

164626

**ZEOLİT A YAPISINA BAZI MOLEKÜLLERİN
ADSORPSİYONU'NUN BİLGİSAYAR
SİMÜLASYONU VE ANİMASYONLA GÖSTERİMİ**

Mahmut KANTAR

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Ağustos - 2002

Aradığınız bilgiyi burada
bulabilirsiniz

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mahmut KANTAR'ın Zeolit A Yapısına Bazı Moleküllerin Adsorpsiyonu'nun Bilgisayar Simülasyonu ve Animasyonla Gösterimi başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 19.08.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı – Soyadı

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Önder ORHUN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI
Üye : Yrd. Doç. Dr. Fikret ER

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.08.2002 tarih ve 30/5 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEOLİT A YAPISINA BAZI MOLEKÜLLERİN ADSORPSİYONU'NUN BİLGİSAYAR SİMÜLASYONU VE ANİMASYONLA GÖSTERİMİ

MAHMUT KANTAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN
2002, 76 sayfa

Yapışkanlar, katalizörler, kolloidler, yüzey kaplamaları ve ince filmler gibi önemli endüstriyel kullanımı olan adsorpsiyon uygulamaları giderek artmaktadır. Son yıllarda iki temel gelişme bu temel alanlara katkıda bulunmuştur. Birincisi deneysel tekniklerin hızla yayılması ve geliştirilmesi diğeri ise arayüzey çalışmalarına bilgisayar simülasyon uygulamalarıdır. Arayüzey bilgisayar simülasyon metotları böyle sistemlerin incelenmesine imkan verir ve elverişli sayıda atom veya moleküle sahip makroskopik sistemin küçük kopyaları olarak düşünülen tekniklerin kullanılmasıyla bunların özellikleri önceden belirlenir. Simülasyon teknikleri ayrıca atomik ve moleküler sistemlerin zamana bağlı davranışlarını belirlemeye imkan verir. Bu çalışmada zeolitlerde adsorpsiyon işlemi ve zeolit yapı ele alınmıştır.

Bu çalışmada ayrıca moleküler dinamik ve Monte Carlo yöntemleri gibi moleküler modellemede kullanılmış en genel simülasyon tekniklerinin içerdiği genel prensiplerin bazıları ele alındı. Grand kanonik simülasyon yöntemiyle gözenekli katılarda adsorpsiyon işlemi incelendi.

Adsorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklık ve kimyasal basınçta bir gaz yada sıvı içeren depo ile temas ettirilen zeolit için grand kanonik simülasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır

Anahtar Kelimeler: Zeolit A, Simülasyon, Adsorpsiyon, Animasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

COMPUTER SIMULATION OF ADSORPTION OF SOME MOLECULES TO STRUCTURE OF ZEOLITE A AND ITS ANIMATION

MAHMUT KANTAR

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physical Program

Supervisor: Prof. Dr. Önder ORHUN

2002, 76 pages

Applications of adsorption are very-rapidly growing, extending from areas of industrial importance as adhesives, catalysts, colloids, surface coatings and thin films. In recent years, two new major developments have contributed to these general areas. One is the rapid expansion and refinement of experimental techniques and other is the introduction of computer simulation into the study of interfaces. Interface computer simulation methods enable us to study such systems and predict their properties through the use of techniques that consider small replications of macroscopic system with manageable numbers of atoms or molecules. Simulation techniques also enable the time dependent behavior of atomic and molecular systems to be determined. In this study, we deal with zeolite structure and adsorption process in zeolite.

In this study, some of general principles involved in the most common simulation techniques used in molecular modeling as the molecular dynamics and Monte Carlo method are presented. Adsorption process by means of grand canonical Monte Carlo simulation method was applied in the zeolite.

The adsorption isotherms were calculated using grand canonical simulations in which the zeolite was coupled to a reservoir, consisted a gas or a liquid at constant temperature and chemical potential.

Keywords: Zeolite A, Simulation, Adsorption, Animation

TEŞEKKÜR

Tez alıŐması boyunca danıŐmanlıđını yürüten, derin bilgi birikimi ve tecrübesiyle bizleri yönlendiren ve her türlü desteği veren değerli bilim adamı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Önder ORHUN'a ok teşekkür ediyorum. Ayrıca bilgilerinden istifade ettiğim, çalıŐmalarımızda bana değerli vaktini ayıran kıymetli arkadaşım ArŐ. Gör. Ethem AKTÜRK'e, çalıŐmalarım sırasında bana her bakımdan yardımcı olan, moral desteği olan annem ve kardeşlerime çok teşekkür ediyorum.

Mahmut KANTAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
TABLO DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. FİZİKSEL ADSORBSİYON.....	2
2.1. Giriş.....	2
2.2. Genel Bilgiler.....	5
2.3. Kapiler Yoğunlaşma Teorisi.....	6
2.3. Adsorlanan Madde.....	10
2.3.1. Adsorplanmış Maddenin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	11
2.3.2. Adsorplanmış Maddenin Hal Denklemi.....	12
2.3.3. Kritik Yoğunlaşma Sıcaklığı.....	15
2.3.4. Kritik Nokta.....	16
2.3.5. Erime Noktası.....	16
2.3.6. Üçlü Nokta Düşmesinin Teorik Açıklaması.....	17
2.3.7. Parçacık Boyutu.....	18
2.4. Adsorpsiyon Enerjisi Ve Adsorpsiyon Kuvvetleri.....	19
2.5. Adsorpsiyon Hızı.....	21
2.6. Adsorpsiyon Dengesi.....	21
2.7. Adsorpsiyon Isısı.....	22
2.8. Adsorpsiyon Denklemleri.....	22
2.8.1. Langmuir Denklemi.....	23

2.8.2. Frumkin Denklemi.....	23
2.8.3. Modifiye Frumkin Denklemi	24
2.8.4. Flory-Huggins Denklemi	24
2.8.5. Freundlich Denklemi.....	24
2.9. Adsorplayıcılar Üzerine Genel Bilgiler.....	24
2.9.1. Makro gözenekler.....	25
2.9.2. Mezo gözenekler.....	25
2.9.3. Mikro gözenekler	25
2.10. Killerde Adsorpsiyon	26
2.10.1. Gaz ve Buhar Adsorpsiyonu.....	26
2.10.2. Çözültiden Adsorpsiyon.....	27
2.10.3. Adsorpsiyon Deney Yöntemleri.....	28
3. ZEOLİTLER.....	29
3.1. Tarihçe.....	29
3.2. Kristal Yapısı ve Sınıflandırılması.....	30
3.2.1. Kristal yapıdaki kanallar ve oyuklar (boşluklar).....	35
3.2.2. Kristal yapıdaki zeolitik su ve yapısal oksijen konumları ile Si/Al oranı.....	38
3.3. Doğal Zeolitler.....	40
3.3.1 Oluşumları bakımından Zeolitler.....	40
3.3.2. Kristal yapıları.....	42
3.3.3. Bazı Doğal Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri ve uygulama alanları...	44
3.4. Sentetik Zeolitler.....	45
3.4.1. Kristal yapıları, özellikleri ve uygulama alanları.....	45
4. SİMÜLASYON VE SİMÜLASYON MODELLERİ.....	47
4.1. Monte Carlo Metodu.....	50
4.1.1. Grand Canonik Monte Carlo Simülasyonları.....	51
4.1.2. GCMC Adsorpsiyon İşlemlerinin Simülasyonu.....	52
4.1.3. Kimyasal Potansiyel Hesaplanması.....	54
4.1.4. Konfigürasyonel Bras M.C.Metodu.....	55

4.2. Moleküler Dinamik Metodu.....	60
4.2.1. Mikrokanonik topluluk (sabit-NVE).....	64
4.2.2. Kanonik topluluk (sabit-NVT).....	65
4.2.3. İzotermal-İzobarik topluluk (sabit-HPN).....	66
4.3. Adsorbsiyon ve Difüzyon Simülasyonu.....	66
4.4. Zeolit A’da Argon Adsorpsiyonun Monte Carlo Simülasyonu ile İncelenmesi.....	68
4.4.1. Model ve Hesaplama Metotları.....	69
4.5. Simülasyon ve Animasyon Teknikleri.....	70
5. TARTIŞMA SONUÇ.....	71
KAYNAKLAR.....	73
EKLER.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1	Küresel bir yüzeyin mekanik dengesi	7
2.2	(a) Kapiler temas yüzeyi. (b) Temas yüzeylerinde birim hacimdeki basınç.....	9
2.3	(a) Adsorpsiyon esnasında meydana gelen basınç hacim histeresiz eğrisi (b) Sıvı, katı yüzey yayılırken değme açısının değişimi.....	10
2.4	Üçlü noktada sıvı – katı- gaz fazlarının çeşitli denge durumları.....	17
2.5	Potansiyel enerjinin uzaklığa bağlı olarak değişimi.....	20
2.6	Adsorpsiyona ilişkin eğriler.....	21
2.7	Adsorplanan moleküllerin yerleşme durumları.....	25
3.1	Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si-veya Al, O: Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi. (Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.).....	30
3.2	Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (çok yüzlüler).....	31
3.3	Tetrahedrallerin farklı şekillerde birleşmeleri.....	32
3.4	Zeolitlerde 8, 10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları	36
3.5	Zeolitlerin moleküler elek özelliği	37
3.6	Zeolitlerde kanal sistemleri.....	37
3.7	Zeolit in asidik ortamda dealüminasyonu.....	39
3.8	Analsimin kristal yapısı.....	43
3.9	Filipsitin kristal yapısı.....	43
3.10	Şabazitin kristal yapısı.....	44
3.11	Zeolit A'nın kristal yapısı.....	46
4.1	Moleküler dinamik benzetim şeması.....	49
4.2	296 °K sıcaklıkta yarık gözeneklerde karışımın GCMC simülasyonunda etan/metan seçiciliği.....	53
4.3	Değişik boyutlu yarıklarda etan molekülünün dizilişinin sistematik gösterimi.....	54
4.4	Randomsal olarak örgü üzerine sokulan üç molekülün davranışı	56

TABLolar DİZİNİ

3.1 Bragg'a göre zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli.....	33
3.2 Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması.....	34
3.3 Zeolit minerallerinin ve bazı sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri	35
3.4 Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedra sayısına göre kanal açıklıkları.....	36
3.6 Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi	38
3.7 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi gören zeolitlerin HCl asit dayanımları.....	39
3.8 Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları.....	45

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Γ	: Adsorpsiyon miktarı (mol/gr)
Γ_{\max}	: Maksimum adsorpsiyon miktarı (mol/gr)
U	: Potansiyel enerji
ΔH	: Adsorpsiyon ısısı
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
γ	: Yüzey gerilimi
τ	: Molekül titreşim süresi
Λ	: de Broglie dalga boyu
M.C.	: Monte Carlo
G.C.M.C	: Grand Canonic Monte Carlo
σ	: Birim uzunluğa etki eden yüzey gerilim kuvveti
$\sigma^{k,g}$: Katı- gaz arayüzeyinde birim uzunluğa etki eden yüzey gerilimi
$\sigma^{s,g}$: Sıvı – gaz arayüzeyinde birim uzunluğa etki eden yüzey gerilimi

1. GİRİŞ

Crönsted'in 1756 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren 1,5 asrı aşkın bir süre boyunca zeolitlerin, doğada sadece volkanik tür bazaltik kayaçların çatlak ve oyuklarında varolduğu sanılmıştır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayaçlarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir. Ross analsim içerikli Arizona (USA) göl sedimanlarının, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra X ışınlarının ince taneli (1-5 µm) sedimanların analizlerinde kullanılmaya başlanmasıyla bir çok zeolit mineralinin sedimanter kayaçlarda, alkali ortamdaki volkanik kül partiküllerinin diyajenezi sırasında oluştuğu ortaya çıkmıştır. Böylece, önceleri özellikle adsorblayıcı ve iyon değiştirici uygulamalar için ticari anlamda pek değer taşımayan şabazit, erionit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin ticari açıdan da işletilebilir ve kullanılabilir olduğu ortaya çıktı. (Breck, 1974)

Gelişen teknolojiye bilgisayarın kazandığı önemle birlikte MD simülasyon yöntemi de çok önem kazanmıştır. Bu yöntem, çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini sayısal olarak çözümlenen bir bilgisayar benzetimidir. Bilgisayar simülasyonu, istatistik mekaniğinde kontrol edilmesi oldukça zor olan veya yaklaşım metodları ile çözülebilen problemler için tam sonuç sağlamasında önemli bir rol oynar. Simülasyon çalışmaları teori ve deneysel çalışmaların her ikisini de destekleyici olmasından dolayı model ile teori ve model ile deney arasında önemli bir köprü oluşturmaktadır. Ayrıca simülasyonun yapıldığı bilgisayarın konfigürasyonuna bağlı olarak, bilgisayar simülasyonunun tamamlanma süresi, gerçek deneylerin yapılabilme süresinden çok daha kısadır.

Fiziksel olayların incelenmesinde modelin kurulması, model gelişiminin sağlanması, sonuçların elde edilmesi ve bu sonuçların değerlendirilmesi teorik çalışmaların alt yapısını oluşturur. Teorik model sisteme uygulanır ve sistemin fiziksel özellikleri hesaplanır. Karmaşık sistemlerin gelişmiş bilgisayarlarla incelendiği simülasyon modellerinden en çok kullanılanları Moleküler Dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) benzetim yöntemleridir.

2. FİZİKSEL ADSORBSİYON

2.1. Giriş

Adsorbsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ve 1777 Abbe Fontone tarafından keşfedildi. Lautiz 1785 yılında aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmıştır. Bu konuda yapılan araştırmaların 1930'a kadar olan kısmını Mc. Bain, 1942'ye kadar olan kısmını S.Brunouer, 1951 yılına kadar kimya mühendisliğinde kullanılma yerlerini ise Montell özetlemiştir. (Yörükoğulları, 1997).

Sabit basınçta bir gaz veya buhar, aktiflenmiş bir katı ile temas ettirilirse hacminin küçüldüğü görülür. Aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu defa da basıncın düştüğü gözlenir. Bu da bize göstermektedir ki, gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından alınmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir. Gaz molekülleri ya katının içinde çözünürler ya da yüzeyinde tutunurlar. Birinci olaya adsorpsiyon, ikinci olaya adsorbsiyon denir. İki olay yanyana oluyor ise sorpsiyon denir (Nell, 1992).

Gaz veya buharı alan katıya adsorblayıcı, yüzeyinde tutulan gaz ya da buhara da adsorplanan denir. Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzeyleri dış yüzeylerinden daha büyüktür. Fakat iç yüzeylerindeki adsorpsiyon dış yüzeylerindeki kadar kolay değildir. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken katının atom molekül veya iyonları ile etkileşirler. Gaz veya buhar kapiler boyutlarındaki iç boşluklarında yoğunlaşıyorsa kılcal yoğunlaşması denir.

Gaz ile katı arasında Van der Walls kuvvetleri ile meydana gelen bir etkileşme varsa yoğunlaşmaya benzer bir olay, kuvvetli bir etkileşme varsa kimyasal reaksiyona benzer bir olay meydana gelir. Birincisine fiziksel adsorpsiyon, ikincisine kimyasal adsorpsiyon denir. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farkları şu şekilde sıralayabiliriz ;

1) Fiziksel adsorpsiyonda adsorblayan ve adsorblanan moleküller arasında zayıf kuvvetler (Van der Walls) etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron elektron paylaşımı söz konusu değildir. Halbuki kimyasal adsorpsiyonda adsorblanan ve adsorblayan moleküller arasında karşılıklı elektron

alış verişi veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.

II) Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorblayan yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmez bir reaksiyondur.

III) Fiziksel adsorpsiyon, adsorblayan yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorblanan molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorblayanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorblanan molekülleri katı yüzeyi ile belirli noktalarda reaksiyona girerek kimyasal bir bağ oluştururlar .

IV) Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Bu değerler kesin olmayıp fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorblayıcıların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir.

V) Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Sonraki tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir.

VI) Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon gerekebilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon için böyle bir durum söz konusu değildir (Nell, 1992).

Adsorpsiyon esnasında birbirine değen gaz yada katı molekülleri bir ortak yüzey meydana getirirler. Bu yüzeyde katıyla gaz molekülleri birbirini elektrostatik, kovalent bağ kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri sebepleriyle çeker veya iterler. Şekli ne olursa olsun bu kuvvetler sıvılarda olduğu gibi katılarda yüzey gerilimine sebep olurlar. Çünkü katının ortasındaki atom veya molekül her taraftan eşit ölçüde çekildiği halde, yüzeyler için bu kuvvetler dengesi yoktur. Katıların yüzey gerilimleri sıvılarınkinden daha büyüktür. Örneğin; 20 °C'de benzen'in, suyun ve baryum sülfatın yüzey gerilimleri sıra ile 28.8, 72.75 ve 310 dyn/cm dir. Adsorplanan atom veya moleküller yüzeyde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler, bu aynı zamanda serbest yüzey enerjisinin düşmesi ve adsorpsiyon olayının kendiliğinden ortaya çıkması demektir. Üç boyutta hareket eden gaz molekülleri bir katı yüzeyinde adsorbe oldukları

zaman iki boyutlu hareket yapmak zorunda kalırlar. Bu gaz boyutlarının daha düzenli hale gelmesi entropinin düşmesi demektir. ΔG ve ΔS değişimlerinin daima negatif olması $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$ bağıntısından ΔH adsorpsiyon ısısının negatif olmasını gerektirir. Sonuç olarak adsorpsiyon olayı ekzotermik bir olaydır.

Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ısısı, kimyasal adsorpsiyonda ise reaksiyon ısısına benzer. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı(monomoleküler) olabildiği gibi çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Kapiler yoğunlaşma şeklinde meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalı olabilir. Adsorplanan miktar fiziksel adsorpsiyon da sıcaklıkla azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon da artar. Fiziksel adsorpsiyon da gaz tersinir olarak dışarıda verildiği halde kimyasal adsorpsiyonda verilemez. Çünkü gaz ve katı molekülleri arasında bir kompleks meydana getirmişlerdir. Gaz eski özeliğini hemen hemen kaybetmiştir.

Adsorplayıcı denilince akla ilk gelen, doğal ve sentetik zeolitlerdir. Zeolitler alümino silikatlardır. Bundan yaklaşık 200 yıl önce Baron Crönsted çeşitli mineral kristalleri ısıttığında eriyip kaynadıklarını gördü. Böylece yunanca kaynatmak anlamına gelen **zeo** ile taş anlamına gelen **lithos** kelimelerinden oluşan zeolit terimini ortaya koydu (Dyer, 1998).

Damour 1840'da ilk kez yapıları bozulmaksızın kristal zeolitlerin sularının uzaklaştırılabileceğini gösterdi. Araştırmacılar bu çalışmalara şabazit, analsim ve diğer doğal zeolitlerle devam ettiler.

1920'den sonra bu sahadaki araştırmalar hızla gelişti. Weigel ve Stonhoit şabazit'in su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığı halde aseton, eter ve benzen gibi maddeleri adsorplamadığını gördüler. Mc Bain bu sonucun önemini belirtti ve aktiflenmiş şabazite moleküler elek adını verdi. Bu terim daha sonra seçici adsorplayıcıların hepsi, özellikle doğal ve sentetik zeolitler üzerinde ilk sistematik araştırma Borrer tarafından 1930 yılının ortalarında yapılmıştır. Araştırmalar artarak devam etmektedir.

Deneyler göstermiştir ki sentetik zeolitler diğerlerine nazaran daha iyi adsorplayıcıdır. Çünkü adsorplanan maddenin çok küçük kontrasyonlarında bile büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Seçici olarak adsorpladıklarından molekülleri boyutlarına göre ayırma imkanı sağlarlar, yani molekül eleği olarak

kullanılırlar. Aynı zamanda iyon değiştirebildiklerinden iyon eleği olarak da kullanılırlar. Sıcaklık artması ile adsorpsiyon kapasitesi çok az azalır. Ve oldukça yüksek sıcaklıklarda da adsorpladıkları maddeyi kristal yapısı bozulmadan geri verirler. Doymamış organik molekülleri ve polar molekülleri daha kolay adsorplarlar. Ve bilhassa suyu hepsine tercih ederler. Laboratuarlarda yüksek vakum elde etmede teknikte petrol ürünlerinin ayrılmasında kullanılmaktadır.

