilir. Bir sıvı için  $g(R)$  nin basit bir şeklini elde etmek zordur. Verilen bir molekülün etrafı, diğer moleküller tarafından elektron bulutunun izin verdiği ölçüde sarar ve yaklaşır. Bu  $g(R)$  de ilk pike sebep olur. Büyük uzaklıklarda  $g(R)$  rastgele dağılım için birim

karakteristik değere yaklaşacaktır. Sıvı yoğunluklarda üç-boyutlu sistem için  $g(R)$  tam teorik olarak ifade edilemez. Ancak tek boyutlu durum, basit potansiyeller için ölçülebilir. Bir sıvı için, bir molekülün en yakın komşularının sayısı, koordinasyon sayısı,  $g(R)$  deki ilk pikden belirlenebilir. Şekil (2.1). Her moleküler yapı üç boyutta bir yapıdır. Oysa ki  $g(R)$  yalnız küresel bir kabuk üzerinden ortalama olasılığı verir. Böyle verilen bir  $g(R)$  için uzaydaki yapı tek bir tane olarak belirlenemez.



Şekil (2.1), Düşük yoğunluk için çift dağılım fonksiyonudur.

$\epsilon(R)$  için 12/6 potansiyeli alınmıştır.

## BÖLÜM 3

### HNC YAKLAŞIKLIĞINDA OZ DENKLEMİNİN NÜMERİK ÇÖZÜMÜ

Akışkan yapının teorisindeki çok önemli ilişki toplam korelasyon fonksiyonu  $h(r)$ , direkt korelasyon fonksiyonu  $c(r)$  ye bağlı olarak Ornstein-Zernike (OZ) integral eşitliği ile tanımlanır.

$$\gamma(\bar{r}) = \rho \int d\bar{r}' c(|\bar{r} - \bar{r}'|) h(\bar{r}') \quad (3.1)$$

burada

$$\gamma(\bar{r}) = h(\bar{r}) - c(\bar{r})$$

dir. Bu tam eşitlik kapama bağıntısı ile birlikte çözülür ki, genel form

$$c(\bar{r}) = f[\gamma(\bar{r})] \quad (3.2)$$

ile verilir.

$f$  yaklaşık fonksiyon seçilir. Böylece Percus-Yevick yaklaşımı (PY),

$$f[\gamma(\bar{r})] = [\exp(-U(\bar{r})/kT) - 1][\gamma(\bar{r}) + 1] \quad (3.3)$$

ve Hypernetted-Chain yaklaşımı (HNC)

$$f[\gamma(\bar{r})] = \exp[-U(\bar{r})/kT + \gamma(\bar{r})] - \gamma(\bar{r}) - 1 \quad (3.4)$$

denklemleri ile tanımlanır.

Denklem (3.1) ve (3.2) sadece iki klasik metodun temelini oluşturmaz; aynı zamanda çeşitli integral eşitlik teorilerinide verir. Bunlar arasında, Modern perturbasyon metodları OZ eşitliğine dayanır ve basit akışkanların en iyi teorilerini temsil eder [26].

OZ denklemini nümerik çözmek için yaklaşım yapmak gereklidir. En basit metod direkt iterasyondur. (3.1) denkleminin sol tarafındaki  $\gamma(\bar{r})$  değeri (3.2) denkleminde  $c(\bar{r})$  ve  $h(\bar{r})$  yi hesaplamak için kullanılır; hesaplanan bu değerler (3.1) denkleminin sağ tarafına yerleştirilir. Bu metod, giriş ve çıkış  $\gamma(\bar{r})$  değerleri

arasında fark olmayana kadar devam eder. Yakınsama sadece ideal gaza yakın bölgede elde edilmektedir. Yüksek yoğunluklu ve düşük sıcaklıklarda, ilk giriş değerini doğru seçmek gerekir; bunun için ardışık yaklaşımlarla giriş değeri düşürülür.

Önemli bir yaklaşımda (OZ) eşitliğinin Fourier transformunu direkt iterasyonla uygulamaktır. Bu teknik oldukça fazla kullanılırsa da yakınsama yavaş kalır ve çok iyi başlangıç değeri gerekir [21].

Diğer olasılık denklem (3.1) i ayrık formda kullanmak ve Newton-Raphson (NR) yöntemiyle non-lineer denklem seti olarak çözmektir. İyi giriş değeri kullanılırsa hızlı yakınsama elde edilir. Fakat bu metod, oldukça büyük hesaplamalar gerektirir; çünkü denklem sayısı çok fazladır.

Baxter, bir yaklaşımla (OZ) denklemini değişik bir formda oluşturmuştur. Wats modifiye NR metod ile Baxter 'in denklemini çözdü. İlk şema ile karşılaştırıldığında denklem sayısı yaklaşık yarısı kadar azaldı; fakat karışık matrix hesapları zordu. Kohler, OZ denkleminin Baxter formunu direkt iterasyona uyguladığında; yakınsama da sıvı bölgede zorlukla karşılaşmıştır.

Böylece kullanılan (OZ) formu hesaba katılmazsa, direkt iterasyon metodu yavaştır ve NR metodu büyük denklem setlerine uygulandığında doğru sonuçlar alınmaz gibi tartışmalar yapılabilir. Bu nedenle iki metodun birleşimi Gillan tarafından yapılmıştır.  $\gamma(r)$  fonksiyonu,  $P_\alpha^i$  temel fonksiyonlarını açılımı olarak yazılabilen bir "kaba" kısım ve bir "iyi" kısım, olarak ayrıştırılabilir (Ek 3). O zaman

$$\gamma(r) = \sum_{\alpha=1}^M a_\alpha P_\alpha^i + \Delta\gamma(r) \quad (3.5)$$

ile ifade edilebilir. Burada  $\alpha$  temel fonksiyonların sayısıdır.  $a_\alpha$  katsayıları NR metoduyla,  $\Delta\gamma(r)$  direkt iterasyonla hesaplanmaktadır.  $M$ , 6 ile 10 arasındadır.  $\Delta\gamma(r)$  fonksiyonu sifıra yakındır, bu sayede direkt iterasyon hızlıca yakınsar.

## (3.1) YÖNTEM

$\Gamma(r)$  fonksiyonunun ters Fourier transformu,

$$\Gamma_i = \Gamma(r_i) = r_i \gamma(r_i) \quad (3.1.1)$$

şeklindedir. Bu eşitlik, kesikli formda

$$\Gamma_i = \frac{\Delta t}{2\pi^2} \sum_{j=1}^{N-1} \tilde{\Gamma}_j \sin\left(\frac{\pi}{N} ij\right) \quad , i=1,2,\dots,N-1 \quad (3.1.2)$$

ifade edilir.  $C(r)$  fonksiyonu

$$C_i \equiv C(r_i) = r_i c(r_i)$$

olup (3.2) denklemindeki gibi yazılabilir.

$$C_i = F(\Gamma_i) \quad , i=1,2,\dots,N-1 \quad (3.1.3)$$

$O$ 'nun Fourier transformu ise

$$\tilde{C}_j = \tilde{C}(t_j) = 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} C_i \sin\left(\frac{\pi}{N} ij\right) \quad (3.1.4)$$

şeklinde gösterilir. Burada,

$$r_i = i\Delta r \quad , t_j = j\Delta t$$

yazılarak  $\Delta r$  ve  $\Delta t$  arasındaki ilişki

$$\Delta r \Delta t = \frac{\pi}{N} \quad (3.1.5)$$

bağıntısı ile verilir.

