

**ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VAN DER WAALS METODUYLA MAGIC SAYILARDA TABAN DURUMU
VE UYARTILMIŞ DURUMLAR**

NAZLI KARAMAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ADYAMAN

2010

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Nazlı KARAMAN tarafından hazırlanan “**Van der Waals Metoduyla Magic Sayılarda Taban Durumu ve Uyarılmış Durumlar**” adlı tez çalışması 02/06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ
Adıyaman Üniversitesi, İlköğretim Bölümü

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Hasan AKBAŞ
Trakya Üniversitesi, Fizik Bölümü

Üye: Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ
Adıyaman Üniversitesi, İlköğretim Bölümü

Üye : Prof. Dr. Ali BAYRI
Adıyaman Üniversitesi, Fizik Bölümü

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Vedia TOKER
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VAN DER WAALS METODUYLA *MAGIC* SAYILARDA TABAN DURUMU VE UYARTILMIŞ DURUMLAR

Nazlı KARAMAN

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ

Nüfusa dayalı rasgele arama metodu yardımıyla Lennard-Jones atom kümelerinin (6-13 parçacık) düşük enerji konfigürasyonları belirlenmiştir. Genetik Algoritma ve modifiye edilmiş Monte Carlo Simülasyonu' yla potansiyel enerji değerleri hesaplanarak enerji grafiğindeki yerel minimum olasılıkları hesaplanmıştır. Ayrıca yerel minimum değerlerinin karşılık geldiği simetri grupları ve geometrileri bulunmuş ve bu durumların termodinamik açıklamaları yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Lennard Jones Potansiyeli, Van der Waals Etkileşmeleri, Genetik Algoritma, Monte Carlo Simülasyonu

ABSTRACT

MS. Thesis

WITH THE METHOD OF VAN DER WAALS, GROUND STATE AND EXCITED
STATES OF THE MAGIC NUMBERS

Nazlı KARAMAN

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ

Low-energy configurations of Lennard-Jones atomic clusters are determined by population based random search. Using a combination of evolutionary computations and Monte Carlo simulation, the topology of the potential energy surface is elucidated and the probabilities of convergence to the global minimum and saddle points are analyzed. An understanding of this phenomenon can lead to the glass formation, protein folding, and the other problems with competing minima. Some empirical results are given for Lennard-Jones clusters 6 to 13 particles.

Keywords: Lennard Jones Potential, The Van der Waals Interactions, Genetic Algorithms, Monte Carlo Simulation

TEŞEKKÜR

Fizik' e olan tutkusu, sevgisi ve merakıyla ilham kaynağı olan, sorduğu farklı sorularla bana yeni ufuklar açan, her zaman farklı bakış açısı, olumlu eleştirileri ve yönlendirmeleriyle yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI' ye (Adıyaman Üniversitesi), tez çalışmam süresince yaptığı yönlendirmeler ve yapıcı eleştirileri için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Servet EKMEKÇI' ye (Adıyaman Üniversitesi), bilgisayarla ilgili programlama ve tüm hesaplama işlerini üstlenen, tez çalışmamın son aşamasına kadar olaya hep farklı yönlerden bakmama ve konuyla ilgili farklı kaynaklara ulaşmama yardımcı olan ve hiçbir yardım isteğimi geri çevirmeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAKAPLAN' a (İnönü Üniversitesi), tez çalışmam süresince hep birlikte olduğum ve hiçbir yardımı esirgemeyen değerli meslektaşım ve arkadaşım Sayın Özge FİLAZI' ye (Adıyaman Üniversitesi), teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamın her aşamasında bana varlığıyla, sevgisiyle ve anlayışıyla destek olan sevgili eşim Seyda KARAMAN' a sonsuz teşekkürler.

Nazlı KARAMAN

Adıyaman, Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
3.KURAMSAL TEMELLER.....	4
3.1 Atomları Birada Tutan Kuvvetler.....	4
3.1.1 İyonik Bağ.....	4
3.1.2 Kovalent Bağ.....	5
Atomun Kuantum Kuramı.....	5
Moleküler Orbital Teori.....	7
3.2 Moleküler Arası Bağlar.....	14
3.2.1 Dipol – Dipol Kuvvetler.....	17
3.2.2 London Kuvvetleri.....	17
3.2.3 Hidrojen Bağı.....	18
3.3 Van der Waals Etkileşmeleri.....	18
4. MATERİYAL VE YÖNTEM.....	23
4.1 Monte Carlo Simülasyonu.....	23
4.1.1 MC Yöntemi ile Pi Sayısının Hesabı.....	24
4.1.2 Kanonik Toplum Yaklaşımlı Monte Carlo Simülasyonu.....	27
4.2 Genetik Algoritmalar.....	31
4.2.1 Genetik Algoritmaların Tanımı.....	33
Değişkenler ve Hedef Fonksiyonunun Seçimi.....	35
Değişken Temsili, Parametre Kodlanması, Doğruluğu ve Sınırları.....	39
Başlangıç Toplumunu.....	39
Doğal Ayıklanma (Seçme İşlemi).....	41
Çaprazlama.....	41
Rakam Değişimi (Mutasyon).....	42
4.2.2 Genetik Algoritma Yöntemiyle Bir Fonksiyonun En Büyüklenmesi.....	43
4.3 Genetik Algoritmanın L-J Yığınlarına Uygulanması.....	48
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	51
6 Parçacıklı Sistem.....	51
7 Parçacıklı Sistem.....	52
8 Parçacıklı Sistem.....	53
9 Parçacıklı Sistem.....	54
10 Parçacıklı Sistem.....	55
11 Parçacıklı Sistem.....	56
12 Parçacıklı Sistem.....	57

13 Parçacıklı Sistem.....	58
6.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	61
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	69
Ek 1 Pi sayısının Monte Carlo simülasyonu ile hesabı, C kaynak kodu.....	70
Ek 2 Pi sayısının hesabı için, Monte Carlo simülasyonu ile yapılan ilk 5 hesaplamaların değerleri.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Na ve Cl atomlarının elektron alışverişi sonucu oluşan NaCl molekülü.....	4
Şekil 3.2	Atomik orbitaller arasındaki örtüşmeler.....	8
Şekil 3.3	Bağlayıcı moleküler orbitalleri.....	12
Şekil 3.4	Karşıtbağlayıcı moleküler orbitalleri.....	13
Şekil 3.5	H ₂ molekülünün molekül orbital enerji düzeyi diyagramı.....	14
Şekil 3.6	Atomlar arasında oluşan tekli, ikili ve dörtlü bağlar.....	14
Şekil 3.7	Dışarıya karşı nötr olan bir molekül gösterimi.....	15
Şekil 3.8	Nötr moleküllerin birbirine yaklaşması sonucu oluşan dipoller...	15
Şekil 3.9	Büyük molekül grupları arasındaki etkileşim.....	16
Şekil 3.10	HCl molekülünün polarizasyonu ve Dipol-Dipol Etkileşimi.....	17
Şekil 3.11	Su molekülündeki zayıf hidrojen bağları.....	18
Şekil 3.12	Belli bir r mesafesine getirilmiş nötr iki atom.....	19
Şekil 3.13	Lennard-Jones potansiyelinin uzaklığa bağlı değişimini veren grafik.....	20
Şekil 4.1	Kenarı 2 birim olan kare içinde yarıçapı 1 birim olan çember.....	25
Şekil 4.2	Toplam nokta sayısının karenin ve dairenin içine düşme olasılığı.....	26
Şekil 4.3	İterasyon sayısının MC yöntemi ile hesaplanan pi değerlerini gösteren grafik.....	27
Şekil 4.4	Kanonik bir toplumun gösterimi. Monte Carlo simülasyonu ile hangi parçacığın atılacağını gösterimi.....	30
Şekil 4.5	Ondalık – ikili sistemler ve genetik algoritmalar.....	33
Şekil 4.6	Sayısal ve biyolojik genetik algoritma benzerlikleri.....	36
Şekil 4.7	İki taban sayılı genetik algoritma işleyişi akış diyagramı.....	37
Şekil 4.8	Ondalık parametrelili genetik algoritma aşamaları.....	38
Şekil 4.9	Kübik fonksiyon.....	44
Şekil 4.10	Uygulanan genetik algoritmanın akış diyagramı.....	49
Şekil 5.1	6 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları.....	51
Şekil 5.2	6 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	52
Şekil 5.3	7 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları.....	52
Şekil 5.4	7 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	53
Şekil 5.5	8 parçacıklı sistemin E ₀ enerji değeri, geometrisi ve simetri grubu.....	53
Şekil 5.6	8 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	54
Şekil 5.7	9 parçacıklı sistemin E ₀ enerji değeri,	

	geometrisi ve simetri grubu.....	54
Şekil 5.8	9 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	55
Şekil 5.9	10 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları.....	55
Şekil 5.10	10 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	56
Şekil 5.11	11 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları.....	56
Şekil 5.12	11 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	57
Şekil 5.13	12 parçacıklı sistemin E_0 enerji değeri ve geometrisi.....	57
Şekil 5.14	12 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	58
Şekil 5.15	13 parçacıklı sistemin E_0 enerji değeri, geometrisi ve simetri grubu.....	58
Şekil 5.16	13 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri.....	59
Şekil 5.17	Taban enerjisi ile uyartılmış durum enerjisi farkının parçacık sayısına göre değişimi.....	59
Şekil 6.1	Kanonik topluluk içinde LJ_{38} sisteminin potansiyel enerji yüzeylelerinin termodinamik özellikleri.....	62
Şekil 6.2	LJ_{38} popülasyonu için potansiyel enerjinin olasılık dağılımı.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Bağ türleri ve enerjileri.....	16
Çizelge 4.1	Bir parçacığa uygulanan yerdeğiştirmenin algoritması.....	28
Çizelge 4.2	Genetik algoritma ilk toplumu.....	44
Çizelge 4.3	Genetik algoritma hedef ve dinçlik değerleri.....	45
Çizelge 4.4	Kromozom seçimi.....	45
Çizelge 4.5	Çaprazlama işlemleri ön hazırlıkları.....	46
Çizelge 4.6	Çaprazlanmış genetik algoritma toplumu.....	47
Çizelge 4.7	Rakam değişikliği yapılmış genetik algoritma toplumu.....	47
Çizelge 6.1	Ar_{13} ' ün farklı yapılarının sıcaklıkla dağılımı.....	64

SİMGELER DİZİNİ

Ar	Argon
H ₂ O	Su
NaCl	Sodyum Klorür
Na	Sodyum
Cl	Klor
ψ	Elektronun Dalga Fonksiyonu
m	Kütle
E	Enerji
h	Plank Sabiti
r	İki Atom Arası Uzaklık
∞	Sonsuz
ϕ	Atomik Orbital Dalga Fonksiyonu
S	Örtüşme İntegrali
H	Hidrojen
O	Oksijen
U	Potansiyel Enerji
N	Parçacık Sayısı
ε	Lennard Jones Potansiyelinde Minimum Enerji
T	Sıcaklık
π	Pi Sayısı
K	Boltzman Sabiti

1. GİRİŞ

Atomik kümeler, iki yada yüzlerce atom içeren sistemlerdir. Sistem içindeki atomları bir arada tutan, atomlar arası etkileşimlerdir. Bu etkileşimler, asal gaz kristallerini oluşturan zayıf kuvvetler olabileceği gibi, elmasın sert ve düzenli yapısını oluşturan güçlü kimyasal bağlar olabilir. Fizik, kimya, biyoloji gibi bilim dallarında, bu etkileşimler sonucu meydana gelen sistemler yoğun ilgi kaynağıdır. Atomik kümelerin yapısı, atomlar arası etkileşimler, termodinamik özellikleri, kümenin lokal ve global minimum enerjilerini içeren potansiyel enerji yüzeyleri gibi birçok özellik araştırma konusudur. Özellikle, potansiyel enerji yüzeylerindeki global minimumları bulmak oldukça zor bir problemdir. Çünkü kümedeki atom sayısı arttıkça potansiyel enerji yüzeyindeki lokal minimumların sayısı exponansiyel olarak artmakta ve global minimum durumu bulmak zorlaşmaktadır. Bir atomik kümenin global minimum durumu önemlidir. Çünkü, global minimum durum, sistemin en kararlı halidir ve doğada bütün sistemler en kararlı durumda bulunma eğilimindedir.

Günümüzde, atomik kümelerin özelliklerini belirlemede bilgisayar simülasyonları kullanılmaktadır. Gerek laboratuvar ortamında bu sistemleri oluşturmanın hem maddi çokluğu hem de fiziksel gücü, gerek zaman kaybı gibi nedenlerden ötürü bu yöntem tercih edilmektedir.

Bu çalışmada; van der Waals etkileşimleri olarak bilinen, zayıf etkileşme kuvvetleriyle bir araya gelmiş, 6-13 atomlu nötr atom kümelerinin Lennard Jones potansiyel enerji konfigürasyonları incelenmiştir. Bunun için, modifiye edilmiş Monte Carlo simülasyonu uygulanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Lennard Jones atom kümelerini inceleyen bazı araştırmalar aşağıdaki gibidir.

Hoare ve McInnes (1983), basit microtoplulukların morfolojik ve istatistiksel özelliklerini incelemişlerdir. 4-13 parçacıklı asal gaz benzeri atom kümelerinin Lennard Jones ve Morse enerjileri ve etkileşmeleri açıklanmıştır. 4-13 parçacıklı atom kümelerinin lokal ve global minimumlarının sayılarını Aufbau algoritması' yla belirlemişler ve global enerjili durumların istatistiksel açıklamalarını yapmışlardır. Minimum yapıları kristografik ve kristografik olmayan yapılar olarak sınıflandırmışlar ve Morse potansiyeli ile Lennard Jones potansiyelinin atom kümeleri üzerindeki etkilerine bakmışlardır.

Tsai ve Jordan (1993), $(Ar)_{13}$ ve $(H_2O)_8$ atom kümeleri için *histogram* ve *jump-walking* metotlarıyla Monte Carlo metodu yardımıyla faz geçişlerini incelemişlerdir. Özellikle $(Ar)_{13}$ topluluğu için potansiyel enerjinin sıcaklıkla ve ısı sığasıyla değişimine bakılıp, local minimum sayılarının sıcaklıkla nasıl değiştiği hesaplanmıştır.

Niesse ve Mayne (1996), atomik kümelere modifiye edilmiş genetik algoritma yardımıyla global geometri optimizasyonu yapmışlardır. Atomik kümelerin Lennard Jones potansiyeli, kartezyen koordinatlar kullanılarak on tabanlı genetik algoritma motoduyla hesaplamışlardır. Yapılan işlemlerde iterasyon sayısının çokluğu nedeniyle bilgisayar hesaplamalarının çok uzun zaman aldığından, hesaplama sürelerine göre elde edilen enerjiler belirlenmiş ve yorumlanmıştır.

Wales ve Doye (1998), *basin-hopping* metoduyla Lennard Jones atom kümelerinin en düşük enerjili yapılarını incelemişlerdir. 2' den 110 atomlu toplulukların, Monte Carlo simülasyonuyla taban durum enerji değerleri belirlenmiş, bu durumun geometrisi ve nokta grubu tayin edilmiştir. Elde edilen veriler literatürle karşılaştırılmış ve ayrıca durumların Morse potansiyelleri de belirlenmiştir.

Doye ve ark. (2008), global optimizasyon metoduyla elde edilen potansiyel enerji yüzeylerine termodinamiksel bir bakış getirmişlerdir. Bunun için *basin-hopping* algoritması kullanmışlardır. LJ₃₈ ve LJ₅₅ topluluklarının local minimum konfigürasyonları belirlenmiş ve bu konfigürasyonların termodinamik özellikleri incelenmiştir. Lokal minimumlarının sayısının arttığı veya azaldığı durumlar ve bu durumlarda geometrilerinin özelliklerini incelemişlerdir.

Doye ve ark. (2008), 13, 19, 31, 38, 55 ve 75 atomlu Lennard Jones kümelerinin potansiyel enerji yüzeylerinin gelişimini incelemişlerdir. Bu durumların *disconnectivity* grafikleri incelenerek kümeleri sınıflandırmışlardır. Ayrıca benzer geometrilere sahip durumların karşılaştırmaları da yapılmıştır. Özellikle icosahedral yapıların özellikleri, hangi durumlarda gelme oranlarının arttığı ve bu artışın nedenleri tartışılmıştır.

3. KURAMSAL TEMELLER

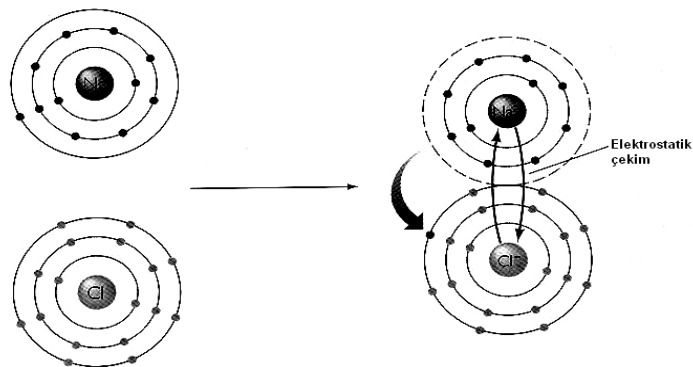
Bu çalışmada incelenen konuların anlaşılabilir olması için temel bir takım bilgilerin verilmesi gerekmektedir. Atomları bir arada tutan kuvvetler, moleküller arası kuvvetler, asal gaz kristalleri özellikleri, Lennard Jones Potansiyeli ve özellikleri, atomik kümeler ve özellikleri gibi konular burada ele alındı.

3.1 Atomları Birada Tutan Kuvvetler

Atomları bir arada tutan kuvvetler elektrostatik etkileşmeler, manyetik etkileşmeler ve gravitasyonel alandır. Manyetik kuvvetlerin bağlanmaya etkisi çok az iken gravitasyonel kuvvetler tamamen ihmal edilebilir. Bu nedenle atomları bir arada tutan kuvvetler elektrostatik etkileşmelerdir diyebiliriz. Ayrıca atomları bir arada tutan kuvvetlere kimyasal bağ adı verilmektedir. Atomlar arasındaki bağları, bağlanma özelliklerine göre İyonik Bağ ve Kovalent Bağ olarak adlandırılırlar.

3.1.1 İyonik Bağ

Atomlar arasında elektron alışverişi ile gerçekleşir. Elektron veren atom pozitif yüklü iyon, elektron alan atom negatif yüklü iyon olur. Böylece oluşan iyonlar arasında elektrostatik bir çekim gerçekleşir ve iyonik bağ oluşur. Bu tür bağlar metal-ametal elementler arasında gerçekleşir. Örneğin sodyumklorür (NaCl) molekülünü ele alalım.



Şekil 3.1 Na ve Cl atomlarının elektron alışverişi sonucu oluşan NaCl molekülü

Sodyum atomunun son yörüngesinde bir tane elektron, klor atomunun ise yedi tane elektron bulunmaktadır. Sodyum atomu son yörüngesindeki elektronu klor atomuna vererek pozitif iyon dönüşür, klor atomu ise aldığı elektron nedeniyle negatif iyon dönüşür. Böylelikle aralarında elektrostatik bir çekim kuvveti oluşur ve iyonik bağlı NaCl molekülü meydana gelir.

3.1.2 Kovalent Bağ

Elektronegatiflikleri aynı ya da yakın olan iki ya da daha fazla atom, tam bir elektron aktarımı olmaksızın elektronları paylaşarak kararlı yapısına ulaşırlar. Elektronegatiflik; atomların elektronları yakalama isteğinin bir ölçüsüdür. Böylece atomlar arasında kovalent bağlar oluşur. Kovalent bağ, yörüngelerin üst üste binmesiyle oluşur. Orbitaler ve orbitallere yerleşen elektronların yönelimleri önemli olduğundan kovalent bağı açıklamak tamamen kuantum mekaniksel bir ifade gerektirir ve Moleküler Orbital Teorisi ile açıklanır.

Atomun Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniği matematiksel bir konudur. Kovalent bağları anlamamız için yalnızca kuantum mekaniği çalışmalarının sonuçları yeterlidir. Bu nedenle kuantum mekaniğinin bazı temel kavramlarına göz atalım.

1920' li yıllarda elektronların dalga özelliğinin ihmal edilemeyeceği anlaşılmıştır. Bunun üzerine Erwin Schrödinger; kuantlı enerji kavramı, Heisenberg Belirsizlik ilkesi ve de Broglie Hipotezini temel alarak elektronların hareketini, elektronların dalga özelliğini hesaba katacak şekilde tanımlamış ve kuantum (dalga) mekaniğini geliştirmiştir. Schrödinger bir elektron ve bir protondan oluşan sistemin (Hidrojen atomu) toplam enerjisini verecek matematiksel bir eşitlik geliştirmiştir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Ψ : Elektronun Dalga Fonksiyonu

E : Toplam Enerji

V : Potansiyel Enerji

m : Kütle

\hbar : Plank Sabiti

Burada Ψ elektronun dalga fonksiyonudur. Dalga fonksiyonu, elektronların bulunabileceği bölgelerin büyüklüğünün, şeklinin ve yönünün matematiksel bir tanımlamasıdır. Schrödinger denkleminin çözümü, Ψ dalga fonksiyonunu bulmayı gerektirir. Ψ dalga fonksiyonu Schrödinger denkleminde yerine konarak elektronun enerjisi hesaplanır. Elektronun bulunma olasılığını ifade eden olasılık fonksiyonu Ψ^2 dir ve elektronların bulunma olasılığının en yüksek olduğu bölgeye orbital adı verilir. Elektron, orbitalin her noktasında bulunabilir. Tüm noktalarında bulunma olasılıklarının toplamı 1'dir. Schrödinger denkleminde elde edilen her (Ψ, E) ikilisi bir orbitali temsil eder. Elde edilen Ψ dalga fonksiyonunun fiziksel olarak gerçek bir çözümü olabilmesi için aşağıdaki koşulları sağlaması gerekir (Kaya 2008):

- a. Ψ dalga fonksiyonu tek değerlikli olmalıdır: Uzayın herhangi bir noktasında elektron için iki olasılık olamaz.
- b. Ψ dalga fonksiyonu sürekli bir fonksiyon olmalıdır: Uzayın tüm noktalarında olasılık tanımlı olmalıdır.
- c. $r \rightarrow \infty$ giderken Ψ dalga fonksiyonu sifira yaklaşmalıdır: Atom sonlu olduğundan çekirdekten uzaklaştıkça olasılık giderek küçülmelidir.
- d. Ψ dalga fonksiyonu normalize olmalıdır: Uzayın herhangi bir bölgesinde bulunan elektronun, o bölgenin tüm noktalarında bulunma olasılıklarının toplamı 1 olmalıdır. Bu ifade normalizasyon koşulu olarak bilinir ve matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = 1 \quad , \quad d\tau = dx.dy.dz \quad (3.3)$$

e. Dalga fonksiyonları birbirleriyle ortogonal olmalıdır: Ortogonallık koşulu bir elektronun aynı anda iki orbitalde bulunamayacağını ifade eder. Ortogonallık koşulunun matematiksel ifadesi şöyledir:

$$\int \Psi_A \Psi_B d\tau = 0 \quad (3.4)$$

Ψ_A ve Ψ_B , bir atom içinde elde edilen herhangi iki dalga fonksiyonudur.