Sentetik zeolitler gözenek boyutlarına göre 3A, 3A₂, 4A, 4A-XH, 4A-XW, AW-J00, %A, 10X, 13X vs. gibi isimlerle adlandırılmışlardır. Örneğin 4A'nın etkin pencere boyutu 4 Å⁰ dur. Bu delikten 4 Å⁰ boyutundaki etan molekülü girip kristalin iç boşluğında adsorplandığı halde 5 Å⁰ boyutundaki bütan molekülü girememektedir.

Reed, Breck, Barrer ve Merer ve Broussoid tarafından sentetik zeolitlerin yapıları X-ışınları difraksiyonu (kırınımı), infrared absorpsiyon spektroskopisi ve e⁻ difraksiyonu ile aydınlatılmıştır. Buna göre A tipinin birim hücrelerinin kimyasal formülü;



şeklinindedir. M ,elektriksel nötralliği sağlamak için gerekli Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ vs gibi iyonlardan biri, n bu iyonun değerliği, X ise suyun mol sayısı olup yaklaşık 27 civarındadır.

Breck ve çalışma arkadaşları sentetik zeolitlerin gaz adsorplama özelliklerini incelemişlerdir. Onlar adsorpsiyon olayında doygunluk basıncına erişildiğinde P/P₀=1 adsorplanan maddenin boşluklar içinde sıvı hale geldiğini kabul etmişlerdir (Yörükoğlu, 1997).

2.2. Genel Bilgiler

Adsorblayıcının gram başına adsorpladığı gaz veya buhar miktarı denge halinde sıcaklığın, basıncın ve adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin özelliklerinin fonksiyonudur. Adsorplayıcı ile adsorplanan temas geldiğinde adsorpsiyon dengesinin kurulmasına kadar geçen olayla ilgili adsorpsiyon kinetiği, oldukça karmaşık olmakla beraber, teorik olarak bir kısmi diferansiyel denklem, difuzyon denklemi ile incelenmektedir. Borrer ve Ibbitson propanın aktif anlism

üzerinde adsorpsiyonun kinetiğini parabolik difüzyon yasasına göre incelemişlerdir (Ersoy, 2000).

Denge hali kurulduktan sonra adsorplayıcının birim kütlesinin adsorpladığı gaz veya buhar miktarı yalnızca son basıncın ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$\frac{x}{m} = f(P, T)$ sabit sıcaklıkta adsorplanan miktar, basıncın fonksiyonu olup

$\frac{x}{m} = f(P)$ dir. $T = \text{sabit}$ denkleminde elde edilen eğriye adsorpsiyon izotermi adı

verilir. Sabit basınçta ise adsorplanan miktar sıcaklığın fonksiyonu olup

$\frac{x}{m} = f(T)$, $P = \text{sabit}$ denkleminde elde edilen eğriye adsorpsiyon izobası denir.

Adsorplanan miktar sabit tutulursa bu defa denge basıncı sıcaklıkla değişir ve

$P = f(T)$, $\frac{x}{m} = \text{sabit}$ denkleminde elde edilen eğrilere adsorpsiyon izokoru denir.

Titofit tarafından amonyağın kömür üzerindeki izobar ve izokor eğrileri çizilmiştir.

$\frac{x}{m} = f(T)$, adsorplayıcının adsorpladığı gaz veya buharın normal şartlardaki hacmidir.

Adsorpsiyon ısı ΔH Clausius- Clapeyron denkleminde benzer

$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{\Delta H}{R}$ bağıntısından bulunur. Bu denkleminde R ideal gaz sabiti olup, T

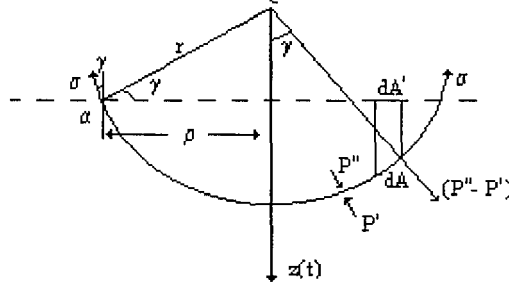
sıcaklığındaki P , deneysel olarak bulunarak ΔH hesaplanır. ΔH adsorpsiyon ısı ayrıca kalorimetrik olarak yapılan deneylerde tayin edilebilir.

Adsorpsiyon izotermi için birçok teoriler ileri sürülmüştür. Freundlich deneysel neticelerden hareketle bir ampirik denklem teklif etmiştir. Langmuir kendi adı ile anılan denklemini kimyasal adsorpsiyonu düşünerek tek tabakalı adsorpsiyon için çıkarmıştır.

2.3. Kapiler Yoğunlaşma Teorisi

Deneysel çalışmalar doygunluk basıncından daha düşük basınçlarda bile kapillerlerde yoğunlaşma olduğunu göstermektedir. Bu hal kapillerdeki sıvı yüzeyleri eğriliğinin sıvının buhar basıncını düşürmesiyle izah edilmektedir.

Sıvı faz ile buhar fazını ayıran küresel bir yüzey düşünüp bu yüzeyin mekanik ve fizikokimyasal denge şartlarını yazarak buhar basıncını yüzeyin eğriliğine bağlayan bir bağıntı elde edelim.



Şekil 2.1. Küresel bir yüzeyin mekanik dengesi

İlk önce mekanik dengeyi ele alalım. Şekil 2.1 küresel bir yüzeyde mekanik dengeyi göstermektedir. Küre kapağının iç tarafındaki basıncı P^{II} dış tarafındaki basıncı P^I ile gösterelim. Yüzeyin dengede olabilmesi için yüzeye etki eden bütün kuvvetlerin c-z eksenini üzerindeki izdüşümleri toplamı sıfır olmalıdır. Küre kapağı üzerinde bir dA yüzey elemanı ele alalım. Bu yüzey elemanının α düzlemi üzerindeki izdüşümünde $dA^I = dA \cos \gamma$ olsun. dA elemanına etki eden dik kuvvet $(P^{II} - P^I) dA$ ve bu kuvvetin c-z eksenini üzerindeki izdüşümü de $(P^{II} - P^I) dA \cos \gamma = (P^{II} - P^I) dA^I$ olur. Yüzeyin her noktasına etki eden kuvvetlerin toplamı ise

$(P^{II} - P^I) A^I = (P^{II} - P^I) \pi \rho^2$ dir. A^I , ρ yarıçaplı dairenin alanıdır. Diğer taraftan yüzey gerilimin dairenin çevresi boyunca her dl elemanı üzerindeki hasıl ettiği kuvvet σdl ve bu kuvvetin c-z eksenini üzerindeki izdüşümü $-\sigma dl \cos \gamma^I$ dır.

Bu kuvvetlerin bütün çevre üzerindeki toplamının c-z üzerindeki toplamının c-z üzerindeki izdüşümü ise;

$$-\sigma \cos \gamma^I \int_0^{2\pi\rho} dl = \frac{-\sigma\rho}{r} 2\pi\rho = -\frac{2\sigma\pi\rho^2}{r}$$

olarak hesaplanır. Denge şartından,

$$(P^{II} - P^I) \pi \rho^2 - \frac{2\sigma}{r} \pi \rho^2 = 0$$

$$\text{olmaktadır. } P^{II} - P^I = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.2)$$

bağıntısından elde edilir. Bu mekanik dengenin temel denklemidir ve eğrilik yarıçığı r olan P^I ve P^{II} basınçlı iki akışkanı ayıran bir yüzey için çıkarılmıştır.

Fizikokimyasal denge ise birinci gazın μ^I sü, ortak yüzeyin μ^σ ikinci gazın kimyasal potansiyelin eşit olması halinde kurulur. Yani;

$$\mu^I = \mu^{II} = \mu^\sigma \quad (2.3)$$

burada ortak yüzeyin dışbükey tarafındaki fazı (I) indisi ile iç bükey tarafındaki fazı (II) ile gösterilmektedir. Denge halinin küçük bir değişimi için Eş. (2.2) ve Eş.(2.3) denklemlerinden

$$dP^{II} - dP^I = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \quad (2.4)$$

$$d\mu^I = d\mu^{II} \quad (2.5)$$

yazabiliriz. Her iki faz için Gibbs- Duhem denklemini;

$$-s^I dT - V^I dP^I + d\mu^I = 0 \quad (2.6)$$

$$-s^{II} dT - V^{II} dP^{II} + d\mu^{II} = 0 \quad (2.7)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada s^I , s^{II} ve V^I, V^{II} sırasıyla her iki fazın molar entropisi ve molar hacimleridir.

Şimdi sabit sıcaklıkta yüzey eğriliğiyle buhar basıncının nasıl değiştiğine bakalım. Sabit sıcaklıkta Eş.(2.5), Eş(2.6), ve Eş(2.7) denklemlerinden hareketle $T = \text{sabit}$ durumunda

$$V^I dP^I = V^{II} dP^{II} \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir ki Eş.(2.4) denklemi

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{V^I - V^{II}}{V^{II}} dP^I \quad (2.9)$$

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{V^I - V^{II}}{V^I} dP^{II} \quad (2.10)$$

olarak değişik iki şekilde gösterilebilir. Faz sıvı, ikinci faz buhar fazı olsun. o zaman molar hacmi V^I buharın molar hacmi V^{II} yanında ihmal edilir ve buharı ideal farzedip hacmini

$$V^{II} = \frac{RT}{P^{II}} \quad (2.11)$$

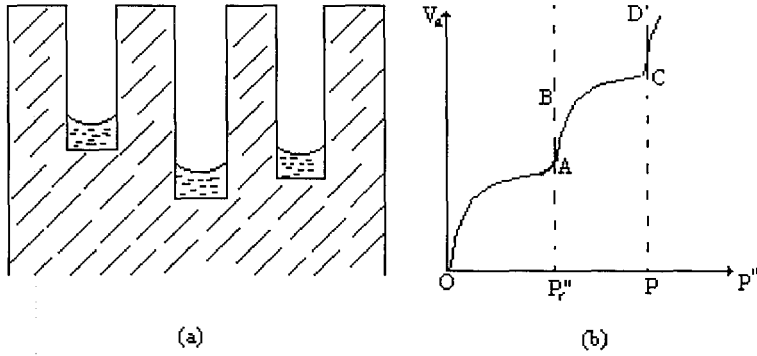
denkleminde yerine yazarak

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{RT}{V^I} \frac{dP^{II}}{P^{II}} \quad (2.12)$$

sıvının hacmini V^I sabit kabul eder P eğriliğinin 0 'dan $\left(\frac{1}{r}\right)$ 'ye $(0 \rightarrow \frac{1}{r})$ değişimi esnasında buhar basıncında $P^0 \rightarrow P^{II}$ ye değiştiği gözönüne tutularak integral alınırsa

$$\ln \frac{P^{II}}{P^0} = \frac{2\sigma}{r} - \frac{V^I}{RT} \quad (2.13)$$

Kelvin denklemi elde edilir. Denklemden de görüleceği gibi eğrilik arttıkça P^{II} buhar basıncı düşmektedir.

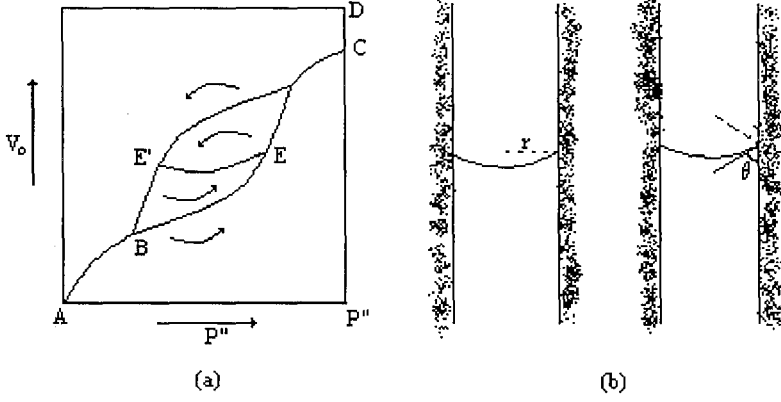


Şekil 2.2 (a) Kapiler temas yüzeyi. (b) Temas yüzeylerinde birim hacimdeki basınç
Şekil 2.2(a) deki gibi bir silindirik yapı düşünelim. Bu katı buharla temas ettirildiğinde, ilk önce gözeneklerin yüzeyleri multimoleküler olarak kaplanır. Bu olay şekil 2.2(b) deki eğrinin OA kısmına karşılık gelir ve $P^{II} = P_r^{II}$ ye kadar devam eder. P_r^{II} kapillerlerin dolmaya başladığı ve sıvı yüzeyinin sabit bir $\frac{1}{r}$ eğriliğine ulaştığı buhar basıncıdır. Kapillerler, eğrilik ağız kısmına gelinceye kadar, bu sabit P_r^{II} basıncında AB boyunca dolarlar.

Basınç daha da arttırırsa şekil 2.2(b) den de görüldüğü gibi eğrilik buna paralel olarak azalır ve bu olay BC boyunca devam eder. Basınç P^0 ulaşınca eğrilik 0 olur ve yüzeyler düz bir şekil alır. Bu andan sonra CD boyunca, normal sıvı ayrılır.

Gerçek katılarda kapillerlerin boyutları birbirine eşit değildir, hatta bazı kapillerler mürekkep şişesi gibidirler. Katı yüzeyini her zaman iyice temizlemek

mümkün olmaz, bu sebeple adsorpsiyon esnasında şekil 2.3(a) daki gibi bir histeresis meydana gelir. Çünkü ilk önce küçük boşluklar dolmaya başlar(Yörükoğlu, 1997).



Şekil 2.3 (a) Adsorpsiyon esnasında meydana gelen basınç hacim histeresiz eğrisi.
(b) Sıvı, katı yüzey yayılırken değme açısının değişimi

Bundan başka kapillerlerden inen gazların tam uzaklaştırılmaması sonucu kapiler yüzeyleri tam ısıtılamaz ve şekil 2.3(b) de görüldüğü gibi eğrilik yarıçağı büyür. Sıvı, katı yüzey yayılırken her an değme açısının değişmesi ile meydana gelen bu olay histeresizin esas sebebidir. Eğrilik yarıçapının büyümesi Eş.(2.13)'e göre P'' basıncının büyümesine sebep olur ve AB eğrisi sağa kayar. Desorpsiyon esnasında adsorpsiyon işaret edilen bir noktadan daha solda bir noktaya varılır. Everett ve arkadaşları bu histeresizi yok etmek için çalışmışlardır. Bu amaçla şekil 2.3(a) da görüldüğü gibi adsorpsiyon olayı boyunca basıncı düşürerek E noktasından E^I noktasına gelmeye çalışmışlardır. Sonunda histeresizin azaltılabileceği fakat yok edilemeyeceğini anlamışlardır.

2.3.Adsorlanan Madde

Adsorplanan fazın özellikleri, ideal olmayan gazların veya sıvıların özelliklerine benzemektedir. Burada ilk önce adsorplanan maddenin yoğunluğu, ısınma ısı, vs. gibi fiziksel özellikleri üzerinde yapılan deneysel çalışmalara kısaca değineceğiz. İkinci olarak adsorplanan maddeye uygun bir hal denklemi bulmaya çalışacağız. Üçüncü olarak adsorplanan maddenin faz değişimini inceleyeceğiz.

2.3.1. Adsorplanmış Maddenin Bazı Fiziksel Özellikleri:

25⁰C de silikaojelde adsorplanan suyun yoğunluğu tayin edildiğinde 38,65 gr silikajelde 0,40; 0,64 ve 1,69 gr su adsorbe ettirdiklerinde yoğunluklarını sırayla 1,0195; 1,0270 ve 1,0285 gr/cm³ olarak bulunmuştur (Ersoy, 2000). Bu değerler sıvı suyun yoğunluğundan büyük olup takriben 750 atm'de sıkıştırılmış suyun yoğunluğuna eşittir. Yine son yıllarda bu tür çalışmalarda aynı miktar silikajelde 2,11 ve 2,57gr suyu adsorbe ettirdiklerinde yoğunlukları sırayla 0,8305 ve 0,5408 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Elde ettikleri bu değerlerden adsorplanmış fazın sıvı ve buhardan ibaret iki fazın karışımı şeklinde olduğunu ileri sürmüşlerdir (Yörükoğulları, 1997). De Vries, 30⁰C de farklı basınçlarda aktif kömürde adsorplanmış karbondioksitin yoğunluğunu ölçmüş ve Lowry-Olmstedod metodu ile potansiyel teoriden hesapladığı ortalama değerle karşılaştırmıştır. Denforth ve Devries 30⁰C de aktif kömürde adsorplanan karbontetraklorür ve asetonun yoğunluklarını ölçmüştür. Yoğunluk adsorplanan madde miktarı ile ilk önce çok şiddetli olarak düşmekte bir minimumdan geçtikten sonra da yavaş yavaş artmaktadır. Normal sıvı karbontetraklorürün yoğunluğu 1,576 gr/cm³ tür. İlk adsorplanan buhar, aktif kömürün bir molekül boyutundaki boşluklarını doldurduğunda yoğunluk çok büyüktür. Yüzey monomoleküler tabaka ile kaplandığında yoğunluk normal sıvı yoğunluğuna yakındır (Yörükoğulları, 1997).

Adsorplanan maddenin ısınma ısısının tayini ile adsorplanan fazın yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Porter ve Swein çalışmalarında birinde 10⁰C de 18 gr yüksek aktifliğe sahip şeker kömüründe 6 gr su adsorbe ettirip toplam ısınma ısısını 8,5 cal/gr⁰C ölçtüğünü söyledikten sonra şöyle izah etmişlerdir. Eğer kömürün ısınma ısısı grafitin ısınma ısısına eşit kabul edilirse, adsorplanmış 6 gr suyun ısınma ısısı 5,6±0,2 cal olarak bulmuştur. Adsorplanmış faz, çok sıkıştırılmış sıvıya benzemektedir. Örneğin; 0⁰C de ve 4000 atm de suyun ısınma ısısı 0,92 cal/gr dır. Simon ve Swein çok düşük sıcaklıklarda aktif kömürde adsorplanan argon ve hidrojenin ısınma ısılarını ölçmüşlerdir. Argon ile yapılan deneylerden şu sonuç çıkarılmıştır; normal erime noktası altında adsorplanmış argonun adsorpsiyon ısısı normal argonunkinden daha küçük olup 60-80 kelvin arasında sadece 2 cal/⁰C kadardır.

Simon ve Swain bu sonucu argon atomlarının iki boyutlu öteleme hareketi yaptığına bağlamıştır. Çünkü her öteleme hareketi serbestlik derecesi, ısınma ısısına R/2 cal katkıda bulunmaktadır.

Cassel, normal erime noktası 85,5 olan argonun adsorplanmış halini 80 K altında katı kabul edip yüzey üzerinde bu hareketinin olmayacağını düşünmüştür. Keza adsorplanan argon atomlarının 2 boyutlu titreşim hareketi de yapmadığını ileri sürmüş ve bu hareketlerinin olmayışını şöyle açıklamıştır; eğer 2 boyutlu öteleme hareketi yapılıyorsa daha düşük sıcaklıklarda da ısınma ısısının 2 cal/°C olarak kalması gerekiyordu. Oysa deney daha da aşağı düştüğünü gösteriyor. 2 boyutlu titreşim hareketi yapıldığında maksimum ısınma ısısının 2 cal yerine 4 cal olması gerekiyordu. Deneysel eğri tek boyutlu titreşim hareketinin Debye fonksiyonu ile izah edilebilmektedir. Bu da argon atomlarının dar bir kapilerde iki duvara paralel şekilde bir boyutlu titreşim hareketi yapması ile izah edilebilir. Hill ısınma ısısını ölçerek monomoleküler bir tabakanın hareketsiz halden hareketli hale geçme noktasını ölçmüştür. Bu arada ısınma ısısı – sıcaklık eğrisinin bir max verdiğini görmüştür.

2.3.2. Adsorplanmış Maddenin Hal Denklemi

Adsorplanmış maddenin sıkıştırılmış gaz gibi davranması birçok araştırmacıyı bu hali karakterize eden basınç, hacim ve sıcaklık arasında bir bağıntı kuran yeni bir denklem aramaya sevk etmiştir.

Eğer adsorplanmış gaz tabakası monomoleküler ise gazın hareketi 2 boyutlu olacağından 3 boyutlu hareket için çıkarılan gaz denklemleri kullanılamaz.