(OZ) denkleminin Fourier transformu

$$\int e^{ik\cdot\bar{r}} \gamma(\bar{r}) d\bar{r} = \int \rho e^{ik\cdot\bar{r}} d\bar{r} \int d\bar{r}' c(|\bar{r} - \bar{r}'|) h(\bar{r}')$$

alınarak,

$$\bar{R} = \bar{r} - \bar{r}' \quad \Rightarrow d\bar{R} = d\bar{r} \quad (\bar{r}' \text{ sabit})$$

$$\bar{r} = \bar{R} + \bar{r}' \quad (3.1.6)$$

$$h(\bar{r}') = \gamma(\bar{r}') + c(\bar{r}')$$

dönüşümleri yapılırsa ve (3.1.1) denkleminin Fourier Transformu

$$\tilde{\Gamma}_j = t_j \tilde{\Gamma}_j \quad (3.1.7)$$

gözönünde bulundurulursa

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}_j &= \rho \int e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R} + \bar{r}')} d\bar{R} \int d\bar{r}' c(\bar{R}) [\gamma(\bar{r}') + c(\bar{r}')] \\ &= \rho \int d\bar{r}' e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}'} [\gamma(\bar{r}') + c(\bar{r}')] \int e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} c(\bar{R}) d\bar{R} \\ \tilde{\Gamma}_j &= \frac{\rho \tilde{C}_j^2}{t_j - \rho \tilde{C}_j} \quad j=1,2,\dots,N-1\end{aligned}\quad (3.1.8)$$

bulunur. Bu hesaplama,

$$\int dx \int f(x, y) dy = \int dy \int f(x, y) dx \quad (3.1.9)$$

teoreminden yararlanarak yapılmıştır.

(3.1.3) denklemindeki  $C_i$  fonksiyonunun  $\Gamma_i^0$  noktası yakınındaki birinci dereceden açılımı,

$$C_i = C_i^0 + \mathcal{O}_i^0 (\Gamma_i - \Gamma_i^0) \quad (3.1.10)$$

şeklindedir, burada

$$\mathcal{O}_i^0 = \left( \frac{dF}{d\Gamma_i} \right)_{\Gamma_i = \Gamma_i^0} \quad \text{ve}$$

$$C_i^0 = F(\Gamma_i^0)$$

ile ifade edilir.

(3.1.10) denkleminin Fourier transformu

$$\tilde{C}_j = \tilde{C}_j^0 + 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} \mathcal{O}_i^0 (\Gamma_i - \Gamma_i^0) \sin\left(\frac{\pi}{N} ij\right) \quad (3.1.11)$$

bulunur. (3.1.2) denkleminin terimleri  $\Gamma_i^0$  ve  $\Gamma_i$  yerine konulursa

$$\tilde{C}_j = \tilde{C}_j^0 + \sum_{k=1}^{N-1} \tilde{C}_{j,k} (\tilde{\Gamma}_k - \tilde{\Gamma}_k^0) \quad (3.1.12)$$

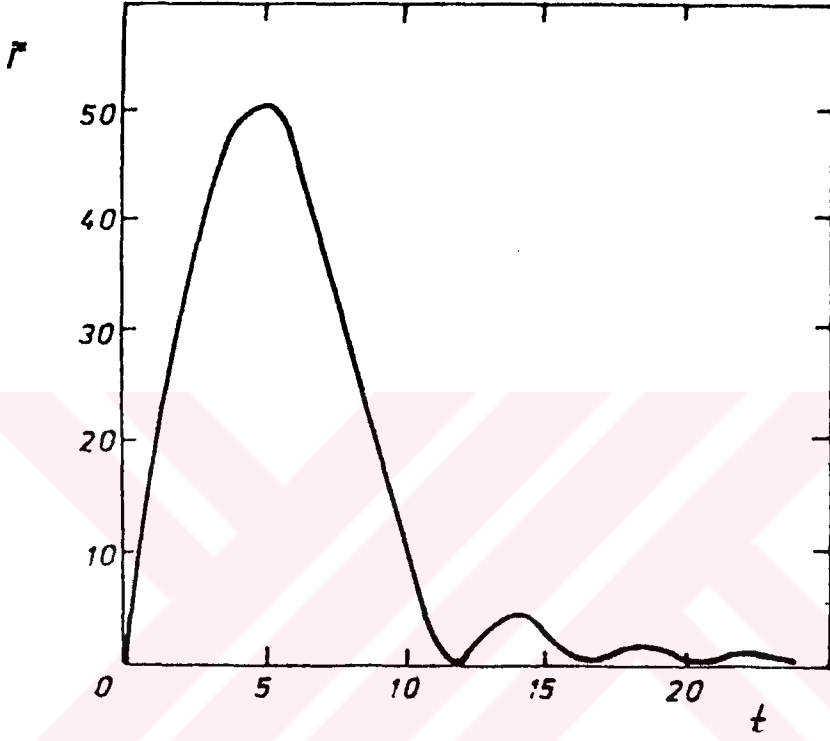
elde edilir, burada  $\tilde{C}_{j,k}$

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{j,k} &= \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \mathcal{O}_i^0 \sin\left(\frac{\pi}{N} ik\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} ij\right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \mathcal{O}_i^0 \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{N} i(k-j)\right] - \cos\left[\frac{\pi}{N} i(k+j)\right] \right\}\end{aligned}\quad (3.1.13)$$



ile temsil edilir.

Sonuçta, (3.1.8) denklemindeki  $\tilde{C}_j$  yi (3.1.12) ve (3.1.13) denklemlerinde yerleştirdiğimizde  $\tilde{\Gamma}_j$  bilinmeyeni için (N-1) tane non-linear denkleme ulaşırız.



Şekil (3.1), PY yaklaşımında katı küreler için  $\tilde{\Gamma}(t)$

Şekil (3.1) 'e baktığımızda;  $\tilde{\Gamma}(t)$  t nin fonksiyonu olarak  $\rho\sigma^3 = 0.8$  yoğunlukta katı kürelerdeki PY yaklaşımı için gösterilmektedir.  $\tilde{\Gamma}(t)$  negatif değildir; dalgali fonksiyonun değerleri artan t ile hızlıca azalır. Bu şekil ikinci maximum değerlerinin birinci maximum değerlerinden yaklaşık 10 kez daha az olduğunu gösterir.(3.1.8) ve (3.1.12) non-linear denklem setinin çözümü, küçük t 'lerde  $\tilde{\Gamma}(t)$  ye bağlanacaktır.  $\tilde{\Gamma}_j$  için  $j \leq M$ , olduğu yerde NR metodu kullanılır; yakınsama elde edildiği zaman,  $\tilde{\Gamma}_j$  değerleri doğrudur;  $j > M$  ise direkt iterasyonla; Fourier

transformu alınır ve (3.1.10) ifadesindeki  $\Gamma^0(r)$  giriş değeri olarak yeni  $\Gamma(r)$  kullanılır, bütün işlem tekrarlanır.

### (3.2) HESAPLAMALARIN ŞEMASI VE TEKNİK AYRINTILAR

Hesaplar şu sırayı içerir:

- N ile  $\Delta r$  seçilir ve  $\Gamma_i^0$  ilk değer olarak ( $i=1,2,\dots,N-1$ ) alınır  $\tilde{\Gamma}_j^0$  hesaplanır.
- (3.1.13) denkleminde tanımlanan teori için  $C_i^0$ ,  $\emptyset_i^0$  ve  $\tilde{C}_j^0$  hesaplanır.
- M seçilir.
- (3.1.13) denkleminde  $\tilde{C}_{j,k}$ ,  $k=1,2,\dots,M$  hesaplanır.
- NR iterasyonu için ilk değer  $\tilde{\Gamma}_i = \tilde{\Gamma}_j^0$  dir.
- Bilinmeyen  $\Delta \tilde{\Gamma}_j$  için lineer olan denklem takımı, (3.1.8) çözülür

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\Gamma}_j - \frac{\rho \tilde{C}_j}{t_j - \rho \tilde{C}_j} \left( 2 + \frac{\rho \tilde{C}_j}{t_j - \rho \tilde{C}_j} \right) \sum_{k=1}^M \tilde{C}_{j,k} \Delta \tilde{\Gamma}_k \\ = \frac{\rho \tilde{C}_j^2}{t_j - \rho \tilde{C}_j} - \tilde{\Gamma}_j \quad , j=1,2,\dots,M \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

burada  $\tilde{C}_j$  (3.1.12) denklemi ile verilmektedir.

$$g) \quad \text{Eğer} \left( \sum_{j=1}^M \Delta \tilde{\Gamma}_j^2 \right)^{1/2} > 10^{-5} \text{ ise,}$$

doğru  $\tilde{\Gamma}_j$

$$\tilde{\Gamma}_j = \tilde{\Gamma}_j + \Delta \tilde{\Gamma}_j \quad , j=1,2,\dots,M \quad (3.2.2)$$

ile verilir, ve (f). işlem tekrar edilir. Eğer tersi doğruysa, bir sonraki işleme geçilir.