Moleküler Orbital Teori

Çok elektronlu atomik sistemler için Schrödinger denklemi, genel verilerle uyumlu sonuçlar veren yaklaşımlarla çözülebilmektedir. İki veya daha fazla çekirdek etrafında elektron içeren moleküler sistemlerde de Schrödinger denkleminde atomlar için elde edilen yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılmaktadır. Moleküler orbital kuramına göre, molekülü oluşturan atomların orbitalleri etkileşerek moleküle özgü orbitaller oluşturmaktadır.

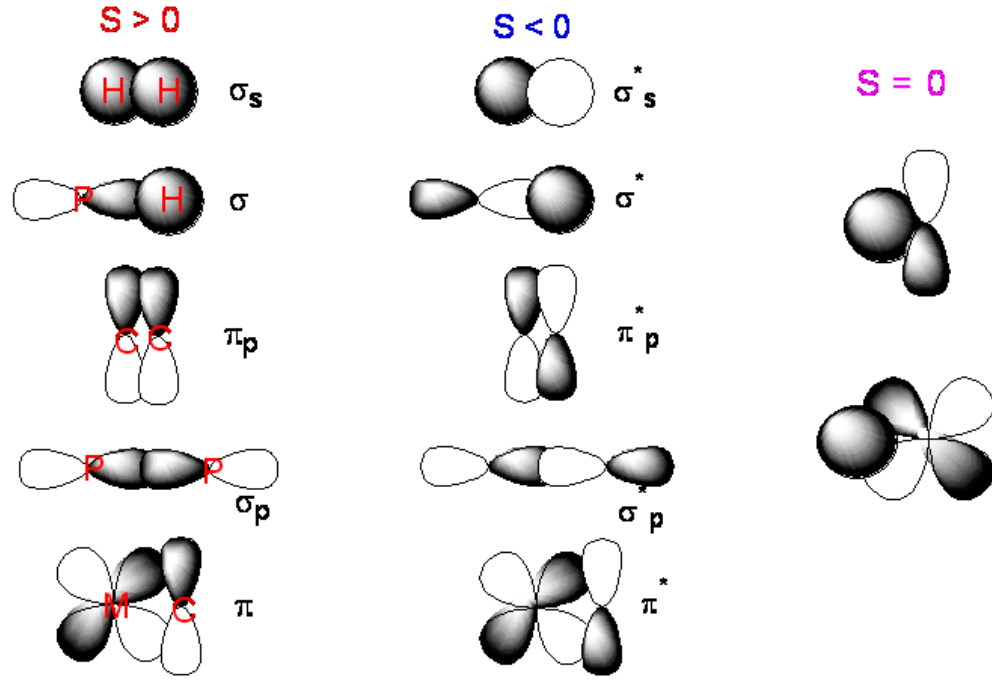
Moleküler orbital kuramı, atomik orbitallerin etkileşmesinden iki tür orbitalin oluştuğunu öngörmektedir. Bunlar; bağlayıcı moleküler orbital, karşıbağlayıcı moleküler orbitallerdir. Atomik orbitallerin etkileşebilmesi yada orbitaller arasında etkin bir etkileşmenin olabilmesi için; atomlar, orbitallerin etkileşmesini sağlayacak bir mesafede birbirine yaklaşmalı, orbitallerin enerjileri eşit yada birbirine yakın olmalı ve atomik orbitallerin örtüşme integrali sıfırdan farklı olmalıdır.

ϕ_1 ve ϕ_2 atomik orbitallerin dalga fonksiyonları olmak üzere, örtüşme integrali;

$$S = \int \phi_1 \phi_2 d\tau \quad (3.5)$$

bağıntısı ile verilir. Simetride bu koşul, “orbitaller aynı simetri türünde olmalıdır” şeklinde ifade edilir (Kaya 2008). Örtüşme integralinin sıfırdan farklı olup olmadığı, integralin işaretinden öngörülebilir. Örtüşen orbitallerin lopları aynı işaretli ise

integralin işareti pozitif, farklı işaretli ise negatiftir. Her iki durumda da örtüşme integrali sıfırdan farklıdır. İlkine pozitif örtüşme, ikincisine negatif örtüşme denir. Eğer bir orbital, diğer bir orbitalin zıt işaretli iki lobu ile örtüşüyor ve örtüşme miktarları eşit ise, örtüşme integrali sıfırdır.



Şekil 3.2 Atomik orbitaller arasındaki örtüşmeler(Miessler veTarr 2002)

Pozitif örtüşmede, çekirdekler arasındaki bölgede elektronların bulunma olasılığı vardır. Bu durum, çekirdekleri birbirine yaklaştıracı yani bağlayıcı bir etki gösterir. Bu nedenle, pozitif örtüşmede oluşan moleküler orbitale “bağlayıcı moleküler orbital” (BMO) denir. Negatif örtüşmede, çekirdekler arasındaki bölgede düğüm yüzeyi oluşur. Bu, çekirdekleri birbirinden uzaklaştıracı etki gösterdiğinden, negatif örtüşmede oluşan moleküler orbitale “karşıbağlayıcı moleküler orbital” (KBMO) denir. Örtüşmenin sıfır olması durumunda atomik orbitaller etkileşmezler ve olduğu gibi kalırlar. Moleküler orbital kuramı böyle orbitalleri “bağ yapmayan moleküler orbitaller” (BYMO) olarak tanımlar (Kaya 2008).

Moleküler orbitallerin, atomik orbitallerden oluşturulmasında yaygın olarak kullanılan yöntem, atomik orbitallerin doğrusal bileşimi (LCAO) yöntemidir (Mulliken 1967). Bu yöntemde bir j inci moleküler orbitalin dalga fonksiyonu;

$$\Psi = c_{j1}\phi_1 + c_{j2}\phi_2 + c_{j3}\phi_3, \dots, c_{jn}\phi_n \quad (3.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n$ moleküler orbitale katkı yapan atomik orbitallerin dalga fonksiyonları ve $c_{j1}, c_{j2}, c_{j3}, \dots, c_{jn}$ değişken katsayılarıdır. LCAO yöntemine göre oluşan moleküler orbital sayısı, etkileşen atomik orbital sayısına eşittir. Bu ifade, orbitallerin korunumu ilkesi olarak bilinir. Bu ilkeye göre, iki veya daha fazla moleküler orbitale katkı yapan atomik orbitallerin katsayılarının kareleri toplamı bire eşittir. Örneğin H_2 molekülü oluşumunda hidrojenlerin 1s orbitalleri etkileşir. 1s orbitallerin dalga fonksiyonu ϕ_1 ve ϕ_2 , oluşan moleküler orbitallerin dalga fonksiyonu Ψ_1 ve Ψ_2 ise LCAO yöntemine göre;

$$\Psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 \quad (3.7)$$

$$\Psi_2 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2 \quad (3.8)$$

yazılır. ϕ_1 orbitali için $c_{11}^2 + c_{21}^2 = 1$ ve ϕ_2 orbitali için $c_{12}^2 + c_{22}^2 = 1$ ' dir.

Bir moleküler orbitalin özelliklerini, ona katkıda bulunan atomik orbitaller belirler. Bu nedenle, moleküler orbitaldeki katsayıların bilinmesi önemlidir. Katsayıların hesaplanmasında normalizasyon ve ortogonalite koşullarından yararlanır. Normalizasyon koşulunun atomik orbital ve moleküler orbital için matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\int \phi_i^2 d\tau = 1 \quad (3.9)$$

$$\int \Psi_j^2 d\tau = 1 \quad (3.10)$$

Denklem 3.7 ile tanımlanan Ψ_1 ' e normalizasyon koşulu aşağıdaki şekilde uygulanır.

$$\int \Psi_1 d\tau = \int (c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2)^2 d\tau = 1 \quad (3.11)$$

$$c_{11}^2 \int \phi_1^2 d\tau + 2c_{11}c_{12} \int \phi_1\phi_2 d\tau + c_{12}^2 \int \phi_2^2 d\tau = 1 \quad (3.12)$$

Denklem 3.12’de $\int \phi_1^2 d\tau = 1$ ve $\int \phi_2^2 d\tau = 1$ ’ dir. Çünkü, atomik dalga fonksiyonları normalize edilmiştir. Örtüşme integralinin değeri 1’den küçük olduğundan kaba hesaplamalarda sıfır alınır. Bu açıklamalar doğrultusunda Denklem 3.12’ den;

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1 \quad (3.13)$$

elde edilir. Benzer işlemler Ψ_2 için yapılırsa;

$$c_{12}^2 + c_{22}^2 = 1 \quad (3.14)$$

bulunur. Bu bağıntılardan, moleküler orbitaller için normalizasyon koşulu, Denklem 3.6 ile tanımlanan Ψ_j için;

$$c_{j1}^2 + c_{j2}^2 + c_{j3}^2 + \dots + c_{jn}^2 = 1 \quad (3.15)$$

şeklindedir.

Kuantum mekaniğine göre, bir sistem için tanımlanan dalga fonksiyonları ortogonaldır. Ψ_i ve Ψ_j bir sistemin herhangi iki dalga fonksiyonu olmak üzere, ortogonalite koşulu;

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = 0 \quad (3.16)$$

şeklindedir. Bu koşul, Denklem 3.7 ve 3.8 ile tanımlanan Ψ_1 ve Ψ_2 ’ ye uygulandığında;

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \int (c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2)(c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2) d\tau = 0 \quad (3.17)$$

$$c_{11}c_{21} \int \phi_1^2 d\tau + c_{11}c_{22} \int \phi_1\phi_2 d\tau + c_{12}c_{21} \int \phi_1\phi_2 d\tau + c_{12}c_{22} \int \phi_2^2 d\tau = 0$$

elde edilir. $\int \phi_1^2 d\tau = 1$, $\int \phi_2^2 d\tau = 1$ ve $\int \phi_1\phi_2 d\tau = 0$ alınrsa;

$$c_{11}c_{21} + c_{12}c_{22} = 0 \quad (3.18)$$

bulunur. Denklem 3.13, 3.14 ve 3.18 bağıntılarından;

$$|c_{11}| = |c_{22}| \quad (3.19)$$

$$|c_{21}| = |c_{12}| \quad (3.20)$$

elde edilir. Denklem 3.18' den öngörülebileceği gibi, c_{11} ile c_{22} aynı işaretli ise c_{12} ile c_{21} zıt işaretlidir (yada terside doğrudur). Eğer c_{11} ile c_{22} aynı işaretli ve pozitif, c_{12} pozitif alınrsa, c_{21} negatif işaretli olacaktır. Buna göre 3.19 ve 3.20 eşitliklerinden;

$$c_{11} = -c_{22} = a$$

$$c_{21} = c_{12} = b$$

yazılabilir. Bunların, (3.7) ve (3.8) bağıntılarında yerlerine konulmasıyla;

$$\Psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2 \quad (3.21)$$

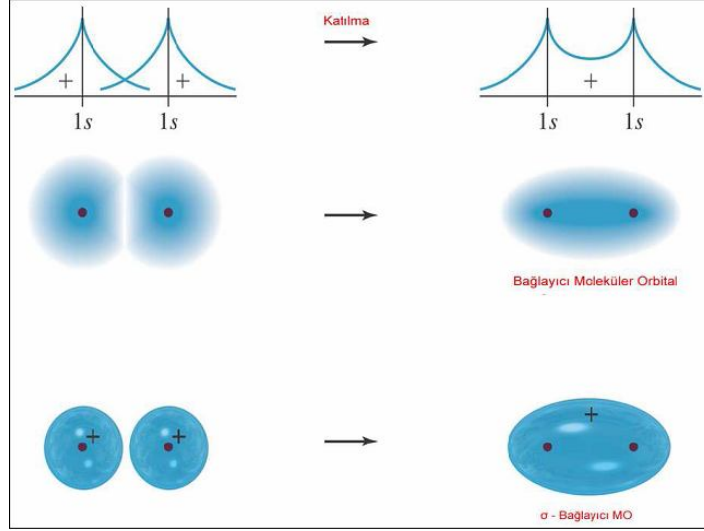
$$\Psi_2 = b\phi_1 - a\phi_2 \quad (3.22)$$

elde edilir. Eğer yine c_{11} ve c_{22} pozitif, c_{12} negatif işaretli kabul edilirse, benzer yolla;

$$\Psi_1 = a\phi_1 - b\phi_2 \quad (3.23)$$

$$\Psi_2 = b\phi_1 + a\phi_2 \quad (3.24)$$

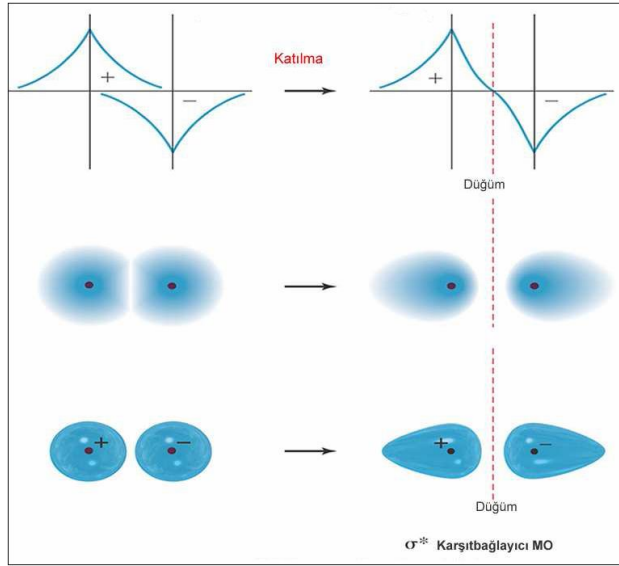
bulunur. 3.23 ve 3.24 eşitliklerinden şu sonuçlar çıkarılabilir: İki atomik orbitalin etkileşmesinden oluşan moleküler orbitallerden biri, atomik orbitallerin toplamından, diğeri ise farkından elde edilir. Atomik orbitallerin toplamıyla ifade edilen moleküler bağa, bağlayıcı moleküler orbital denir.



Şekil 3.3 Bağlayıcı moleküler orbitalleri
Yapıcı Etkileşim- 1s orbitalleri aynı faza ve aynı isarete sahip

Bu orbital elektronlar tarafından işgal edilirse; molekülün enerjisi, ayrık atomlarınkine göre azaldığından bu şekilde adlandırılır. BMO' nun bağlayıcı karakteri, iki atomik orbital arasındaki yapıcı girişime ve bu iki çekirdek arasında meydana getirdiği artmış genliğe bağlanır. BMO' yu işgal eden bir elektron büyük ihtimalle çekirdekler arası bölgede bulunur ve her iki çekirdekle kuvvetli bir etkileşmeye girer. Böylece, bir orbitalin başka bir orbital tarafından işgal edilen bölgeye kadar yayılması demek olan orbital örtüşmesi, ki bu da çekirdekler arası bölgede elektronun bulunma olasılığının artmasına neden olur, bağların kuvvetinin kaynağı olarak kabul edilir.

Atomik orbitallerin farkıyla ifade edilen bağa, karşıbağlayıcı moleküler orbital denir. İşgal edildiği zaman molekülün enerjisi, ayrık atomlarınkinden daha yüksek olduğu için böyle adlandırılır. Bir elektronun bu orbitaldeki yüksek enerjisi, iki atom orbitali arasında yıkıcı (sönümleyici) girişimden dolayı ortaya çıkar.

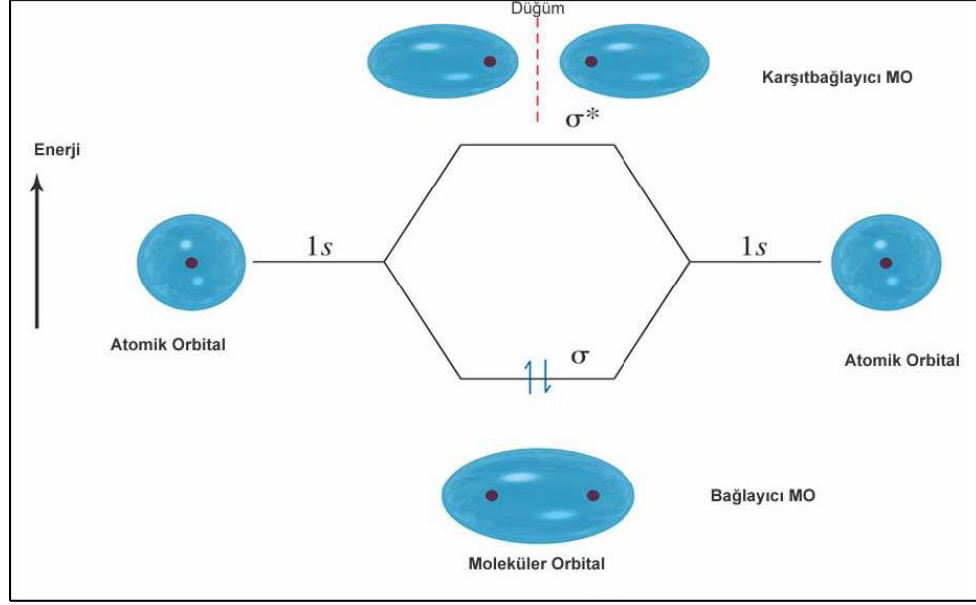


Şekil 3.4 Karşıtbağlayıcı moleküler orbitalleri
Yıkıcı Etkileşim- 1s orbitalleri zıt faza ve isarete sahip

Yıkıcı girişim, dalga fonksiyonlarının genliğini ortadan kaldırır ve iki çekirdek arasında bir düğüm düzlemi oluşmasına neden olur. KBMO' e yerleşen elektronlar, çekirdekler arası bölgeden büyük oranda çıkarılır ve enerjik olarak daha az tercih edilen bölgelere yerleşmeye zorlanır. Bir çok atomlu moleküldeki bir moleküler orbitalin ne kadar çok çekirdekler arası düğümü varsa, enerjisinin o kadar yüksek olduğu genel olarak doğrudur. Enerjideki artış, elektronların çekirdekler arasındaki bölgelerden tamamen çıkarıldığını gösterir.

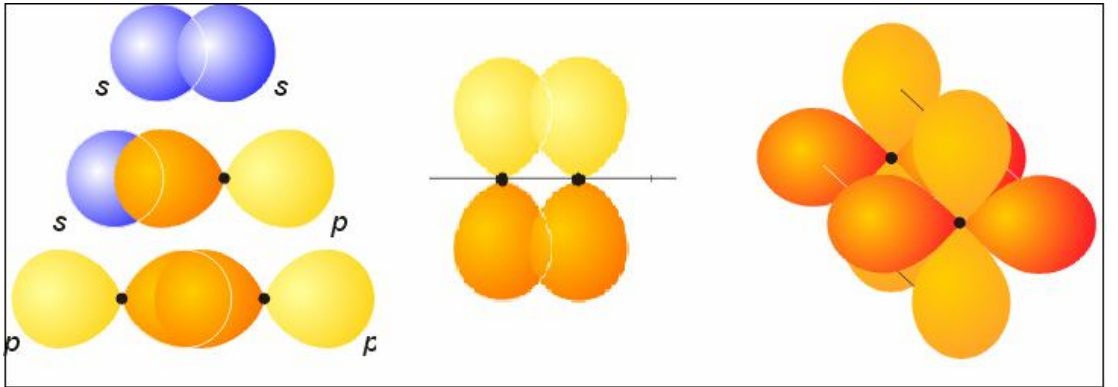
Atomik orbitallerin örtüşmesi sonucu oluşan moleküler orbitaller, moleküler orbital enerji düzeyi diyagramı ile gösterilirler. H_2 ' deki iki molekül orbitalinin enerjileri, molekül orbital enerji düzeyi diyagramı Şekil 3.5' teki gibidir. Pauli dışarlama ilkesi, herhangi bir moleküler orbitale yerleşecek elektronların sayısını iki ile sınırlar ve bu iki elektronun çiftleşmesini gerektirir. H_2 molekülünün, ayırık atomların enerjisinden daha düşük bir enerjisi vardır. Çünkü iki elektron BMO' e yerleşir ve bu iki elektron molekülün enerjisinin azalmasına katkı sağlar.

Atomik orbitallerin örtüşme sayılarına göre moleküler orbitaller; sigma bağı (σ), pi bağı (π) ve delta bağı (δ) olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.5 H₂ molekülünün molekül orbital enerji düzeyi diyagramı

Atomik orbitallerin tek lopları örtüşürse oluşan moleküler bağ sigma bağıdır. Atomik orbitallerin iki lobu örtüşürse pi bağı, dört lobu örtüşürse delta bağı olarak adlandırılır.

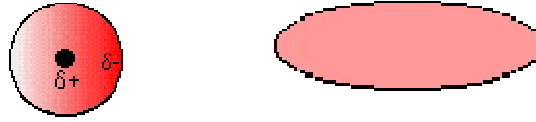


Şekil 3.6 Atomlar arasında oluşan tekli, ikili ve dördü bağlar

3.2 Moleküler Arası Bağlar

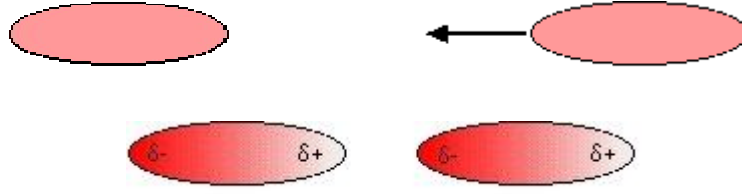
Nötr moleküller hemen hemen birbirinden bağımsız hareket ederler. Moleküller arasında herhangi bir itme veya çekme kuvveti yoktur. Nötr moleküller birbirlerine yaklaştırıldıklarında moleküller üzerinde geçici dipoller oluşur. Oluşan bu dipoller arasında elektrostatik çekim meydana gelir ve zayıf van der Waals bağlarını oluştururlar. Bu etkileşmeye molekül arası bağ (Van der Waals kuvvetleri) denir. Bu çekim kimyasal bağ tanımına girmez. Genellikle gaz halindeki moleküller arasında gerçekleşir.