En basit halde adsorplanan moleküller arasında bir etkileşme olacağı düşünülmektedir;

$$PV = n \cdot R \cdot T \quad (2.14)$$

ideal gaz denkleminde faydalanılarak ;

$$F \cdot S = n \cdot R \cdot T \quad (2.15)$$

2 boyutlu hal denklemini yazabiliriz. Burada F birim uzunluğa etkiyen kuvvet veya yayılma kuvveti, P basıncından , S yüzey alanı ise V gaz hacminden dolayı ileri sürülen büyüklüklere dir.

$$s = \frac{n}{S} = \frac{1}{A}$$

olarak tarif edildiğinde yine Eş.(2.15)'den

$$F = s \cdot R \cdot T \quad (2.16)$$

Langmuir bu bağıntıları Gibbs denkleminde hareketle elde etmiştir. Bu denklem adsorpsiyon izotermine düşük basınçlardaki doğrusal kısmı için geçerlidir. Innes ve Rowling hal denklemini ile adsorpsiyon izotermi kurmaya çalışmışlar ve;

$$n d \left(\frac{RT \ln P}{d\Omega} \right) = S \frac{dF}{d\Omega} \quad (2.17)$$

denklemini türetmişlerdir. Burada P basıncında adsorplanan gazın mol sayısı n ve adsorplayıcının bütün alanı S'dir. Bu denklem adsorpsiyon izotermi denkleminin hal denklemini veya hal denkleminde adsorpsiyon izotermi denklemini bulmaya yarar. Örneğin Eş.(2.15)'deki hal denklemini Eş.(2.17) de yerine konulursa;

$$F S = n R T$$

$$S \frac{dF}{dn} = RT$$

$$n \frac{d(RT \ln kp)}{d\Omega} \Rightarrow RT \int \frac{dn}{n} = \int d \ln P$$

$$RT \ln n = \ln p + \ln k = \ln kp$$

$$nRT = kp \quad (2.18)$$

izoterm denklemini elde edilir. k integrasyon sabitidir. iki boyutlu ideal gaz denklemine tekabül eden bu izoterm denklemini eğrisi düşük hacimlerdeki doğrusal kısmını temsil eder.

Daha yüksek basınçlarda da adsorplanan moleküller arasında etkilenme başlar. Volmer ve Langmuir birbirinden bağımsız olarak, moleküller arasındaki itme kuvvetlerinin varlığını gözönüne alarak;

$$F = (A - A_0) = RT \quad (2.19)$$

hal denklemini türettiler. Burada

$$A = \frac{1}{s} \quad \text{ve} \quad A_0 = \frac{1}{s_1}$$

sırasıyla herhangi bir anda ve yüzeyin örtülmesi anında 1 mol gazın adsorplandığı yüzey alanları, s ve s₁ bu alanlardaki yüzey konsantrasyonlarıdır. A₀ Van der

Walls sabiti dir. A'nın büyük, dolayısıyla s'nin küçük değerleri için, Langmuir izoterm denkleminin karşılık gelen hal denklemidir. Eş.(2.17)'de yerine yazılırsa;

$$\frac{FA}{RT} = \left(1 + \frac{\theta}{2} + \frac{\theta^2}{3} + \frac{\theta^3}{4} + \dots\right)$$

Langmuir hal denklemi elde edilir. Burada θ yüzeye örtülen kısmının kesridir. Langmuir fonksiyonu olan bu denklem üzerine daha ileri çalışmalar yapılmıştır. Volmer- Langmuir bağıntısında kısa mesafeli itme kuvvetleri gözönüne alındığı halde çekme kuvvetleri düşünülmemiştir.

Schonfield ve Rideol çekme kuvvetlerini de gözönüne alarak, Amogot denkleminin faydalanarak;

$$F(A-A_0) = iRT \quad (2.20)$$

hal denklemini ortaya atmışlardır. Burada i , çekme kuvvetinin büyüklüğüne bağlı olarak sabit olup bu kuvvetler yok iken değeri 1'dir. ($i=1$) Semenof, Van der Walls denkleminin faydalanarak;

$$\left(F + \frac{c}{A^2}\right)(A - A_0) = RT \quad (2.21)$$

hal denklemini ortaya atmışlardır. Burada c moleküller arasında çekme kuvvetlerini temsil eden ve Van der Walls sabiti a 'ya benzeyen bir sabittir. Semenof bu çekim kuvvetleri etkisiyle F 'nin küçüldüğünü ve iki boyutlu sıvı haline geldiğini ileri sürmüştür. Magnus adsorplayıcı yüzeyinin adsorplayıcı moleküllerini indirgeyerek dipol hale getirdiğini ve bu dipollerinde aynı doğrultuda yönelmesi sonucu birbirlerini ittiklerini düşünerek;

$$\left(F - \frac{\alpha}{A^2}\right)(A - A_0) = RT \quad (2.22)$$

hal denklemini teklif ettiler. Burada itme kuvvetleri düşünüldüğünde $\alpha < 0$ alınmıştır. Eş.(2.20) ve Eş.(2.22) hal denklemleri birleştirilerek ;

$$\left(F - \frac{\alpha}{A^2}\right)(A - A_0) = iRT \quad (2.23)$$

hal denklemi yazılabilir. Burada $-\frac{\alpha}{A^2}$ itme kuvvetlerini, i ise çekme kuvvetlerini karakterize eder. Bu hal denklemleri üzerinde Palmer de çalışmış ve büyük adsorpsiyonlar için k bir sabit olmak üzere;

$$F = k\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}\right) \quad (2.24)$$

hal denklemi vermiştir.

Teorik olarak ortaya atılan bu denklemleri, Bonghom ve çalışma arkadaşları deneylerle doğrulamaya çalışmışlardır.

2.3.3. Kritik Yoğunlaşma Sıcaklığı

Daha öncede belirttiğimiz gibi, adsorplanmış madde olarak sıkıştırılmış gaz ile sıvı arasında büyük benzerlik vardır. Yeterince küçük sıcaklıklarda adsorplanan maddenin katı hale geçmesi beklenen bir olaydır. Bu bölümde faz değişiminin hangi basınç ve sıcaklıklarda olduğuna ve normal halden nasıl saptığına değineceğiz.

Polonyi ve Welke yaptıkları deneyler sonucu yoğunlaşmanın 0,2 mm kadar küçük basınçlarda ve yüzeyin %1'nin örtülmesi kadar küçük adsorpsiyon esnasında başladığı kanısına varmışlardır.

İki boyutlu yoğunlaşma için Semenof, diğer araştırmacıların yaptıkları deneylerden de faydalanarak basınçla değişen bir kritik yoğunlaşma sıcaklığının var olduğunu ileri sürmüştür. Bu durumda Estermann tarafından a_1 ve b_1 birer sabit olmak üzere;

$$P = a_1 e^{-b_1/TW} \quad (2.25)$$

bağıntısı ile verilir. Bu formül düzgün cam yüzeylerinde adsorplanan metal buharı için bulunmuştur. TW sıcaklığının altında metal buharları, yüzeyde yoğunlaştığı halde, üstündeki sıcaklıklarda geri yansımaktadır.

Semenof iki boyutlu buhar basıncının sıcaklıkla değişimini Δ iki boyutlu buharlaşma ısısı olmak üzere;

$$P = a_2 e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (2.26)$$

bağıntısı ile vermiştir. Ayrıca T sıcaklığında yoğunlaşmanın başladığı basınç P^1 ve adsorpsiyon ısısı q olmak üzere;

$$P^1 = a_3 e^{-\frac{(q+\Delta)}{RT}} \quad (2.27)$$

bağıntısını Langmuir izoterm denkleminden de yararlanarak çıkarmıştır.

Metal buharı basıncı P , P_0 dan daha büyük olduğu zaman düz yüzey üzerinde iki boyutlu yoğunlaşmış tabaka kararsız olup, hemen üç boyutlu yoğunlaşma başlar. Genel olarak P^1 , P_0 dan daha küçüktür. Eğer q sabit ise basınç P^1 ne gelince yüzey üzerinde yoğunlaşma başlar ve iki boyutlu gaz iki boyutlu sıvıya dönüşünceye kadar bu basınç sabit kalır. Böylece iki boyutlu yoğunlaşma sıcaklığının üç boyutlu yoğunlaşma sıcaklığına nazaran daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir de bu kesin değildir.

2.3.4. Kritik Nokta

Devanshire adsorplanan iki boyutlu gazın kritik sıcaklığının üç boyutlu saf gazinkine eşit olduğunu teorik olarak göstermiş ise de bu sonuç deneyle uyuşmamıştır. Patrick ve arkadaşları, deneysel olarak adsorplanan gazın kritik sıcaklığının yükseldiğini göstermişlerdir. Örneğin silikajelde adsorplanmış suyun kritik sıcaklığını 40°C , aluminada adsorplanmış dimetiller ve propilenin kritik sıcaklığının sırasıyla 9°C ve 15°C olduğu gözlenmiştir(Ersoy, 2000).

2.3.5. Erime Noktası

Adsorplanmış maddenin erime noktası veya üçlü noktanın saf maddeye nazaran daha düşük olduğu teorik ve deneysel olarak gözlemiştir. Yoğunluk ölçülmesi, dilatometrik ölçmeler, dielektrik ölçmeleri, buhar basıncı ölçmeleri ve kalorimetrik ölçmeler yolu ile faz değişimleri deneysel olarak araştırılmaktadır.

Demougin, adsorplanmış iyodun yoğunluğunun, normal donma noktası olan 97°C 'den aşağı sıcaklığa kadar, sıvı iyodun yoğunluğu ile uyduğunu görmüştür. Böylece adsorplanmış iyodun bu sıcaklığa kadar donmadığını ileri sürmüştür.

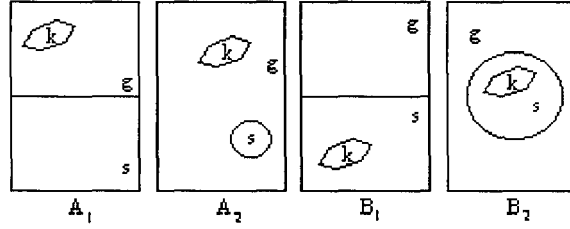
Coolidge, hindistancevizi kömürü üzerinde benzenin $-33,5$ ve $303,7^{\circ}\text{C}$ arasında 8 adsorpsiyon izotermini tayin etmiştir. İki izoterm benzenin normal erime noktasının altında, 6 izoterm ise üstünde alınmıştır. Coolidge benzenin 39°C altına kadar herhangi bir katılaşma olayına rastlamamıştır.

Sones ve Gartner silikajel üzerinde adsorplanan suyun dilatometrik olarak donma noktasını aramışlar ve sabit bir donma noktasının olmadığını,

sıcaklık düştükçe donmanın arttığını, -48°C ye inildiğinde bile suyun %33 ünün hala donmamış olduğunu gözlemişlerdir.

2.3.6. Üçlü Nokta Düşmesinin Teorik Açıklaması

Eğriliğin üçlü nokta üzerindeki etkisini anlamak için r^k yarıçaplı çok küçük bir kristal düşünelim. Bu kristal üçlü noktada sıvı ve buhar ile dengede olarak şekil 2.4'deki gibi bulunabilir.



Şekil 2.4 Üçlü noktada sıvı - katı- gaz fazlarının çeşitli denge durumları

A halinde, katı- gaz ve sıvı-gaz ortak yüzeyleri, B halinde ise katı-sıvı ve sıvı-gaz ortak yüzeyleri vardır. A_1 ve A_2 ile B_1 ve B_2 bu fazların denge halinde çeşitli şekillerde bulunabileceğini göstermektedir.

Bir örnek verecek olursak; etrafı buharla çevrili küçük bir kristal ile yine çok küçük bir damlacığın denge sıcaklığını yani A_2 sisteminin üçlü noktasını bulalım. Kristal ve damlacığın yarıçapları r^k ve r^s olarak gösterelim. Kristal, küre şeklinde olmadığından r^k yaklaşık bir değerdir. O halde mekanik denge için;

$$p^k - p^g = \frac{2\sigma^{k,g}}{r^k} \quad (2.28)$$

$$p^s - p^g = \frac{2\sigma^{s,g}}{r^s}$$

bağıntıları termodinamik denge şartlarından her faz için;

$$\begin{aligned} -s^g dT + V^g dP^g &= d\mu \\ -s^s dT + V^s dP^s &= d\mu \\ -s^k dT + V^k dP^k &= d\mu \end{aligned} \quad (2.29)$$

Gibbs-Duhem eşitliklerini yazabiliriz.

Bu beş denklem arasından $d\mu, dP^g, dP^s, dP^k$ ları yok edersek,

$$\left(\frac{s^g - s^k}{V^g - V^k} - \frac{s^g - s^s}{V^g - V^s} \right) dT = \frac{V^s}{V^g - V^s} d\left(\frac{2\sigma^{s,g}}{r^{s,g}} \right) - \frac{V^k}{V^g - V^k} d\left(\frac{2\sigma^{k,g}}{r^{k,g}} \right) \quad (2.30)$$

bağıntısını elde ederiz. Gaz fazının V^g hacmi yanında, katı fazın V^k hacmini ihmal edersek;

$$T(s^s - s^k) = \Delta H \quad (2.31)$$

yazarsak;

$$\Delta H = \frac{dT}{T} = V^s d\left(\frac{2\sigma^{s,g}}{r^{s,g}}\right) - V^k d\left(\frac{2\sigma^{k,g}}{r^{k,g}}\right) \quad (2.32)$$

denklemini elde edilir. V^s , V^k ve ΔH 'ı yaklaşık olarak sabit kabul edersek;

$$\frac{1}{r^{s,g}} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{1}{r^{k,g}} = 0$$

verileri arasında integral alınırsa;

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{2}{\Delta H} \left(\frac{V^s \sigma^{s,g}}{r^{s,g}} - \frac{V^k \sigma^{k,g}}{r^{k,g}} \right) \quad (2.33)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan T_0 normal üçlü noktasıdır.

T , adsorplanmış fazın üçlü noktası ise kristal ve damlacığın birbirine karşı büyüklüğüne bağlı olarak T_0 'ın altında veya üstünde olabilir. Fakat üçlü noktanın yükseldiği hiç gözlenmemiştir.

2.3.7. Parçacık Boyutu

Burada katıların özgül yüzeyi bazı parametreler veya parçacık boyutunu karakterize eden parametreler arasındaki ilişkiler inceleyeceğiz. İncelenen parçacıkların geometrileri basit şekillerle sınırlanmış olup parçacık boyutunun düzgün olmadığı düşünülmemiştir. Bu amaçla ilk olarak malzemenin kenar uzunluğu λ olan küplere parçalandığını varsayalım. Bu durumda herbir küpün alanı $6\lambda^2$ ve sayıları $1/\lambda^3$ olacaktır. Toplam alan ise,

$$\left(\frac{1}{l^3}\right)6l^2 \quad \text{veya} \quad \frac{6}{l} \quad \text{olur.}$$

Katının yoğunluğu ρ ve özgül yüzeyi s ise,

$$s = \frac{6}{\rho \cdot l} \quad \text{yani} \quad \text{özgül yüzeyin } \lambda \text{ parçacık boyutunun tersiyle orantılı}$$

olduğunu buluruz.

2.4. Adsorpsiyon Enerjisi ve Adsorpsiyon Kuvvetleri

Adsorpsiyon kuvvetleri 2 çeşittir. Bu kuvvetler fiziksel ve kimyasal kuvvetler olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonu oluşturan kuvvetler daima dispersiyon kuvvetlerini içerir. Bu kuvvetler çekici ve itici karakterdedirler. Bununla birlikte adsorplanmış moleküller içindeki sürekli momentler nedeniyle oluşan kuvvetlerde olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanmış moleküller ve katı arasında elektron transferi olur. Bunun sonucu kimyasal bileşikler oluşur. Fakat bu adsorpsiyon katı yüzeyinde moleküllerin veya atonun tek tabakasıyla sınırlı kalmaktadır. Valans kuvvetlerinin kimyasal adsorpsiyonda yer aldığını söyleyebiliriz.

Dispersiyon kuvvetleri optik dispersiyon ve orijinlerin arasındaki yakın ilişki nedeniyle bu ismi alır. Bu kuvvetler London tarafından ilk defa karakterize edilmiştir. Bu kuvvet yakınındaki atomda bir elektrik momenti oluşturan bir atomda hızlı değişen elektron yoğunluğu nedeniyle oluşur. Böylece atomlar arasında bir çekici kuvvet meydana gelir. London kuantum mekaniğinin perturbasyon teorisi yardımıyla aralarındaki uzaklık r olan ayrık iki atom arasındaki potansiyel enerji $U_A(r)$;

$$U_A(r) = -\frac{c}{r^6} \quad (2.34)$$

şeklinde olup buradaki negatif işaret çekme kuvvetini göstermektedir. c sabiti iki atomun α_1 ve α_2 polarizebilitesi ile ilgili olup formülle ifade edersek;

$$c = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 h \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (2.35)$$

şeklindedir. Burada ν_1 ve ν_2 optik dispersiyon eğrisinin karakteristik frekansları olup, h ise Planck sabitidir. c için bir başka ifade ise;

$$c = 6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\left(\frac{\alpha_1}{\chi_1}\right) + \left(\frac{\alpha_2}{\chi_2}\right)} \quad (2.36)$$

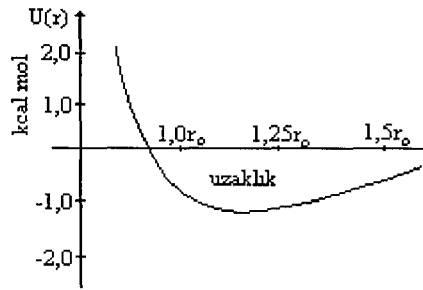
şeklindedir. Burada m elektron kütlesi ve c ışık hızıdır. χ_1 ve χ_2 diamagnetik duygunluktur.

$$U_R(r) = \frac{b}{r^m} \quad (2.37)$$

olup, burada; b sabit ve m=12 dir. Sonuç olarak itme yakın mesafede öne çıkmaktadır. İki atomun U(r) toplam potansiyel enerjisi;

$$U(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{c}{r^6} \quad (2.38)$$

b'yi teorik olarak elde etmek zordur. İtme teoremindeki $U_A(r)$ sabit oranı deneysel olarak bulunan değerlerden elde edilir. r'ye karşın U(r) eğrisinin genel formu şekil 2.5'de gösterilmiştir.



ŞEKİL 2.5. Potansiyel enerjinin uzaklığa bağlı olarak değişimi

A numunesinin atomlardan veya iyonlardan oluşan yüzeyinin, izole edilmiş gaz atomlarıyla etkileştiğini düşünelim. Bu B'nin herbir atomuyla A'nın herbir atomunun teker teker etkileşmesinin bir toplamını gerektirmektedir.

2.5. Adsorpsiyon Hızı

Katı yüzeyine gaz veya buhar molekülleri esnek yada esnek olmayarak çarparlar. Esnek çarpımda herhangi bir enerji değişimi olmadan molekül geri sıçrar. Esnek olmayan çarpımda ise molekül katı yüzeyinde belirli bir süre değme halinde kalır. Bir molekülün katı yüzeyinde ortalama tutunma süresini veren Fraenkel denklemi;

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (2.39)$$

biçimindedir. Burada τ_0 molekülün titreşim süresi olup 10^{-13} s boyutundadır. Q, molekül başına adsorpsiyon enerjisidir. $\tau \geq \tau_0$ ise adsorpsiyonda Q değerleri fiziksel adsorpsiyona göre daha büyük olduğundan τ değeri de büyük olur.

2.6. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi, yalnızca denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$$V = f(P, T) \quad (2.40)$$

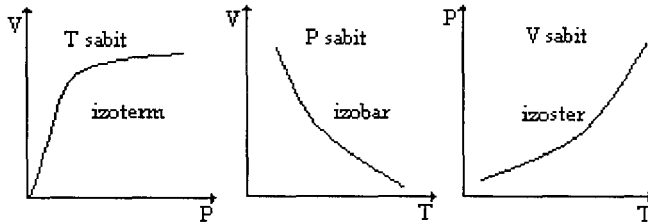
denklemdir. Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.

T= sabit ; $V=f(P)_T$ eğrisine Adsorpsiyon izotermi,

P= sabit ; $V=f(T)_P$ eğrisine Adsorpsiyon izobarı,

V= sabit ; $V=f(T)_V$ eğrisine Adsorpsiyon izokoru veya izosteri denir.