- $j > M$  için,  $\tilde{\Gamma}_j$  nin doğru değerleri

$$\tilde{\Gamma}_j = \frac{\rho \tilde{C}_j^2}{t_j - \rho \tilde{C}_j} \quad j=M+1, M+2, \dots, N-1$$

ise;  $\Gamma_i$  ,  $i=1,2,\dots,N-1$  ,değerlerini elde etmek için geriye dönülerek denklem (3.1.2) den başlanır. Eğer,

$$\left[ \Delta r \sum_{i=1}^{N-1} (\Gamma_i - \Gamma_i^0)^2 \right]^{1/2} > 10^{-5} \quad (3.2.3)$$

ise

$$\Gamma_i^0 = \Gamma_i \quad \text{ve} \quad \Gamma_j^0 = \Gamma_j \quad , i,j=1,2,\dots,N-1$$

değerleri alınır; ve (b) işleme dönüşür. Eğer, tersi doğruysa, hesaplama bitmiştir. Metodun verimi, denklemlerin sayısına bağlıdır.  $M$  çok küçük seçildiği zaman, yakınsama çok yavaştır; çünkü direkt iterasyona oldukça fazla işlem bırakılmıştır. Büyük  $M$  değerleri için, (3.2.1) denklem setini çözmek bilgisayarda çok fazla zaman alır.  $M$  yaklaşık, 13 ile 30 arasında,  $\Delta r = 0.025$  ve  $N=256$  değerlerinde seçilmelidir.

Başlangıç değeri  $\Gamma_i^0$  , çözümünden çıkarıldığı zaman, ilk direkt iterasyondaki Newton-Raphson (NR) döngülerinin sayısı oldukça yüksek olma eğilimindedir. Sonraki direkt iterasyonda, NR döngülerinin sayısının bir veya ikisi değişiktir. İterasyon bazen düşürülmelidir. Bu durumda, küçük  $M$  değerleri ile başlamak uygundur ve ilk direkt iterasyondan sonra  $M$  artırılır.

Bu yöntemin PY yaklaşımına uygulanmasında;  $\Gamma$  'larda lineer olan denklem (3.1.3) 'in kullanılması yararlıdır. (3.1.12) deki  $\tilde{C}_j^0$  ve  $\tilde{C}_{j,k}$  terimlerinin ikisinde hesaplama sırasında sabit kalır. Çünkü bunlar, yoğunluğun bağımsız çiftidir.

### (3.3) KULLANILAN YÖNTEM VE GILLAN YÖNTEMİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Gillan, Newton-Raphson (NR) ve direkt iterative (DI) yöntemlerinin bir kombinasyonunu yapmıştır. Bu, sıvı yapının integral denklemlerini çözmek için güçlü bir hesaplama planı verir. Bu plan hızlı yakınsadığı, kararlı olduğu ve bilgisayar zamanının oldukça kısa sürdüğü test edilmiştir. En önemli avantajı

kararlı oluşudur. Bu da şu anlama gelir ki, başlangıç yaklaşımların oluşturulmasında herhangi bir güçlük yoktur [15].

Yöntemin en büyük dezavantajı programlamayı gerektirmesidir. Bilgisayar programı temel fonksiyonları ve onların bileşenlerinin oluşturmayı gerektirir. Bu ayrıca  $\gamma(r)$  fonksiyonunun iyi ve kaba kısımlarının elle işlenmesini ve her bir döngüde Jacobian matrisin hesaplanmasını gerektirir.

Yöntemin uygulanmasının en verimli alanı yoğun Coulomb sistemleri için (örneğin erimiş tuzlar) integral denklemlerinin çözümü olduğu görülmüştür.

Kullanılan yöntemde ise, Gillan metodun tersine, (3.2.1) denklem takımındaki matrix hesabı çok hızlıdır; ayrıca NR iterasyonları Fourier dönüşümlerini içermez denklem sayısındaki yaklaşık üç kat artış ile bu tekniğin avantajı bir miktar arttırılmıştır.

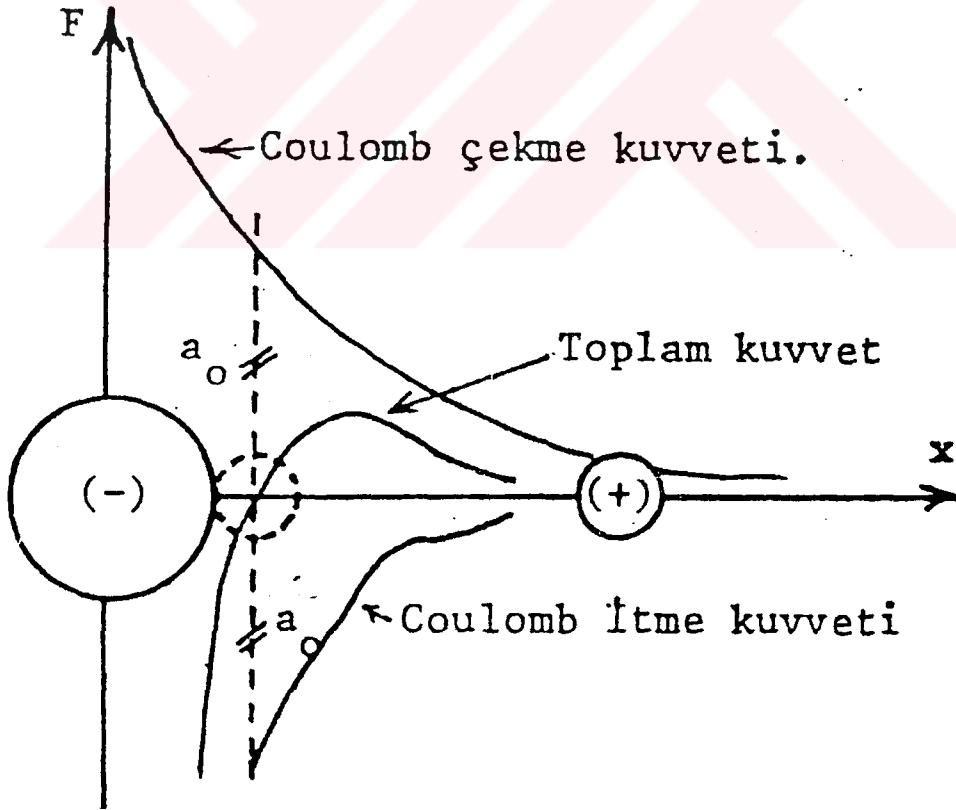
Bu yöntemin verimi, sadece iterasyon döngüsünü yüklemek için geçen zamana bağlı değil; aynı zamanda yakınsama oranına da bağlıdır. Her yoğunluk için, ideal gaz başlangıç değeri olarak alınmıştır.

Her iki metodun verimi  $\Delta r$  ve  $N$  in seçimine bağlıdır. Gillan algoritmasının hızı artan  $\Delta r$  ile artar. Fakat önerilen planın hızı ise azalan  $\Delta r$  ile artar; çünkü denklem sayısının azalması sonucunda  $\Delta t$  artmaktadır.

## BÖLÜM 4

### LENNARD-JONES AKIŞKANININ YAPISI VE TERMODİNAMIĞI

Sıvı hal; bazı özellikleri bakımından katı ve gaz hallerine yakındır. Katı halde kristal; atomların bağ kuvvetleri etkisi altında bir arada dizilmeleri sonucu oluşur. Atomlar arası uzaklıkla atomların diziliş biçimleri o kristalin yapısını belirler. İki iyondan oluşan bir sistemde iyonlar birbirine değince negatif yüklü elektronlar arasındaki itme kuvvetleri uzaklığın azalmasına mani olur. Çekme ve itme kuvvetlerin eşit olduğu noktada toplam kuvvet sıfırdır. Şekil (4.1) de gösterilmiştir.