Van der Waals etkileşmeleri, muhtemelen akla gelen en temel etkileşmedir. Herhangi iki molekül arasında gerçekleşebilir. Hatta makroskopik yüzeylerde bile gerçekleşebilir. Van der Waals etkileşmelerini oluşturan fiziksel süreçleri anlamak kolaydır. Örneğin nötr bir molekülü ele alalım. Bu molekülde pozitif yük (çekirdek) merkezde bulunur ve negatif yük (elektronlar), pozitif yüklerin etrafını bir bulut gibi çevrelemektedir. Dolayısıyla bu molekül dışarıya karşı nötrdür.



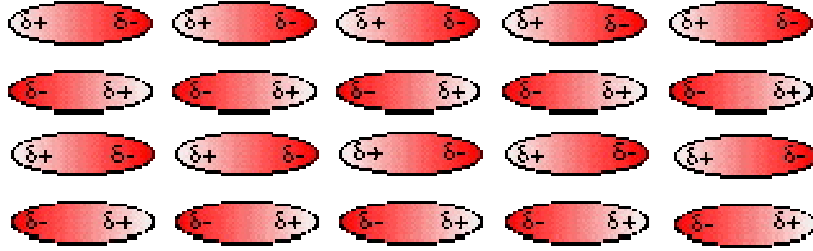
Şekil 3.7 Dışarıya karşı nötr olan bir molekül gösterimi(Clark 2000)

Dışarıya karşı nötr olan bu molekülün yanına belli bir R mesafesine başka bir nötr molekül yaklaştırıldığında iki molekülün negatif ve pozitif tanecikleri birbiriyle etkileşir. Negatif yükler birbirlerini ve pozitif yüklerde birbirlerini ittikleri kadar iterler ve geçici dipolleri oluştururlar.



Şekil 3.8 Nötr moleküllerin birbirine yaklaşması sonucu oluşan dipoller (Clark 2000)

Oluşan bu dipoller arasında elektriksel çekim meydana gelir ve van der Waals bağı oluşur. Bu süreç sadece iki molekül arasında gerçekleşmek zorunda değil. Büyük molekül grupları arasında da gerçekleşebilir.



Şekil 3.9 Büyük molekül grupları arasındaki etkileşim (Clark 2000)

Şekil 3.9, bir çok molekülün birlikte van der Waals bağlarıyla bir araya gelerek nasıl bir katı kristalini düzenleyebileceklerini göstermektedir. Moleküllerin dipollerinin bir düzen içinde olduğuna dikkat edilmelidir.

Oluşan van der Waals bağları kimyasal bağlara kıyasla çok zayıftır. Molekül büyüklüğü arttıkça zayıf olan bu bağ kuvveti artmaya başlar. Enerjileri de çok küçüktür. Tablo 3.1’de görüleceği gibi van der Waals bağlarının enerjisi, iyonik ve kimyasal bağlara kıyasla çok küçüktür.

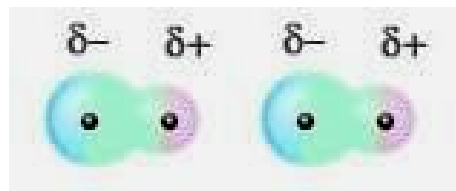
Çizelge 3.1 Bağ türleri ve enerjileri

Bağ türü	Molekül başına bağ enerjisi
İyonik bağ	(5-10)eV
Kovalent bağ	10 eV
Van der Waals bağı	(0,1-0,5) eV

Van der Waals kuvvetleri denilen moleküller arası çekim kuvvetleri üç tanedir. Dipol – dipol kuvvetler, London kuvveti ve Hidrojen bağları.

3.2.1 Dipol – Dipol Kuvvetler

Polar moleküller birbirlerini dipol - dipol kuvveti ile çekerler. Polar kelimesi, (+) ve (-) kutuplaşması gözlenen moleküller için kullanılır. Örneğin H—Cl polar bir moleküldür. Bağ elektronlarının çoğu Cl atomu üzerinde birikir ve Cl çevresinde daha çok zaman harcarlar. Bu yüzden (HCl nötr olduğu halde) H atomu kısmen pozitif, Cl atomu da kısmen negatif gibi gözükür. İşte bu kutuplaşma polar kelimesi ile ifade edilir. Apolar moleküllerde ise (H—H de olduğu gibi) bağ elektronları eşit dağılır ve bir kutuplaşma olmaz. İşte dipol – dipol kuvveti, polar molekülün kısmen pozitif olan ucu ile diğer molekülün kısmen negatif olan ucu arasında oluşan bir çekim kuvvetidir.



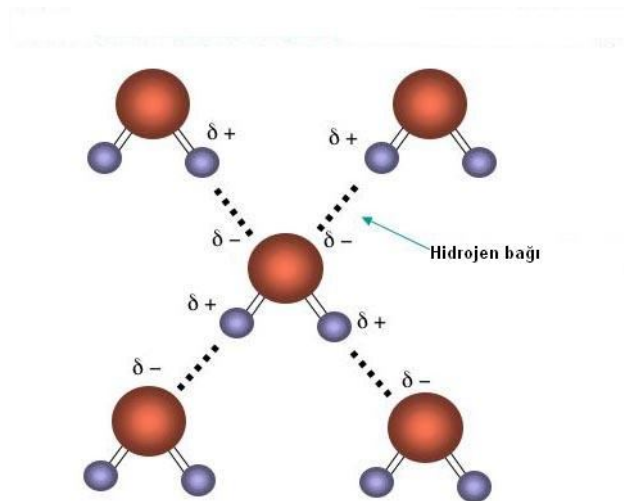
Şekil 3.10 HCl molekülünün polarizasyonu ve Dipol-Dipol Etkileşimi (Clark 2000)

3.2.2 London Kuvvetleri

Apolar moleküllerde dipol – dipol kuvvetlerinden söz edemeyiz. Ancak London kuvveti apolar olan moleküllerdeki atomların kısa bir süre için hatta anlık olarak polarize olması ile oluşur. Atom çekirdeği etrafında dönen elektronlar bir anlıkta olsa, çekirdeğin belirli bir bölümünde daha fazla bulunur. Böylece atom kendi içinde kısmen polarize olur. Bu atoma komşu olan atomun ise, bu durumdan dolayı kendi elektronlarının dağılımı değişir ve o da polarize olur. Bu durum zincirleme halinde bütün molekülü etkiler. Böylece atomlar arasındaki etkileşmeden doğan bir çekim kuvveti meydana gelir. İşte moleküller arasında, atomların elektronlarının anlık pozisyon değişimlerine bağlı olarak oluşan çekime London kuvveti diyoruz. London kuvveti, moleküler ağırlığı fazla olan moleküllerde daha fazla hissedilir. Çünkü bu moleküller daha fazla elektrona sahiptir. Fazla elektron da, olası pozisyon değişiklikleri ihtimalini artırır.

3.2.3 Hidrojen Bağı

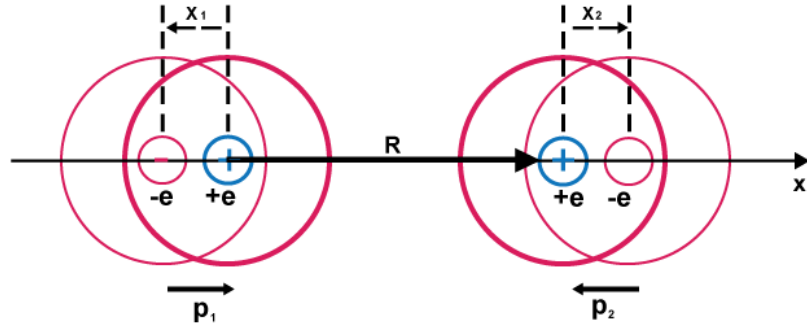
Yapılarında —OH grubu içeren moleküllerde hidrojen bağı denilen, zayıf – orta kuvvette bir bağ bulunur. Örneğin Sudaki O—H bağında elektronlar O atomu çevresinde daha çok zaman harcarlar. Başka bir deyişle polarizasyon olur. Hidrojen ise kısmen (+) yüklüymüş gibi olur. Bu polarize kutuplar arasında meydana gelen bağa hidrojen bağı denir.



Şekil 3.11 Su molekülündeki zayıf hidrojen bağları

3.3 Van der Waals Etkileşmeleri

Van der Waals etkileşmeleriyle bir araya gelmiş sistemin enerjisini inceleyelim. 2 özdeş atomu birbirinden r mesafede koyalım. r her bir atom civarındaki atom bulutundan çok büyük olsun. Bu yük bulutları birazcık bozulabilirler (böylece bir kısımda biraz fazla yük olduğu zaman, negatif yüke biraz az yük olduğu zaman ise pozitif yüke sahip olacaktır). Bu bozulmalar geçici olduğundan dolayı onları harmonik titreşici olarak tanımlayabiliriz (burada titreşen yüklerdir).



Şekil 3.12 Belli bir r mesafesine getirilmiş nötr iki atom

Burada sistemin hamiltonyenini yazarak ve Coulomb etkileşme enerjisini belirleyerek gerekli işlemler yapıldığında sistemin bağlanma enerjisi;

$$\Delta U = -\frac{A}{r^6} \quad (3.25)$$

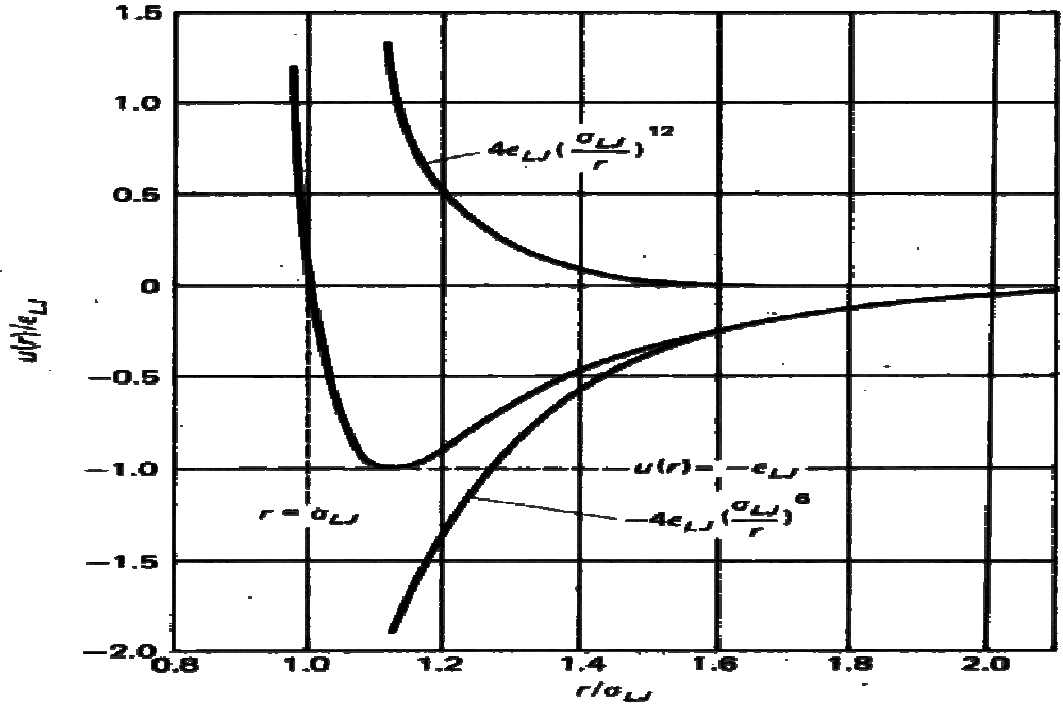
değeri elde edilmektedir. (3.25) ifadesine aynı zamanda çekici etkileşme potansiyeli de denir. Bu ifadedeki A değeri çekici etkileşme sabitidir.

Aynı şekilde iki atom birbirine yaklaşırken onların elektron dağılımları giderek üst üste binmeye başlar. Bu ise sistemin elektrostatik enerjisini değiştirir. Atomların birbirlerine

yeteri kadar yaklaşımları halinde elektron dağılımlarının çakışması yüzünden doğan enerji, Pauli dışarlama ilkesinden dolayı iticidir. Pauli dışarlama ilkesi, sistemdeki iki elektronun kuantum sayılarının hepsinin aynı olamayacağını ifade eder. Bu yüzden üst üste gelme sistemin toplam enerjisini artırır ve etkileşmeye itici bir özellik kazandırır. Buda sistemin toplam enerjisine, deneysel verilerle uyumlu $\frac{B}{r^{12}}$ gibi itici bir enerji terimini ek olarak getirir. B değeri itici etkileşme sabitidir. O halde r uzaklıktaki iki atomun toplam potansiyel enerjisi şöyle yazılır;

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.26)$$

Bu potansiyele Lennard-Jones Potansiyeli denir. (3.26) ifadesindeki ε değeri sistemin minimum enerjisini, σ değeri atomların denge mesafesini gösteren sisteme ait sabitlerdir. Lennard-Jones potansiyeli, soygazlar veya apolar özellikteki azot molekülleri gibi basit moleküller türleri arasındaki etkileşmeleri göstermek için tatmin edici sonuçlar veren bir eşitliktir.



Şekil 3.13 Lennard-Jones potansiyelinin uzaklığa bağlı değişimini veren grafik

Burada onikinci kuvvete bağlı terim moleküller arasındaki r uzaklığının azalmasıyla potansiyel enerjideki artışı karakterize eder. Altıncı kuvvete bağlı negatif işaretli terim ise moleküller arası uzaklık r değerinin azalmasıyla potansiyel enerjideki azalmayı gösterir. Şekildeki eğriler moleküller arasındaki itme, çekme ve toplam potansiyel enerji değişimlerini gösterir. r değeri sonsuza doğru giderken potansiyel enerji sıfıra gider.

Nötr olan asal gaz atomlarının kinetik enerjilerini ihmal edersek, bir asal gaz kristalinin bağlanma enerjisi; Lennard Jones potansiyelinin tüm çiftler üzerinden toplamı olur. Kristalde N tane atom varsa kristalin toplam potansiyel enerjisi;

$$U_{top} = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left[\sum_j^i \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j^i \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] \quad (3.27)$$

Burada p_{ij} referans olarak alınan i atomunun diğer bir j atomuna olan uzaklığının R cinsinden oranıdır. $1/2$ çarpanı, her atomun iki kere sayılmasını önler. Denklemdaki toplamlar hesaplanmış olup fcc yapısı için değerleri;

$$\sum_j^i (p_{ij})^{-12} = 12.13188 \qquad \sum_j^i (p_{ij})^{-6} = 14.45392$$

olur. fcc yapısında en yakın atom sayısı 12' dir. Bu iki toplamın 12'ye yakın oluşu asal gaz kristallerinde enerjinin çoğunun en yakın komşulardan kaynaklandığını gösterir. hcp yapıları için aynı toplamlar ;

$$\sum_j^i (p_{ij})^{-12} = 12.13229 \qquad \sum_j^i (p_{ij})^{-6} = 14.45489$$

olur. Denklem (3.27)'deki U_{top} , toplam kristal enerjisi alınır, bu enerjisinin iki komşu atom arası R uzaklık değişimine göre minimum olması istenerek denge uzaklığı R_0 bulunur.

$$\frac{dU_{top}}{dR} = 0 = -2N\varepsilon \left[(12)(12.13) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14.45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right] \quad (3.28)$$

Buradan; $\frac{R_0}{\sigma} = 1.09$ bulunur ve bu değer fcc yapısındaki tüm kristaller için geçerli olmalıdır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Lennard Jones yığınlarının simülasyonu için, modifiye edilmiş Monte Carlo içeren genetik algoritma optimizasyonu kullanıldı. Hesaplamalar standart ANSI-C dilinde yazılmıştır. Lennard Jones yığınlarının genetik algoritmaya dayalı bir yöntemle geometri optimizasyonu sırasında elde edilen istatistiksel veriler bu yığınların termodinamik açıklaması için kullanıldı.

4.1 Monte Carlo Simülasyonu

Monte Carlo (MC) simülasyonu metodu, moleküler sistemin ilk bilgisayar simülasyonunun gerçekleştirildiği bir teknik olması dolayısıyla moleküler modelleme tarihinde özel bir yere sahiptir (Boylu 2005). MC yaklaşımı bir problemi çözmek için rastgele sayılardan yararlanan sayısal bir yöntemdir. MC simülasyonunu gerçekleştirmek için rastgele, birbirinden bağımsız, gerçek ve düzgün şekilde (0 ile bir 1 arasında) dağılmış olması gereken bir dizi sayı gerekir. Deterministik algoritmalar ile üretilen bu sayılar tahmin edilebilen ve tekrar üretilen niteliktedirler. Eğer bu sayılar oldukça uzun bir aralıkta düzgün dağılmışlar ve birbirlerinden bağımsız iseler o zaman bu sayılara sanki-rastgele sayılar denebilir (Gümüş ve Uyaver 2008). Moleküler simülasyonlarda Monte Carlo her zaman önemli örnekleme (importance sampling) denilen metotlar arasındadır. Bu metotlar düşük enerji hallerini oluştururlar ve bu durum özelliklerin tam olarak hesaplanmasını mümkün kılmaktadır. Atomların pozisyonlarından sistemin her konfigürasyonun potansiyel enerjisini diğer özellikler de dahil olmak üzere hesaplayabiliriz. Yani Monte Carlo metodu parçacıkların pozisyonlarının 3N-boyutlu uzayda modeller. Genellikle, bir rastgele sayı oluşturucusu kullanılarak rastgele seçilen tek bir parçacığın kartezyen koordinatlarında rasgele değişiklik yapılarak, simülasyonun her iterasyonunda yeni bir konfigürasyon oluşmaktadır. Eğer bir rastgele sayı oluşturucusu 0 ile 1 aralığında sayılar oluşturursa, koordinatlar değişir ve hem pozitif hem negatif yönlere hareket olabilmektedir. İyi bir rastgele sayı x , y ve z olmak üzere her üç yön için oluşturulur. Daha sonra, yeni konfigürasyonun enerjisi hesaplanır fakat bunun için bütün sistemin enerjisini tekrar hesaplamaya gerek yoktur, sadece parçacığın hareketini içeren toplamı hesaplamak

yeterlidir. Sonuçta, Monte Carlo simülasyonunda kullanılan komşu listesi her atomun bütün komşularını içermelidir. Çünkü hareket eden atomla etkileşimdeki bütün atomların belirlenmesi gerekmektedir. Yeni konfigürasyonlar oluşturulurken ve enerjileri hesaplanırken periyodik sınır şartları ve minimum şekil kabulü hesaba katılmalıdır. Eğer yeni konfigürasyon öncekinden daha düşük enerjiliyse, yeni konfigürasyon bir sonraki iterasyonun başlangıç noktası olarak tutulur. Eğer yeni konfigürasyon öncekinden daha yüksek enerjiliyse, Boltzman faktörü [$\exp(-\Delta V/kBT)$] 0 ile 1 arasındaki bir rastgele sayı ile kıyaslanır. Eğer Boltzman faktörü rastgele sayıdan büyükse, yeni konfigürasyon kabul edilir; değilse reddedilir ve başlangıç konfigürasyonu bir sonraki hareket için tutulur.

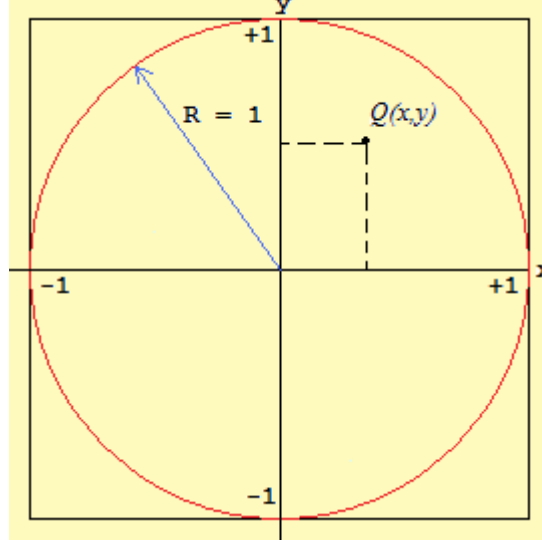
Her iterasyondaki hareketin boyutu, maksimum yerdeğiştirme δr_{\max} ile ifade edilir. Bu ayarlanabilen bir parametredir ve genellikle denenen hareketlerin yaklaşık %50'si kabul edilecek şekilde seçilir. Eğer maksimum yerdeğiştirme çok küçükse, birçok hareket kabul edilebilir ve birbirine çok benzer durumlar oluşur. Eğer çok büyük δr_{\max} seçilirse, birçok denenen hareket reddedilecektir. Çünkü istenmeyen üst üste gelmelere sebep olacaktır. Maksimum yerdeğiştirme, kabul edilen hareketlerin oranının sonuçları saklanarak istenilen kabul oranına ulaşılacak için program çalışırken otomatik olarak ayarlanabilir. Eğer çok fazla hareket kabul ediliyorsa, maksimum yerdeğiştirme artırılır; çok azsa, azaltılır (Leach, 1996).

MC yönteminde iterasyon sayısı çok önemlidir. İterasyon sayısı ne kadar fazla ise doğru sonuca yaklaşmak o kadar mümkün olur. İterasyon sayısının önemini belirtmek için pi sayısının hesabını örnek verebiliriz.