Adsorplanan miktar 1gr adsorplayıcıda adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı, molekül sayısı veya çoğu kez olduğu gibi normal şartlar altında (0°C ve 1 atm) hacmi cinsinden verilir. Karakteristik eğri şekilleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.6. Adsorpsiyona ilişkin eğriler

2.7. Adsorpsiyon Isısı

Bütün denge sistemi için Clausius- Clapeyron denklemi bir fazdan diğerine geçişte açığa çıkan ısının hesaplanmasına olanak sağlar. Denge durumlarını veren Clausius- Clapeyron ve Freundlich gibi denklemler, hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon için kullanılabilir. Clausius- Clapeyron denklemi aşağıda gösterilmektedir(Yörükoğulları, 1997).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2.41)$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial H}{RT^2} \quad (2.42)$$

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right]_V = \frac{\Delta H}{R} \quad (2.43)$$

$$\log P = \text{sabit} - \frac{\Delta H}{4,576 \cdot T} \quad (2.44)$$

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (2.45)$$

birkaç tür adsorpsiyon ısısı tanımlanmıştır.

2.8. Adsorpsiyon Denklemleri

Deneysel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu eşitliklerden bir ya da bir kaç uygun olmaktadır. Aşağıda, çözeltiden adsorpsiyon için ifade edilen genel adsorpsiyon denklemi (Leja,1982) ve buna bağlı olarak türetilmiş diğer adsorpsiyon denklemleri kısaca incelenmektedir. Genel adsorpsiyon denklemi;

$$\left[\theta / (1 - \theta)^n \right] e^{-2a\theta} = KC \quad (2.46)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

θ : Adsorplanan molekülün yüzey kaplama oranı (Γ / Γ_{\max})

Γ : Adsorpsiyon miktarı (mol/gr)

Γ_{\max} : Maksimum Adsorpsiyon miktarı (mol/gr)

n : Boyut oranı (çözeltideki adsorblayan molekülün kesit alanının çözücü molekülün kesit alanına oranı)

a : Adsorblayan moleküllerin arasındaki yanıl etkileşim katsayısı.

C : Adsorblayan moleküllerinin denge konsantrasyonu (mol/l, mg/l)

K : Düşük konsantrasyonlarda katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisi ile ilgili katsayı (katı yüzeyi ile adsorbalayıcının yapısına ve sıcaklığa bağlıdır).

2.8.1. Langmuir Denklemi

Yukarıda verilen genel adsorpsiyon denkleminde $a=0$ ve $n=1$ alındığında Eş.(2.47)'deki Langmuir denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise Eş.(2.48)'deki gibi bir doğru denklemi elde edilir.

$$\theta/(1-\theta) = KC \quad (2.47)$$

$$\ln[\theta/(1-\theta)] = \ln K + \ln C \quad (2.48)$$

Langmuir denklemi Amerikalı bilim adamı Irvin Langmuir (1881-1957) tarafından ortaya konmuştur. Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biri olan Langmuir denklemi tek tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir (Breck,1974, Nell,1992). Bu denklem modeli bazı ön kabulleri ihtiva eder. Bunlar;

- Adsorplanan gaz, buhar fazında ideal olarak hareket eder
- Adsorpsiyon tek tabaka olarak gerçekleşir
- Adsorblayan yüzeyi homojen olup adsorplanan her bir molekülün bağ kuvveti aynıdır
- Adsorblayan molekülleri arasında yanıl etkileşim yoktur.
- Adsorplanan moleküller sabit olup adsorblayan yüzeyinde hareket etmezler

2.8.2. Frumkin Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=1$ alındığında aşağıda verilen Eş.(2.49)'daki Frumkin denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise Eş.(2.50)'deki gibi bir doğru denklemi elde edilir.

$$[\theta/(1-\theta)].e^{-2a\theta} = KC \quad (2.49)$$

$$\ln[\theta/C(1-\theta)] = \ln K + 2a\theta \quad (2.50)$$

2.8.3. Modifiye Frumkin Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı n , 1'den farklı ise aşağıda verilen Eş.(2.51)'deki Modifiye Frumkin denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise Eş.(2.52)'deki gibi bir doğru denklemi elde edilir.

$$[\theta/(1-\theta)^n].e^{-2a\theta} = KC \quad (2.51)$$

$$\ln[\theta/C(1-\theta)^n] = \ln K + 2a\theta \quad (2.52)$$

2.8.4. Flory-Huggins Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=2$ ve yanal etkileşim katsayısı $a=0$ alındığında Eş.(2.53)'deki Flory-Huggins denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının \ln 'i alındığında ise Eş.(2.54)'deki gibi bir doğru denklemi elde edilir.

$$\theta/(1-\theta)^2 = KC \quad (2.53)$$

$$\ln[\theta/C(1-\theta)^2] = \ln K + \ln C \quad (2.54)$$

2.8.5. Freundlich Denklemi

Aşağıda verilen bu denklem sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerli olup yüzeye adsorbe olan moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı kabul edilir. Alman fizikokimyacı Herbert Max Freundlich tarafından türetilen bu denklemde adsorblayıcı yüzeyinin heterojen olduğu düşünülmüştür. Freundlich'e göre konsantrasyon veya basıncın artmasına paralel olarak adsorplanan madde miktarı da sınırsız olarak artmaktadır. Aşağıda verilen Eş.(2.55)'in her iki tarafının \ln 'i alınarak Eş.(2.56)'deki gibi bir doğru denklemi elde edilir (Ersoy, 2000).

$$\Gamma = KC^{1/n} \quad (2.55)$$

$$\ln \Gamma = \ln K + \ln C \quad (2.56)$$

2.9. Adsorplayıcılar Üzerine Genel Bilgiler:

Adsorplayıcılar gözenek boyutlarına göre üç temel sınıfa ayrılırlar.

2.9.1. Makro gözenekler

Bunlarda gözenek yüzeyinin herhangi bir noktasındaki eğrilik yok sayılacak ölçüde küçüktür ve düz yüzeylere böyle bir gözenek yapısının bir sınır durumu gözüyle bakılabilir. Eğrilik yarıçapının üst sınırı $r_m = \infty$ dur. Adsorplananın doygunluğu buhar basıncına yakın basınçlarda gözeneklerin kılcal yoğunlaşma mekanizmasıyla doldurulduğu kabul edilerek hesaplanan minimum eğrilik yarıçapı $r_{\min} \cong 500-1000 \text{ \AA}$ olur. Fakat makrogözenekler kılcal yoğunlaşmayla doldurulmazlar.

2.9.2. Mezo gözenekler

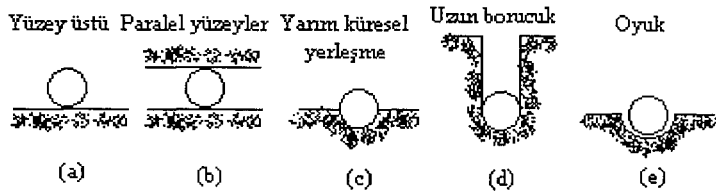
Gözenek yüzeylerini eğrilik yarıçapları $500-1000 \geq r \geq 15 \text{ \AA}$ arasındadır. Gözenek yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma olabilir. Orta gözenekli adsorplayıcıların yüzey alanları $500 \text{ m}^2/\text{gr}$ dolayındadır.

2.9.3. Mikro gözenekler

Gözeneklerin çizgisel boyutları 15 \AA dan küçüktür. Böyle gözenekler için yüzey alanı kavramı tanımlamak güçtür. Çünkü bir belirsizlik durumu vardır.

Bir adsorplayıcı her türlü gözeneğide içerebilir. Ancak uygulamada adsorplayıcıları bir tür, gözenekleri iyi gelişmiş olarak görürüz.

Adsorplayıcıların yapısına göre adsorplanan moleküllerin yerleşme durumları şekilde gösterildiği gibi değişir.



Şekil 2.7. Adsorplanan moleküllerin yerleşme durumları

2.10. Killerde Adsorpsiyon

2.10.1. Gaz ve Buhar Adsorpsiyonu

Adsorplanan gaz veya buharın kritik sıcaklığına yakın sıcaklıklardaki adsorpsiyonda büyük olasılıkla kılcal yoğunlaşma olur. Oysa azot gibi kritik sıcaklığı çok düşük olan gazların oda sıcaklığındaki adsorpsiyonu çok azdır. Bir adsorplayıcı tarafından H^+ iyonları sağlandığı takdirde hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon meydana gelir. Fakat ilk önce daha büyük tepkime enerjisinden dolayı kimyasal adsorpsiyon olur. Adsorpsiyon ve entalpisinin büyük olması etkileşme kuvvetlerinin büyük olduğunu gösterir.

Bazen adsorplanan molekül için adsorplayıcının kanalları o kadar dardır ki sorpsiyon için adsorplanan molekülün büyümesi gerekebilir. Bu olay endotermik özelliكتedir. Oysa adsorpsiyon egzotermik bir etkileşmedir. Bu durumda ΔG 'nin toplam değeri negatifse adsorpsiyon olayı meydana gelir. Polar adsorpsiyonlarda ısı verici etkileşme çok kuvvetlidir. Polar olmayanlarda bu etkileşme küçük olduğundan ΔG pozitifdir ve adsorpsiyon meydana gelmez.

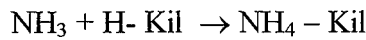
Adsorpsiyon olayının başlarında etkin adsorpsiyon bölgelerinin etrafında adsorplanan madde molekülleri kümelenir. Sonra bu kümelerin etrafında büyür ve tek tabaka örtülmesini sağlayacak biçimde birleşir. Kaolin, genellikle histeresiz vermez, verirse de histeresiz alanı çok küçüktür ve histeresiz ilmeği yüksek basınç bölgelerinde düşümlenir. Montmorillonit ise büyük alanlı histeresiz verir.

Kaolin ve montmorillonitte N_2 , NH_3 adsorpsiyonları sigmoid biçimdedir. Her türden adsorplanan madde için kaolinitte elverişli olan adsorpsiyon yüzeyi dış yüzeydir. Tabaka yapısında olan montmorillonitte ise polar moleküller hem dış yüzeyde hemde ara tabaka yüzeylerinde adsorplanabildikleri halde N_2 gibi polar olmayan adsorplananlar yalnızca dış yüzey üzerinde adsorplanabilirler. Bunlarda dış yüzey alanı ara tabaka yüzey alanının çok küçük bir kesri kadardır.

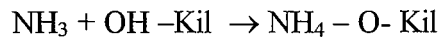
Adsorpsiyon ısıları adsorplayıcılara göre değişmektedir. Bu durum ise adsorplayıcıların yüzey alanlarının farklı olmalarının bir sonucudur. Amonyak ve su gibi polar moleküller ise tabakalar arasına girebilir ve adsorpsiyon bakımından yüzeyin tümü için uygundur.

Amonyanın kil minerallerindeki adsorpsiyonu için birkaç mekanizma önerilmiştir.

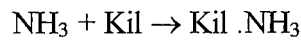
1. Amonyanın değişebilir hidrojenle tepkimesi



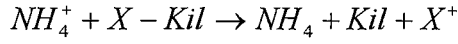
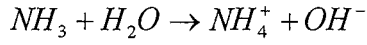
2. Amonyanın kil örgülerinin yüzey hidrosilleriyle tepkimesi



3. Hidrat oluşumuna benzer biçiminde amonyanın amonat oluşturması

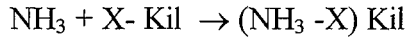


4. Amonyanın su ile tepkimeye girmesi ve ardından NH_4 iyonları ile değişebilir katyonlar arasındaki katyon değişimi



5.Amonyakın fiziksel olarak tutulması

6.Amonyakın tuz oluşturmaları



Amonyak ile kil arasındaki etkileşme zayıfsa fiziksel adsorpsiyon, kuvvetliyse kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Kil üzerinde fiziksel ve kimyasal olarak adsorplanan amonyakların ayrımı şöyle yapılabilir. Adsorpsiyon işleminden sonra özel bir sıcaklığa kadar kil ısıtılarak desorpsiyon yapılır. Bu sırada fiziksel adsorplanmış amonyak uzaklaşacağından adsorpsiyon sonucunda sıfır basınç adsorpsiyonu değeri kimyasal olarak adsorplanmış amonyak miktarını verir. Bu değer desorpsiyondan sonra kil üzerinde kalan amonyağı mikro-kjeldahl yöntemi ile belirleyerek de bulunabilir.

Gaz ve buharların adsorpsiyonunda genellikle adsorplanan miktar arttıkça Clausius-Clapeyron denkleminde hesaplanır. ΔH adsorpsiyon ısısı gittikçe azalır.

2.10.2. Çözüldüden Adsorpsiyon:

Katıların yüzey alanı saptamada gaz adsorpsiyonu dışında başvurulan yöntemlerden birisi de çözüldüden adsorpsiyondur. Yüzey alanı saptaması, burada da yine tek tabaka oluşturan molekül tabakasıyla tek bir molekülün yüzeydeki alanının çarpımıyla bulunur. Burada üç önemli sakınca vardır. İlk olarak çözünenin yanında çözücü de adsorplanır. Özellikle polar katı yüzeylerde çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu durumda çok kuvvetli adsorplanan, çözülen seçilerek çözücünün üstünlüğü artırılırsa, bu sakıncanın önüne geçilmiş olunur. Bu amaçla genellikle büyük bir iyon olan metilen mavisi kullanılır. Metilen mavisinin bir başka yararı da renk ölçümüyle (kolorimetrik) saptanabilmesidir. Burada ikinci bir sakınca ise büyük moleküllerin adsorpsiyonunda yüzey üzerinde farklı yönelme durumları olanaklıdır. Bu nedenle tek bir metilen mavisi molekülünün yüzeyde kapladığı saptanan alan oldukça belirsizdir. Üçüncü sakınca ise katyonların kil üzerindeki adsorpsiyonunun, katyon değişimi tepkimeleriyle üst üste binmesi nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

2.10.3. Adsorpsiyon Deney Yöntemleri:

Adsorpsiyon ölçümleri genel olarak adsorpsiyon miktarı ve adsorpsiyon ısı ölçümü olarak iki grupta incelenebilir. Adsorpsiyon ısı dolaylı yoldan adsorpsiyon izoterminden dolaysız yoldan da izotermik ya da adyabatik kalorimetrelerle belirlenebilir.

İzotermik kalorimetreler ısının sistemden uzaklaşmasına izin verilir ve buzun erimesi gibi faz değişikliği oluşturmasından yararlanır. Sistem sabit bir sıcaklıkta kalır ve adsorpsiyon ısı erimiş buz miktarından hesaplanır. Adyabatik kalorimetrede ise adsorpsiyon ısı sıcaklık yükselmesinden hesaplanır. Uygulamada adyabatik kalorimetreler üstün tutulmaktadır.

Adsorpsiyon miktarı ölçümleri ise ağırlık ölçülmesi (gravimetrik) veya hacim ölçülmesi yöntemi (volümetrik) şeklinde yapılabilir.

Hacim ölçülmesi yöntemi ise en eski ve en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde iki hata kaynağı vardır. Birincisi, gazın ideal kabul edilmesi, ikincisi; manometre ile adsorpsiyon hücresinin sıcaklıklarının farklı olma durumunda manometrede okunan basınç, adsorpsiyon hücresindeki basınçtan farklı olmaktadır. Bu ikinci etkiye ısı dalgalanma denir.

Adsorpsiyonun kesin ölçümü için deneyden önce adsorplayıcı yüzeyinde daha önceden adsorplanmış olan gazlar uzaklaştırılmalıdır. Bu işlem vakumla uygun bir sıcaklıkta ve sürede ısıtılarak yapılır. Uygun ısıtma ve süresi kristallerin açıklığına ve katyonların özelliğine bağlıdır (Ersoy, 2000).

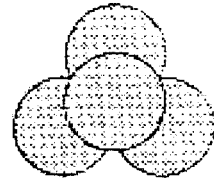
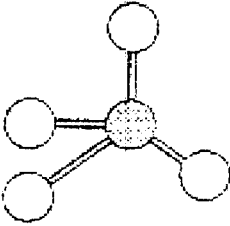
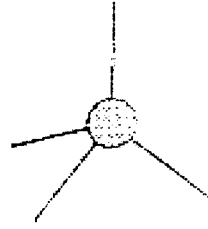
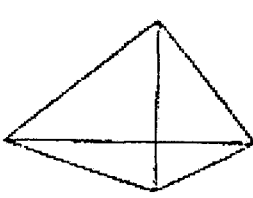
3. ZEOLİTLER

3.1. Tarihçe

"Zeolit" terimi ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından ifade edilmiştir. Zeolit Yunancada kaynayan taş anlamındadır. Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbit'i ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su kopup oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) ifadesini kullanmıştır (Gottardi and Galli, 1985). 1840 yılında Damour zeolit, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu buldu. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolit alkollerini, Grandjean 1909 yılında dehidrate şabazitin NH₃ hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X ışınlarının, minerallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolit (analsim) kristal yapısı belirlendi. 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından, zeolitler için "**moleküler elek**" terimi kullanıldı. Böylece 1930'lu yılların ortalarında literatüre, zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler eleme ve yapısal özellikleri girmiş oldu. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentezleme ve adsorpsiyon çalışması Barrer'in öncülüğünde 1940'lı yıllarda başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında Union-Carbide (USA) firmasının Linde bölümünde R.M.Milton ve D.W.Breck, ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y ve zeolit-X olarak bilinen sentetik zeolitleri keşfettiler. 1954'de Union-Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri gaz ayırımları ve saflaştırılmasında kullanılabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır.

3.2. Kristal Yapısı ve Sınıflandırılması

Zeolitler üç boyutlu kristal yapıya sahip silikatlar olan tekto silikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, St. vb.) elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlardır. Kristal yapının temel birimi TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum , O: Oksijen) tetrahedraldir (Şekil 3.1). Buna birincil yapı ünitesi (PBU: Primary Building Unit) denilmektedir. Bu AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedralleri (çok yüzlüleri) oluştururlar (Şekil 3.2). Bu polihedraller ve ikincil yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip (Şekil 3.3) farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar (Breck, 1974). Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve oyuklarda bulunurlar.

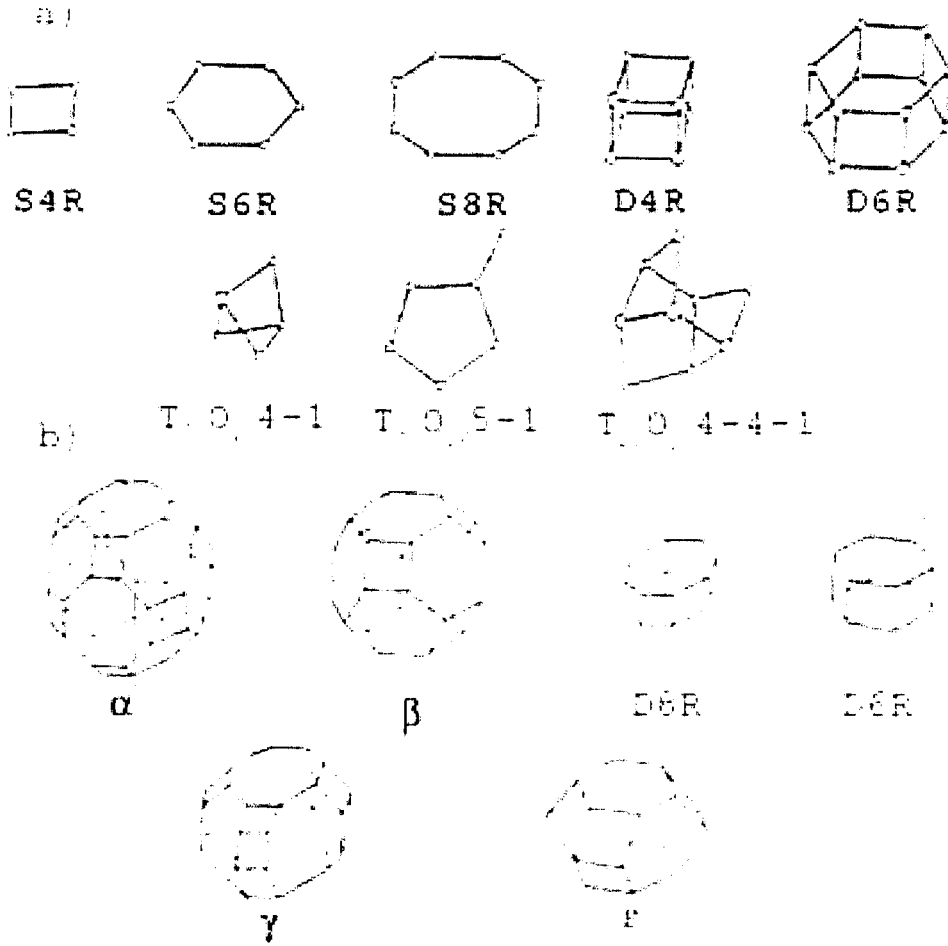


Şekil 3.1 : Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si-veya Al, O: Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi. (Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.)