Şekil (4.1) Atomlar arası uzaklığı belirleyen elektriksel Coulomb kuvvetleri

Atomlar arasındaki uzaklığı  $x$  den  $dx$  'e kadar arttırmak için yapılan iş;

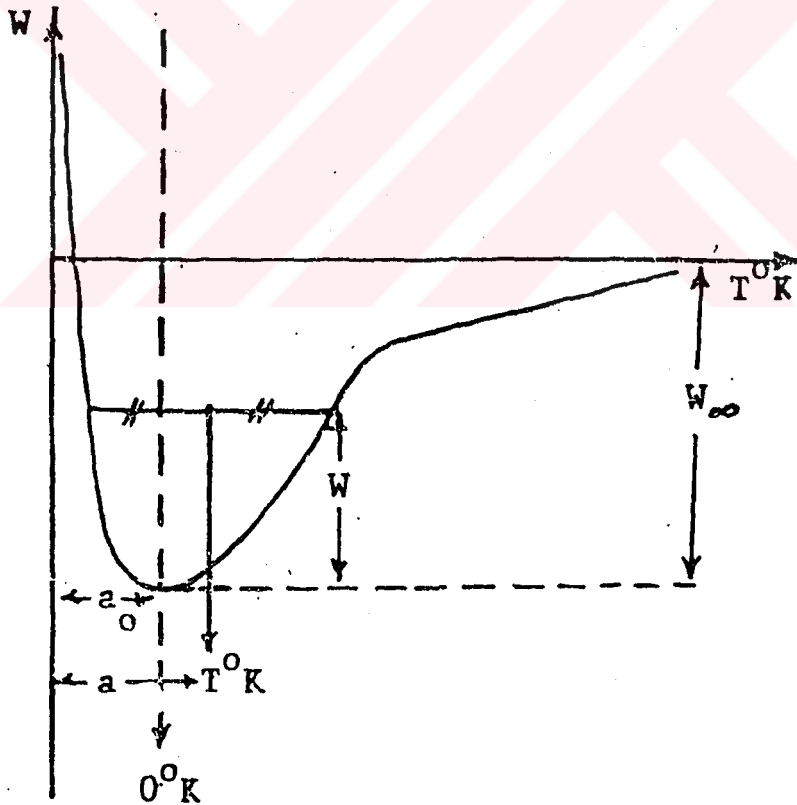
$$dW = F \cdot dx \quad (4.1)$$

dir.

Bir iyonu  $a$  'dan  $\infty$  'a götürmek için yapılan iş;

$$W_{\infty} = \int_a^{\infty} F \cdot dx \quad (4.2)$$

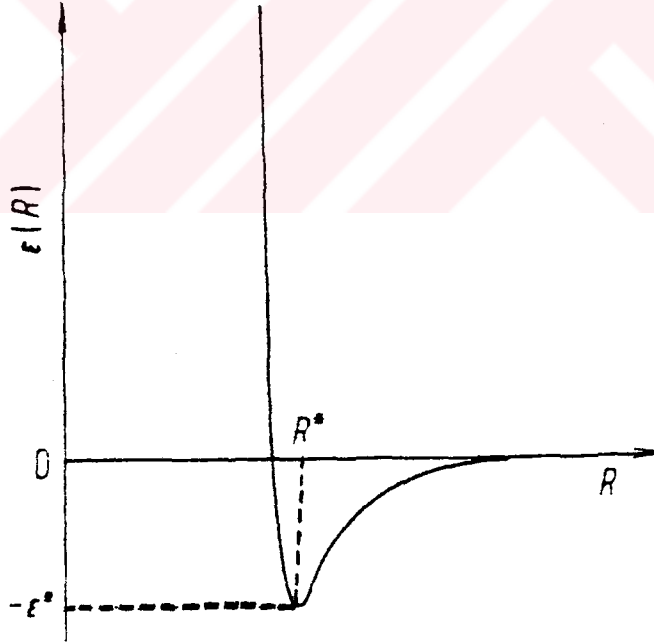
olur ki; bu bize bağlanma enerjisini verir. İyonlar arasındaki uzaklık sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yükseldiği zaman ısı enerjisi etkisi ile atomlar titreşim yapmaya başlar. Titreşimlerin frekansı sıcaklığın değişmesine bağlı olmayıp yaklaşık olarak sabit genliktedir. Sıcaklığın artması ile iki atom veya iyonlar arasındaki bağlı uzaklık değişir. Mutlak sıfır ( $0^{\circ}\text{K}$ ) sıcaklığında atomlar denge durumundadırlar. Potensiyel enerjileri minimumdur ve aralarındaki uzaklık en küçük  $a_0$  değerini alır [16,11,13].



Şekil (4.2) Atomlar arasındaki bağlanma enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi

Enerji çukuru minimumdan geçen düşey doğrultuya göre simetriktir.  $0^\circ\text{K}$  da  $a_0$  ile  $T^\circ\text{K}$  sıcaklıktaki  $a$  uzaklığı arasındaki fark ısı genleşme olarak tanımlanır. Bir kristalin ergime ve buharlaşma sıcaklığı, bu bağ enerji çukuru ile ilgilidir. Enerji çukuru ne kadar derinse ergime sıcaklığı o kadar yüksektir.

Sıvı halde, kısa mesafeli etkileşmelerin hesabı oldukça zordur. Göreceli olarak  $R$  lerin küçük değerlerindeki hesap,  $(-R/R_0)$  nın exponensiyel formu ile temsil edilir. Burada  $R_0$  bir aralık parametresidir. Bu yaklaşım, keyfi seçilen küçük değerlerden daha küçük  $R$  için  $\epsilon(R) \rightarrow \infty$  giderse iyi sonuçlar verir. Lennard Jones (LJ) 12/6 potansiyeli için çok yoğun bir şekilde çalışmıştır. Bu çalışma daha çok küreselleştirilmiş bir  $\epsilon(R)$  fonksiyonu ve küresel hücrelerin kabülüyle yapılmıştır.  $R \rightarrow \infty$  ve  $R \rightarrow 0$  limit durumunda  $\epsilon(R)$  nin davranışı (2.1.2) denkleminde verilmiştir. Şekil (4.3)  $\epsilon(R)$  nin  $R$  ye bağlı davranışını LJ potansiyeli için göstermektedir.



Şekil (4.3) Lennard-Jones potansiyeli

Bu çalışmada,  $T^*$  ve  $\rho^*$  parametreleri değiştirilecek sıvı Argon için basınç, enerji ve sıkışabilirlik hesabı yapılmıştır. Bu hesaplar, HNC yaklaşım yöntemiyle yapılarak Monte Carlo sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve Tablo (4.1) de gösterilmiştir. Bu hesaplarımızda yakınsama olabilmesi için düşük sıcaklıklarda, yüksek yoğunluklarda ilk giriş değeri seçildi, ardışık yaklaşımlar yaparak giriş değeri düşürüldü. HNC yaklaşım yönteminde  $T^*$  ve  $\rho^*$  boyutsuz parametreleri,

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad R^* = \frac{R}{\sigma} \quad (4.3)$$

ile tanımlanmıştır. Hesapladığımız termodinamik büyüklüklerinin denklemleri sadece bu iki değişkene bağlı olarak şekilde düzenlenmiştir. [9]. Basınç (P),

$$P = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^\infty g(R) R^3 \frac{d\epsilon(R)}{dR} dR \quad (4.3)$$

olup, burada  $\epsilon(R)$  Lennard-Jones potansiyeli

$$\epsilon(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

şeklindedir. Değişken dönüşümü yapılırsa,

$$\epsilon(R^* \sigma) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{1}{R^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{R^*} \right)^6 \right]$$

olur. Basınç denklemi (P),

$$P = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \epsilon \rho^* \int g(R^* \sigma) R^{*3} \left[ -12 \left( \frac{1}{R^*} \right)^{13} + 6 \left( \frac{1}{R^*} \right)^7 \right] dR^*$$

tekrar düzenlenirse

$$P = 1 - \frac{2}{3} \pi \rho^* / T^* \int g(R) R^{*3} \left[ -12 \left( \frac{1}{R^*} \right)^{13} + 6 \left( \frac{1}{R^*} \right)^7 \right] dR^* \quad (4.4)$$

elde edilir.