4.1.1 MC Yöntemi ile Pi Sayısının Hesabı

Şekil 4.1 ile verilen şekildeki gibi bir karenin içine teğet olarak yerleştirilmiş bir çember düşünelim. Çemberin yarıçapı $R = 1$ birim (birim çember) olsun. Dolayısıyla karenin bir kenarı $2R$ birim olur. Karenin içinde, koordinatları (x, y) olan rastgele bir Q noktası seçilsin. Q noktasının koordinatları $x^2 + y^2 \leq 1$ şeklinde seçilmişse, Q noktası

çemberin içinde, aksi halde nokta çemberin dışında demektir. Bu durumda, Q noktasının çemberin içinde kalma ihtimali şöyle olur:



Şekil 4.1 Kenarı 2 birim olan kare içinde yarıçapı 1 birim olan çember

$$P(x^2 + y^2 \leq 1) = \frac{\text{çemberin alanı}}{\text{karenin alanı}} = \frac{\pi R^2}{4R^2} = \frac{\pi}{4} \quad (4.1)$$

Karenin içi n adet rastgele noktalarla doldurulsun. Eğer bu n noktanın, m tanesi çemberin içinde kalırsa, herhangi bir noktanın çemberin içinde kalma ihtimali yaklaşık olarak:

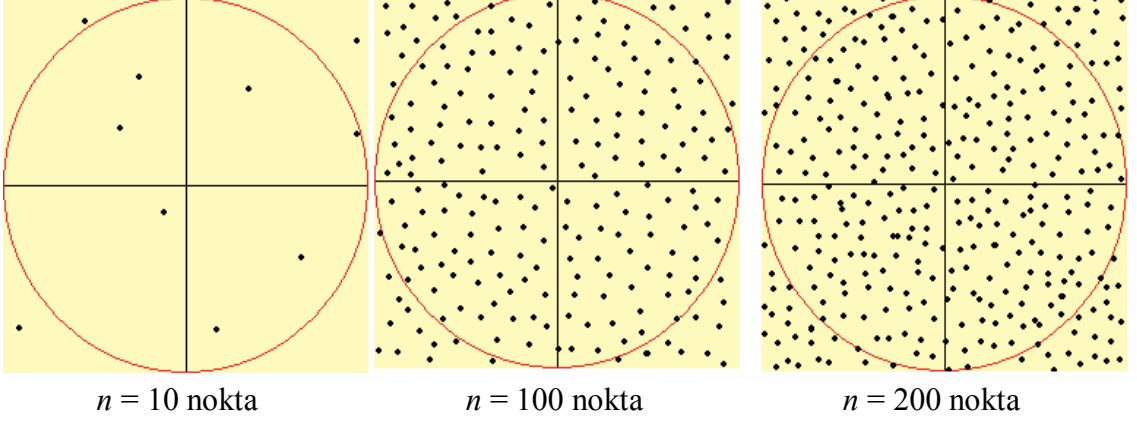
$$P(x^2 + y^2 \leq 1) = \frac{\text{çemberin içinde kalan noktalar}}{\text{karenin içinde kalan noktalar}} = \frac{m}{n} \quad (4.2)$$

şeklinde olur. Denklem 4.1 ve Denklem 4.2 birleştirilirse, pi sayısı (yaklaşık olarak);

$$\pi = \frac{4m}{n} \quad (4.3)$$

şeklinde hesaplanabilir. Olayın anlaşılması için, Şekil 4.2' de nokta sayısının (n) farklı değerleri için oluşabilecek desenler gösterilmiştir.

Ek-1’de C dilinde yazılmış, MC yöntemi ile pi sayısının hesabı gösterilmiştir. Bu programda, karenin içine 1’den 1.000.000.000’a kadar rastgele noktalar atılmaktadır. Bu

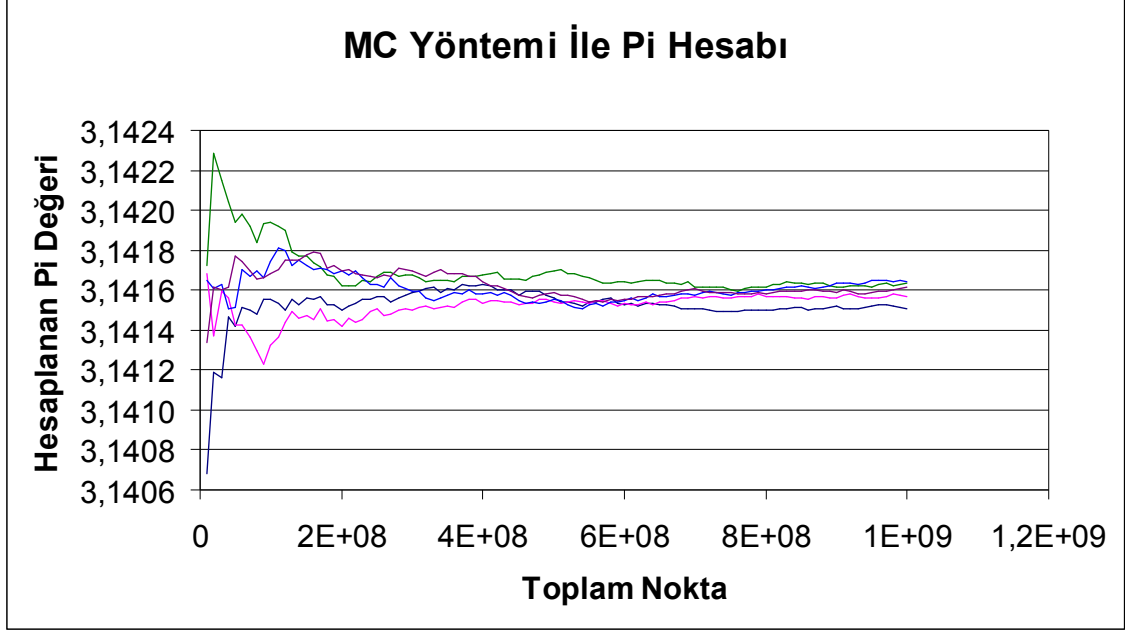


Şekil 4.2 Toplam nokta sayısının karenin ve dairenin içine düşme olasılığı

karenin içindeki toplam nokta sayısını(n) verir. Atılan her noktanın (x,y) koordinatları belirlenir. Eğer $x^2 + y^2 \leq 1$ ise nokta çemberin içinde demektir. Böylelikle çemberin içinde kalan nokta sayısı(m) belirlenmiş olur. Daha sonra $\frac{4m}{n}$ hesabı yaptırılarak pi sayısı hesaplanmış olur.

Program çalıştırılarak yapılan ilk 5 hesaplamanın sonuçları Ek-2’ deki gibidir. Sonuçların; toplam nokta sayısının, hesaplanan pi değerine göre grafiği Şekil 4.3’ teki gibidir.

Şekilden de anlaşılacağı üzere, iterasyon sayısının artmasıyla gerçek pi değerine çok yaklaşılmaktadır. Buda iterasyon sayısının MC yöntemi için önemini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3 İterasyon sayısının MC yöntemi ile hesaplanan pi değerlerini gösteren grafik

4.1.2 Kanonik Toplum Yaklaşımli Monte Carlo Simülasyonu

Rastgele arama algoritmaları, potansiyel enerji yüzeylerindeki global minimumu belirlemek için kullanılan basit bir metottur. Bu yöntemde atomların rastgele konfigürasyonlarının sayısı, atom sayısına bağlı olarak lokal enerji minimumlarına takılı kalabilir. Yani atom sayısı arttıkça lokal minimum sayısı da artar ve algoritma bu lokal minimumlardan birine takılı kalabilir. Atom sayısının fazla olduğu durumlarda, potansiyel enerji yüzeylerindeki lokal minimumlarının sayısının çokluğu nedeniyle global minimumun bulunması zorlaşır. Bu nedenle geleneksel rastgele algoritmaları, global minimum bulmak için etkili bir yöntem değildir.

Rastgele arama algoritmalarında, başlangıçta rastgele olarak belirlenen atomun koordinatları genellikle 0 kabul edilebilir. Ancak, bir sonraki adım için atomun ne kadar yerdeğiştireceği (öteleneceği) önemli bir problemdir. Geleneksel rastgele algoritmalarında, atomların yerdeğiştirme miktarı, Δ , sabit bir değer alır. Bu durumu açıklayabilmek için, herhangi bir atom topluluğunu ele alalım (Frenkel, 2004). Burada

yer değiştirme miktarı, seçilen kümenin merkezinden başlar. Kütle merkezindeki atomun (x,y,z) koordinatlarına $\pm\Delta/2$ eklenerek, yer değiştirme gerçekleştirilir.

Çizelge 4.1 Bir parçacığa uygulanan yerdeğiştirmenin algoritması

SUBROUTINE	mcmove attempts to displace a particle
o=int(ranf()*npart)+1	select a particle at random
call ener(x(o),eno)	energy old configuration
xn=x(o)+(ranf()-0.5)*delx	give particle random displacement
call ener(xn,enn)	energy new configuration
if (ranf()).lt.exp(-beta	acceptance rule
+ *(enn-eno)) x(o)=xn	accepted: replace x(o) by x(n)
return	
end	

$$\begin{aligned}x_i' &\rightarrow x_i + \Delta(\text{Ranf} - 0.5) \\y_i' &\rightarrow y_i + \Delta(\text{Ranf} - 0.5) \\z_i' &\rightarrow z_i + \Delta(\text{Ranf} - 0.5)\end{aligned}$$

izelge 4.1' de verilen algoritmayı aıklayacak olursak;

1. Subroutine *ener*, verilen pozisyondaki parçacığın enerjisini hesaplar.
2. Eğer konfigürasyon reddedilirse eski konfigürasyon korunur.
3. *ranf()* , [0,1] arasında düzgün dağılmış rastgele bir sayıdır.

Bizim alışmamızda, geleneksel olmayan kanonik topluluk yaklaşımlı Monte Carlo simülasyonu kullanılmıştır. Bu metotta parçacıkların yer değiştirmesi için uygulanan yöntem farklıdır. Geleneksel simülasyonlarda bir durumun hareket sabitleri; toplam enerji E ve doğrusal momentum P' dir. Bu nedenle geleneksel simülasyonlar mikrokanonik duruma benzeyen (NVE-P) toplumu olarak adlandırılan durumların

zaman ortalamalarını hesaplar. Buna karşın Monte Carlo simülasyonu (NVT) kanonik topluluklarını araştırır.

Kanonik topluluk yaklaşımı Monte Carlo simülasyonunda algoritma şöyledir;

1. Hangi dağılımın kullanılacağına karar verilir. Γ ile gösterilen bu dağılım topluluğun özelliklerine bağlıdır.
2. Detaylı denge koşulları uygulanır.

$$K(0 \rightarrow n) = K(n \rightarrow 0) \quad (4.4)$$

$K(0 \rightarrow n)$; dağılımın 0' dan n' ye akışıdır. Bu akış,

$$K(0 \rightarrow n) = \Gamma(0) \times \alpha(0 \rightarrow n) \times acc(0 \rightarrow n) \quad (4.5)$$

ile verilir.

$\Gamma(0)$,0 konfigürasyonunda bulunma olasılığı
 $\alpha(0 \rightarrow n)$, n konfigürasyonunun üretilme olasılığı
 $acc(0 \rightarrow n)$, bu hareketin kabul edilme olasılığıdır.

3. Yeni bir konfigürasyon üretme olasılığı belirlenir.
4. Kabul koşullarını yerine getiren yeni durum türetilir.

Kanonik toplulukların bağlı olduğu değişkenler; parçacık sayısı (N), sıcaklık (T) ve hacim (V)' dir. Bölüm fonksiyonu;

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int dr^N \exp[-\beta U(r^N)] \quad (4.6)$$

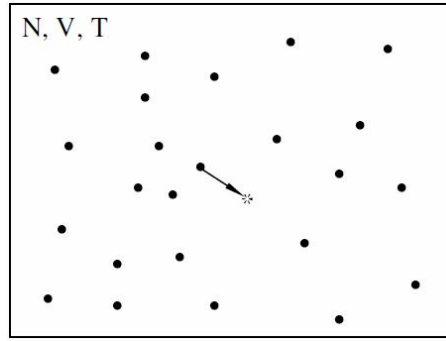
$\Lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi m k_B T)}$ termal de Broglie dalgaboyudur. Bölüm fonksiyonundan, r^N konfigürasyonunu bulma olasılığı;

$$\Gamma(\mathbf{r}^N) \propto \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \quad (4.7)$$

dir. Denklem 4.6 ve Denklem 4.7, kanonik toplulukların simülasyonu için kullanılan temel eşitliklerdir. Bu toplulukların simülasyonu için aşağıdaki adımlar kullanılır;

1. Rastgele bir parçacık seçilir ve konfigürasyon enerjisi $U(0)$ hesaplanır
2. Bu parçacığa rastgele bir yerdeğiştirme uygulanır (Şekil 4.4).

$$\mathbf{r}(0) \rightarrow \mathbf{r}(0) + \Delta(\text{Rand} - 0.5)$$



Şekil 4.4 Kanonik bir toplumun gösterimi. N,T ve V sabit. Monte Carlo simülasyonu ile hangi parçacığın atılacağını gösterimi

$\Delta/2$ maksimum yerdeğiştirmedir. Δ 'nın değeri Çizelge 4.1' de verilen örnekleme şemasındaki gibi seçilebilir. yeni konfigürasyon n olarak adlandırılır ve enerjisi $U(n)$ ' dir.

3. Yerdeğiştirmenin kabul edilme olasılığına bakılır.

$$\text{acc}(0 \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(n) - U(0)]\}) \quad (4.8)$$

Eğer bu adım reddedilirse, eski konfigürasyon korunur.

Yeni bir konfigürasyon üretilme olasılığı sabittir ve sistemin biçiminden bağımsızdır.

$$\alpha(0 \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow 0) = \alpha \quad (4.9)$$

Denklem 4.9, detaylı denge koşullarında Denklem 4.4' te ve istediğimiz dağılım (Denklem 4.7)' de yerine konulursa kabul kuralları için bazı koşullar oluşur.

$$\frac{acc(0 \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow 0)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(0)]\} \quad (4.10)$$

Bu kabul kuralının, Denklem 4.8' deki duruma uyduğunu göstermek basittir.

Görüldüğü gibi geleneksel rastgele yöntemlerde yerdeğiştirme belirlenen sabit bir aralıkta ($\pm\Delta/2$) yapılmaktayken, kanonik topluluk yaklaşımında yapılan yerdeğiştirmenin kabul kurallarına uyması gerekmektedir.

4.2 Genetik Algoritmalar

Evrimin temel ilkesi, çevre şartlarına en iyi uyum sağlayan bireylerin hayatta kalması olarak kısaca ifade edilebilir. Evrimin bu temel ilkesinden yola çıkarak oluşturulmuş arama yöntemlerinin tümü, evrimsel algoritmalar veya evrimsel hesaplama yöntemleri (Evolutionary computations) olarak adlandırılmaktadır (Holland 1962). Son yirmi yılda, evrim ilkesine dayanan çözüm yöntemlerine karşı yoğun bir ilgi söz konusudur. Evrimsel algoritmaların, özellikle fen ve mühendislik alanlarında geniş uygulama alanları mevcuttur (Taşkın ve Emel 2009).

Evrimsel algoritmalar çok yönlü arama yöntemleridir. Parametrik yapıları nedeniyle geniş aralıkta problemlerin çözümü için kullanılabilir. Evrimsel algoritmaların çeşitli paradigmaları bulunmaktadır (Taşkın ve Emel 2009). Bu paradigmlar; evrimsel programlama, evrim stratejileri, genetik algoritmalar ve genetik programlama olarak sayılabilir.

Evrimsel algoritma paradigmalarından biri olan genetik algoritmalar, fonksiyon optimizasyon problemlerinin ve özellikle birleşik optimizasyon problemlerinin çözümünde, klasik arama yöntemlerine göre önemli üstünlükleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Taşkın ve Emel 2009).

Genetik algoritmalar doğal evrim sürecine benzer olduğu için, genetik algoritmalarda kullanılan terminoloji de, evrimsel kuramınki ile hemen hemen aynıdır. Doğada, bir popülasyondaki bireyler yiyecek, yer ve çiftleşme için diğer bireylerle rekabet halindedir. Rakiplerine oranla çevreye daha iyi uyum sağlayan bireyler, güçsüz bireylere göre daha fazla hayatta kalır ve çoğalırlar. Bu bireylerin genlerinde kodlanmış özellikleri yavrularına geçer ve gelecek kuşaklarda güçsüz bireylere göre daha fazla temsil edilirler. Görüldüğü üzere gen ile bilgiler bir sonraki kuşağa aktarılmaktadır (Taşkın ve Emel 2009).

Genetik algoritma yöntemi, evrim teorisi esaslarına göre çalışarak verilen bir sorun için en iyi çözüm veya çözümleri arayarak bulmaya yarar. Bu arayışı, karar değişkeni uzayındaki birçok başlangıç noktasından başlayarak, paralel işlemler dizisi ile en iyi yöne doğru topluca gelişerek yapar. Karar uzayındaki bu noktalarda dinçlik derecelerinden (bireylerin hayatta kalma yetenekleri, kabiliyetleri, uyumları) başka bilgilere gerek yoktur. Toplumdaki noktaların paralel çalışarak en iyiye doğru gelişmesi rastgelelik ilkeleri ile sağlanmaktadır (Şen 2004).

Genetik algoritmalar basit hesaplamalar gerektirir ama basitliğinden dolayı etkinliği azalmaz. Diğer pek çok optimizasyon yöntemlerindeki süreklilik ve türev alınabilme şartlarını gerektirmez. Uygulamalarında ağır matematik bilgileri kullanılmaz. Genetik algoritmalar rastgele arama yöntemlerinden farklı olarak, ihtimal ilkelerini karar değişkeni uzayında genetik işlemler yapmada araç olarak kullanır (Şen 2004). Genetik algoritmalar ile diğer geleneksel yöntemler arasındaki farklar şunlardır:

1) Genetik algoritmalar, çözümlemesinde karar değişkenlerini genetik sayı sistemine göre kodlayarak (ikili sayı sistemine dönüştürerek) kullanır. Bu sayı sisteminde karar değişkenlerinin gen' leri topluca karar uzayında bir noktayı temsil eder.

- 2) Genetik algoritmalarda bir nokta yerine aynı anda noktalar topluluğundan hareket edilir. Bu topluluğun genetik algoritma evrimi ile gelişmesi sonucunda en iyi çözüme ulaşılır. Bu evrim sırasında sistem yerel en iyiye takılmaz.
- 3) Genetik algoritma evrimi sırasında, karar değişkenlerinin belirttiği noktalardaki hedef fonksiyonu değerleri kullanılır. Türev ve integral işlemlerine gerek olmadığından başlangıç ve sınır şartları ile bazı klasik kabullerin yapılmasına gerek yoktur.
- 4) Genetik algoritma evrim işlemleri belirlilik değil belirsizlik (rastgelelik, ihtimal) kurallarına dayanır. Seçim işlemleri ihtimal ilkeleri ışığında yapılır. Buna göre çalışmalar sırasında rastgele sayı üreticisine gerek vardır.

4.2.1 Genetik Algoritmaların Tanımı

Biyolojik evrim teorisinden esinlenerek ortaya konulmuş olan genetik algoritma yöntemleri, çözüm alanını stokastik yani rastgele biçimde bombardımana tutarak en iyi çözümü arayan bir yöntemdir. Çözüme ulaşabilmek için önce karar değişkeni uzayında rastgele noktalar topluluğu alınır, daha sonra gösterilecek kuralların ışığında bu noktalar arasında eşleştirmeler yapılarak toplumun bazı üyeleri yok olurken onların yerine yenileri gelir. Yeni gelenlerin topluma katılması ile o toplumun öncekinden daha sağlıklı yani hedefe daha yakın olması temin edilir. Bu toplumun üyeleri arasında gerekli genetik işlemlerin uygulanması ile hedefe daha yakın yeni bir toplum elde edilir. Böylece hedefe birçok yönlerden ve kısa yollardan yaklaşılr. Bu toplumdaki üyelerin her biri kodlanmış birer genetik sayı dizi ile temsil edilir. Bu sayı dizilerine kromozom adı verilmiştir. Genetik algoritmalarda iki tabanlı (0 ve 1) sayı sistemi ile çalışılabildiği gibi ondalık sayı sistemindedeki kodlama yapılabilir. Hesaplamalar bakımından kolaylığı nedeniyle çoğunlukla $\{0.1\}$ sistemi kullanılır (Şen 2004). Bu kodlama sisteminde, genetik algoritma çalışmaları sırasında girdi ve çıktılar ondalık, genetik algoritma iç işleyişi ise iki tabanlı sayı sistemi uzayında bulunur.



Şekil 4.5 Ondalık – ikili sistemler ve genetik algoritmalar(Şen 2004)

Ancak ondalık sayıların iki tabanlı sayı sistemine dönüştürülürken aralıkların orta değerinin alınması ile yaklaşıklık yapılır ve buda sonuçlar üzerine tesir eder. Pratik çalışmaların bir çoğunda bu tür yaklaşıklıklar önemli olmamasına karşılık, bazı hassas durumlarda böyle yaklaşıklıklara gidilmemesi de gerekebilir. Bu durumda daha sağlıklı sonuçlar için ondalık ve iki tabanlı sayı sistemleri arasındaki dönüşüm devreden çıkarılarak, doğrudan doğruya ondalık sayı sistemi ile hesaplamaların yapılması gerekir.

Genetik algoritma işlemleri sırasında kodlanmış sayıları içeren kromozomlar kullanılır. Karar değişkenlerinin kromozomlar vasıtasıyla bu şekilde kodlanmasından sonra toplumda bulunan her kromozomun dinçliğinin ayrı ayrı hesaplanması gerekir. Üyelerin dinçliklerinin hesaplanmasına yarayacak bir hedef fonksiyonu bulunmalıdır. Eldeki sorunun türüne göre hedef fonksiyonu seçilir. Hedef fonksiyonu kriterine göre topluma üye olan kromozomlar ya hayatlarını devam ettirirler veya o toplumu terk etmeleri gerekir. Hedef fonksiyonun en önemli özelliği eşleşerek toplumda daha dinç üyelerin meydana gelmesine sebep olacak üyelerin seçilmesine yardımcı olmasıdır (Şen 2004).