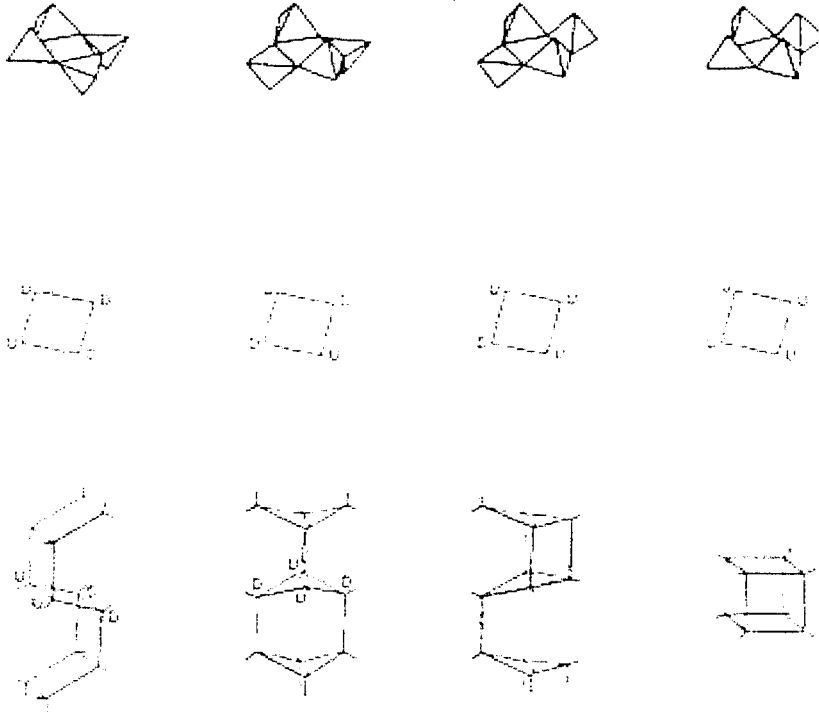
Zeolitin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü Breck (1974) tarafından;

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O \quad (3.1)$$

olarak ifade edilmiştir. Burada $M_{x/n}$



Şekil 3.2 : Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedaller (çok yüzlüler) (Meier,1968). (Şekillerin köşe noktaları Al, Si tetrahedralini, çizgiler oksijen bağlarını temsil eder, S: Single(tekli), D: Double (çiftli), R: Ring (halka), α :26 yüzeyle, β :14 yüzeyle, γ :18 yüzeyle, ϵ : 11 yüzeyle.



Şekil 3.3 : Tetrahedrallerin farklı şekillerde birleşmeleri. (U: Up (yukarı), D: Down (aşağı))

valanslı kasyonu, w birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtir ve y/x oranı ise kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1-5 arasında değişir. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu oran 10-100 arasındadır. Birim hücredeki toplam tetrahedral sayısı " $x+y$ " kadardır. Formülde büyük parantez ile gösterilen ifade kristal yapının esas kısmını oluşturmakta olup yapıdaki diğer bileşenler minerallere göre değişir. Kristal yapıda bulunan her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye net bir negatif yük kazandırır. Bu negatif yük ise yapıya giren bir katyonla dengelenir.

Zeolitlerin sınıflandırılması konusunda ilk çalışmalar Bragg tarafından yapılmış olup aşağıda Tablo 3.1'de verilen bu sınıflandırma 1970 yılına kadar geçerliliğini korumuştur. Daha sonra Breck Meier (1968)'in tanımladığı ikincil yapı birimlerine göre kapsamlı bir sınıflandırma yapmıştır (Tablo 3.2). Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma şekli Breck'in yapısal ve fizikokimyasal özellikleri esas alarak ikincil yapı birimine göre yapmış olduğu bu sınıflandırmadır. Bunun haricinde daha dar anlamda zeolitleri kanal açıklıklarına göre (dar, orta ve geniş kanallı) ve Si/Al oranlarına göre (düşük, orta ve yüksek silikalı) de sınıflandırmak mümkündür.

Breck'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak aşağıdaki şekilde yedi ana gruba ayrılır. Ayrıca Tabloda gösterilen bu zeolit minerallerinin ne tür ikincil yapı birimlerine sahip olduğu Tablo 3.3 'de verilmiştir.

Grup	İkincil yapı birimi (SBU)
1	Tek dördü halkalı (S4R)
2	Çift dördü halkalı (D4R)
3	Tek altı halkalı (S6R)
4	Çift altı halkalı (D6R)
5	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀)
6	Kompleks 5-1 (T ₅ O ₁₆)
7	Kompleks 4-4-1 (T ₁₀ O ₂₀)

Tablo 3.1: Bragg'a göre zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli.

Mineral grubu ve adı	İdeal formülü
A. Üç boyutlu yapıya sahip mineraller	
Analsim	Na Al Si ₂ O ₆ .H ₂ O
Şabazit	(Ca, Na ₂) Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .6H ₂ O
Gmelinit	(Ca, Na ₂) Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .6H ₂ O
Harmotom	(Ba, K ₂) Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .5H ₂ O
Levinit	Ca Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .5H ₂ O
Mordenit	(Ca, Na ₂ K ₂) Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ .7H ₂ O
B. Tabakalı yapıda olanlar (alümina silikat tabakaları zayıf bağlara sahiptir)	
Epistilbit	BaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O
Höylandit	Ca Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O
Stilbit	(Ca, Na ₂) Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .6H ₂ O
C. Fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır)	
Edingtonit	BaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O
Mezolit	Na ₂ , Ca ₂ Al ₆ Si ₉ O ₃₀ .8H ₂ O
Natrolit	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .2H ₂ O
Skolesit	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O
Tomsonit	(Ca, Na ₂) Al ₂ Si ₂ O ₅ . 2.5H ₂ O
D. Sınıflandırılmamış mineraller	
Brewsiterit	(Sr, Ca, Ba) Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O
Fajusit	(Ca, Na ₂) Al ₂ Si ₅ O ₁₄ . 1OH ₂ O
Gismondin	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O
Lörnontit	Ca Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .4H ₂ O
Filipsit	(Ca, K ₂) Al ₂ Si ₄ O ₈ .(4-0.5)H ₂ O

Tablo 3.2: Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması.

Grubu	Mineral Adı	Birim Hücre Formülü	İkincil Yapı Birimi
1	Analsim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$	Tek Dörtlü Halkalı (S4R)
	Harmotom	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].12\text{H}_2\text{O}$	
	Filipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}].20\text{H}_2\text{O}$	
	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8].16\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-P*	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].15\text{H}_2\text{O}$	
	Paulingit	$(\text{K}_2,\text{Na},\text{Ca},\text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}].700\text{H}_2\text{O}$	
	Lömontit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{46}].16\text{H}_2\text{O}$	
	Yugavaratit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].8\text{H}_2\text{O}$	
2	Erionit	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{K}_2,\text{Na}_2)_{45}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].27\text{H}_2\text{O}$	Tek Altılı Halkalı (S6R)
	Ofretit	$(\text{K}_2,\text{Ca})_{27}[(\text{AlO}_2)_{54}(\text{SiO}_2)_{126}].15\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-T*	$(\text{Na}_{12},\text{K}_{28})[(\text{AlO}_2)_{24}(\text{SiO}_2)_{14}].14\text{H}_2\text{O}$	
	Levinit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Omega*	$\text{Na}_{6,8}\text{TMA}_{1,6}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].21\text{H}_2\text{O}$	
	Sodalit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{6}].7,5\text{H}_2\text{O}$	
	Losod	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].19\text{H}_2\text{O}$	
3	Zeolit-A*	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$	Çift Dörtlü Halkalı (D4R)
	Zeolit-N-A*	$\text{Na}_4\text{TMA}_3[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}].21\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-4*	$\text{Na}_8\text{TMA}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}].28\text{H}_2\text{O}$	
4	Fajazit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{29,5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}].235\text{H}_2\text{O}$	Çift Altılı Halkalı (D6R)
	Zeolit-X*	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-Y*	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$	
	Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$	
	Gmelinit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-5*	$(\text{R},\text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}].98\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-L*	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].22\text{H}_2\text{O}$	
5	Natrolit	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T_5O_{10})
	Skolesit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}].64\text{H}_2\text{O}$	
	Tomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Gonnardit	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].14\text{H}_2\text{O}$	
	Edingtonit	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6].8\text{H}_2\text{O}$	
6	Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 5-1 (T_8O_{16})
	Dakiardit	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}].12\text{H}_2\text{O}$	
	Ferrierit	$\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2[(\text{AlO}_2)_{5,5}(\text{SiO}_2)_{30,5}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Epistilbit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Bikitait	$\text{Li}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4].2\text{H}_2\text{O}$	
7	Höylandit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-4-1 ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$)
	Klinoptilolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Stilbit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].28\text{H}_2\text{O}$	
	Brewsterit	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].10\text{H}_2\text{O}$	

TMA: Tetrametilamonyum, R:[1,4-dimetil 1,4-diazoniabisiklo(2,2,2)oktan]²⁺, * : Sentetik Zeolit

Tablo 3.3 : Zeolit minerallerinin ve bazı sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri (Meier, 1968).

Zeolit	Tek Halkalılar			Çift Halkalılar		Kompleks Halkalılar		
	S4R	S6R	S8R	D4R	D6R	4-1	5-1	4-4-1
Analsim	+	+						
Tomsonit						+		
Şabazit	+	+	+		+			
Erionit	+	+			+			
Zeolit L	+	+						
Filipsit	+	+						
Gismondin	+	+						
Höylandit								+
Klinoptiloli								+
Mordenit							+	
Fajusit	+	+	+		+			
Zeolit A	+	+	+	+				
Zeolit ZK-5	+	+	+		+			

3.2.1. Kristal yapıdaki kanallar ve oyuklar (boşluklar)

Zeolitlerin en önemli iki özelliğinden biri kristal yapısında varolan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Zeolitlerdeki iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik etki mekanizmalarının tam olarak belirlenebilmesi için hidrat(sulu) ve dehidrat(susuz) haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda meydana gelen molekül-iyon etkileşim faktörlerinin çok iyi anlaşılması gerekir (Breck, 1974, Gottardi and Galli, 1985). Kristal yapıdaki bu kanallar esas itibariyle farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin halka şeklinde bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Kanal açıklıklarının boyutları halkadaki tetrahedral sayısı ile belirlenir (Tablo 3.4). Tablodan da görüldüğü üzere 4, 5 ve 6'lı halkaların boyutları çok küçük olup ancak H_2O gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari olarak esas önemli olanlar 8, 10 ve 12'li halkalardır (Şekil 3.4). Zeolit molekül elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir (Şekil 3.5). Zeolitlerdeki bu kanal ve oyukların toplam hacmi %30-50 arasındadır.

Zeolitlerde üç tip kanal sistemi vardır (Breck, 1974, Barrer,1978). Bunlar;

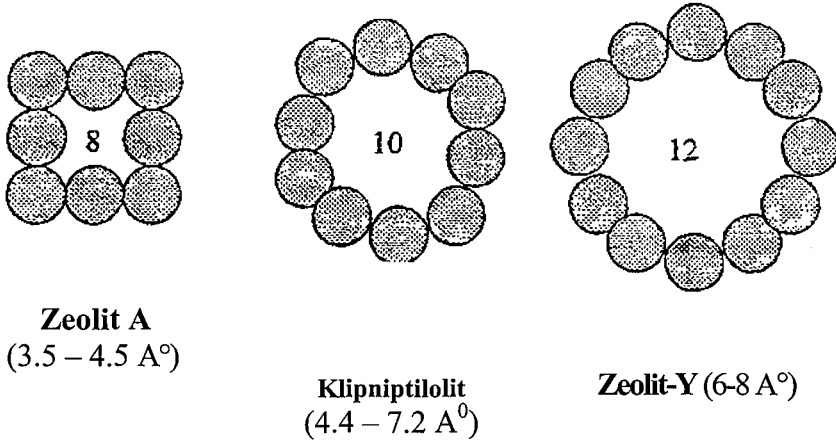
- 1) Bir Yönlü Kanal Kistemi (1-D. D, boyut anlamına gelmek üzere) : Bu yapıdaki kanallar birbirleriyle kesişmez ve kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece bir yönde hareket eder
- 2) İki Boyutlu Kanal Sistemi (2-D): Bu kanal sisteminde kristal yapıya belirlenen

bir noktadan giren bir molekül sadece belirli bir düzlem içerisinde hareket edebilir ve birbiriyle bir düzlem içerisinde kesişen kanallar söz konusudur

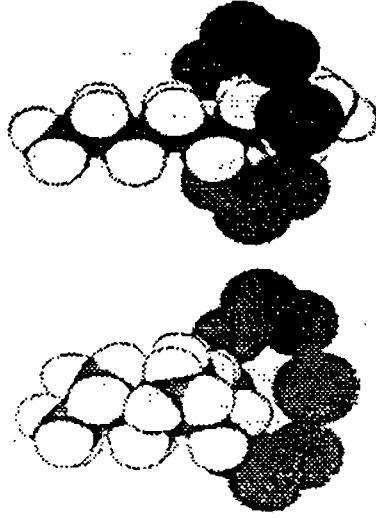
3) Üç Boyutlu Kanal Sistemi (3-D) : Eğer kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül, kanal sistemi boyunca yapı içerisinde herhangi bir noktaya ulaşabiliyor ise bu tip kanallara üç boyutlu kanal sistemi adı verilir. Birbiriyle kesişen üç boyutlu kanal sisteminde iki ayrı tip vardır. Birinci tipte kanallar üç boyutta da birbirine eşittir ve yine bütün kanalların açıklıkları birbirinin aynı fakat yönleri farklı olabilir. İkinci tipte ise kanallar üç boyutta birbirine eşit olmayıp kanal açıklıklarının mesafesi kristalografik yöne bağlıdır.

Tablo 3.4 : Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedra sayısına göre kanal açıklıkları (Breck,1974).

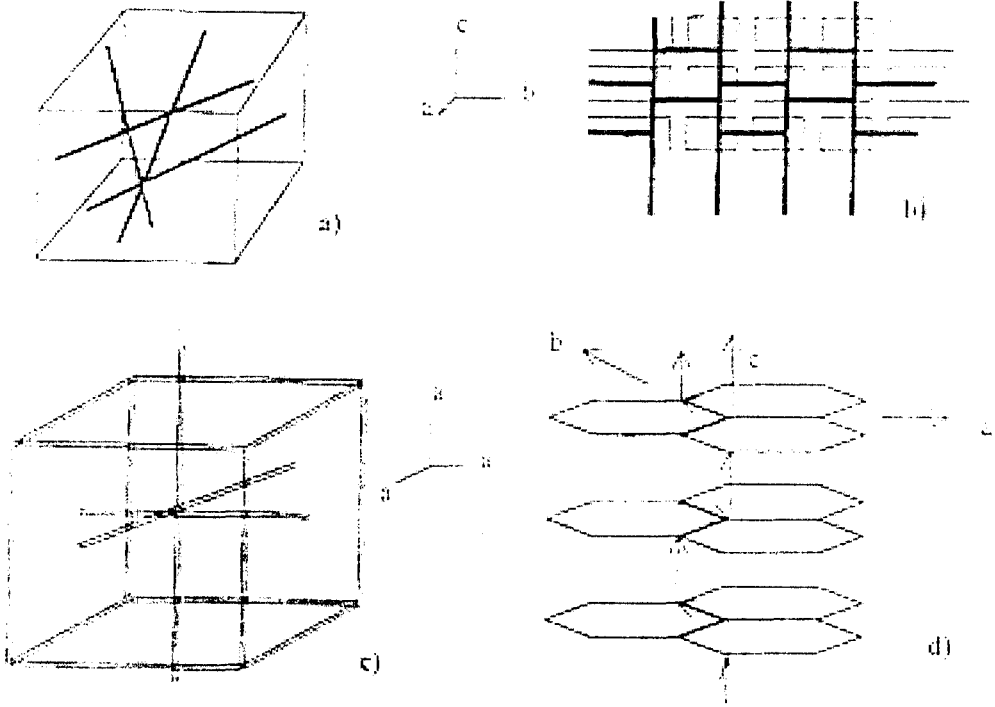
Tetrahedra Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)
4	1,6
6	2,8
8	4,3
10	6,3
12	8,0
18 (henüz keşfedilmeyen)	15



Şekil 3.4 : Zeolitlerde 8, 10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları



Şekil 3.5 : Zeolitlerin moleküler elek özelliği (8Ti halkalı CaA Zeoliti, kanal açıklığı)
a- Lineer zincir yapıdaki normal oktan molekülünün kanaldan geçişi ve
b- Dallanmış zincir yapısındaki izo- okton molekülünün kanaldan geçemeyerek dışarıda kalması



Şekil 3.6: Zeolitlerde kanal sistemleri a) Bir yönlü kanal (analsim), b) İki boyutlu kanal(mordenit),
c) Birinci tip üç boyutlu kanal (zeolit-A) ve d) İkinci tip üç boyutlu kanal (ofretit).

3.2.2. Kristal yapıdaki zeolitik su ve yapısal oksijen konumları ile Si/Al oranı

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlı olup, aynı zamanda diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Ayrıca kristal yapı ve katyonlar arasındaki iyon-dipol etkileşiminde önemli rol oynarlar. Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağlı olma durumuna göre 200-350 °C arasında yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde de kaybettiği su miktarını geri alır. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılıklar gösterir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca yapısal oksijenler arasındaki uzaklıklar da hem yapıdaki Si/Al oranına göre (Tablo 3.6) ve hem de yapı içerisindeki farklı yerlere göre değişmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağ kuvveti artmaktadır (Barrer, 1978).

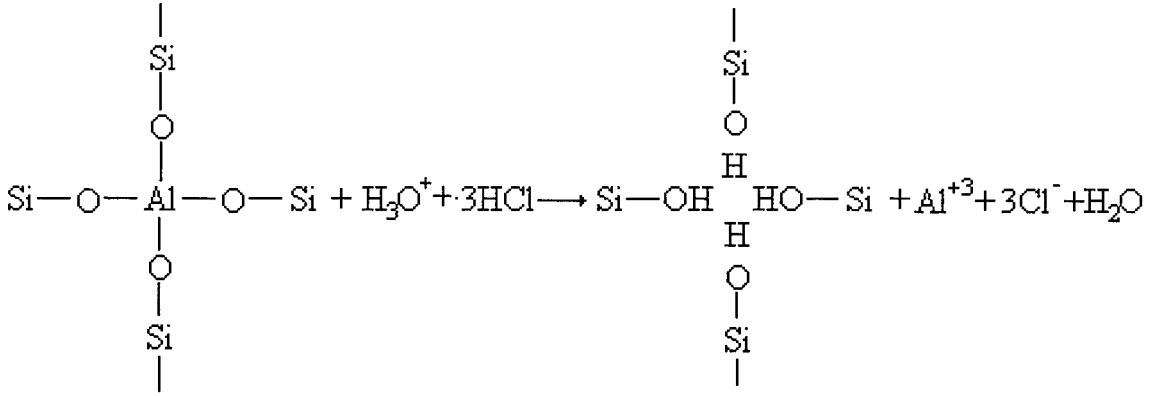
Daha önce de bahsedildiği üzere zeolitler Si/Al oranlarına göre kabaca aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Flanigen,1991).

- Si/Al = 1-1.5, Düşük Si/Al oranındaki zeolitler (Örneğin:Zeolit-A,Zeolit-X)
- Si/Al = 2 - 5 , Orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler
(Örneğin:Erionit, Klinoptilolit, Mordenit, Şabazit, Zeolit-Y, Zeolit-L, Omega)
- Si/Al =10 - 100, Yüksek Si/Al oranındaki zeolitler (örn.:ZSM-5, termokimyasal olarak modifiye edilmiş Erionit)

Tablo 3.6 : Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.