Benzer şekilde, enerji ifadesi için,

$$\frac{\beta U}{N} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2} \beta \int g(R) \epsilon(R) 4\pi R^2 dR$$



denkleminde değişken dönüşümü yapılırsa,

$$\frac{\beta U}{N} = \frac{3}{2} + \frac{4\pi\rho^*}{T^*} \int g(R) \left[ \left( \frac{1}{R^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{R^*} \right)^6 \right] R^{*2} dR^* \quad (4.5)$$

bulunur. Sıkışabilirlik denklemi ise

$$\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right) = 1 + 4\pi\rho^* \int [g(R) - 1] R^{*2} dR \quad (4.6)$$

ile temsil edilir.

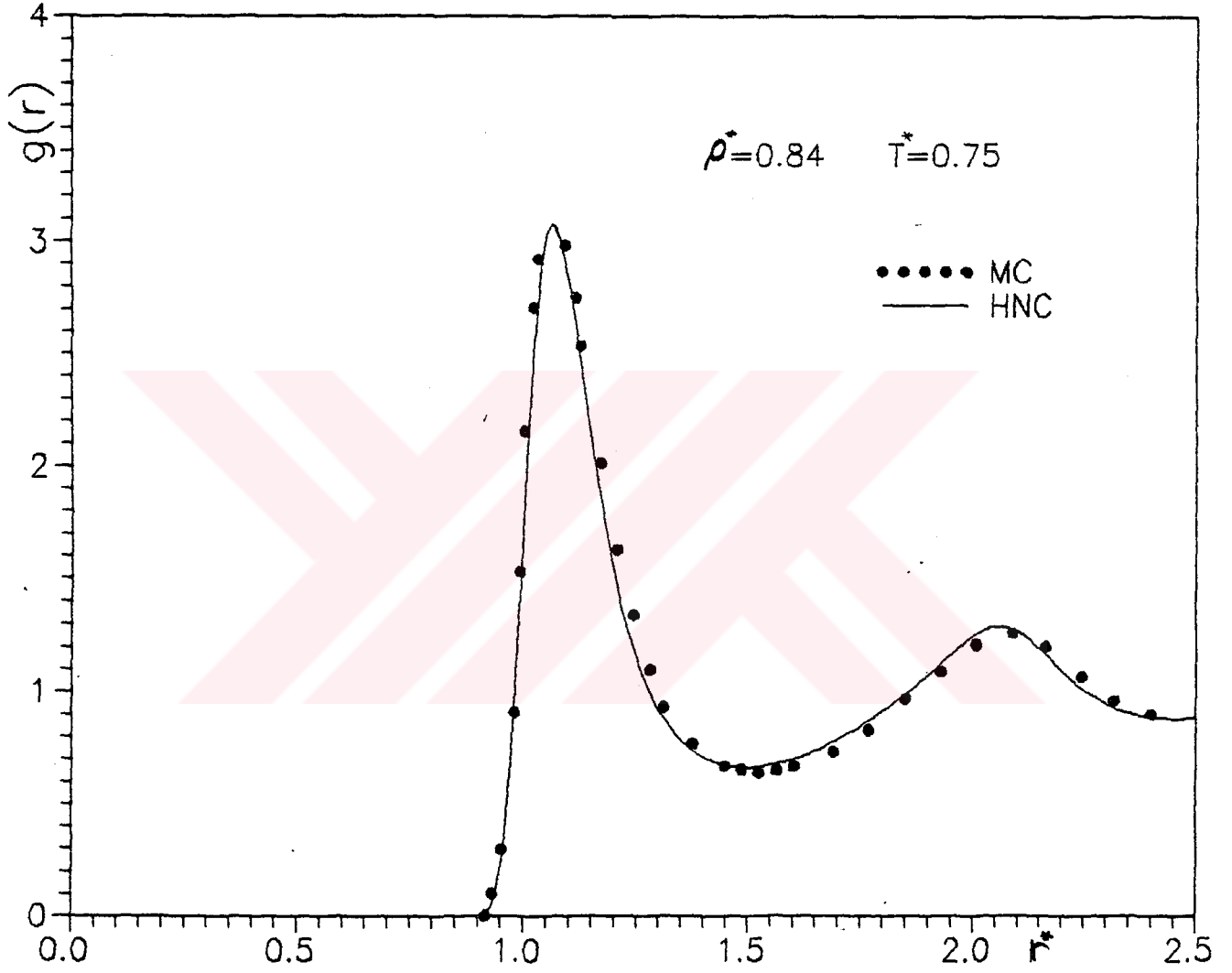


Tablo (4.1) deki  $T^* = 0.75$  ve  $\rho^* = 0.84$  değerleri için Monte Carlo dataları [9]' dan nümerik olarak hesaplanmıştır.

Tablo (4.1)

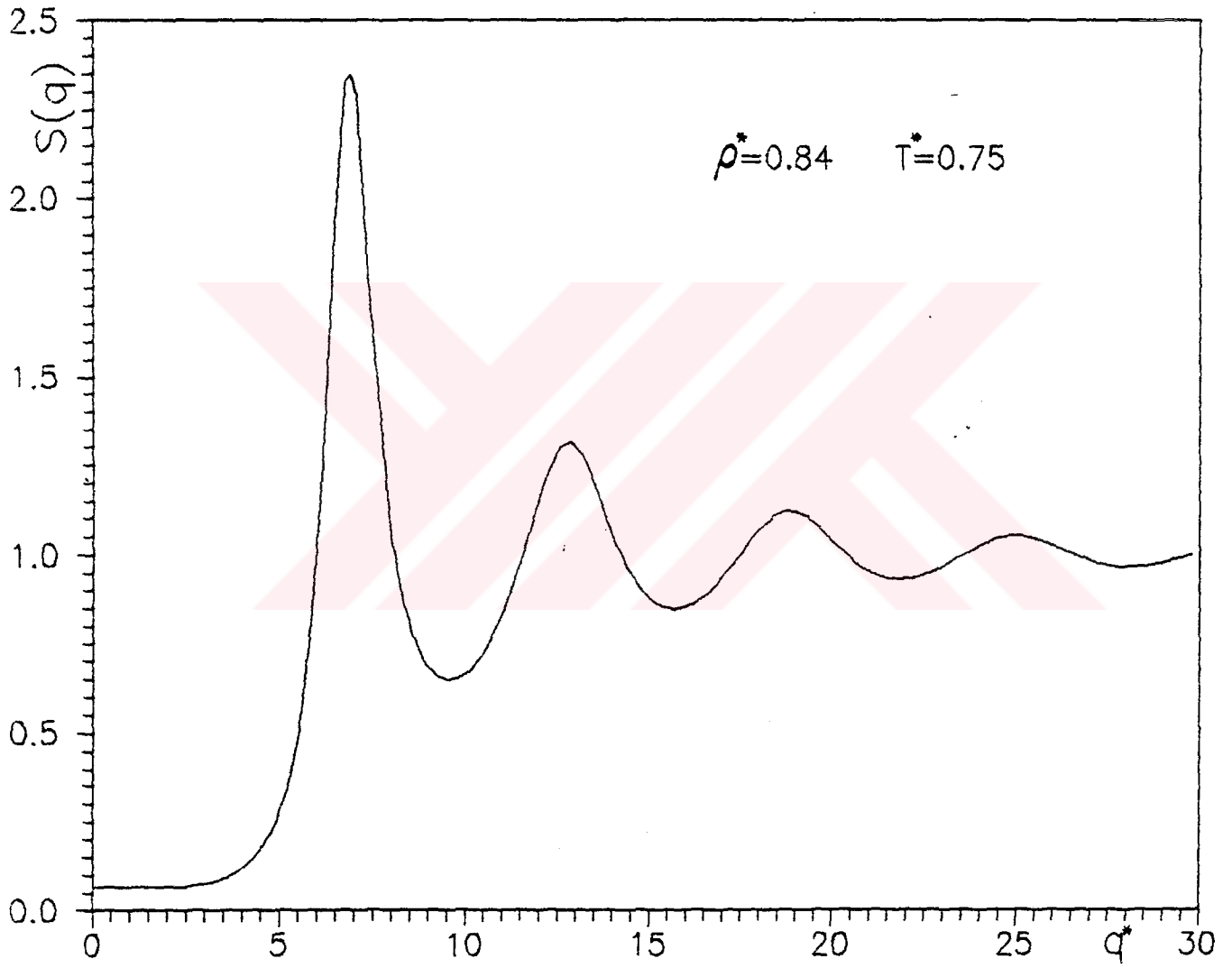
| $T^*$ | $\rho^*$ | MC    | BASINÇ | ENERJİ | SIKIşABİLİRLİK |
|-------|----------|-------|--------|--------|----------------|
| 2.74  | 0.65     | 2.22  | 2.64   | 0.855  | 0.196          |
|       | 0.75     | 3.05  | 3.74   | 0.808  | 0.131          |
|       | 0.85     | 4.38  | 5.43   | 0.802  | 0.089          |
|       | 0.95     | 6.15  | 6.72   | 0.853  | 0.061          |
| 1.35  | 0.10     | 0.72  | 0.72   | 1.21   | 2.15           |
|       | 0.20     | 0.50  | 0.51   | 0.93   | 6.90           |
|       | 0.40     | 0.27  | 0.39   | 0.464  | 5.38           |
|       | 0.50     | 0.30  | 0.56   | 0.250  | 1.49           |
|       | 0.55     | 0.41  | 0.65   | -2.330 | 0.855          |
|       |          |       |        |        |                |
| 0.75  | 0.84     | 3.100 | 3.093  | -2.330 | 0.120          |