Her yenileme aşamasında toplumdaki kromozomlar hiçbir iş yapmadan önce hedef fonksiyona göre dinçlik dereceleri alır. Bu dereceler daha sonra daha dinç kromozomların üremesi için kullanılır. Dinçlik derecesi yüksek olanların birçok nesil boyunca toplumda kalması ihtimalleri yüksek, ama dinçlik derecesi düşük olanların o toplumda kalması ihtimali düşüktür. Her üyenin dinçlik derecesi tüm toplumun dinçliğinde göreceli bir oran olarak ifade edilir (Şen 2004).

Genetik algoritma işlemleri devreye girerek ve kromozomların genlerinde işlemler yaparak bazı üyelerin genlerinin kuvvetli olmasından dolayı gelecek toplumda da kalacağına karar verirler. İki veya daha fazla genetik sayı çiftleri arasında genetik algoritma işlemleri yapılarak bir sonraki toplum için hazırlanırlar (Şen 2004).

Şekil 4.6' de biyolojik ve iki tabanlı sayı evrimleri arasındaki benzerlikler özetlenmiştir. Her ikisi de rastgele üyeleri olan başlangıç toplumları ile işe koyulur. Sol tarafta gösterilen iki tabanlı sayıların her birinin bir at toplumuna karşı geldiği kabul edilsin. Eğer atlardan en iyi kişneyenlerin toplumda kalması ve geri kalanların elenmesi

istenirse, bu bir tür optimizasyon kriteri olarak karşımıza çıkar (Haupt ve Haupt, 1998). Bu atlar ilişkili oldukları var sayılan iki tabanlı sayılarla, sayılar topluluğundaki hayatlarına devam ederler. İşte bu topluluktan iki tanesi rastgele seçilerek ve kendi aralarında değişime uğrayarak iki tane yeni atın meydana gelmesini sağlar. Bu atların daha da iyi kişnemelerinin beklenmesi ihtimal dahilindedir. Çünkü bunların ana ve babaları iyi kişneyen türdendi. Yeni türlerin her biri anne ve babanın özelliklerinden bir kısmını kalıtım yolu ile alır. Yeni dünyaya gelen ve daha iyi kişneyen atlar, toplulukta daha kötü kişneyen iki tanesini dışlar. Toplumun aynı büyüklükte (aynı sayıda kromozomlar) kalması için aynı sayıda yeni atların meydana geldiği varsayılır. İşte bu yenilenme işlemine ard arda devam edilirse çok daha iyi kişneyebilen at topluluğu elde edilebilir (Şen 2004).

Şekil 4.7' de ve Şekil 4.8' de bir bilgisayarda genetik algoritma optimizasyonu yapabilmek için geçerli adımlar akış halinde gösterilmiştir.

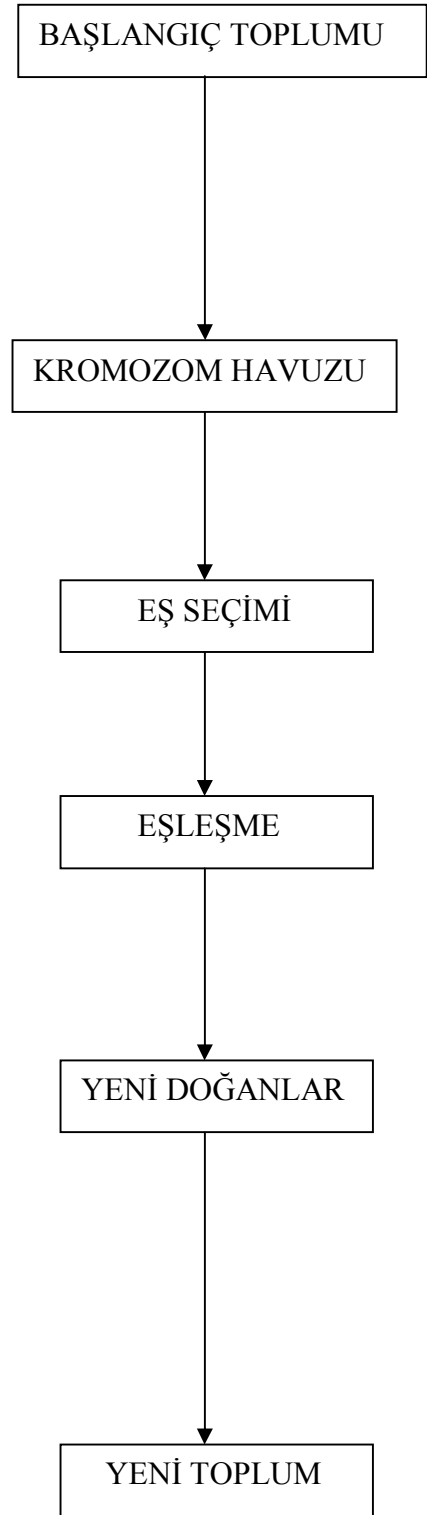
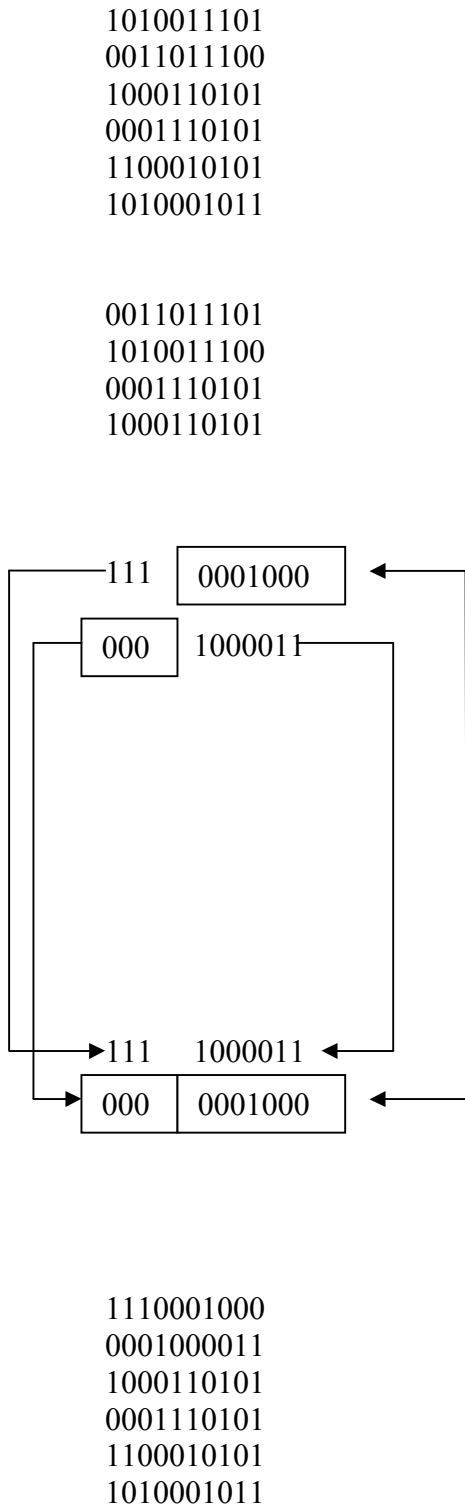
Değişkenler ve Hedef Fonksiyonunun Seçimi

Hedef fonksiyonu, sorunun değişkenlerini bünyesinde toplayarak bir çıkış yüzeyi üretir (Bäck ve Schwefel 1993). Genetik algoritmalarda değişkenler kromozomlardaki genlere karşılık gelir. Hedef fonksiyonu matematik bir ifade olabildiği gibi yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar veya sistematik kurallardan meydana gelen yüzeyler de olabilir. Burada hedef, değişkenleri o şekilde değiştirmektir ki sonunda en iyi noktası buluna bilsin.

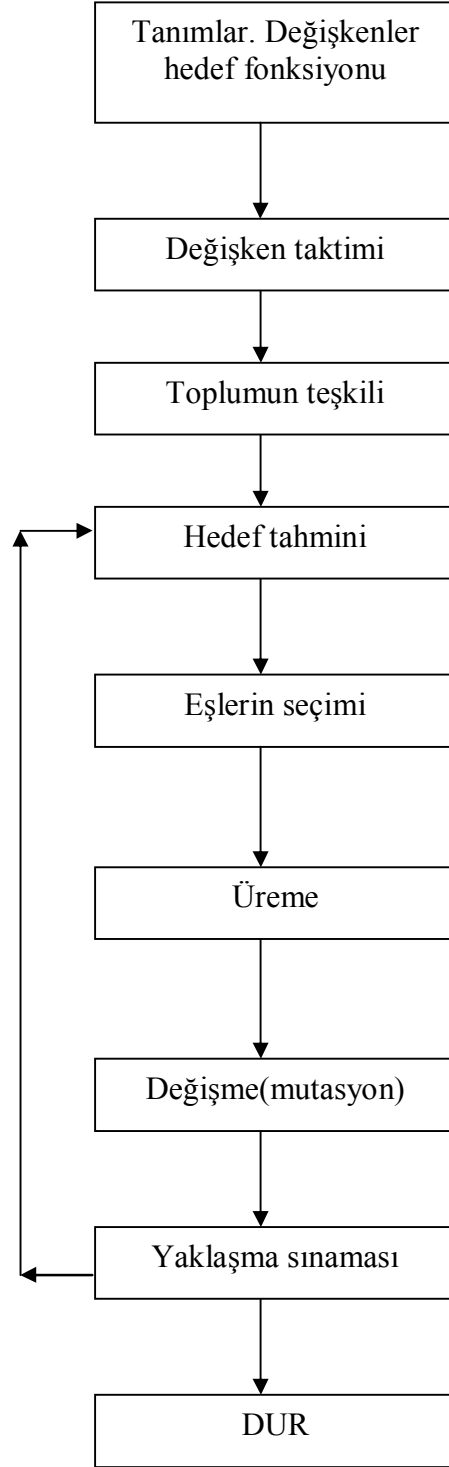
Değişkenler takımına göre değişen hedef fonksiyonunun en küçük değeri aranır. Eğer $d_1, d_2, \dots, d_{N_{deg}}$ olmak üzere N_{deg} sayıda değişken varsa bunlar $1 \times N_{deg}$ boyutlu kromozom olarak,

$$K=[d_1, d_2, \dots, d_{N_{deg}}] \quad (4.4)$$

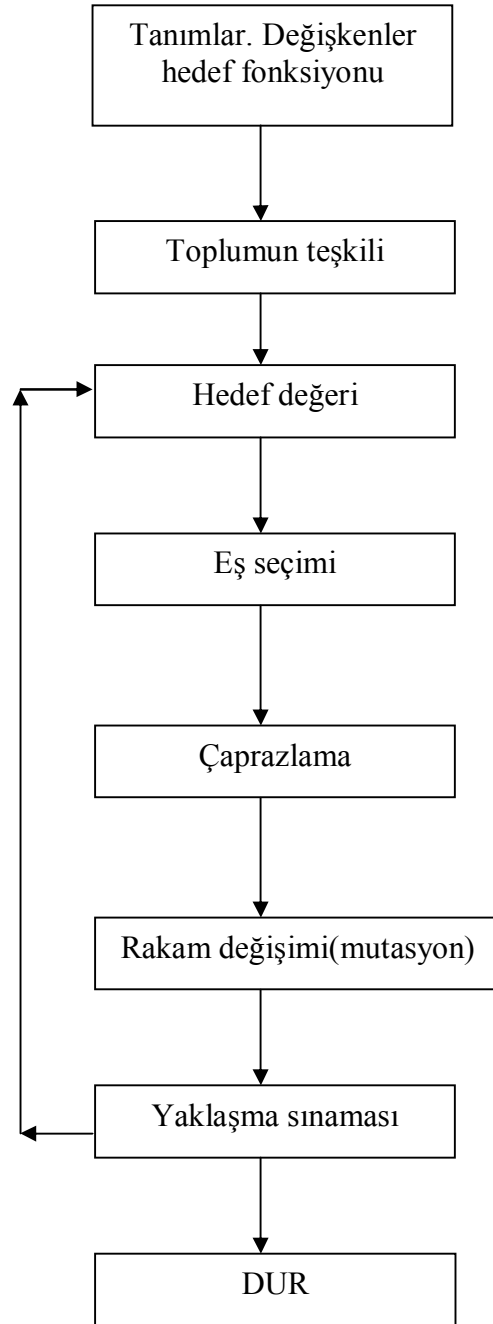
şeklinde yazılır.



Şekil 4.6 Sayısal ve biyolojik genetik algoritma benzerlikleri (Şen 2004)



Şekil 4.7 İki taban sayılı genetik algoritma işleyişi akış diyagramı (Şen 2004)



Şekil 4.8 Ondalık parametrelı genetik algoritma aşamaları (Şen 2004)

Bir kromozoma karşılık gelen hedef değeri de verilen $h()$ hedef fonksiyonundan,

$$H=h(K)=h(d_1, d_2, \dots, d_{N_{deg}}) \quad (4.5)$$

olarak hesaplanır. Bu iki denklem ve değişkenlerin değişim aralıkları sınırlarının tanımlanması optimizasyon sorununun çözüm uzayını temsil eder.

Değişken Temsili, Parametre Kodlanması, Doğruluğu ve Sınırları

İki tabanlı genetik algoritmalar oldukça geniş fakat sonlu olan çözüm uzayında çalışırlar. Bu özelliği ile genetik algoritma çözümlenmeleri değişkenlerin sonlu sayıda değer alması durumunda çok yararlı olur. Eğer bir değişken sürekli ise onun genetik algoritma uygulamalarından önce mutlaka ayrıklaştırılması gereklidir. Bunun için değişim aralığı sonlu sayıda alt aralıklara bölünür. Bu aralıkların herhangi birine düşen değer bu aralığın orta noktası olarak temsil edilir. Bu tür çalışma optimizasyon yöntemlerinde en uygun olanıdır. Çünkü ortaya çıkabilecek hata miktarları da en büyük olur. İşte bu en büyük hataların en küçükleme, küçük olan hataların daha da küçülmesini temin eder.

On tabanlı genetik algortmada ise iki taban sayılı genetik algortmada olduğu gibi değişkenlerin temsili için kaç tane hane gerektiği düşünülmez. Değişkenler değişim aralıkları sınırları arasına düşen sayılarla ondalık olarak temsil edilir. Burada bilgisayarın kendi işleminde bulunan iki tabanlı sayılardan yararlanarak ondalık değişkenleri en ince hassasiyetle dönüştürürler. Artık değişkenlerin hassasiyeti bilgisayarların yuvarlatma hatası kadardır.

Genetik algoritmalar yoklayarak araştırılan bir yöntem olduğundan her sorunun karar değişkenlerinin uzay sınırlarının iyi belirlenmesi gereklidir. Sınırların bilinmemesi durumunda karar uzayı oldukça geniş tutularak en iyi çözüm araştırılır.

Başlangıç Toplumunu

Genetik algoritma optimizasyon işleminin başlatılması için içinde N_{btop} kadar ögesi bulunan kromozomlar seçilmelidir. Bunun için her satırında $1 \times N_{btop}$ boyutunda bir kromozom olan N_{btop} satırlı bir matris göz önünde tutulur. Başlangıçta, N_{btop} kadar toplum kromozomunun verilmesi ile rastgele sayılar üretilerek $N_{btop} \times N_{deg}$ boyutunda matris aşağıdaki kurala göre kurulur;

$$BTOP=(d_{eb}-d_{ek})\times Rastgele[N_{btop},N_{deg}]+d_{ek} \quad (4.6)$$

Burada BTOP başlangıç toplumu, d_{ek} ve d_{eb} sırası ile değişkenlerin en küçük ve en büyük değerlerini, $Rastgele[]$, $N_{btop} \times N_{deg}$ boyutunda değerleri 0 ile 1 arasında bulunan üniform bir dağılımdan gelen rastgele değerleri gösterir. Mesela her satırında 4 tane gen' i olan 8 kromozomlu bir topluluk üretmek için önce 4×8 tane elemanları 0 ile 1 arasında bulunan bir rastgele sayılar matrisi meydana getirilir. Böyle bir matris herhangi bir uygun hazır yazılımla elde edilebilir. Bu

$$Rastgele[4,8] = \begin{bmatrix} 0,4451 & 0,8462 & 0,8381 & 0,8318 \\ 0,9318 & 0,5252 & 0,0196 & 0,5028 \\ 0,4660 & 0,2026 & 0,6813 & 0,7095 \\ 0,4186 & 0,6721 & 0,3795 & 0,4289 \\ 0,3046 & 0,3028 & 0,3784 & 0,4966 \\ 0,1897 & 0,5417 & 0,8600 & 0,8998 \\ 0,1934 & 0,1509 & 0,8537 & 0,8216 \\ 0,6822 & 0,6979 & 0,5936 & 0,6449 \end{bmatrix}$$

şeklinde elde edilir. Göz önünde tutulan sorunun değişkenlerinin alabileceği en küçük ve en büyük değerler $d_{ek}=3$ ve $d_{eb}=18$ ise bu matris Denklem 4.6 yardımıyla;

$$BTOP=(18-3)Rastgele[4,8]+3 = \begin{bmatrix} 9,6764 & 15,6933 & 15,5718 & 15,4769 \\ 16,9772 & 10,8773 & 3,2946 & 10,5422 \\ 9,9899 & 6,0397 & 13,2192 & 13,6421 \\ 9,2797 & 13,0821 & 8,6922 & 9,4334 \\ 7,5693 & 7,5415 & 8,6756 & 10,4483 \\ 5,8448 & 11,1251 & 15,9002 & 16,4965 \\ 5,9015 & 5,2631 & 15,8048 & 15,3244 \\ 13,2333 & 13,4685 & 11,9034 & 12,6737 \end{bmatrix}$$

haline dönüşür. Burada en son matristeki her bir eleman 3 ve 18 arasında karar uzayından değişkenlerin sayısal değerlerini (genleri), her satırda 4 sayının aynı anda göz önünde tutulması da sorunun en iyi çözümüne aday olan kromozomlarını gösterir.

Bir genetik algoritmanın çözüme ulaşabilmesi için gerekli iterasyon sayısı ile başlangıç toplumundaki kromozom sayısı arasında bir ilişki vardır.

Doğal Ayıklanma (Seçme İşlemi)

Şimdi başlangıç kromozomlarından hangisinin yeterli derecede kuvvetli olarak bir sonraki topluma geçeceğine karar verilmelidir. Bunun için önce N_{btop} tane kromozom hedef değerlerine göre en büyükten en küçüğe doğru sıralanır. Bunlardan ilk N_{top} kadarını sonraki topluma intikal ettiririz. Bunların dışındakilerin toplumdan dışlanarak öldükleri varsayılır. Bu işlem genetik algoritmanın sonraki tüm iterasyonlarında (toplumlarında) tatbik edilmelidir ki, hedef fonksiyonu esasına göre her iterasyon sonrasında en iyi çözüme yaklaşacak biçimde daha iyi kromozomlar hayatlarına devam edebilsinler. Bundan sonraki tüm iterasyon geçişlerinde kromozom sayısı N_{top} olarak sabit alınır.

Kalan N_{top} sayıdaki kromozomların bazıları bundan sonra yapılacak eş seçme ve çaprazlama işlemlerine tabi tutulur. Bunlardan N_{iyi} kadarı bu işe ayrılırken geri kalanları da, $N_{kötü}$, yeni türler meydana getirmek için çaprazlama ve rakam değişimi (mutasyon) işlemleri için ayrılır.

Çaprazlama

Eşlerin bir araya gelerek birleşmesi ile yeni ürünlerin ortaya çıkmasına genetik algoritmanın çaprazlama aşaması denir. Burada ilk olarak genetik algortmada hedef yüzeyi araştırılır. Buna genetik algoritma halen kromozom değerleri kullanıldığı için keşif aşaması denir. Kromozom sayısı aynı kalmak şartı ile genetik algoritma, en iyi çözüme yaklaşım gösterir. Çözüm araması sırasında çözüme aday olan iki farklı karar uzayı noktası arasında yaptığı bir çaprazlama ile öncekilerden daha iyi yani en iyi

çözümüne daha yakın olabilecek iki tane yeni çözüm noktası (karar noktası) ortaya çıkarılır. Bu iki yeni çözüm noktası önceki noktalardan kalıtmı olarak doğar. Böylece çözüm toplumundaki karar noktaları daha iyiye doğru evrimleşecek biçimde yeni bir toplum meydana getirir. Burada iki çözüm noktasının sayısal değerleri bazı haneleri aralarında çaprazlama yaparak yeni çözüm noktalarının ortaya çıkmasına sebep olurlar. Bu da biyolojik organizmaların DNA' larındaki çaprazlamaya benzer olarak gerçekleştirilir. Kromozomların dinçliklerinin daha da artırılabilmesi için ayrıca rakam değişimi (mutasyon) gibi bir başka seçenek de mevcuttur.

Çaprazlama, kromozomların genlerini birbiriyle değiştirmelerini sağlayan bir işlemdir. Önce çaprazlamaya tabi tutulacak kromozom eşleri rastgele seçilir. Daha sonra bu kromozom eşlerinin hangi genlerden itibaren kesileceği yine rastgele seçim ile belirlenir. Kesilen genler kromozom eşleri arasında değiştirilir. Burada amaç eldeki toplumdaki farklı toplumlar (nesiller) elde etmektir. Bu işlemde çaprazlanacak kromozom eşleri ve bunların hangi genlerden itibaren çaprazlanacağı rastgele olarak belirlenir.

Rakam Değişimi (Mutasyon)

Rakam değişimi tek kromozom üzerinde yapılan bir genetik algoritma işlemidir. Bu işlem sayesinde en iyi çözümün aranması sırasında genetik algoritmalar bir adım sonraki çözüm arama alanının uzağında çok daha iyi veya kötü bir çözümü de dener. Dikkat edilmezse, genetik algoritma hedef değerleri alanın bir noktasına çabucak yaklaşır. Burası genel en küçük bölgede ise bir sorun yoktur. Kullanılan hedef değerleri fonksiyonuna benzer olarak birçok durumda çok fazla sayıda küçükleme kısımları vardır. İşte bu çabucak yaklaşıma bir çare bulamazlarsa, genetik algoritma optimizasyonu istenmeyen yerel bir bölgede son bulabilir. Bundan kaçınmak için genetik algoritmanın çözüm alanının diğer yerlerini de araştırarak kıyaslamalı incelemesi için rakam değişikliklerine gerek vardır. Bu rakam değişiklikleri rastgele bir yöntemle yapılmalıdır. İki taban sayılı genetik algoritmalarda bu rastgele yerlerdeki hanelerin ya 1' den 0' a veya 0' dan 1' e değiştirilmesi olarak sağlanmıştır. Ondalık değişkenli genetik algoritmalarda da diğerinde olduğu gibi %1 ile %20 arasında rakam

değişikliği oranı (ihtimali, yüzdesi) yararlıdır. Bu işlem kromozomun bir hanesinde yapılabileceği gibi birden fazla hanede de yapılabilir. Böylece ortaya bir rakamın bile değişmesiyle çok farklı bir sayı çıkar.