Zeolit	Si/Al	O-O arasındaki ortalama uzaklık (Å°)
Natrolit	1,50	2,73
Edineonit	1,50	2,73
Levinit	1,86	2,70
Şabazit	2,08	2,70
Stilbit	2,48	2,67
Mazzit	2,71	2,68
Höylendit	2,85	2,67
Stellerit	3,50	2,65
Klinoptilolit	4,57	2,65

Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça asite karşı direnci azalmaktadır (Tablo 3.7). Çünkü yapıdaki Al atomları asitle ilişki sırasında yapıyı terk etmektedir (Şekil 3.7). Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.



Şekil 3.7 : Zeolit in asidik ortamda dealüminasyonu (Barrer and Makki,1964).

Yukarıda Si/Al oranına göre yapılan zeolit sınıflandırmasında düşük silikalı zeolit-A ve zeolit-X en yüksek katyon miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofilik özellik gösterirken yüksek Si/Al oranındaki zeolitler hidrofobik özelliğe sahiptirler. Hidrofilik özellikteki zeolitlerle organikler (doğal gaz vb.) içerisinde suyu ayırmak mümkün olurken, hidrofobik özellikteki zeolitlerle organik bileşikler sudan ayırmak mümkündür (Flanigen,1991).

Tablo 3.7 : Farklı sıcaklıklarda ısı işlem gören zeolitlerin HCl asite dayanımları (Breck,1974).

Zeolit	Si/Al	200 °C	600 °C
Na Mordenit	4,75	Kararlı	Kararlı
Na Klinoptilolit	4,65	Kararlı	Kararlı
Zeolit-L	3	Kararlı	Kararlı
Na Şabazit	2,5	Kararlı değil	-
Na Zeolit-Y	2,4	Kararlı	Kararlı
Na Zeolit-X	1,33	Kararlı değil	-
Na Zeolit-A	1	Kararlı	-

3.3. Doğal Zeolitler

3.3.1 Oluşumları bakımından Zeolitler

- I) Volkanik Zeolitler
- II) Sedimanter Zeolitler

I) Volkanik Zeolitler : Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, mağmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. İrlanda'daki antrim bazaltları üzerine yapılan çalışmada zeolit minerallerinin lav tabakasıyla yatay bir zonlanma meydana getirdiği görülmüştür. Buradaki zeolit oluşumu, lav akıntısının uzun mesafelere fişkırdıktan sonra bir yerde toplanıp, ısı oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökelerek belli bir kritik çökelme kalınlığına eriştikten sonra meydana gelmektedir. Zeolitleşme, lav ile kısmen egzotermik hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yer altı sıcaklık gradyanı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Antrim bazaltlarının derinliği yaklaşık 800 m'dir ve burada en çok bulunan zeolit minerali şabazitdir. Diğer mineraller filipsit, stilbit ve levinitir.

II) Sedimanter Zeolitler : Sedimanter kayalarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile alterasyonu sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve ferrierit'dir . Sedimanter kayalardan zeolit minerallerinin oluşumu ana kayanın kimyasal kompozisyonuna, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yaşa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Mesela klinoptilolit gibi yüksek silis içerikli zeolitler yüksek silikalı kayalardan, analsim ve filipsit gibi düşük silika içerikli zeolitler daha çok bazik veya düşük silikalı kayalardan oluşmaktadır. Ayrıca mineral içeriği de pH'ya, tuzluluk oranına, sudaki çözülmüş iyon kompozisyonuna bağlıdır. Mesela pH'nın 7,5-8,1 arasında olduğu denizel ortamlarda silikat camı milyonlarca yıl boyunca altere olamazken, aşırı bazik sodyum karbonatlı göllerde (pH 9.1-9.9) birkaç on bin yıl içerisinde alterasyon gerçekleşmektedir. Ph gibi volkanik camların zeolite dönüşümünü etkileyen bir diğer parametre de sudaki tuzluluk oranıdır. Mesela analsim tuzluluk oranı yüksek sodyum karbonatlı ortamda

daha çok oluşurken klinoptilolit az tuzlu ortamlarda oluşmaktadır. Sedimanter zeolitleri oluşum ortamlarına göre iki ana gruba ayırmak mümkündür.

a) Denizel olmayan tuzlu ve alkali ortamda yataklanma : Zeolitlerin bu tip yataklanma şekli daha çok olup bu yataklar diğerlerine göre nisbeten daha saf haldedir. Zeolitler genellikle tersiyer ve alt pliyosen döneminde volkanik küllerin devitrifikasyon (çözünme) ürünlerinin alterasyonu ile meydana gelmiştir. Burada volkanik partiküller muhtemelen rüzgarla taşınarak iki dağ arasında laküstrin tüf yataklarını oluşturur. Çökeltme işleminden sonra bu tüfler alkali göllerin ve yeraltı sularının etkisiyle silikati zeolitlere dönüşürler. Bu tip yataklanmalara en çok Amerika'nın kuzey batı bölgelerinde rastlanır. 1930'lardan beri çok sayıda zeolit minerallerinin özellikle analsim ve klinoptilolitin, volkanik küllerin ve piroklastik kütlelerin alterasyon ürünleri halinde ve bentonitler içerisinde ince tanelilerden oluşmuş yığınlar halinde yataklandığı ifade edilmektedir. Ayrıca yine mordenitin volkanik camın alterasyonu ile oluştuğunu ve kimyasal kompozisyonunun orijinal cam ile hemen hemen aynı olduğu belirtilmektedir (Breck,1974).

b) Taze su ve denizel ortamdaki yataklanma: Bu tip yataklanmada zeolitler tüflü sedimanların kalın birikimleri içerisinde volkanik camların alterasyon ürünü olarak oluşmaktadır. 1960'lı yıllarda yapılan çalışmalar Atlas, Pasifik ve Hint okyanusu zeminlerinin çoğu bölgelerinde filipsit ve klinoptilolitin bol miktarda bulunduğunu göstermiştir. Filipsitin oluşumu deniz altındaki volkanik faaliyetlerle oluşan volkanik camların deniz suyu etkisi ile demir ve mangan oksitler eşliğinde kısmi çözülmesiyle gerçekleşmiştir. Yine baryumca zengin harmotom mineralinin okyanus katında deniz suyu ve volkanik camın etkileşimiyle oluştuğu belirtilmiştir.

Bu tür yataklanmalarda deniz suyu kompozisyonu, suyun pH'ı, sıcaklığı, ana kayacın Si/Al oranı ve hidrostatik basınç etkili olan faktörlerdir. Örneğin klinoptilolit minerali muhtemelen alkali iyon ve pH değerinin en yüksek olduğu bölgelere yakın yerlerde kristalize olur. Ayrıca çoğu zeolitik formasyonlar 350 - 1300 m derinlikte ve 27,5 °C - 50 °C arasında 35-120 atmosfer hidrostatik basınç aralıklarında oluşmuştur (Breck, 1974).

3.3.2. Kristal yapıları

Zeolitlerin genel sınıflaması Tablo 3.2'de verilmişti. Bu bölümde ise birkaç zeolit mineralini sıraladıktan sonra minerallerin kristal yapıları incelenecektir.

1. Grub (S4R): Analsim, Filipsit, Harmotom, Lömöntit, Yugawaralit, Gismondin
2. Grub (S6R): Erionit, Ofretit, Levinit, Losod
3. Grub (D4R): Mazzit*, Merlionit* (Not: Bu mineraller Tablo 3.2'de yeralmamakla birlikte Gottardi and Galli (1985)'nin çalışmasında dörtlü halkalı yapıda oldukları gösterilmiştir.)
4. Grub (D6R): Şabazit, Fajusit, Gmelinit
5. Grub (Kompleks 4-1, T₅O₁₀): Natrolit, Skolesit, Edingtonit, Mesolit, Tomsonit, Gonnardit
6. Grub (Kompleks 5-1, T₈O₁₆): Mordenit, Ferrierit, Epistilbit, Bikiatit, Dakiardit
7. Grub (Kompleks 4-4-1, T₁₀O₂₀): Klinoptilolit, Höylandit, Stilbit, Brewsiterit

Analsim :

Birim hücre formülü: Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂]. 16H₂O , *Birim hücre boyutları* (a x b x c, A°) 13.73 x 13.71x 13.74 , *Mohs sertliği* : 5-5.5, *Dilimlenme:* [100] zayıf, *Renk.* renksiz, beyaz, gri veya içerdiği FeO türüne göre yeşilimsi veya kırmızımsı, *Kristal sistemi:* psödokübik.

Analsim, kristal yapısı ilk tesbit edilen zeolit minerallerindendir. Analsimin en küçük yapısal birimleri dörtlü ve altılı halkalardır. Bu halkalar birleşerek 8'li ve 12'li halkaları oluşturur. Kanallar tek boyutlu olup birbirleriyle kesişmezler. Birim hücredeki boşluk hacmi %18'dir. Yapısındaki su içeriği silika içeriği ile lineer olarak değişir. Silika oranının artmasıyla kation içeriği azalır. Potasyumlu hidrate analsim sentetik olarak da elde edilmiştir. En çok rastlanan yataklanma şekli sedimanter tipte tuf içerikli alkali ve tuzlu göllerde görülmektedir. Analsimin elektron mikroskop fotoğrafı Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 : Analsimin kristal yapısı.

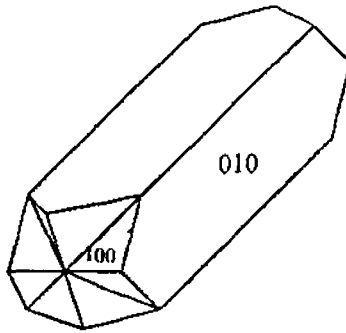
Filipsit:

Birim hücre formülü: $(K,Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}].20H_2O$ (Breck,1974) ;

$K_2(Ca_{0.5}Na_4[(Al_6Si_{10}O_{32}].12H_2O$ (Gottardi and Galli,1985), *Birim hücre boyutları* (a x b x c, A°) 9.88 x 14.30 x 8.67 , *Mohs sertliği* : 4-4.5, *Dilimlenme:* [010] ve [100] mükemmel,

Kristal sistemi: psödo ortorombik

Filipsit üç boyutlu kanallara sahip olup ana kanal 8'li halkalı ve "b" eksenine paralel, 4'lü halkalı diğer kanal ise "a" eksenine paraleldir. Yapıdaki boşluk hacmi %31'dir. Filipsit hem sedimanter kayalarda ve hem de volkanik esaslı masif kayaların çatlak ve oyuklarında yataklanmaktadır. Filipsitin kristal yapısı Şekil 3.9'da verilmiştir.

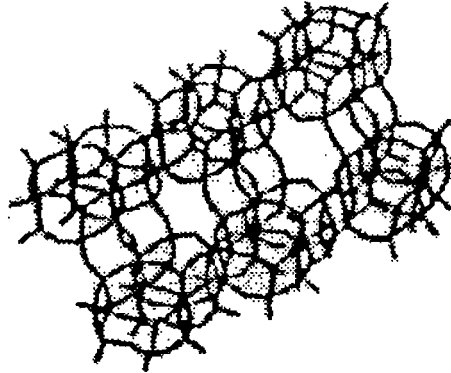


Şekil 3.9 : Filipsitin kristal yapısı

Sabazit:

Birim hücre formülü: $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$ (Breck,1974);
 $\text{Ca}_2 [(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})].12\text{H}_2\text{O}$ (Gottardi and Galli,1985), *Birim hücre boyutları:* $a= 9.88$
 Å , $\alpha=94^\circ14'$ *Mohs sertliği:* 4-5, *Dilimlenme:* [001], [010] ve [100] yönlerinde
mükemmel, *Kristal sistemi:* Rombohedral

Kristal yapı çift 6'lı halkaların tabakalar içerisinde ABCABC şeklinde sıralanmasıyla oluşmuştur. 6'lı halkalar birbirlerine, eğik haldeki 4'lü halkalarla bağlanmıştır. Yapı üç boyutlu kanal sistemine sahip olup bünyedeki toplam boşluk hacmi %47'dir. Şabazit sedimanter türde yataklanmaya sahip olup genellikle cam içerikli tüflerin alterasyonu sonucu oluşmuştur. Şekil 3.10'de şabazitin kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.10 : Şabazitin kristal yapısı.

3.3.3. Bazı Doğal Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri ve uygulama alanları

Ticari bakımdan önemli bazı doğal zeolitlerin bir kısım özellikleri ve genel anlamda uygulamaları Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8 : Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları.

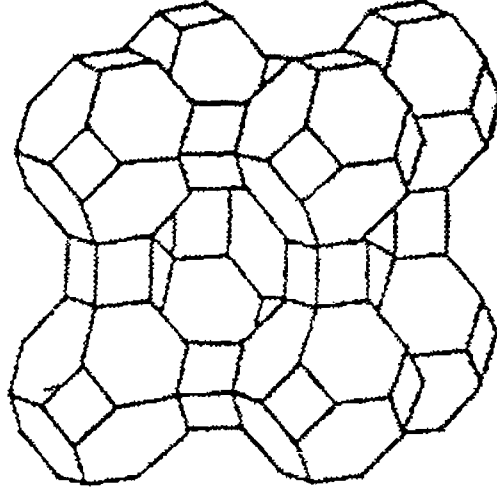
Zeolit	Kanal Tipi	En büyük Kanalin Açıklığı (A°)	Boşluk Hacmi (%)	İyon Değişirme Kapasitesi meq/gr	En Önemli Uygulama alanları
Analsim	6'lı Halkalı	2.8x3.5	18	2.6	İyon Değişirici
Klinoptilolit	10'lu Halkalı	7.2 x 4.4	34	2.16-5.3	İyon Değişirici, Adsorblayıcı
Şabazit	8'li Halkalı	4.1 x3.7	47	1.4-2.8	Adsorblayıcı, İyon Değişirici
Erionit	8 'li Halkalı	5.2x3.6	35	3 -4	Adsorblayıcı, İyon Değişirici
Ferrierit	10'lu Halkalı	5.4x4.2	28	3.2-6.2	Adsorblayıcı, İyon Değişirici
Mordenit	12'li Halkalı	7x6.7	31	4.4-5.5	Adsorblayıcı
Filipsit	8'li Halkalı	2.8x4.8	28	1.3-2.9	Adsorblayıcı, İyon Değişirici

3.4. Sentetik Zeolitler

3.4.1. Kristal yapılan, özellikleri ve uygulama alanları

Literatürde 200'den fazla sentetik zeolit mineralinden bahsedilmesine rağmen günümüzde ticari bakımdan önem taşıyan ve halen bir çok sahada uygulama alanı bulan sentetik zeolitlerin en önemli olanları zeolit-A, zeolit-Y ve ZSM-5'dir.

Zeolit-A : Çift 4'lü halkalı ikincil yapı birimine sahip olup 3.grub zeolit mineralidir. Birim hücre formülü $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].27H_2O$ 'dur. α (26 yüzeyli) ve β (14 yüzeyli) polihedrallerinin çift 4'lü halkalarla birbirine bağlanmasıyla kristal yapı meydana gelir (Şekil 3.11). Yapıdaki kanallar üç boyutlu olup toplam boşluk hacmi %47'dir.



Şekil 3.11. Zeolit A'nın kristal yapısı

Zeolit-A genellikle sodyum formunda sentezlenir ve diğer katyon formları sulu çözeltiden iyon değişirme yöntemleri ile elde edilir (Breck, 1974). Na formunda kanalların etkin gözenek çapı yaklaşık 4 \AA iken Ca formunda 5 \AA 'dur.

Zeolit-A minerali 5.48 meq/gr katyon değişirme kapasitesine sahip olup (Mumpton, 1978) bu özelliğiyle günümüzde özellikle deterjan sanayiinde çevreye zararlı etkisi olan sodyum tripoli fosfat (STTP) yerine kullanılmaya başlanmıştır. 1996 yılında Amerika'daki deterjan üreticileri yaklaşık 343.000 ton zeolit-A kullanırken Avrupada sudaki Ca iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan zeolit-A miktarı tahminen 490.000-520.000 ton arasındadır. Zeolit-A'nın adsorblayıcı olarak da kullanımı mevcuttur. Örneğin Amerika'daki TNO enstitüsü çevre bölümü kahve ve kakao çekirdeklerini kurutmak için zeolit-A'nın kullanıldığı bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemde nemli kahve ve kakao çekirdekleri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ön ısıtma işlemi gören zeolit-A ile karıştırılmakta ve işlem sırasında çekirdeklerdeki nemi adsorplayan zeolit-A sahip olduğu ısıyı da dışarı vererek ortamın ısı enerjisini artırmaktadır (Virta, 1998).

4. SİMÜLASYON VE SİMÜLASYON MODELLERİ

İstatistik mekanikte bazı problemlerin tam çözümü yapılamazken, yaklaşımlarla yapılacak analizler sonucunda çözüm bulmak mümkündür. Bu tip çözümlerin doğruluğunu kanıtlamak, çalışmaların doğruluğunu desteklemek açısından simülasyon önemlidir. Bu durumda, bilgisayar simülasyonu ile teorileri test etmek de mümkün olur. Simülasyon sonuçları, teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları ile de test edilir. Yani bilgisayar simülasyonu, teori ve deney arasında köprü vazifesi görmektedir. Bilgisayar simülasyonu, sistemin mikroskobik detaylarından (atomların kütleleri, atomlar arası etkileşim, moleküler geometri vs.), deneyin makroskobik verilerine (durum denklemi, yapısal düzen parametresi vs.) doğru bir geçiş sağlar. Ayrıca gerçek deneyin getirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğu bilgisayar simülasyonu ile ortadan kaldırılır. Bu amaçla kullanılan simülasyon metodları şunlardır:

- 1) Monte Carlo
- 2) Moleküler Dinamik
- 3) Moleküler İstatistik

İstatistik sistemlerin sayısal simülasyonu, faz geçişi ve kritik olay çalışmalarında en çok ihtiyaç duyulan durumlardan biridir. Monte Carlo ve moleküler dinamik(Haile, 1992), hesaplamalar böyle simülasyonlar için iki tamamlayıcı yöntemi oluşturmaktadır. Monte Carlo metodunda sistemi tanımlayan konfigürasyonlar rasgele sayı üretici kullanılarak üretilmektedir. Hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rasgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Algoritma Boltzmann dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık programda bir giriş parametresi olarak kullanılmakta ve bilgisayar belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranmaktadır. Moleküler dinamik metod da ise hesaplamalarda rasgele sayı üretici kullanılmamaktadır. Sistemin deterministik gelişimi, uygun bir hamiltonyen yardımı ile gerçekleştirilmektedir ve sistemin istatistik yapısı büyük bir faz uzayının karmaşıklığından meydana gelmektedir. Bu tür algoritmalarda sıcaklık bir giriş

parametresi olarak kullanılmamakta ve sıcaklık değeri farklı serbestlik dereceleri arasında enerjinin eş bölüşümü kullanılarak hesaplanmaktadır. Monte Carlo ve Moleküler Dinamik metodları arasında yer alan deterministik bir algoritma 1986 yılında Creutz tarafından oluşturulmuştur(Yonezawa, 1990).