$T^*$  ve  $\rho^*$  aynı değerleri için HNC yaklaşıklığında  $g(r)$  'nin hesabı yapılmıştır. Monte Carlo sonuçları ile HNC sonuçları Şekil (4.5) 'de aynı grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil (4.5)

$T^*=0.75$  ve  $\rho^*=0.84$  değerleri için yapı faktörü  $s(q)$  nın  $q^*$  'ya bağlı grafiği  
Şekil (4.6) 'da çizilmiŐtir.



Şekil (4.6)

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sıvı yapısının anlaşılması için Hypernetted-Chain (HNC) yaklaşımının temel bilgileri verilerek, sıvı argon için yapı ve termodinamik özellikler tartışılmıştır. Bazı termodinamik büyüklükler (sıkışabilirlik, enerji ve basınç) Monte Carlo (MC) ve (HNC) sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Sıvı argon için çift dağılım fonksiyonu  $g(r)$  ve yapı faktörü  $s(q)$  'nın değişimi incelenmiş ve deneysel sonuçlarla uygunluğu gözlenmiştir [20,12,10].

Tezin özgün kısmını kapsayan 4. bölümde Lennard-Jones (LJ) potansiyelinin sıvı argon üzerine etkileri açıklanmış ve potansiyel çukurunu etkileyen faktörler değiştirildiği zaman  $\epsilon(R)$  nin değişimi açıklanmıştır.

Bu çalışmada, OZ integral denkleminin nümerik çözümünü yapabilmek için Direkt ietrasyon (DI) ve Newton-Raphson (NR) yöntemleri incelenmiş ve her iki yöntemin bileşimini veren M.J. Gillan 'ın çalışması üzerinde ayrıntılı bir inceleme yapılmıştır. Bu her iki nümerik yöntemin avantajları ve dezavantajları gözönünde bulundurularak işlemlerimizin kolaylaştırılması sağlanmıştır [15].

Bu çalışmada, dikkat edilecek en önemli unsur, yakınsamanın sadece ideal gaza yakın bölgede elde edildiğidir. Bu yüzden ardışık yaklaşımlar yaparak giriş  $\gamma(r)$  değeri yavaş yavaş düşürülür. [22]. Bunun için ilk giriş  $\gamma(r)$  değeri sıfır alınarak hesaplanan yeni  $\gamma(r)$  değeri bir sonraki hesabın başlangıç değerini oluşturacak şekilde işleme devam edilir. Tablo (4.1) 'e baktığımızda sonuçlar arasındaki farklar bu yaklaşımdan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklıklarda ilk giriş değerini doğru seçmek gerekir.

## KAYNAKLAR

- [1] Alder, B.J. and Wainwright, T. E. (1960). J. Chem. Phys. 33, 1439.
- [2] Andersen, H. C., and D. Chander, (1972), J. Chem. Phys. 57, 1918.
- [3] Andersen, H. C., D. Chander, and J. D Weeks, (1972), J. Chem. Phys. 56, 3812.
- [4] Abernety, G. M., Gillan, M. J.: Mol. Phys. 39, (1980), 839.
- [5] Barker, J. A. and Staver, T. (1951). Phys. Rev. 84, 836.
- [6] Bohm, D. and Staver, T. (1951). Phys. Rev. 84, 836.
- [7] Ejima, A and Shimoji, M. (1972). Unpublished; quoted in Shimoji (1973).
- [8] Egelstaff, P. A. (1967). "An introduction to the liquid state", Academic Press, London.
- [9] Hansen , J. P., Mc Donalt , I. R.: Theory of Simple Liquids ,(1976).
- [10] Henderson, D., and J. A., Barker, 1968a ,J.Chem. Phys. 49, 3337
- [11] Henderson, D., and J. A., Barker, 1968b , Mol. Phys. 14,587
- [12] Hultgren , R., Orr, R. L., Anderson ,P. D. and Kelley , K.K. (1963) "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys",Wiley,Newyork.
- [13] Henderson , D. , and E. W. Grundle , 1975 , J. Chem. Phys. 64,601.
- [14] J.S. Rowlinson, First lecture, "Intermolecular Forces in Fluid Mixtures", (1967)
- [15] Gillan , M. J.: Mol. Phys. 88, (1979) , 1781
- [16] Kittel , C.: Introduction to Solid State Physics 6th ed. (1986)
- [17] Kleppa , O. J. (1950). J. Chem. Phys. 18, 1331.
- [18] I. Prigogine, The molecular Theory of Solutions, North Holland, Amsterdam 1957.
- [19] Mc Donald , I. R. , and K Singer, 1969, J. Chem. Phys. 50, 2308.

- [20] S. A. Rice and P. Gray, statistical Mechanics of Simple Liquids, Interscience, NewYork 1965
- [21] Stanislav Labik, Anatol Malijevsky and Petr Vonka, Molecular Physics, 1985, Vol. 56,
- [22] Ortega , J. M. ,and Rhanboldt , W. C. , 1970, Iterative Solutiion of Nonlinear Equations in Several Variables, Chap. 7.(Academic Press.)
- [23] Varlet , L., 1967 , Phys. Rev. 159, 98
- [24] Verlet , L. , and D. Levesque , 1967 , Physica 36, 254
- [25] Von Ness , H. C. , "Classical Thermodinamics of Non-electrolyte solutions " Pergaman Press , Oxford , 1964
- [26] Watts , R. O., 1968, J. Chem. Phys. , 48, 50
- [27] Watts , R. O., 1973, Statistical Mechanics , Vol.1, Chap.1, (Chemical Society Specialist)

## EK

$\gamma(r)$  fonksiyonun kaba ve iyi kısımlarının tanımlaması bir şekilde yapılmalıdır. Bunun için  $\gamma(r)$  fonksiyonunu vektör uzayında N boyutlu  $\gamma_i(\bar{r})$  vektörü olarak tanımladığımızda kaba ve iyi kısımlarda bu vektörün bileşenleri olarak düşünülür. Böylece kaba ve iyi kısımlar ortogonal iki alt uzayda  $\gamma_i(\bar{r})$  nin izdüşümleri gibi tanımlanırlar. Yani kaba ve iyi kısımların scaler çarpımları sıfırdır. Temel fonksiyonlarımızı küçük bir v sayısıyla verilen kaba alt uzayın bileşenleri,

$$P_\alpha^i = (\alpha = 1, 2, 3, \dots, v)$$

olarak alacağız. Burada  $\alpha$  temel fonksiyonların sayısıdır. Bizim çalışmamızda  $v = 4$  alınmıştır. i ise ,

$$i = 1, 2, 3, \dots, v$$

ile verilir.