Rakam değişimleri ile genetik algoritmalar ikinci türden hedef fonksiyonu yüzeyini araştırır. Böylece başlangıçta bulunmayan yeni kromozom türleri elde edilerek, optimizasyon işleminde genetik algoritmanın çözüme süratle yaklaşmasına da önler.

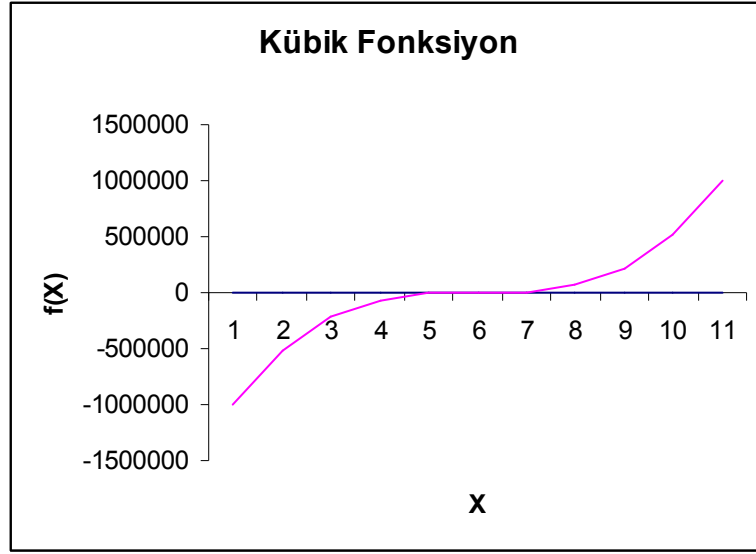
4.2.2 Genetik Algoritma Yöntemiyle Bir Fonksiyonun En Büyüklenmesi

Burada bir örnekle genetik algoritma yönteminin daha iyi anlaşılması amaçlanmıştır. Fonksiyon en büyüklenmesi veya en küçüklenmesi genetik algoritmaların en fazla kullanıldığı alanlardan birisidir. Aslında türevi alınabilen sürekli fonksiyonların optimizasyonu analitik yöntemlerle kolayca yapılabilir. Burada bu tür fonksiyonların türev alınmadan en büyüklenmesinin yapılabileceğine ait bir örnek sunulacaktır (Şen 2004). Bunun için kübik

$$f(X) = X^3 \quad (4.7)$$

fonksiyonu kullanılacaktır. Bu fonksiyonun grafiği Şekil 4.9' de gösterilmiştir. Basit bir genetik algoritma uygulaması için aşağıdaki adımların yapılması gereklidir.

1) Önce, örneğin 6 tane tamamen rastgele olarak belirlenen X değeri belirleyelim ve bu X değerlerini ikili tabam (0 ve 1 olarak) çevirelim. Buradan genetik algoritma başlangıç toplumunun 6 üyeli (kromozomlu) seçildiği anlaşılır. Burada karar sadece bir tane karar değişkeni olduğu için elde edilen her X sayısına karşılık gelen iki tabanındaki yazılım bir kromozomu temsil etmektedir.



Şekil 4.9 Kübik fonksiyon

Bu basit örnekte her kromozom bir gen' e eşittir. Bu kromozomların uzunlukları da 6 olarak seçilsin. Yani her bir kromozomda 6 tane hane (gen) vardır. Söylenen X değerleri ve bunların kromozomları Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Genetik algoritma ilk toplumu(Şen, 2004)

Karar değişkeni	Kromozom
$X_1=5$ ise kodlama	0 0 0 1 0 1
$X_2=13$ ise kodlama	0 0 1 1 0 1
$X_3=1$ ise kodlama	0 0 0 0 0 0
$X_4=7$ ise kodlama	0 0 0 0 0 0
$X_5=16$ ise kodlama	0 1 0 0 0 0
$X_6=21$ ise kodlama	0 1 0 1 0 1

2) Her bir kromozomun temsil ettiği X sayılarının fonksiyonda yerine konulmasıyla bulunan Y sayılarının toplamını sonra da her birinin bu toplam içindeki dinçlik değerleri (yüzdelerini) hesap edilir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' de gösterilmiştir. Bu yüzdelerin her biri aslında Çizelge 4.2' deki kromozomların temsil ettikleri sayıların kromozom topluluğu içindeki ihtimal değerlerini gösterir. Diğer bir ifade ile bu

yüzdeler kromozomların topluluk içinde hayatlarını sürdürebilme mücadelesindeki dinçliklerinin (kuvvetlerinin) bir ölçüsüdür. Mesela en fazla kuvvetli olan 6' ıncı, en zayıf olan ise 3'üncü kromozomdur.

Çizelge 4.3 Genetik algoritma hedef ve dinçlik değerleri(Şen, 2004)

Karar değişkeni	Hedef değer	Dinçlik derecesi
$X_1=5$	125	0,00780
$X_2=13$	2197	0,13712
$X_3=1$	1	0,00006
$X_4=7$	343	0,02141
$X_5=16$	4096	0,25563
$X_6=21$	9261	0,57798
Toplam	16023	1,00000

3) Bu yüzde değerleri ile rastgele bir biçimde Çizelge 4.2'de verilen kromozomlar seçilir. Burada dikkat edilecek husus, böyle bir seçimde zayıf olan (küçük dinçlik dereceli) kromozomlar rastgele seçimini geçememiştir. Çoğunlukla kuvvetli kromozomlardan yararlanarak Çizelge 4.4'te gösterilen 6 üyeli yenilenmiş bir genetik algoritma toplumu elde edilmiştir. Rastgele seçimle en fazla 6' ıncı kromozom yani 21 sayısının meydana gelmesi beklenir.

Çizelge 4.4 Kromozom seçimi(Şen, 2004)

Karar değişkeni	Kromozom
$X_1=21$	0 1 0 1 0 1
$X_2=21$	0 1 0 1 0 1
$X_3=16$	0 1 0 0 0 0
$X_4=13$	0 0 1 1 0 1
$X_5=21$	0 1 0 1 0 1
$X_6=21$	0 1 0 1 0 1

4) Çizelge 4.4' te meydana gelen kromozomlar zaman içinde gelişmeleri için önce kendi aralarında çaprazlamaya tabi tutulurlar. Örneğin, başlangıçta çaprazlanacak kromozom ikilileri ve daha sonra da çaprazlamanın yapılacağı gen numaraları rastgele olarak belirlenerek Çizelge 4.5 sunulmuştur.

Çizelge 4.5 Çaprazlama işlemleri ön hazırlıkları(Şen, 2004)

Çaprazlanacak kromozom ikilileri	Çaprazlama hane numaraları
X ₆ ve X ₂ kromozomları	3
X ₅ ve X ₄ kromozomları	2
X ₁ ve X ₃ kromozomları	5

Çizelgenin ilk sütununda eşleştirilen kromozomlar ikinci sütunda ise çaprazlama yapılacak hane sayıları gösterilmiştir. Mesela X₅ ve X₄ gibi iki kromozom arasında yapılan çaprazlama aşağıda ayrıntılı olarak görülebilir.

	Hane Numarası					
	1	2	3	4	5	6
Kromozom						
X ₅ :	0	1	0	1	0	1
	↓↑	↓↑				
X ₄ :	0	0	1	1	0	1

Bu işlemler sonunda yeni oluşan kromozomlar ise,

X ₅ :	0	0	0	1	0	1
X ₄ :	0	1	1	1	0	1

şeklini alır. Tüm çaprazlama işlemlerinin tamamlanması ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 Çaprazlanmış genetik algoritma toplumu(Şen, 2004)

Karar değişkeni	Kromozom
$X_1=17$	0 1 0 0 0 1
$X_2=21$	0 1 0 1 0 1
$X_3=21$	0 1 0 1 0 1
$X_4=29$	0 1 1 1 0 1
$X_5=5$	0 0 0 1 0 1
$X_6=21$	0 1 0 1 0 1

Bu çaprazlanmış toplum önceki Çizelge 4.4 ile kıyaslanması sonucunda Çizelge 4.6' daki toplum kromozomlarının daha kuvvetli hale geldiği görülür.

5) Son olarak rakam değişikliği (mutasyon) işlemini uygulayalım. Yine rakam değişikliğine uğrayacak kromozomun hanesi rastgele seçilir. Bunun için 1 ile 6 sayıları arasında yapılan rastgele tamsayı seçimi 1 olsun. Rakam değişikliği yapılacak kromozom da Çizelge 4.6' daki topluluktan rastgele olarak 3. kromozom seçilsin. Buna göre rakam değişikliğine uğrayacak hane 3 nolu kromozomun 1 numaralı hanesidir. Bu işlemin tamamlanması ile de yukarıdaki kromozom grubu aşağıdaki yeni şeklini alır.

Çizelge 4.7 Rakam değişikliği yapılmış genetik algoritma toplumu(Şen, 2004)

Karar değişkeni	Kromozom
$X_1=17$	0 1 0 0 0 1
$X_2=21$	0 1 0 1 0 1
$X_3=53$	1 1 0 1 0 1
$X_4=29$	0 1 1 1 0 1
$X_5=5$	0 0 0 1 0 1
$X_6=21$	0 1 0 1 0 1

Bu kromozom topluluğundan görüleceği üzere 3 nolu kromozomun değeri rakam değişikliği sonrası 53' e ve fonksiyon değeri de 53³ e ulaşmıştır. Halbuki, ilk baştaki en iyi kromozom 21 ve dolayısıyla fonksiyonda 21³ tü. Böylece genetik algoritmanın gerektirdiği tüm adımlar tamamlanmıştır. Eğer şimdiye kadar olan adımlar benzer işlemlerle bir süre tekrar edilirse genetik algoritma ile ulaşılabilecek en iyi kromozomun [1 1 1 1 1 1] (63) ve en iyi fonksiyon değerinin de 63³ olacağı görülür.

4.3 Genetik Algoritmanın L-J Yığınlarına Uygulanması

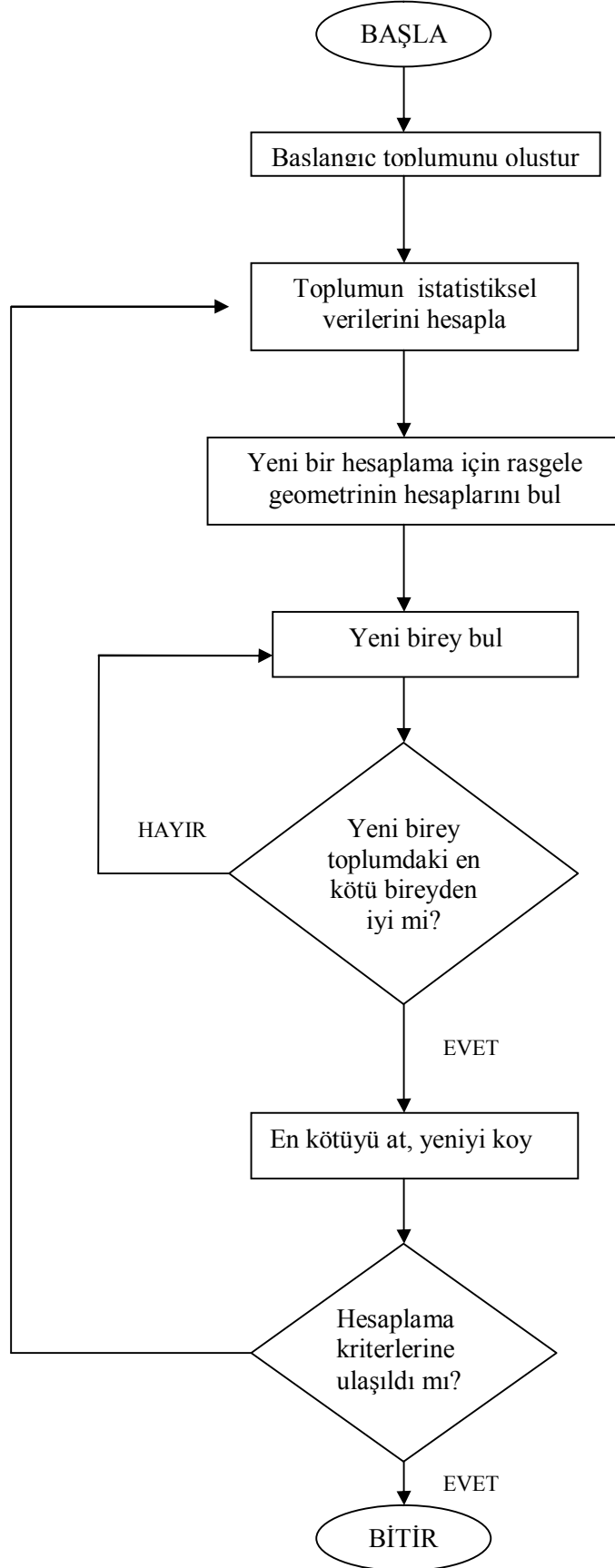
6-13 parçacıklı Lennard-Jones yığınları başlangıçta geometrileri rastgele alındı ve bu geometrilerin optimizasyonu için Monte Carlo ve genetik algoritalarda simülasyonu etkileyen parametreler incelendi. Bu parametreler Monte Carlo için iterasyon sayısı, genetik algoritmada başlangıç ve işlem sırasındaki popülasyon sayısı, mutasyon hızı sayılabilir. Bu yığınların optimizasyonu sırasında elde edilen veriler o yığının termodinamiksel özelliklerini açıklamada kullanılabilirliği araştırıldı.

6-13 parçacıklı sistemlerin Lennard Jones potansiyel enerjileri;

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.8)$$

fonksiyonuyla hesaplanmıştır. Monte Carlo simülasyonu içeren genetik algoritma optimizasyonu 6-13 parçacıklı sisteme uygulanması şu şekilde olmuştur.

- 1) Simülasyon önce 6-13 parçacığı, rastgele olarak çözüm uzayında herhangi bir noktaya yerleştirir ve daha sonra bu sistemin L-J potansiyel enerjisini Denklem 4.8 yardımıyla hesaplar. Bu şekilde 50-100 arasında, rastgele seçimler yaparak oluşturulan bir toplum (popülasyon) oluşturur. Burada fonksiyon sadece r uzaklığına bağımlı olduğundan her birey (6-13 parçacıklı sistem) için bir tane enerji değeri hesaplayacaktır.
- 2) Her bir bireyin elde edilen toplum içindeki dinçlik değerleri (yüzdeleri) hesaplanır. Diğer bir ifade ile bu topluluk içindeki en düşük enerjili durumlar sıralanır.



Şekil 4.10 Uygulanan genetik algoritmanın akış diyagramı

3) Daha sonra toplum içindeki en düşük enerjili durumlar arasında eş seçimi yapılarak, çaprazlama yapılır ve daha düşük enerjili durumlar elde edilmeye çalışılır. Elde edilen yeni bireylerin enerjisine bakılır. Eğer elde edilen yeni bireyin enerjisi toplumdaki bireylerin enerjisinden daha büyükse o birey elenir. Eğer yeni bireyin enerjisi toplumdaki bireylerden birinin enerjisinden daha düşükse; bireyler yer değiştirilir.

Burada oluşturulan birey sayısı ne kadar fazla olursa, en uygun bireylerin elde edilmesi ihtimali aynı oranda artmaktadır. Buda iterasyon sayısının önemini göstermektedir.

4) Algoritmanın yerel bir minimuma takılmaması için, eşlerin (en düşük enerjili bireylerin) kromozomlarında (çözüm uzayındaki noktalarında) rakam değişimi (mutasyon) gerçekleştirilir. Rakam değişimi için seçilen bireyler ve değiştirilen noktalar rastgele olarak yapılmaktadır. Burada da iterasyon sayısı çok önemlidir. Bu işlemlerin sayısının çokluğu, hesaplamaların yerel bir minimuma takılmasını önler. Böylece sistemin en düşük enerjili durumlarına gidilir. Algoritmanın akış diyagramı genel haliyle Şekil 4.10' da gösterilmiştir

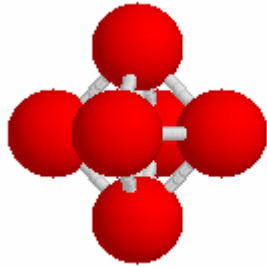
Akış diyagramında bildirilen hesaplama kriterleri; iterasyon sayısı, en iyi ile en kötü arasındaki fark 10^{-6} olması gibi özellikler sayılabilir. İstatistiksel veriler için de ortalama, standart sapma, en iyiden en kötüye sıralama gibi özellikler verilebilir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Burada genetik algoritma ve Monte Carlo simülasyonu ile Lennard-Jones atom yığınlarının hesaplanan taban durumu enerjileri ve uyarılmış durum enerji değerleri verilmiştir. Verilen enerji değerlerinin birimi Hartree' dir. Ayrıca elde edilen enerji değerlerinin gelme olasılıkları ve karşılık geldiği simetri grupları ile geometrileri gösterilmiştir. Her bir sistem için elde edilen bulgular aşağıdaki gibidir.

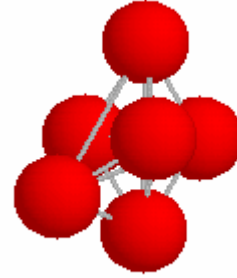
6 Parçacıklı Sistem

6 parçacıklı sistem için 2 tane yerel minimum değeri hesaplanmıştır. Taban durum enerjisi, $E_0 = -12.7120$ ve uyarılmış durum enerjisi $E_1 = -12.3029$ ' dur. E_0 değerinin gelme olasılığı 0.05 olup, simetri grubu O_h (oktahedral)' dir. E_1 değerinin gelme olasılığı 0.95'dir ve simetri grubu C_{2v} (triple tetrahedron)'dur.



$$E_0 = -12.7120$$

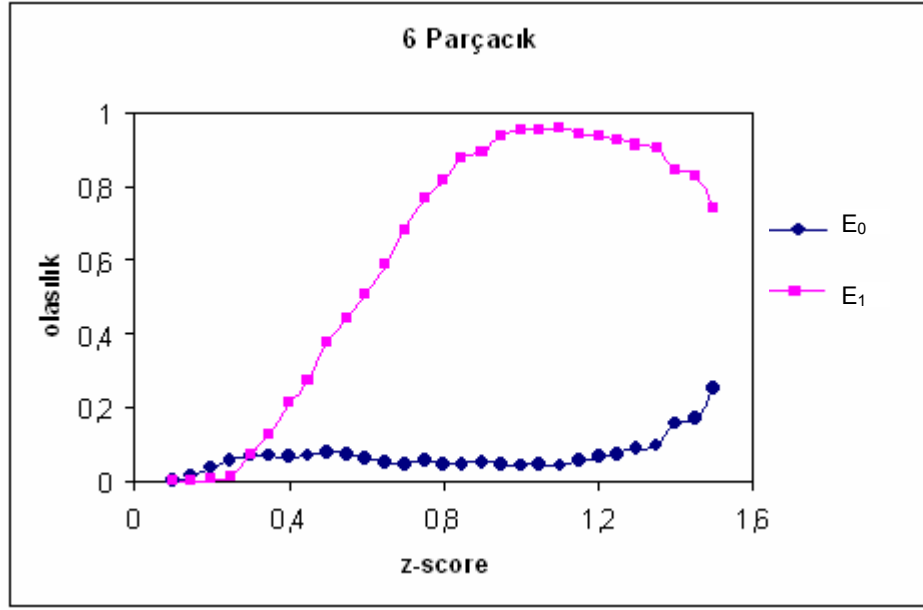
O_h



$$E_1 = -12.3029$$

C_{2v}

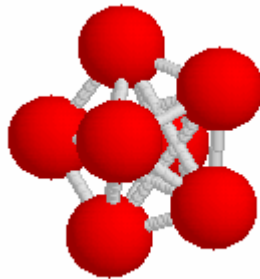
Şekil 5.1 6 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları



Şekil 5.2 6 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

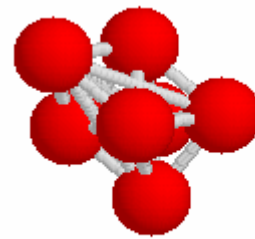
7 Parçacıklı Sistem

Simülasyon, 7 parçacıklı sistem için 4 tane yerel minimum değeri hesaplamıştır. Sistemin E_0 ve E_1 değerleri sırasıyla; -16.5053 ve -15.5330 ' dur. Taban durumun geometrisi pentagonal, nokta grubu ise D_{5h} ' dir. Uyartılmış durumun geometrisi ise pentagonal bipiramit, nokta grubu C_2 ' dir.



$$E_0 = -16.5053$$

D_{5h}

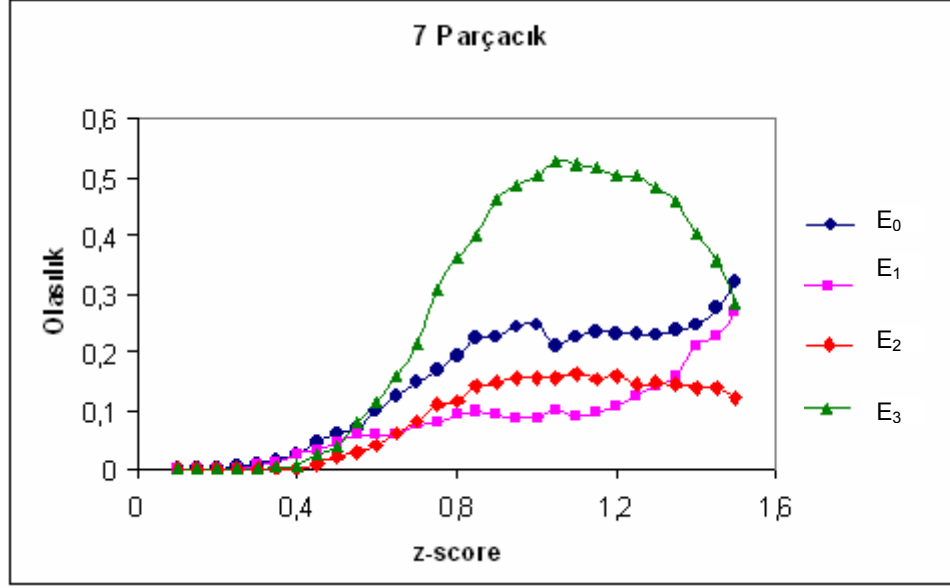


$$E_1 = -15.5330$$

C_2

Şekil 5.3 7 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları

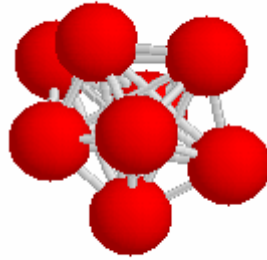
E_0 değerinin gelme sıklığı 0.23 ve E_1 değerinin gelme sıklığı 0.52 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.4 7 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