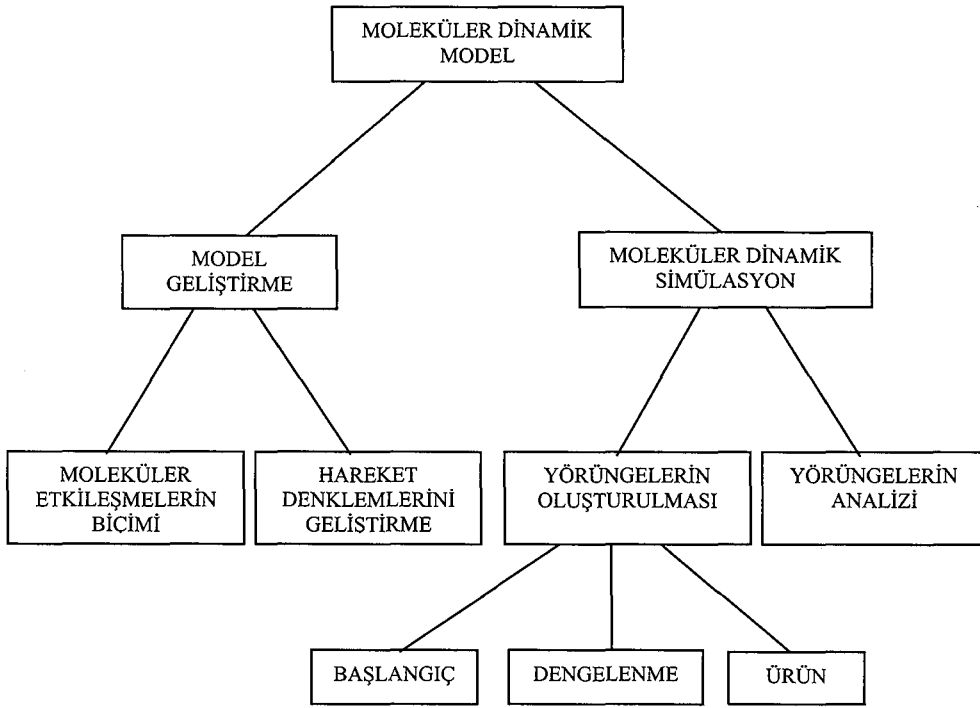
Moleküler dinamik ve benzeri metodlarda simülasyonun yapıldığı bilgisayarın konfigürasyonu önemlidir, deneylerin tamamlanma süresi buna bağlıdır. Bir sistemin Bilgisayar Benzetimi üç aşamada olur (Şekil 4.1). Bunlar,

1. Başlangıç
2. Denge
3. Üretim

1. Başlangıç: İlk olarak benzetim süresince kullanılan birim sistem tanımlanır. Başlangıçta atomik konumlar ve hızlara göre belirlenen toplam enerji, potansiyel ve kinetik enerjinin toplamıdır. Daha sonra hareket denklemlerini çözmek için algoritma seçilir. Belirlenmiş topluluk için yazılmış algoritmaya bağlı olarak simülasyonun birinci bölümünde başlangıç koşulu belirlenir. Algoritmada, biri sıfır diğeri ise bir önceki zamana karşılık gelen iki koordinat setine ihtiyaç vardır. Yani, algoritmayı başlatmak için parçacıkların konum $[r_i(0)]$ ve hızlarının $[P_i(0)$ momentumun] bilinmesi şarttır. $r_i(0)$ ve $P_i(0)$ başlangıç değerleri örgü yapısından veya bir önceki benzetim sonuçlarından elde edilir. Hızların Boltzman dağılımına uygun olarak tanımlanması gerekir. Başlangıç şartlarının bilinmesi karşımıza çıkan önemli bir problemdir. Konumların seçimi rasgele yapılmamalıdır(Haile, 1992). Seçilen başlangıç durumunun uygun olmaması simülasyon için çok zaman kaybına sebep olur.

2. Denge: Başlangıç şartları belirlendikten sonra hesaplama kendiliğinden başlar. Birkaç yüz adımda sistem dengeye ulaşır. Bunu sistemin başlangıç şartlarından gevşeyerek ayrılması olarak da ifade ederiz. Bu faz gevşemesine dengeleme denir. Bu adımdaki amaç benzetimin başlangıç şartlarından bağımsız, denge özelliklerini belirleyen değerlerin elde edilmesidir. Sistem yukarıda belirtilen durumlar dahilinde kurulmuş olmasına rağmen, istenen enerjiye sahip değilse, sistem denge durumuna ulaşamaz. Sistemi dengeye getirmek için dengeleme fazı uygulanır. Bu fazda, enerji istenen değere ulaşmaya kadar işlem devam eder. Sistemin

potansiyel ve kinetik enerjisinde bir durulma veya seçilen topluluk için toplam enerji korunur halde ise dengeleme işlemi bitirilir. En az iki problemi ilk iki adımda belirlemek mümkündür. Birincisi durulma zamanı ile ilgili olup, temel geçiş zaman basamağı ile simülasyon gerçek zamanı bulunabilir. Durulma zamanı çok uzun olan sistemlerde dengeleme adımı çok uzun olur. Bu uzun adımlar bilgisayarın mevcut hızı için geniş olabilir. Ancak bazı durumlarda değişkenlerin uygun seçilmesi ile bu zorluğu ortadan kaldırmak mümkün olabilir. İkincisi potansiyel problemi olarak tarif edilir ve sistemin faz uzayının gereksiz yerinde kurulma ihtimali ile ilgilidir. Bu problem, farklı başlangıç şartları ile iterasyon yapmakla giderilir.



Şekil 4.1 Moleküler dinamik benzetim şeması

3. Üretim: Niceliklerin gerçek hesabı, simülasyonun üçüncü bölümünde yapılır. Dengeleme süreci tamamlandıktan sonra, üretim adı verilen bu üçüncü adımda, üretim fazına geçiş olur. Sistem serbest bırakılıp niceliklerin faz uzayındaki süreçler boyunca toplamı hesaplanır. Ürünün elde edildiği süre içinde çeşitli niceliklerin dalgalanmaları, zaman korelasyon fonksiyonları elde edilir ve istatistik belirsizlikler hesaplanabilir. Üretim çalışmasının süresinin ne kadar

olacağı önemlidir. İstatistiksel belirsizlikleri azaltmak için çalışmanın süresi iyi belirlenmelidir.

4.1. Monte Carlo Metodu

Bir sistemin makroskobik niceliklerini hesaplamak için Monte Carlo metodu kullanılır. Enerji, sıcaklık ve basınç gibi. Hesaplanmış bu özelliklerin güvenilirliği moleküller arası potansiyelin doğruluğu ile belirlenir.

Monte Carlo algoritmaları Metropolis ve arkadaşlarının çalışmalarına dayanır. Aşağıda verilen üç adımla tanımlanabilir.

- Bir adsorbe edilen molekül verildiğinde yeni konu oluşturulur.
(Randsal olarak yeni bir konu yeni bir yönelimi ifade eder.)
- Yeni konfigürasyon ve eski konfigürasyon arasındaki enerji farkı hesaplanır.

$$\delta E = E_{yeni} - E_{eski}$$

- Yeni konfigürasyon gerçekleşme olasılığı T sıcaklığında boltzman ağırlık faktöründe orantılıdır. $\exp(\delta E / kT)$

Bu adımlar bir Γ_i konfigürasyon zincirini elde etmek için tekrarlanır. Sabit hacim ve sabit sıcaklıkta N parçacıktan oluşan bir sisteme sahip A niceliğinin termodinamik ortalaması elde edilebilir.

$$\langle A \rangle = (1 / Z) \cdot \int d\Gamma A(\Gamma) \cdot \exp(-E(\Gamma) / kT) \quad (4.1)$$

olarak yazılır. Burada

Γ : Tüm parçacıkların konfigürasyonu

$E(\Gamma)$: Γ konfigürasyonunun enerjisi

$A(\Gamma)$: Γ konfigürasyonunda A'nın değeri

Z : portisyon fonksiyonu

$$Z = \int d\Gamma \exp(-E(\Gamma) / kT) \quad (4.2)$$

Monte Carlo metodunun amacı Eş.(4.1) ile verilen integrali hesaplamaktır. Randsal olarak seçilen konfigürasyonların meydana gelmesi ile bu yöntem başarılı olur. Bu yöntem A'nın ortalamasını yaklaşık olarak,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(\Gamma_i) \exp(-E(\Gamma_i)/kT)}{\sum_{i=1}^M \exp(-E(\Gamma_i)/kT)} \quad (4.3)$$

ile verilir. Ancak bu metot istatikselsel olarak yetersiz kalacaktır. Çünkü Γ_i 'nin çok fazla değeri $\exp(-E(\Gamma_i)/kT)$ katsayısının çok düşük olduğu bir bölgede seçilebilir. Bu problemi çözmek için Metropolis ve arkadaşları önemli bir örnekleme metodunu önermişleridir. Bu metotta konfigürasyonlar randomsal olarak seçilemez, ancak $P(\Gamma)$ olasılığı ile seçilir. Bu durumda A niceliğinin ortalaması Eş.(4.4) ile verilir.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(\Gamma_i) P^{-1} \exp(-E(\Gamma_i)/kT)}{\sum_{i=1}^M P^{-1}(\Gamma_i) \exp(-E(\Gamma_i)/kT)} \quad (4.4)$$

Zincirde konfigürasyon dağılımı için dengedeki dağılım seçilirse

$$p^{eq}(\Gamma) = \exp(-E(\Gamma)/kT) \quad (4.5)$$

A 'nın ortalaması için

$$\langle A \rangle = 1/M \sum_{i=1}^M A(\Gamma_i) \quad (4.6)$$

Belirli bir dağılım ile konfigürasyon zinciri oluşturma Markov yöntemi teorisi ile tanımlanabilir. İstatikselsel güvenilirliğin önemli koşullarından biri simülasyonun tüm konfigürasyonların gerçekleşmesini zorunlu kılar.

4.1.1. Grand Canonik Monte Carlo Simülasyonları

G.C. dağılımda kimyasal potansiyel, hacim ve sıcaklık gibi özellikler korunur. Bazen kimyasal potansiyel μ ile ilişkili z aktivite sabiti bir G.C.M.C çalışmasında oldukça elverişli olmaktadır.

$$\mu = k_B T \ln \Lambda^3 z \quad (4.7)$$

Λ de Broglie dalga boyu ve $\Lambda = \sqrt{(h^2 / 2\pi m k_B T)}$

G.C.M.C simülasyonunda parçacıkların sayısı Monte Carlo simülasyonu süresince değişebilir. G.C.M.C simülasyonunda üç temel hareket mevcuttur.

1. Parçacıklar yer değiştirir. Metropolis metot kullanılır.
2. Parçacıklar yok olabilir.
3. Parçacıklar random konumda oluşturulur.

Bir parçacığın meydana gelme olasılığı bir parçacığın yok olma olasılığına eşit olmalıdır. Böyle bir sınırlama altında hareketi belirlemek için aşağıda verilen nicelikler hesaplanır.

$$\Delta D = \frac{[v_{new}(r^N) - v_{old}(r^N)]}{k_B T} - \ln\left(\frac{N}{zV}\right) \quad (4.8)$$

yaratmak için eşdeğer bir nicelik,

$$\Delta C = \frac{[v_{new}(r^N) - v_{old}(r^N)]}{k_B T} - \ln\left(\frac{zV}{N+1}\right) \quad (4.9)$$

Eğer ΔD veya ΔC negatif ise hareket gerçekleşir. Eğer pozitif ise uygun olarak $\exp(-\Delta D/k_B T)$ veya $\exp(-\Delta C/k_B T)$ hesaplanır ve kullanışlı bir yolla 0-1 aralığındaki random sayılarla karşılaştırılır. Yeni bir parçacığın oluşma olasılığı eski bir parçacığın yok olma olasılığıyla aynıdır. Parçacıkların yaratma / yok etme oranı hareketin öteleme / dönme hareketine oranı değişir. Ancak yaklaşık olarak eşit frekansta meydana gelen tüm hareket tipleri çok hızlı bir şekilde gerçek değere yaklaşır. Sıvıların GCMC simülasyonları başarılı istatistiksel kabullenebilir sonuçlarda pratik problemler meydana gelebilir. Bu nedenle başarılı bir yaratma veya yok etme adımı gerçekleşme olasılığı oldukça küçüktür. Yaratma adımları hatalıdır çünkü sıvılar çok yoğunlular komşu parçacıklarla üst üste gelmelerinin sonucu olmaksızın yeni bir parçacık oluşturmak zor olacaktır. Yok olma adımı da hatalıdır, çünkü parçacık uzaklaştırıldığında sıvıdaki parçacıklar deneysel çekici etkileşimlerini kaybederler. Bu problem özellikle uzun zincirli moleküller için meydana gelir. Ancak MC teknikleri örneğin GCMC metodu böyle sistemlerin simülasyonu ve sonuçlarının elde etmekte oldukça kullanışlıdır.

4.1.2. GCMC Adsorpsiyon İşlemlerinin Simülasyonu

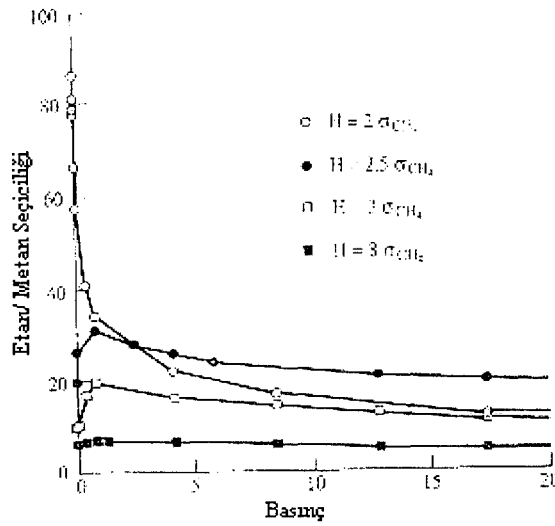
GCMC simülasyonunun bir uygulaması adsorpsiyon üzerindeki çalışmalar ve gözenekli katılar üzerinde sıvıların geçişidir. Gaz ve sıvı karışımları uygun gözenekli materyalde bir bileşenin seçici adsorpsiyonunda ayrıştırılabilir. Ayrıştırmanın etkisi karışımdaki bir bileşenin adsorbe edilen materyalin yeteneğine oldukça bağlıdır. Diğer bileşenlerinkinden oldukça güçlüdür. Bu

ayrılma aşırı sıcaklık bölgesinde daha elverişli ve bu yüzden karışımın adsorpsiyon izotermi tahmin edilebilir.

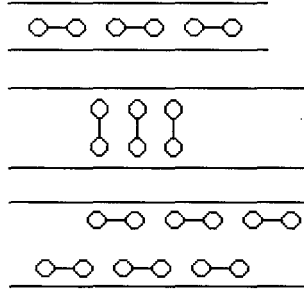
Böyle bir hesaba karakteristik bir örnek microporous gözenekli grafit yüzeyi üzerine metan ve etanın karışımının adsorpsiyonunu çalışmış olan Cracknell simülasyonudur. Hareketin 4 tipi bunların simülasyonunda görev almıştır. Parçacık hareketleri, parçacık yok olması, parçacıkların yaratılması, parçacıkların değiş-tokuş edilmesi. Metan bir Lennard-Jones parçacığı olarak modellenmiştir ve etan sabit bağ uzunluğu ile ayrılmış iki Lennard-Jones parçacığı olarak modellenmiştir. Simülasyonlar hacim içinde mol kısımlarının oranı için gözeneklerde mol kısımlarının oranı olarak iki bileşen için katının seçiciliğini hesaplamada kullanılmıştır. Bu seçicilik katının fiziksel doğasını değiştirme etkisini göstermek için farklı gözenek boyutları için basıncın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Basınç aşağıdaki standart ilişki kullanılarak kimyasal potansiyelin girilmesi ile doğrudan hesaplanabilir.

$$P = \left\{ \exp(\mu / k_B T) k_B T \right\} \Lambda^3 \quad (4.10)$$

Bu Λ^3 ile verilen ısısal de Broglie dalga boyudur. Bu seçiciliğin gözenek boyutuna bağlılığı karmaşık bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 296 °K sıcaklıkta yarık gözeneklerde karışımın GCMC simülasyonunda etan/metan seçiciliği hesaplanmıştır. Seçicilik hacimdeki mol kısımlarının oranı için gözeneklerde mol kısımlarının oranı olarak tanımlanmıştır. H, metanın çarpışma çapı σ_{CH_4} cinsinden tanımlanmış yarık genişliğidir. Şekil Cracknell R F, D Nicholson ve N Quirke tarafından yeniden çizilmiştir. Yarık gözeneklerde Lennard-Jones karışımlarının bir GCMC çalışmasıdır.



Şekil 4.3. Değişik boyutlu yarıklarda etan molekülünün dizilişinin sistematik gösterimi. $2,5 \sigma_{CH_4}$ yarık genişliğinde her metil gurubu gözenekten bir minimum potansiyele sahiptir.

Bu seçicilik etan molekülleri ve gözenek duvarları arasında etkileşmeler düşünülerek iyice belirlenir. Çok küçük gözenek boyutları için moleküller gözenek merkezleriyle sınırlandırılmışlardır. Ve etan molekülleri tabaka üzerinde bir kuvvetle tutturulur. Gözenek boyutunu artırmak için duvarlara dik bir özel yönelme, etan için mümkündür. Herbir metil gurubu gözenek atomlarıyla etkileşme için minimum bir potansiyel enerjiye sahiptir. Bu özel gözenek boyutu $2,5 \sigma_{CH_4}$ dir. Böyle bir metal üzerine etan için çok büyük bir seçicilik vardır. Çok daha kompleks etanın dağılımında gözenek boyutunun artması için gözenek duvarları üzerinde etanın bazı tabakaları bulunur. Bazı gözenek merkezlerinde bunlar arasındaki başka etan molekülü ile bunun arasındaki uzak mesafesidir.

4.1.3. Kimyasal Potansiyel Hesaplanması

GC simülasyonunda kimyasal potansiyel sabittir. Simülasyon süresince kimyasal potansiyeli nasıl değiştirebileceğini belirlemek istiyoruz. Kimyasal potansiyel genellikle bir örnek parçacığın bir sistem içerisine sokulur ve potansiyel enerjideki sonuç değişim hesaplandığında bir Widon dan dolayı bir yaklaşım kullanılarak belirlenir. Widon yaklaşık moleküler dinamik ve Monte Carlo simülasyonunda uygundur. n-1 parçacıktan oluşan bir sistem düşünelim. Random konumlarda diğer parçacıkların gelişi incelenebilir. Girilen parçacıklar iç

potansiyel enerjide $v(r^{test})$ miktarında bir değişmeye neden olur. Yani $v(r^N) = v(r^{N-1}) + v(r^{test})$, Nv parçacıklar sistemi için konuma bağlı integral;

$$Z_N = \int dr^N \exp[-v(r^N)/k_B T] \quad (4.11)$$

veya

$$Z_N = \int dr^N \exp[-v(r^{test})/k_B T] \exp[-v(r^{N-1})/k_B T] \quad (4.12)$$

denklemleri ile verilir. Z_{N-1}/Z_{N-1} biçiminde bire eşit olduğu için yerine konulursa

$$Z_N = Z_{N-1} \langle \exp[-v(r^{test})/k_B T] \rangle \text{ olduğu görülebilir.}$$

Kimyasal potansiyel fazlalığı gerçek değer ve ideal gaz sistemine denk olduğundaki farktır ;

$$\mu_{fazlalita} = -k_B T \ln \langle \exp[-v(r^{test})/k_B T] \rangle \quad (4.13)$$

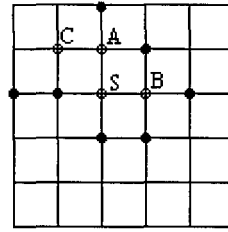
denklemleri ile verilir.

Kimyasal potansiyel fazlalığı böylece $\exp[-v(r^{test})/k_B T]$ ortalamasından belirlenebilir. Kanonik dağılımlardan başka diğer dağılımlarda da oldukça farklı bir biçimde fazlalık kimyasal potansiyel için tanımlama yapılabilir. Hayali parçacıklar sistemde bulunmazlar ve bu yüzden sistem bu işlemde etkilenmez. İstatiksel olarak pek çok Widom girilen hareketlerini sonuçlarını elde etmek için gerekli olabilir. Ancak sistem moleküller için veya yoğun sıvılar için Widom giriş metodu uygulandığında pratiksel zorluklar ortaya çıkar. Çünkü giriş oranı üzücü bir şekilde $v(r^{test})$ düşük değerleri bir düşüşe neden olur. Bu uygun büyüklükteki şekilleri bir holü bulmak için oldukça zordur.

4.1.4. Konfigürasyonel Bras M.C. Metodu:

Değişik teknikler sürekli Widom metodları durumunda kimyasal potansiyel hesaplama probleminin çözümü için geliştirilmiştir. Bu metodlar Sigmard tarafından ilk olarak ele alınan bias M.C. metodu özellikle zincir moleküllerinin künyeleri için uygulanmıştır. Konfigürasyonel Bras M.C. metodu ayrıca zincir molekül dizilişlerinin M.C. simülasyonu ile ilişkili problemlerin üstesinden gelmenin bir yolunu sağlamıştır. Burada pek çok tercih edilen hareket yüksek enerji sürtüşmesinden dolayı ihmal edilecektir. Böyle durumlara kimyasal potansiyelin hesaplanma problemleri aşağıda verilen örnekte anlaşılabilir. Tipik

likit yoğunlukta bir sıvı içine basit monomerin başarılı bir şekilde sokulma olasılığı 1/200 veya %0,5 mertebesindedir. Böyle n tane monomer içeren bir molekül sokmak istediğimizde olasılık yaklaşık olarak $1/200^n$ dir. Sekiz parçalı bir molekül için bu olasılık $1/10^{18}$ den küçüktür. Pratiksel olarak böyle bir hesaplama yapılamaz. CBMC simülasyon tekniği başarılı bir giriş yapmak için değiştirilmesi gerekir. CBMC metodunun dizilişi bir molekül kabul edilebilir bir yapı boyunca tercihli yönelmelerle büyütülür.