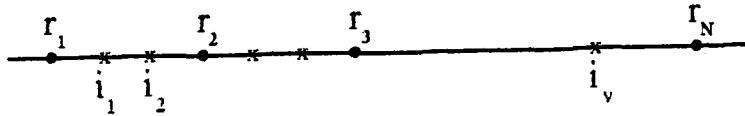
Temel fonksiyonların mümkün olan şekli sonsuzdur. Nümerik çalışmalarda,  $|r|$ 'nin aralığı

$$r_i = (i - 1)\delta r$$

olarak tanımlanır. (N:toplam parçacık sayısı olmak üzere) N hariç  $r_i$  örgü noktalarından, kesikli v tane noktalardan oluşan bir alt küme seçelim. Bu kümenin elemanları Şekil. 1 'deki gibi

$$i_\alpha = (\alpha = 1, 2, \dots, v)$$

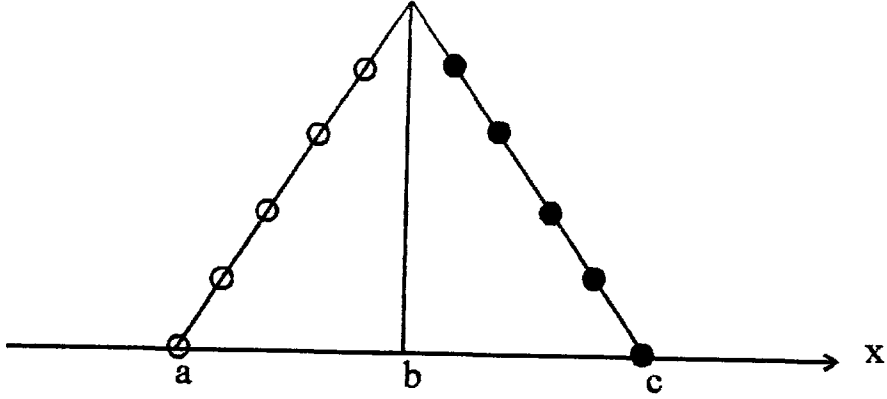
etiketlenmiştir.



Şekil.1

$\alpha > \beta$  ise  $i_\alpha > i_\beta$  dir.  $P_\alpha^i$  temel fonksiyonlarını bulmak için, Şekil. 2 ile verilen grafik üzerinde iki noktadan geçen doğru denklem formülünü kullanırız.





Şekil.2

o işaretli noktalardan birinin temel fonksiyonu bulmak için;

$$y = \frac{x-a}{b-a}$$

formülünü,

• işaretli noktalarda ise

$$y = \frac{c-x}{c-b}$$

ifadesini kullanırız. Örneğin;  $i_{\alpha-2} \leq i \leq i_{\alpha-1}$  aralığındaki  $i$ . noktanın temel fonksiyonunu basit bir çizimle



$$P_{\alpha}^i = \frac{i - i_{\alpha-2}}{i_{\alpha-1} - i_{\alpha-2}}$$

$$i_{\alpha-2} \leq i \leq i_{\alpha-1}$$

elde edilir.  $i_{\alpha}$  'ler  $i$  'lerin alt dizisidir. Aynı işlemle temel fonksiyonlar,

$$P = \begin{cases} 0 & 1 \leq i \leq i_{\alpha-2} \\ \frac{i - i_{\alpha-2}}{i_{\alpha-1} - i_{\alpha-2}} & i_{\alpha-2} \leq i \leq i_{\alpha-1} \\ \frac{i_{\alpha} - 1}{i_{\alpha} - i_{\alpha-1}} & i_{\alpha-1} \leq i \leq i_{\alpha} \\ 0 & i_{\alpha} \leq i \leq N \end{cases}$$

oluşturulur.

$\gamma(r_i) = \gamma_i$  ile temsil edilebilir.

$\gamma(r)$  ayrımını (Ek.1) denklemiyle

$$\gamma_i = \sum_{\alpha} a_{\alpha} P_{\alpha}^i + \Delta\gamma_i \quad (\text{Ek. 1})$$

yazabiliriz. Bu ayrımı gerçekleştirilmede  $a_{\alpha}$  katsayıları için bir formüle ihtiyaç vardır.

$$a_{\alpha} = \sum_i Q_{\alpha}^i \gamma_i + \sum_i Q_{\alpha}^i \Delta\gamma_i \quad (\text{Ek. 2})$$

(Ek. 1) ve (Ek. 2) denkleminde diklik şartını gözönüne alırsak,

$$\sum_i P_{\alpha}^i \Delta\gamma_i = 0 \quad \forall \alpha$$

ve

$$\sum_i Q_{\alpha}^i \Delta\gamma_i = 0 \quad \forall \alpha$$

dır.  $Q_{\alpha}^i$ ,  $P_{\alpha}^i$  nin lineer kombinasyonlarıdır.

$$Q_{\alpha}^i = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} P_{\beta}^i \quad (\text{Ek. 3})$$

ile tanımlanır. (Ek. 1) denklemini açık şekilde yazarsak,

$$\gamma_1 = a_1 P_1^1 + a_2 P_2^1 + a_3 P_3^1 + a_4 P_4^1$$

$$\gamma_2 = a_1 P_1^2 + a_2 P_2^2 + a_3 P_3^2 + a_4 P_4^2$$

$$\gamma_3 = a_1 P_1^3 + a_2 P_2^3 + a_3 P_3^3 + a_4 P_4^3$$

$$\gamma_4 = a_1 P_1^4 + a_2 P_2^4 + a_3 P_3^4 + a_4 P_4^4$$

elde edilir.  $\gamma = G$  ile gösterelim. Matrix formda düzenlenirse

$$G = \begin{bmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \gamma_n \end{bmatrix} \quad P = [P_{\alpha}^i] \quad , \quad A = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{bmatrix}$$

bulunur. Bizim denkleminiz,

$$G = P.A$$

şekline dönüşür. Matrix gösterimlerinin boyutlarını yazarsak,

$$P(N,4).A(4,1)=G(N)$$

elde edilir. (Ek. 3) denkleminde,

$$A=P^{-1}G$$

yazılıp, aynı zamanda

$$A=Q.G$$

ifadeleri birleştirilirse Q matrisin P matrisinin tersine eşit olduğu görülür.

$$Q=P^{-1} \quad (\text{Ek. 4})$$

(Ek. 4) denkleminin her iki tarafının P matrisiyle çarparsak

$$QP = P^{-1}P = I = \delta \quad (\text{Ek. 5})$$

elde ederiz.

$R_{\alpha\beta}$  matrisi şöyle tanımlamır;

$$R_{\alpha\beta} = \sum_i P_{\alpha}^i P_{\beta}^i$$

(Ek. 4) denklemini yardımıyla

$$\begin{aligned} Q = BP \quad \text{ve} \quad R = PP \quad \text{ise,} \\ P^{-1} = BP \quad \Rightarrow \quad R^{-1} = P^{-1}.P^{-1} = B \end{aligned}$$

olur ki B matrisi, R gibi pozitif simetrik matrisin inversidir. Yapılan hesaplamalardaki  $R_{\alpha\beta}$  matrisin elemanları;

$$\begin{aligned} R_{12} &= R_{21} & R_{23} &= R_{32} \\ R_{13} &= R_{31} & R_{24} &= R_{42} \\ R_{14} &= R_{41} & R_{34} &= R_{43} \end{aligned}$$