8 Parçacıklı Sistem

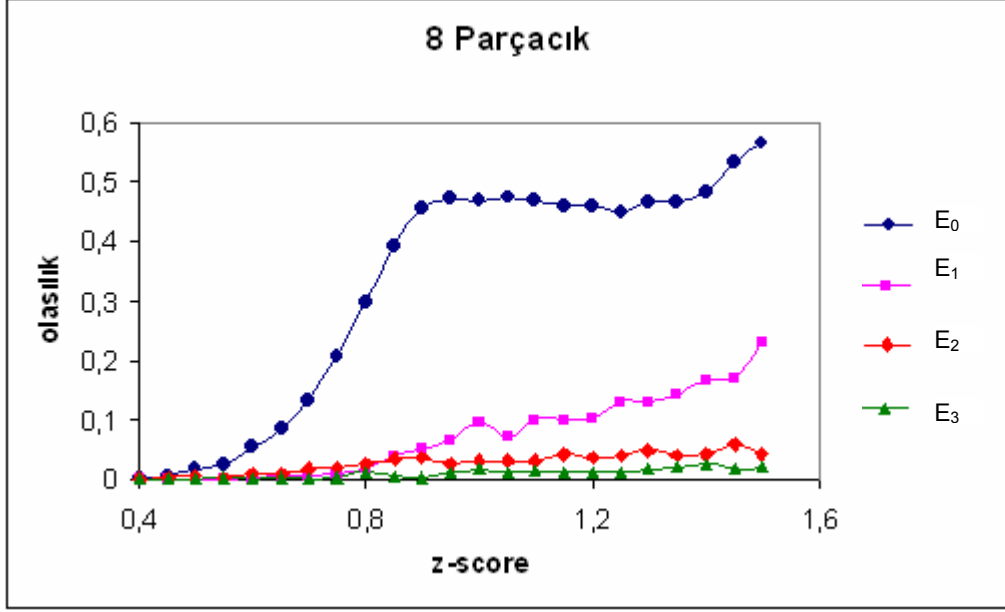
8 parçacıklı sistem için simülasyon, 8 tane yerel minimum değeri hesaplanmıştır. Taban durumu enerjisi $E_0 = -19.8214$ ' dir. Geometrisi pentagonal bipiramit, nokta grubu D_{4h} olarak belirlenmiştir. Taban durumunun gelme sıklığı ise 0.47'dir.



$$E_0 = -19.8214$$

$$D_{4h}$$

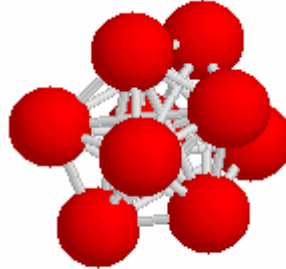
Şekil 5.5 8 parçacıklı sistemin E_0 enerji değeri, geometrisi ve simetri grubu



Şekil 5.6 8 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

9 Parçacıklı Sistem

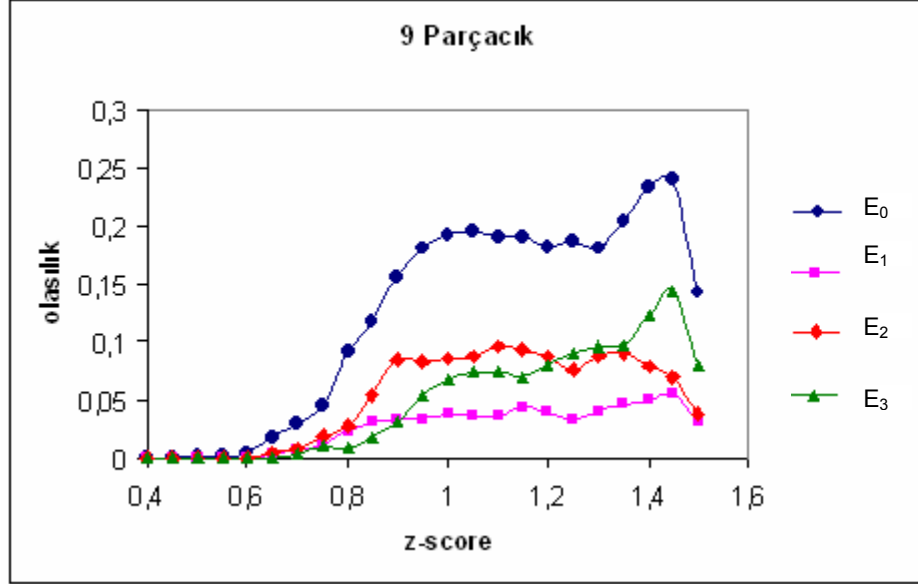
9 parçacıklı sistem için 18 tane yerel minimum değeri hesaplanmıştır. E_0 taban durum enerjisi -24.1133 ' dir. Bu durumun dahil olduğu nokta grubu D_{3h} ' tır ve taban durumunun gelme sıklığı 0.19 'dur.



$$E_0 = -24.1133$$

$$D_{3h}$$

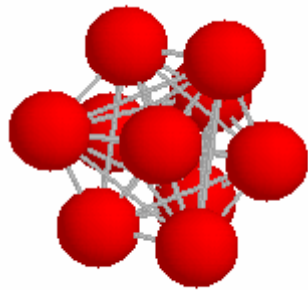
Şekil 5.7 9 parçacıklı sistemin E_0 enerji değeri, geometrisi ve simetri grubu



Şekil 5.8 9 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

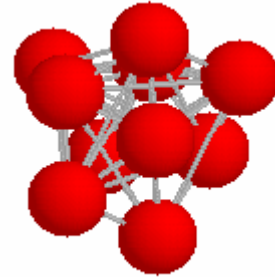
10 Parçacıklı Sistem

Yapılan hesaplamalar sonucu 10 parçacıklı sistem için 57 tane yerel minimum değeri elde edilmiştir. Taban durum enerjisi $E_0 = -28.4225$ ve birinci uyarılmış durum enerjisi $E_1 = -27.4797$ 'dir. Bu enerji durumları için gelme olasılıkları sırasıyla 0.07 ve 0.14'tür. E_0 enerji durumunun nokta grubu D_{4d} 'dir.



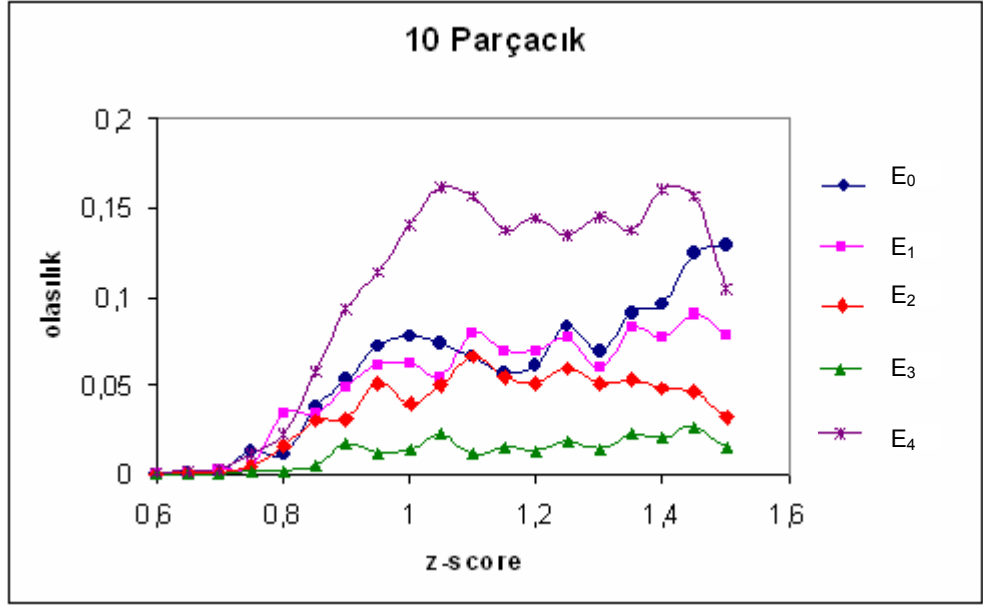
$$E_0 = -28.4225$$

D_{4d}



$$E_1 = -27.4797$$

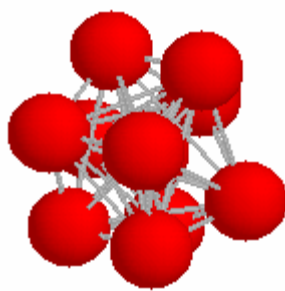
Şekil 5.9 10 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları



Şekil 5.10 10 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

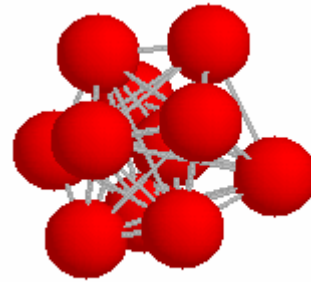
11 Parçacıklı Sistem

11 parçacıklı sistem için elde edilen yerel minimum sayısı 145' tir. E_0 ve E_1 değerleri sırasıyla -32.7659 ve -31.9146'dır. E_0 değerinin gelme olasılığı 0.07, E_1 değerinin gelme olasılığı 0.044'tür. Taban enerji durumunun dahil olduğu nokta grubu C_{2v} ' dir.



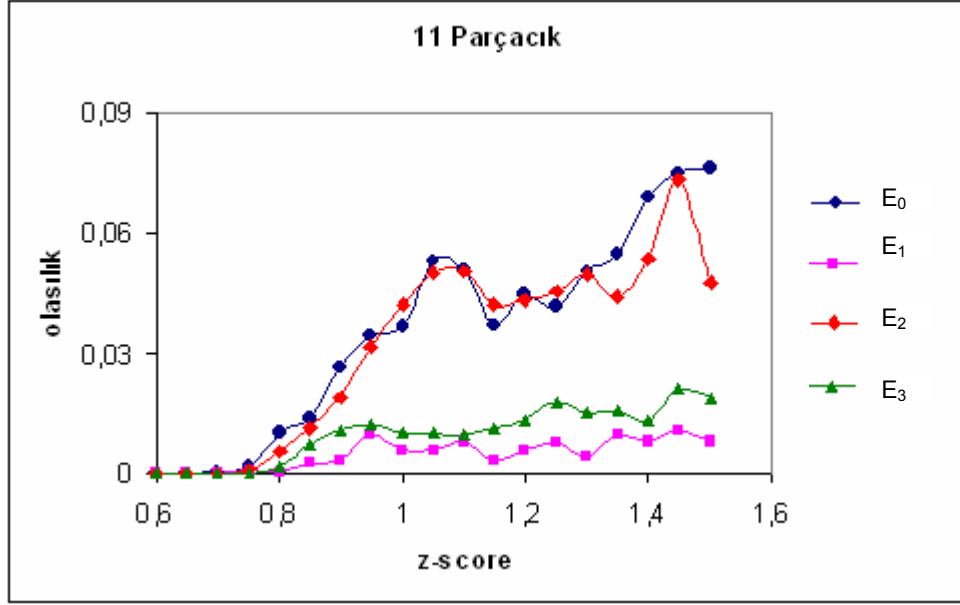
$$E_0 = -32.7659$$

C_{2v}



$$E_1 = -31.9146$$

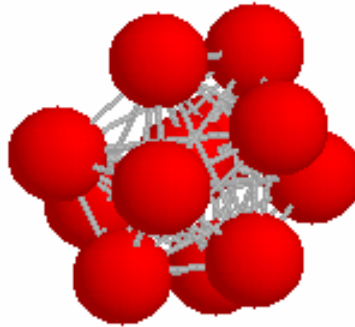
Şekil 5.11 11 parçacıklı sistemin enerji değerleri, geometrileri ve simetri grupları



Şekil 5.12 11 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

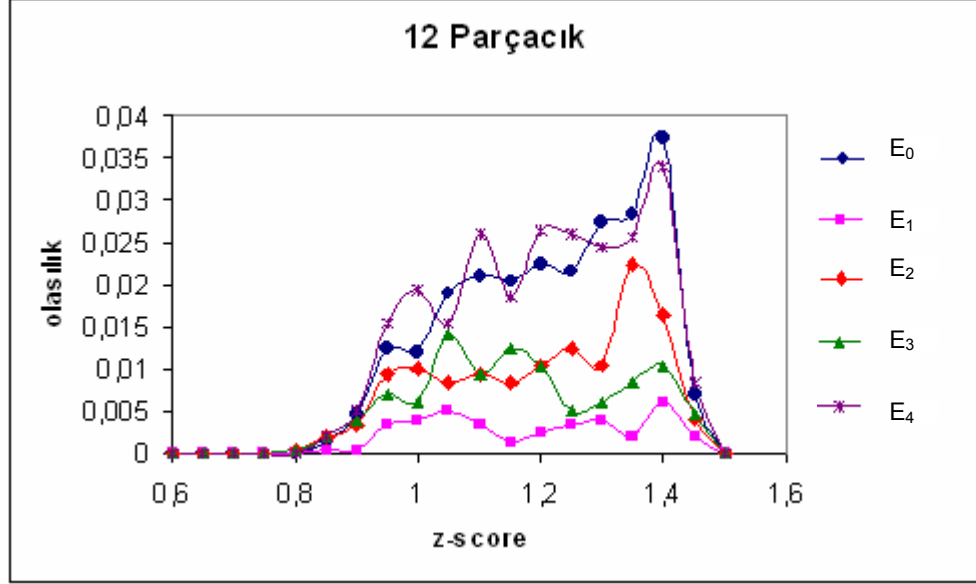
12 Parçacıklı Sistem

12 parçacıklı sistemde 366 tane yerel minimum değeri hesaplanmıştır. Taban durumu enerjisi $E_0 = -37.9676$ 'dır. bu enerji durumunun gelme olasılığı 0.05' tir.



$$E_0 = -37.9676$$

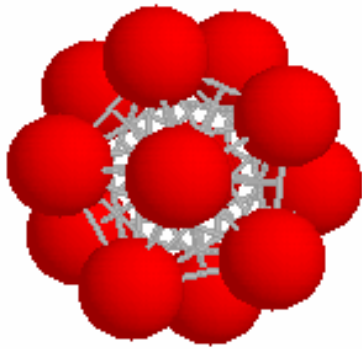
Şekil 5.13 12 parçacıklı sistemin E_0 enerji değeri ve geometrisi



Şekil 5.14 12 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

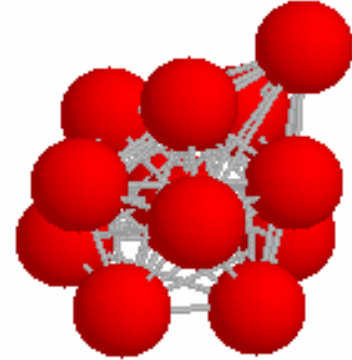
13 Parçacıklı Sistem

13 parçacıklı sistem için 988 tane yerel minimum değeri hesaplanmıştır. Sistemin E_0 değeri -44.3268 olup gelme olasılığı 0.03'tür. Taban durumunun nokta grubu C_{2v} ' dir.



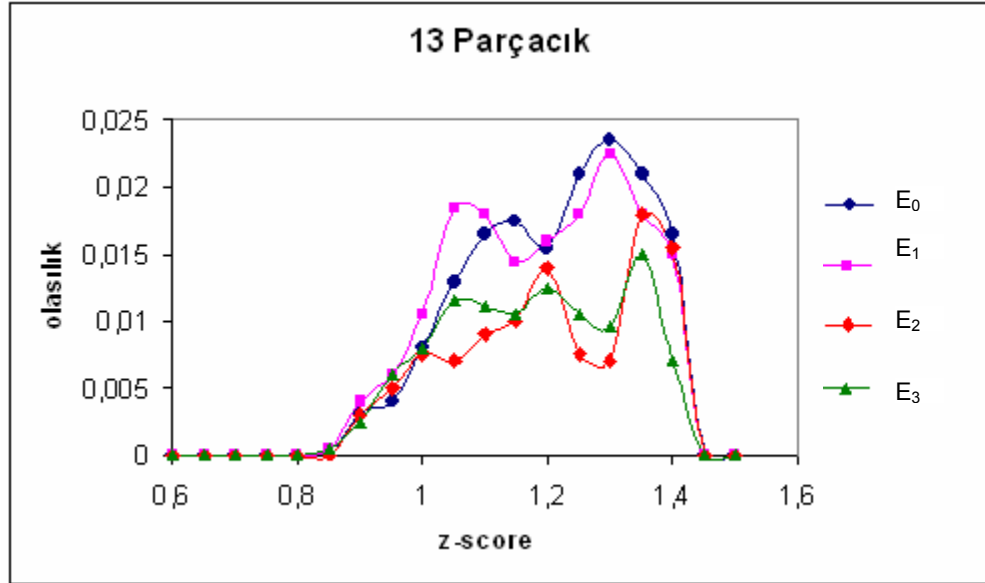
$$E_0 = -44.3268$$

C_{2v}



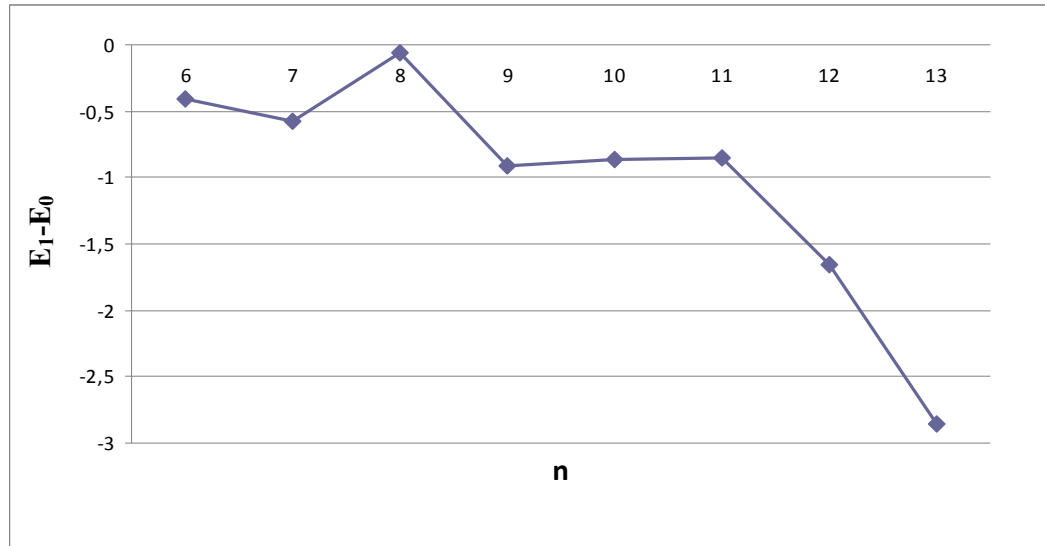
$$E_1 = -41.4445$$

Şekil 5.15 13 parçacıklı sistemin E_0 ve E_1 enerji değeri, geometrisi ve simetri grubu



Şekil 5.16 13 parçacıklı sistemin yerel minimum değerlerinin gelme oranları grafikleri

Ayrıca LJ kümelerinin, taban enerjileri ile birinci uyarılmış enerjileri arasındaki farkın parçacık sayısına göre değişimi incelenmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 Taban enerjisi ile uyarılmış durum enerjisi farkının parçacık sayısına göre değişimi

Şekil 5.17' den görüleceği üzere; 8 parçacıklı sistemde, taban durumu ile ilk uyarılmış durum arasındaki enerji farkı çok küçükken, 13 parçacıklı sistem için bu fark çok büyüktür.

6.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bölüm 3' te açıklanan yöntemle simülasyon; P tane N parçacıklı sistemi, başlangıç arama uzayında, [-2,2] aralığında oluşturmaya başlar. Her atomun pozisyonu 3 boyutlu uzayda, kartezyen koordinatlarda (x,y,z) belirlenmektedir. Başlangıç koordinatları, başlangıç toplumu için;

$$x_i, y_i, z_i = \text{random}(-2,+2)$$

dir. İki atom arasındaki mesafe;

$$r_{ij}^2 = (x_i^p + x_j^p)^2 + (y_i^p + y_j^p)^2 + (z_i^p + z_j^p)^2 \quad (6.1)$$

ile hesaplanır. Sistemin Lennard Jones potansiyeli LJ_N;

$$E^p = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^p} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}^p} \right)^6 \right] \quad (6.2)$$

denklemleri ile hesaplanır. P popülasyonundaki N' inci atom x_N ' in standart sapması (yalnızca x koordinatı için);

$$\sigma_{n,x} = \sqrt{\frac{1}{P} \sum_{i=1}^P (x_i - \bar{x})^2} \quad (6.3)$$

ile verilir. Bu hesaplamalar yapıldıktan sonra yeni toplum (P+1) oluşturulmaya başlanır. N parçacıklı (P+1) toplumunun rastgele seçilen yeni koordinatları; $x_{P+1,n}, y_{P+1,n}, z_{P+1,n}$ olur. Bu koordinatlar, en iyi değerler $x_{0,n}^*, y_{0,n}^*, z_{0,n}^*$ ve sapma (yada mutasyon aralığı) d_x, d_y, d_z yardımıyla belirlenir.

$$x_{P+1,n} = \text{random}[x^* - d_x, x^* + d_x] \quad (6.4)$$

İterasyon yapılırken kullanılan d_x sapması;

$$d_x = z\sigma_x \quad (6.5)$$

olarak hesaplandı. Burada; σ_x , x değerlerinin i' inci parametresi için standart sapma, z, seçilen uzaydaki mutasyon aralığını tanımlayan standart değer (z-score, normal değer)' dir.

z değeri hesaplamalar boyunca değişmektedir. Çünkü standart sapma (σ) değerleri değişmektedir. Bu popülasyona mutasyon özelliği kazandırmaktadır. σ değeri, iterasyon sayısı arttıkça artmaktadır. Çünkü popülasyonların, potansiyel enerji yüzeyleri üstündeki lokal minimum sayısı artmaktadır. Simülasyonda, eğer iterasyon sırasında bir lokal minimuma yakalanılırsa, σ sifıra gider ve iterasyon durur.

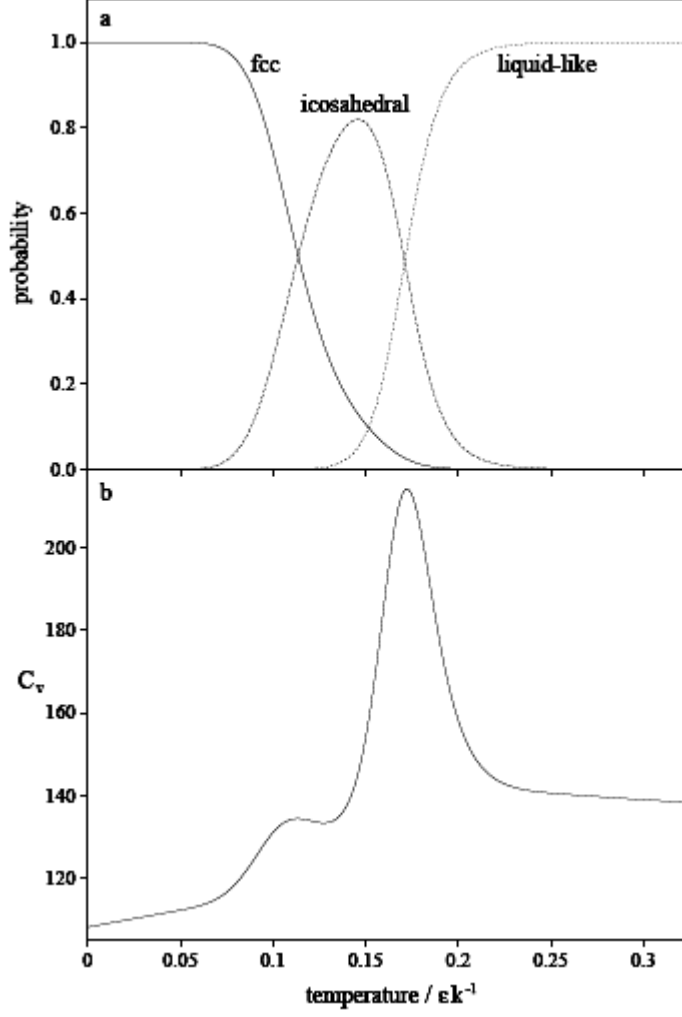
İstatistik mekaniksel açıklamada, σ^2 değeri düzensizlik parametresi olarak tanımlanabilir ve bu sıcaklığın yarısı olarak verilir.

$$T = 2\sigma^2 \quad (6.6)$$

Sonuç

6 parçacıklı sistemin E_0 enerji durumu oktahedral, E_1 enerji durumu tetrahedral yapı göstermektedir. E_0 ' in gelme olasılığı E_1 ' den daha düşük görünmektedir. Fakat Şekil 5.2 incelendiğinde, z-score değeri yani standart sapma (σ) arttıkça E_0 ' in olasılığı da artmaktadır. İstatistik mekanik açıklamada σ değerinin sıcaklık gibi düşünüleceği öngörülmüştü. Buda bize sistemi dışardan rahatsız edip, tekrar kendine haline bıraktığımızda minimum enerji seviyesine gelme olasılığının arttığını göstermektedir.

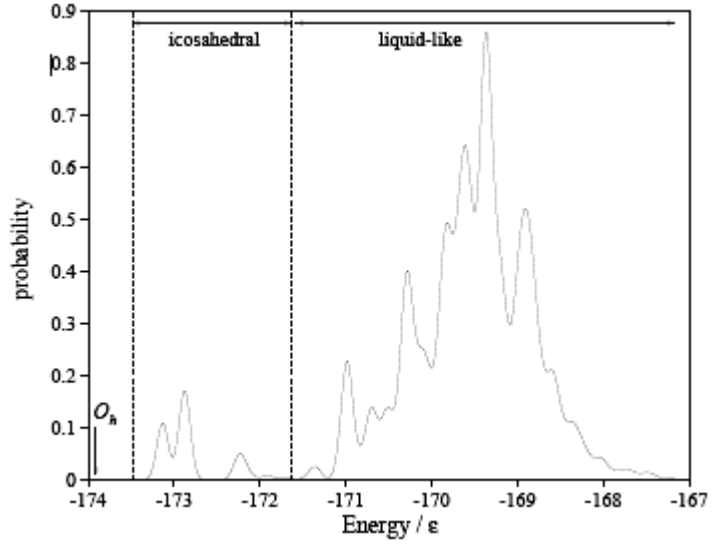
(Doye 2008), LJ₃₈ sistemi için, sıcaklıkla fcc yapılarının olasılıklarının azaldığını söylemektedir. Aynı zamanda sıcaklık artışının, icosahedral ve sıvı özellikli yapıların olasılıklarının değişimini göstermektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Kanonik topluluk içinde LJ₃₈ sisteminin potansiyel enerji yüzeylerinin termodinamik özellikleri (a) toplulukların kristal yapılarının olasılıklarının sıcaklığa bağımlılığı (b) Isı kapasitesi C_v (Doye 2008)

LJ₃₈ sistemi için, potansiyel enerjinin olasılık dağılımının oktahedral yapı için düşük olduğunu söylerken, icosahedral yapıdan sıvı özellikli yapılara doğru enerji artışıyla olasılık dağılımının artışlarını söyleyen (Doye 2008) (Bkz. Şekil 6.2), düşük enerjilerde oktahedral yapıların daha kararlı olduğunu göstermiştir.

Bizim çalışmamızda, incelediğimiz bütün parçacıklar için, E_0 taban enerji durumunun olasılığının σ ile arttığı açıkça görülmektedir. Fakat parçacık sayısı arttıkça, E_0 ' ın gelme olasılığındaki artış yavaşlamaktadır. Bu yavaşlama, parçacık sayısının arttıkça lokal minimum sayısının artışı bir sonucudur. İstatistiksel mekanik açısından durumu yorumlamak gerekirse;



Şekil 6.2 LJ₃₈ popülasyonu için potansiyel enerjinin olasılık dağılımı(Doye 2008)

$$\Omega(E) \propto \sum_{E_s} p_s(E) \frac{\Omega_s(E)}{\Omega_s(E')} \quad (6.7)$$

$\Omega(E)$, durum yoğunluğu, $p_s(E')$, mikrokanoik simülasyonlarla oluşturulan konfigürasyonda, s ' nin E' enerjisinde bulunma olasılığıdır. Denklem 6.7' den anlaşılacağı üzere; durum yoğunluğunun artışı, parçacığın o enerjide bulunma olasılığını düşürmektedir. Bizim sistemimizde 6 parçacıklı sistem için 2 enerji durumu elde edilirken, 13 parçacıklı sistem için 988 enerji durumu elde edilmiştir. Parçacık sayısının artışıyla local minimum sayısı exponansiyel bir artış göstermektedir. Buda, E_0 taban enerji durumunun gelme olasılığını azaltmaktadır.

Ayrıca Tsai vd., 1993, durum yoğunluğunun, sıcaklıkla birlikte azaldığını da göstermişlerdir. Ar₁₃ sistemi için yaptıkları araştırmada icosahedron yapı için local minimum sayısını belirlemişlerdir (Bkz. Çizelge 6.1).

Structure type and energy (kcal/mol)					
Temperature	Icosahedron -10.6584	<i>a</i> -9.9719	<i>b</i> -9.9654	<i>c</i> -9.9533	Liquid-like <i>E</i> > -9.9533
25	998	0	1	1	0
30	922	22	19	12	25
35	567	79	55	59	240
40	254	120	56	56	514
45	135	80	59	71	655
50	113	69	39	21	758

Çizelge 6.1. Ar₁₃' ün farklı yapılarının sıcaklıkla dağılımı(Tsai vd.,1993)

Sonuç olarak; van der Waals etkileşmeleriyle oluşan nötr atom kümelerinin LJ potansiyel enerjilerinin, kanonik topluluk yaklaşımı Monte Carlo simülasyonu ile elde edilen veriler, bu kümeler için termodinamik özelliklerini belirlemede etkili bir yöntemdir. Elde edilen sonuçlara bakılarak, E₀ taban durumunun gelme olasılığının, mutasyon bölgesiyle oynanarak artırılabilirliği görülmüştür. Yani atom kümesini oluştururken seçilen başlangıç uzayının büyüklüğü ve kümeye dışarıdan verilen rahatsızlıkla (sıcaklık artışı, iterasyon sayısının artırılması gibi) sistemin daha kararlı yapıya oluşmaya eğilimli olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, sistem içerisinde mevcut olan ama hesaplamalara dahil edilmeyen daha küçük etkileşme terimlerini ekleyerek modifiye etmek ve taban durumunun gelme sıklığını arttırmak mümkün gibi gözükmektedir. Hesaplamalara manyetik etkileşme parametreleri ekleyerek bu olasılığın arttığı çalışmalar literatürde mevcuttur.

KAYNAKLAR

- Boylu, Ö. 2005. Hidrojen-Bağlı Nanopartiküllerin Fizikokimyası ve Kuvvetli Adsorbatlar ile Etkileşimleri: Metanol Nanopartikülleri ile HCl' ün Etkileşimi. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi. 55s., Isparta.
- Bäck, T. Schwefel, H.P. 1993. An overview of evolutionary algorithms for parameter optimization. *Evolutionary Computation*,1(1);1-23.
- Clark, J. 2000. Intermolecular Bonding - Van Der Waals Forces. <http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/vdw.html>. Erişim Tarihi: 12.12.2009
- Doye, J.P.K., Miller, M.A., Wales, D.J. 2008. Thermodynamics and the Global Optimization of Lennard-Jones Clusters. *J. Phys.* 29,4859
- Doye, J.P.K., Miller, M.A., Wales, D.J. 2008. Evolution of the Potential Energy Surface with Size for Lennard-Jones Clusters. *J. Chem. Phys.* 106,5296
- Frenkel, D. 2004. Introduction to Monte Carlo Methods. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lectures Notes*, 23, 29-60
- Gümüş, İ. Uyaver, Ş. 2008. Zayıf/Annealed Polielektrolitlerin Kötü Çözücülerde Simülasyonu. Tübitak Projesi. Proje no: 104M359. Maltepe Üniversitesi. İstanbul.
- Haupt, R.L., Haupt, S.E., 1998. *Practical Genetic Algorithm*. John Willy and Sons, Inc., 177
- Hoare, M.R., McInnes, J.A. 1983. Morphology and statistical statics of simple microclusters., *Advanced in Physics*. 32(5), 791-821

- Holland, J. H. (1962). Outline for a logical theory of adaptive systems. Journal of the Association for Computing Machinery, 3, 297–314.
- Karacan, N. 2008. İnorganik Lab. Ders. Notu.
<http://w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/mm.pdf> . Erişim tarihi: 13.03.2010
- Kaya, C. 2008. İnorganik Kimya 1. Palme Yayıncılık. 416s. Ankara
- Leach, A.R. 1996. Molecular Modelling: Principles and Applications. Addison Wesley Longman: Singapore.
- Taşkın, Ç. Emel, G.G. 2009. [Sayısal Yöntemlerde Genetik Algoritmalar](#) . Aktüel Yayınları. 153s. İstanbul.
- Şen, Z. 2004. Genetik Algoritmalar ve En İyileme Yöntemleri. Su Vakfı Yayınları. 142s. İstanbul.
- Miessler, G.L. Tarr, D.A 2002. İnorganik Kimya (çeviri: N. Karacan, P. Gürkan),2. Baskı., Palme Yayıncılık, 664s, Ankara
- Mulliken, R. S. (1967). Science, 157, 13
- Niesse, J.A., Mayne, H.R. 1996. Global geometry optimization of atomic clusters using a modified genetic algorithm in space-fixed coordinates., J. Chem. Phys. 105(11), 4700-4706
- Tsai, C.J., Jordan, K.D. 1993. Use of histogram and jump-walking methods for overcoming slow barrier crossing behavior in monte carlo simulations: Applications to the phase transition in the (Ar)₁₃ and (H₂O)₈ clusters. J. Chem. Phys. 99(9), 6957-6970

Wales, D.J., Doye J.P.K. 1998. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *J. Chem. Phys.* 105, 8428

EKLER

Ek 1 Pi sayısının Monte Carlo simülasyonu ile hesabı, C kaynak kodu

Ek 2 Pi sayısının hesabı için, Monte Carlo simülasyonu ile yapılan ilk 5 hesaplamanın değerleri

Ek 1 Pi sayısının Monte Carlo simülasyonu ile hesabı, C kaynak kodu

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

main()
{
int tnokta, cnokta,i;
double x,y,r,pihesap;
randomize();

cnokta=0;

for (tnokta=1;tnokta<=1000000000;tnokta++)
{
    x=drand48();
    y=drand48();
    r=sqrt(x*x+y*y);
    if (r<=1.0) cnokta++;
    if(tnokta%10000000==0)
    {
        pihesap=4.0*(double) cnokta/(double) tnokta;
        printf("%d;%f\n", tnokta, pihesap);
    }
}
}
```

Ek 2 Pi sayısının hesabı için, Monte Carlo simülasyonu ile yapılan ilk 5 hesaplamanın değerleri

	İterasyon Sayısı	1. Hesaplama	2. Hesaplama	3. Hesaplama	4. Hesaplama	5. Hesaplama
1	10000000	3,140683	3,141686	3,141724	3,141652	3,141336
2	20000000	3,141189	3,141371	3,142287	3,141605	3,141612
3	30000000	3,141162	3,141596	3,142149	3,141630	3,141599
4	40000000	3,141465	3,141560	3,142042	3,141508	3,141617
5	50000000	3,141418	3,141428	3,141940	3,141512	3,141770
6	60000000	3,141516	3,141424	3,141979	3,141702	3,141744
7	70000000	3,141501	3,141367	3,141917	3,141672	3,141697
8	80000000	3,141477	3,141294	3,141837	3,141693	3,141654
9	90000000	3,141551	3,141232	3,141934	3,141662	3,141665
10	100000000	3,141552	3,141327	3,141943	3,141746	3,141684
11	110000000	3,141536	3,141363	3,141919	3,141808	3,141706
12	120000000	3,141501	3,141437	3,141901	3,141798	3,141748
13	130000000	3,141553	3,141490	3,141793	3,141723	3,141750
14	140000000	3,141524	3,141461	3,141771	3,141748	3,141749
15	150000000	3,141563	3,141476	3,141772	3,141725	3,141777
16	160000000	3,141553	3,141455	3,141735	3,141702	3,141793
17	170000000	3,141567	3,141506	3,141719	3,141712	3,141782
18	180000000	3,141528	3,141449	3,141677	3,141700	3,141708
19	190000000	3,141525	3,141456	3,141671	3,141686	3,141720
20	200000000	3,141500	3,141417	3,141624	3,141693	3,141693
21	210000000	3,141520	3,141457	3,141620	3,141677	3,141702
22	220000000	3,141535	3,141442	3,141624	3,141693	3,141680
23	230000000	3,141551	3,141452	3,141648	3,141660	3,141675
24	240000000	3,141556	3,141491	3,141644	3,141629	3,141669
25	250000000	3,141566	3,141509	3,141668	3,141629	3,141661
26	260000000	3,141566	3,141471	3,141688	3,141616	3,141678
27	270000000	3,141540	3,141482	3,141690	3,141661	3,141670
28	280000000	3,141558	3,141497	3,141671	3,141623	3,141711
29	290000000	3,141576	3,141506	3,141674	3,141606	3,141701
30	300000000	3,141591	3,141500	3,141678	3,141597	3,141695
31	310000000	3,141596	3,141515	3,141662	3,141598	3,141685
32	320000000	3,141605	3,141520	3,141643	3,141560	3,141667
33	330000000	3,141615	3,141506	3,141649	3,141550	3,141689
34	340000000	3,141589	3,141516	3,141648	3,141563	3,141701
35	350000000	3,141611	3,141520	3,141651	3,141572	3,141682
36	360000000	3,141603	3,141515	3,141643	3,141587	3,141680
37	370000000	3,141629	3,141540	3,141666	3,141581	3,141683
38	380000000	3,141619	3,141557	3,141667	3,141600	3,141666
39	390000000	3,141622	3,141553	3,141667	3,141582	3,141668
40	400000000	3,141628	3,141537	3,141679	3,141578	3,141644
41	410000000	3,141620	3,141545	3,141685	3,141587	3,141621
42	420000000	3,141604	3,141546	3,141688	3,141576	3,141623
43	430000000	3,141601	3,141541	3,141658	3,141585	3,141607
44	440000000	3,141602	3,141538	3,141659	3,141574	3,141596
45	450000000	3,141575	3,141526	3,141659	3,141545	3,141575
46	460000000	3,141593	3,141531	3,141652	3,141531	3,141568
47	470000000	3,141596	3,141532	3,141666	3,141538	3,141558
48	480000000	3,141592	3,141552	3,141678	3,141531	3,141573
49	490000000	3,141573	3,141552	3,141687	3,141539	3,141580

50	500000000	3,141559	3,141542	3,141694	3,141552	3,141588
51	510000000	3,141543	3,141534	3,141700	3,141546	3,141576
52	520000000	3,141543	3,141540	3,141683	3,141526	3,141575
53	530000000	3,141532	3,141546	3,141681	3,141514	3,141571
54	540000000	3,141519	3,141538	3,141670	3,141510	3,141551
55	550000000	3,141540	3,141536	3,141662	3,141528	3,141542
56	560000000	3,141543	3,141548	3,141651	3,141533	3,141550
57	570000000	3,141552	3,141547	3,141634	3,141523	3,141543
58	580000000	3,141558	3,141536	3,141634	3,141540	3,141554
59	590000000	3,141537	3,141522	3,141643	3,141543	3,141549
60	600000000	3,141528	3,141535	3,141641	3,141544	3,141555
61	610000000	3,141531	3,141527	3,141633	3,141561	3,141552
62	620000000	3,141523	3,141529	3,141642	3,141549	3,141569
63	630000000	3,141533	3,141538	3,141650	3,141562	3,141570
64	640000000	3,141536	3,141526	3,141652	3,141578	3,141566
65	650000000	3,141530	3,141542	3,141650	3,141571	3,141576
66	660000000	3,141527	3,141542	3,141636	3,141569	3,141579
67	670000000	3,141519	3,141548	3,141635	3,141577	3,141583
68	680000000	3,141506	3,141560	3,141629	3,141578	3,141592
69	690000000	3,141507	3,141560	3,141641	3,141578	3,141600
70	700000000	3,141504	3,141568	3,141616	3,141577	3,141606
71	710000000	3,141506	3,141559	3,141615	3,141587	3,141598
72	720000000	3,141500	3,141570	3,141617	3,141597	3,141591
73	730000000	3,141495	3,141566	3,141613	3,141585	3,141588
74	740000000	3,141490	3,141560	3,141612	3,141578	3,141588
75	750000000	3,141494	3,141563	3,141604	3,141576	3,141585
76	760000000	3,141496	3,141565	3,141598	3,141587	3,141584
77	770000000	3,141502	3,141570	3,141606	3,141589	3,141581
78	780000000	3,141499	3,141570	3,141614	3,141593	3,141580
79	790000000	3,141500	3,141578	3,141614	3,141597	3,141587
80	800000000	3,141503	3,141571	3,141616	3,141603	3,141584
81	810000000	3,141500	3,141570	3,141631	3,141604	3,141586
82	820000000	3,141506	3,141568	3,141627	3,141609	3,141593
83	830000000	3,141510	3,141569	3,141642	3,141613	3,141592
84	840000000	3,141511	3,141562	3,141632	3,141617	3,141593
85	850000000	3,141513	3,141561	3,141634	3,141623	3,141594
86	860000000	3,141503	3,141557	3,141630	3,141614	3,141602
87	870000000	3,141507	3,141569	3,141632	3,141610	3,141601
88	880000000	3,141510	3,141566	3,141634	3,141618	3,141595
89	890000000	3,141513	3,141558	3,141624	3,141624	3,141595
90	900000000	3,141518	3,141564	3,141618	3,141634	3,141591
91	910000000	3,141510	3,141576	3,141617	3,141633	3,141599
92	920000000	3,141506	3,141578	3,141620	3,141633	3,141595
93	930000000	3,141510	3,141570	3,141619	3,141631	3,141581
94	940000000	3,141512	3,141563	3,141623	3,141638	3,141583
95	950000000	3,141520	3,141564	3,141617	3,141648	3,141587
96	960000000	3,141528	3,141563	3,141626	3,141650	3,141593
97	970000000	3,141530	3,141571	3,141632	3,141647	3,141598
98	980000000	3,141521	3,141580	3,141620	3,141644	3,141604
99	990000000	3,141513	3,141576	3,141630	3,141649	3,141606
100	1000000000	3,141508	3,141571	3,141634	3,141639	3,141613

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Nazlı Karaman
Dogum Yeri :Adıyaman
Dogum Tarihi :14.05.1981
Medeni Hali :Evli
Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Adıyaman Anadolu Lisesi (1999)
Lisans :Ankara Üniversitesi, Fizik Bölümü (2005)
Yüksek Lisans :İnönü Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği(Tezsiz Y.L) (2008)
:Adıyaman Üniversitesi, Fizik Bölümü (2010)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Adıyaman Seçkin Zirve Dersanesi Mart 2006- Ağustos 2008

Katıldığı Kongreler

Nazlı Görücü, “Population Based Random Search an The Topology of The Potential Energy Surface of The Lennard-Jones Clusters” Kısa Konuşma, 16. İstatistiksel Fizik Günleri,2009, Koç Üniversitesi, İstanbul