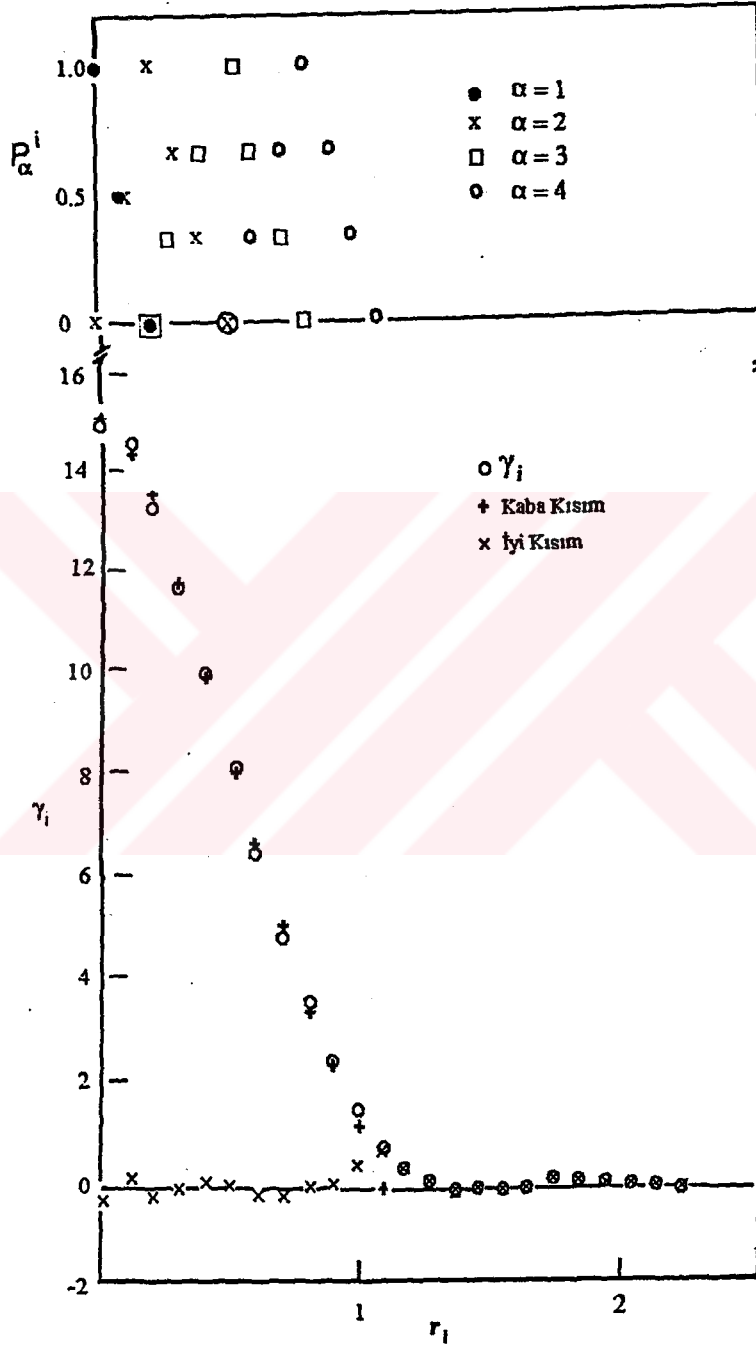
olduğu görüldü. Ayrıca matrisin bütün elemanları, sadece üç değişik sayıdan ve sıfırdan oluşmuştur. Bu sayede, R matris elemanlarının hesapları kolaylaşır. Örneğin;  $R_{12}$  matris elemanının formülünü hesaplamak için, nokta sayısı ne olursa olsun değişmeyecek bir bağıntıya ihtiyaç duyarız. Bu bağıntıyı bulmak için önce,

$$R_{11} = \sum_i P_1^i P_1^i = \sum_i (P_1^i)^2$$

ile tanımlanır. Açık bir şekilde,

$$R_{11} = P_1^1 P_1^1 + P_1^2 P_1^2 + \dots$$

gösterebiliriz.  $P_{\alpha}^i$  temel fonksiyonlarımızı daha önceden bulmuştuk. Şekil . 3 yardımıyla bütün  $R_{\alpha\beta}$  lar hesapları yapılabilir.



Şekil (3)

Örneğin  $R_{11}$  hesaplayalım ;

NOD : max noktaların sayısıdır.

$d$  : iki nokta arasındaki farkdır.

$\ell$  : nokta numaralarının sayısıdır.

$$P_1^{\text{NOD}} = 0$$

$$P_1^\ell - P_1^{\ell-1} = -d \quad ; d = \frac{1}{\text{NOD}}$$

$$P_1^{\ell-1} = d + P_1^\ell = P_1^\ell + \frac{1}{\text{NOD}}$$

$$P_1^\ell = 1 - \frac{\ell}{\text{NOD}}$$

$$P_1^1 = 1 - \frac{1}{\text{NOD}} \quad ; P_1^2 = 1 - \frac{2}{\text{NOD}}$$

$$P_1^{\text{NOD}} = 1 - \frac{\text{NOD}}{\text{NOD}} = 0$$

olur.

$$R_{11} = \sum_{i=1}^{\text{NOD}-1} \left(1 - \frac{i}{\text{NOD}}\right)^2 = \sum_{i=1}^{\text{NOD}-1} \left[1 - \frac{2i}{\text{NOD}} + \left(\frac{i}{\text{NOD}}\right)^2\right]$$

toplama NOD-1 anlamamız nedeni; orjin sıfırdan başlamadığı içindir.

$$R_{11} = (\text{NOD} - 1) - 2 \sum_{i=1}^{\text{NOD}-1} \frac{i}{\text{NOD}} + \frac{1}{\text{NOD}^2} \sum_{i=1}^{\text{NOD}-1} i^2$$

şekline dönüşür.

Toplam içindeki  $i$  ve  $i^2$  birer dizidir. Bunlar için toplam formülleri kullanırsa ve gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$R_{11} = \frac{2\text{NOD}^2 - 3\text{NOD} + 1}{6\text{NOD}}$$

bulunur.

Aynı işlemler  $R_{12}$  ve  $R_{22}$  içinde yapılırsa;

$$R_{12} = \frac{\text{NOD}^2 - 1}{6\text{NOD}}$$

ve

$$R_{22} = \frac{2NOD^2 + 1}{3NOD}$$

bağıntıları bulunur. R matris elemanlarının tersi alınarak B matrisinin elemanları bulunmuş olur. Bizim amacımız,  $a_\alpha$  katsayılarını bulmaktır. Biliyoruz ki

$$a_\alpha = \sum_i Q_\alpha^i \gamma_i$$

den bulunabilir. Keyfi seçilen  $\Delta\gamma_i$  çıkıştaki  $\Delta\gamma'_i$  eşit olduğu zaman işlem bitmiştir. Giriş ve çıkış değerleri eşit olamayacağından  $a_\alpha$ 'nın kümesine başvurabiliriz. Bu kümenin elemanlarını bulmak için Newton-Raphson (NR) yöntemine başvururuz. NR ile eski  $\bar{a}_\alpha$  yaklaşımını elde edebiliriz. Eğer,

$$d \equiv a_\alpha - a'_\alpha = 0$$

Burada, ise yapılan hesaplamalar bitmiştir.

$$a_1 = a_1(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$$

$$a_2 = a_2(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$$

.

.

$$a_v = a_v(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$$

değişkenlerine bağlı olmasına rağmen

$$a'_\alpha = a'_\alpha(a_1, a_2, \dots, a_v)$$

bağılıdır. Fark sıfır değilse, Jacobian matris,

$$J_{\alpha\beta} = \frac{\partial d_\alpha}{\partial a_\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial a'_\alpha}{\partial a_\beta}$$

eski yaklaşım  $\{a_\alpha\}$  daki değeriyle hesaplanmıştır. Burda,

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad \text{ve}$$

$$d_{\beta} = (a_1, a_2, a_3, a_4) = 0$$

$$d_1 = (a_1, a_2, a_3, a_4) = 0$$

.

.

.

$$d_4 = (a_1, a_2, a_3, a_4) = 0$$

ile tanımlanır.

Bu taslağın kullanışlı olabilmesi için çok emek harcamadan Jacobian matrisini hesaplayabiliriz. Bunu sağlamak için kaba alt uzayın  $v$  boyutu azaltılmalıdır. Böylece  $J$ 'nin kolayca tersi alınabilir.

## ÖZGEÇMİŞ

SOYADI: CAN

ADI: EMİNE

DOĞUM TARİHİ: 4 OCAK 1970

DOĞUM YERİ: İSTANBUL

BİTİRDİĞİ İLKOKUL: İNÖNÜ İLKOKULU

BİTİRDİĞİ ORTAOKUL: MEHMET BAYAZID LİSESİ

BİTİRDİĞİ LİSE: MEHMET BAYAZID LİSESİ

BİTİRDİĞİ ÜNİVERSİTE: YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FİZİK LİSANS BÖLÜMÜ  
(1990-1991)