Şekil 4.4. Randsal olarak örgü üzerine sokulan üç molekülün davranışı

Bu bras etkisi kabul edilme kuralların değiştirilmesiyle uzaklaştırılabilir. CBMC metotları Rosenbluth ve Rosenbluth'un 1955 teki yayınladığı çalışmalara dayanır ve örgü modelleri için uygulanabilir. Konformasyonlar ve keyfi molekül sistemler içinde uygulanabilir. Bu metot iki boyutlu örgü metodu kullanılarak açıklanabilir. Şekil 4.4'de gösterilen örgü üzerinde üç birim molekül sokulduğu varsayılıyor. İlk olarak düşüneceğimiz bu problemin uygun bir yaklaşımla nasıl çözüleceğidir. Başlangıç adımı olarak raslantısal bir örgü noktası seçilir. Şekil 4.4'de S ile gösterilen bir örgü noktası seçtiğimizi varsayalım daha sonra randsal olarak S'nin dört komşusundan bir tanesini seçelim.

Dört komşu durumunda iki tanesi yerleştirilmiş iki tanesi de serbesttir.(şekil 4.4 de a ve b gibi). Hareket eşit olasılıkla sınırlandırılmıştır. Eğer b kısmını seçersek molekül dolu olan komşu durumların tümüne doğru genişleyecektir. A üzerinde genişlerse randsal olarak üç komşu durumdan bir tanesi seçilir. Buradan yalnızca c kısmındaki uygundur. Ortalama üzerinde 11 denemeden yalnızca bir tanesi bir CMC algoritması kullanılarak S'den bir molekül başarıyla oluşturulur. Şimdi CBMC metodunun bu problemde nasıl kullanılabileceğini düşünelim. İlk olarak ilk kısım olan S randsal olarak seçilir.

Daha sonra ikinci birimin nerede olduğu ele alınır. S'ye komşusu olan bu kısım serbest olarak görülmektedir. Bu durumda dört kısımdan yalnızca iki tanesi serbesttir. Bu serbest durumlardan sadece 1 tanesi randomsal olarak seçilir. Randomsal olarak tüm dört komşu kısımlarda seçilmiş CMC işleminde bunlar ya bulunmaktadır ya bulunmamaktadır. Hareket için Rosenbluth ağırlığı hesaplanır. Her bir iyi adım için Rosenbluth ağırlığı ;

$$W_i = \frac{n'}{n} W_{i-1} \quad (4.14)$$

ile verilir. ω_{i-1} önceki adımla için ağırlıktır. n uygun olan kısımların miktarıdır ve n komşu kısımların toplam sayısıdır. Örgü durumunda $\omega_1 = 2/4 = 1/2$ dir. B kısmı seçilirse dört birim için uygun bir kısım bulunmayacaktır. Ve bu nedenle bu düşünceden vazgeçilmelidir. Eğer A seçilirse bunun komşu kısımları serbest olarak görüldüğü için ele alınır. Bu durumlarda 4 ve son birimde bulunabildiği yalnızca bir tane serbest kısım vardır. Bu adımlar için Rosenbluth ağırlığı $1/3 \times 1/2 = 1/6$ dir. Hareket için istatistiksel ağırlık her bir denemenin Rosenbluth ağırlığı ile başarılı denemelerin sayılarının çarpımı ile elde edilir. Denemelerin yarısı başarılı, bu yüzden istatistiksel ağırlık $1/2 \times 1/6 = 1/12$ dir. Bu bir konvensiyonel örnekleme şeması ile elde edilen sonuçla tamamen aynı olacaktır. Ancak hatırlanacak olursa bir konvensin şemada başarılı 12 deneme sonuçlarından yalnızca bir tanesi olmaktadır. Böyle bir zıtlık CBMC ile denemelerin başarı oranı $1/2$ dir. CB algoritması büyük zincirler ve bunların örgü komşuları arasındaki moleküler arası etkileşimlerin hesaplanmasını ele alabilecek şekilde genişletebilir. Eğer özel γ kısmı işgal edildiğinde i parçasının enerjisi $\mathcal{G}_\gamma(i)$ ise bu kısım

$$p_\Gamma(i) = \frac{\exp[-\mathcal{G}_\Gamma(i)/k_B T]}{Z_i} \quad (4.15)$$

ile verilen bir olasılıkla seçilebilir. S_i tüm B komşuları için Boltzman katsayıları için düşünülebilir.

$$Z_i = \sum_{\Gamma=1}^b \exp[-\mathcal{G}_\Gamma(i)/k_B T] \quad (4.16)$$

Bu kısım bir Bias Rulet Will algoritması kullanılarak seçilebilir. 0 ile 1 arasındaki aralıkta olasılıkları için bir büyüklükle orantılı B komşu kısımları bölünür. 0-1 aralığındaki seçilen bir random sayı aralığı içinde bu kısımlardan biri seçilir. Bu zincir böylece büyük bir Boltzman ağırlığı ile daha büyük olacaktır. Boltzman faktörlerinin toplamı Eş.(4.17)'de n' faktörünün değişimi ile rol oynayacaktır. Mevcut bir zincir için Rosenbluth ağırlığı:

$$W_l = \exp[-\mathcal{G}_{top}(l)/k_B T] \prod_{i=2}^l \frac{Z_i}{b} \quad (4.17)$$

ile hesaplanır. Sonra $\mathcal{G}_{top}(l)$ zincirin toplam enerjisi sistemi oluşturan her bir kısmın toplam enerjisidir. Ortalama Rosenbluth ağırlığı kimyasal potansiyel ilişkisi ile doğrudan verilebilir. Eğer bir parça 0 Rosenbluth ağırlığına sahipse zincirin büyümesi duracaktır. Ancak böyle zincirler hala kimyasal potansiyelle belirlenerek kullanılan ortalamalarla bulunacaktır. Her bir parça için komşu kısımların sayılarının sabit tutulduğunu düşünelim. Bu metot tamamen esnek zincirleri kapsayacak biçimde genişletilebilir. Burada mümkün olan komşu konumların kümesi sonsuzdur. Her bir parça büyütüldüğünde k random yönelimi içeren bir alt küme seçilir. Bu deneme yönleri uzayda düzgün dağılmış olabilir. Bu yönelimlerin her biri için $\nu_\Gamma(i)$ hesaplanabilir ve Boltzman faktörü elde edilir.

Bir yönelme

$$p_\Gamma(i) = \frac{\exp[-\mathcal{G}_\Gamma(i)/k_B T]}{\sum_{\Gamma=1}^k \exp[-\nu_\Gamma(i)/k_B T]} \quad (4.18)$$

olasılığı ile seçilir. Rosenbluth katsayısı aşağıdaki gibidir.

$$W_i = W_{i-1} \frac{1}{k} \sum_{\Gamma=1}^k \exp[-\mathcal{G}_\Gamma(i)/k_B T] \quad (4.19)$$

Bu metodun geçerli olması için deneme yüzleri k'nın uygun miktarda belirlenmesi gerekir. Eğer k=1 ise bu metot orijinal vidon parçacık ekleme metoduna eşdeğerdir. Eğer k çok büyükse kapalı bir faz uzayında deneme konumları için Rosenbluth faktörünü hesaplama çok sürecektir. Frenkel ve arkadaşları bu sonuçlarla etkin ve geçerli sonuçların etkilerinin k'nın seçiminde nasıl etkilendiğini incelemişlerdir. Bu sistem orta yoğunluklu atomik sıvılarda 20 kısımdan oluşmuş esnek zincirlere uygulanmıştır. Convection parçacık ekleme

metodu bu sistem için tamamen hatalıdır. Bu sonuçlar gösteriyor ki zincirin uzunluğu artarsa random yönelimlerin sayısı da artacaktır. En kısa dört yönelimi her bir adımda kullanıldığında ve k büyütülebilir parça sayısı ile logaritmik olarak artacak biçimde seçilmiştir. k'nın bu sınırlanmış değeri örneğin reptation algoritmasında olduğu gibi yeniden zincirlerin büyütülmesinin alternatif metodundan çok daha etkisiz olan confiration bias monte carlo metot da çok daha fazla denemeye gereksinim duyulduğunda verilebileceği düşünülebilir. Örneğin altı parçalı bir zincir için belirlenen konfigürasyon orantısı k=1 için 0,00001% k=10 için 3,2%; k=50 için 35%; 20 parçacıklı bir zincir için kabul edilebilir konfigürasyon orantısı k=20 için 0,00001%; k=50 için 0,66; k=100 için 2,00.

Rosenbluth algoritması tamamen esnek zincir moleküllerin monte carlo örnekleme ile daha etkin bir biçimde kullanılabilir. Durgun sistemlerde yüksek enerji örtüşmelerinden dolayı bağ dönmeleri durumu zorlaştıracaktır. CBMC metodu üç hareket türünü içermektedir. Bunlarda ikisi girilen molekülün dönem ve öteleme hareketidir. Bir zincir randomsal olarak seçilir ve bunun içinden parçalardan birisi randomsal olarak seçilir. Parçalardan aşağıdaki ve yukarıdaki çizgilerin zincirlerin bir kısmı atılır, tutulan kısımlar ise atılan kısımlardan yeniden büyütülür. İlk olarak farklı yönelim miktarı ile verilen sınırlandırılmış her bir segmentte bu durumu ele alalım. Çünkü zincir örgüde ne sınırlandırılmıştır ne de bu model konformasyonel uzayda farklı bir örneklemedir. Her bir kısımda B'nin boltzman ağırlığı farklı konformasyonlar belirlenir ve bu kısımlardan bir tanesi Eş.(4.18)'de kullanılan büyütülmüş zincir için belirlenir. Bir deneme konformasyonu oluşturulduğunda bunun kabul edilip edilmeyeceği belirlenmelidir. Bunu yapmak için bir random sayı 0-1 aralığında oluşturulmuş ise ve deneme konformasyonu için Rosenbluth ağırlığı ile eski konformasyonun Rosenbluth ağırlığının arası ile karşılaştırılır. Yeni zincir aşağıdaki kriter kullanılarak kabul edilir.

$$rand(0,1) \leq \frac{W_{l,deneme}}{W_{l,eski}} \quad (4.20)$$

Benzer bir yaklaşım sürekli zincirler içinde kullanılabilir. Burada ayrıca deneme kısımlarının seçilmesi ile örnekte mümkün olan artırmalar moleküler

arası enerjide bir artışa neden olacaktır. Bu her bir parça için birim yarıçaplı bir kürenin yüzeyi üzerinde random vektörleri yaratılarak başarılabılır. Bu vektör boyunca yönelmiş bir bağ için potansiyel enerji hesaplanır. Bu vektör metrobalis kriteri kullanılarak ya kabul edilir yada edilmez. Eğer kabul edilirse bu vektör uygun bağ miktarı oluşana kadar sürdürülür. Bir deneme kısmı durgun sistem ile ve bu zincir ile kısımların iç ve moleküller arası nanvanted etkileşimler seçilir. Rosenbluth ağırlığı benzer olarak hesaplanır. Rosenbluth ağırlığının eski ve yeni arası ile hareket gerçekleşir. Tekrar deneme kısımların miktarı doğru olarak seçilirse bu metodun etkinliği artırılır.

4.2. Moleküler Dinamik Metodu:

Moleküler dinamik simülasyonları tamamen zamanın değişimine bağlı olarak sistemi belirler. Moleküler Dinamik Simülasyon (MDS)(Heerman, 1990), çok parçacıklı sistemlerin dinamik özelliklerini incelemede kullanılır. MDS, sistemi oluşturan parçacıkların sabit toplam enerjide klasik hareket denklemlerini nümerik olarak çözmekten ibarettir. Zamana bağlı olarak atom veya moleküllerin konum, hız veya yönelimlerinin nasıl değiştiğini tanımlamaktadır. İlk simülasyon teknikleri, tanımlanan bir sistem içinde hareket boyunca enerjinin sabit kalması düşünülerek ortaya çıkmıştır. Buna göre, mikrokanonik toplulukta parçacık sayısı (N), hacmi (V) ve enerjisi (E) sabit olarak alınır. (Bununla birlikte bir çok durumda sistemin sıcaklığını (T) sabit alarak da sistem simüle edilebilmektedir; bu durum içinde uygun kanonik topluluk tanımlanmaktadır).

Moleküler Dinamik klasik mekanikte N-cisim probleminin sayısal olarak çözülmesinde büyük önem taşır. Bu tür problemlerin çözümünde, Newton, Lagrange ve Hamilton hareket denklemleri doğrudan kullanılmaktadır(Goldstein, 1980). MD çalışmalarda doğru sonuç alabilmek için, incelenen sisteme uygun hareket denkleminin seçimi önemlidir. İç serbestlik derecesi olan moleküllerde yapısal zorlanmalar olduğundan, dinamik eşitliklerde geometrik özellikleri göz önünde bulunduran Lagrange yöntemi kullanılmaktadır. Yapısal olmayan parçacıklarda Newton hareket denklemi, katı moleküllerde ise (mikrokanonik toplulukların uygulandığı sistemlerde) Hamilton denklemi

uygulanmalıdır.

Moleküler Dinamik model iki kısımda incelenir. Bunlar model geliştirme ve bu modeli benzetimde kullanmaktır (Şekil 4.1). Model geliştirme, moleküller arası etkileşimler ve hareket denklemlerini geliştirmeye yöneliktir. İkincisi; modeli benzetim ise, yörüngelerin oluşturulması aşamasında başlangıç, dengelenme ve üretim kısmından meydana gelmektedir.

İlk Moleküler Dinamik simülasyon Alder ve Wainwright'ın aynı hızda fakat farklı yönelimli 100 hard spheres (bilye)'in hareketine, iki ve üç boyutta çözümler getirmeleri ile momentum dağılımının dengeye doğru çok çabuk yakınsadığını görmeleridir. Vineyard kristalde radyasyon hasarı çalışması ile malzeme biliminde ilk simülasyon çalışmasını yapmıştır. Sıvıların özelliklerine yönelik çalışma ise Rahman'ın Lennard-Jones sıvı çalışmasıdır. Moleküler Dinamik simülasyonda kullanılan Verlet algoritması ile yeni bir sayısal integrasyon metodunu ortaya koyan Verlet Lennard-Jones sisteminin faz diyagramlarını tayin etmiştir. Sonraki yıllarda Rahman ve Stillinger(Rahman, A., Stillinger, 1971) su simülasyonu ile ilgili çalışmalarıyla hedefleri basit modellerden daha gerçekçi modellere yönlendirmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları integrasyon yöntemi ise tahmin-et düzelt (predictor-corrector) algoritmasıdır. 1980'den sonra MD yöntem yeni bir döneme girmiştir ve bu yöntem için pek çok yeni algoritmalar üretilmeye başlanmıştır.

Moleküler dinamik simülasyon da temelde üç topluluk ele alınır. Bunlar mikro kanonik topluluk (sabit-NVE), kanonik topluluk (sabit-NVT) ve izotermal-izobarik topluluk (sabit NPH-topluluk) tür. Burada E (enerji), H (entalpi), N (parçacık), P (basınç), T (sıcaklık) ve V (hacmi) temsil etmektedir. Her topluluk için termodinamik değişkenler sabittir. Diğer termodinamik nicelikler topluluk ortalamaları ile belirlenmektedir. Sabit olmayan termodinamik niceliklerin anlık değerleri bu ortalama değer etrafında dalgalanacaktır.

Bir moleküler dinamik simülasyonu ile neler yapılabilir.

Bir Monte Carlo yöntemi ile yapılan herşey yapılabilir. Örneğin istatistiksel termodinamik özelliklerin belirlenmesi(sıcaklık ve basınç gibi). Ayrıca difüzyonun belirlenmesi, zeolit gözeneklerde adsorblanmış moleküllerin, adsorbladığı konumlarda kalma zamanları. Bu dinamik özellikler zaman

ortalaması ile elde edilir. Bu nedenle herhangi bir A niceliğinin termodinamik özellikleri için moleküler dinamik simülasyonunda A'nın ortalama değeri;

$$\langle A \rangle = 1/t \cdot \sum_{i=1}^M A \cdot \delta t_i \quad (4.21)$$

ile verilir. Burada M moleküler dinamik örnekleme noktasının sayısıdır. t toplam simülasyon zamanıdır. δt_i ise zaman adım uzunluğudur. Açıkça $\sum_{i=1}^M \delta t_i = t$ denleminde bir yörünge boyunca özel bir zamanda A niceliğinin değeri A'dır.

Bir moleküler dinamik yörüngesi oluşturmak tamamen klasik newton mekaniği ile olur. Bir kuvvet alanında parçacıkların hareketini ele alacağız. Parçacıkların sayısı N t zamanında $i(i=1,N)$ parçacık üzerine etkiyen kuvvet $F_i(t)$ ile verilir ve t zamanında parçacıkların konumu $r_i(t)$ nin Taylor açılımı sonucunda,

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + (dr_i(t)/dt)_i \cdot \delta t + 1/2(d^2r_i(t)/dt^2)_i \cdot (\delta t)^2 \quad (4.22)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - (dr_i(t)/dt)_i \cdot \delta t + 1/2(d^2r_i(t)/dt^2)_i \cdot (\delta t)^2 \quad (4.23)$$

elde edilir. Eş.(4.22) ve Eş.(4.23)'lerinden faydalanarak ,

$$\begin{aligned} r_i(t + \delta t) &= 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + (d^2r_i(t)/dt^2)_i \cdot (\delta t)^2 \\ &= 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + (F_i(t)/m_i) \cdot (\delta t)^2 \end{aligned} \quad (4.24)$$

ve

$$(dr_i(t)/dt)_i = (r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)) / 2\delta t = v_i(t) \quad (4.25)$$

Burada m_i 'yi i . parçacığın kütlesi, $v_i(t)$ ise t zamanında parçacıkların hızıdır. Eş.(4.24) gösteriyor ki parçacıklar üzerine etkiyen kuvvet verildiğinde parçacık hızı hakkında herhangi bir bilgi kullanmaksızın bir yörünge oluşturulabilir. Ancak hızların belirlenmesi için sistemin kinetik enerjisinden parçacık dağılımının sıcaklığının hesaplanması için kullanışlı olabilir.

$$E_{kin}(t) = 1/2 \sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^2(t) \quad (4.26)$$

böylece;

$$T(t) = (2/3Nk)E_{kin} = (1/3Nk)\sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^2(t) \quad (4.27)$$

Burada k Boltzman sabitidir. Eş.(4.24)'den Eş.(4.27)'e kadar olan denklemler bir cismin moleküler dinamik algoritması olarak tanımlanır. Eş.(4.27)'den parçacık dağılımının sabit olmadığı görülmektedir. Ancak ortalama sıcaklık civarında dalgalanmalar söz konusudur. Böylece sistemin kinetik enerjisi sabit değildir. Toplam enerji simülasyon süresince sabit kalmaktadır. Toplam enerji ;

$$E_{top} = E_{pot} + E_{kin} \quad (4.28)$$

ile verilir. Burada potansiyel enerji mevcut olan kuvvetle orantılıdır.

$$F = -dE_{pot} / dr \quad (4.29)$$

Böyle bir algoritma NVE algoritması (sabit hacimde , sabit toplam enerjide ve sabit parçacık sayısında) olarak bilinir. Bir NVE simülasyonunda T_s simülasyon sıcaklığı zamana bağlı bir integrale belirlenir.

$$T_s = 1/t. \int T(t) dt \quad (4.30)$$

NVE algoritması toplam enerjinin korunduğu durumlarda geçerlidir. Yani mikroskobik dağılımda örnekleme yapıldığında. Ancak çoğu zaman pratik işlemlerde (örneğin bunlardan biri izotermik) sabit bir sıcaklığa gereksinim vardır. Bu durumda kanonik dağılımdan bir örnek ve NVT algoritmasına (sabit hacim, sabit sıcaklık ve sabit parçacık sayısı) gereksinim vardır. Bu algoritma temel olarak NVE algoritmasına benzer ancak sıcaklık adımı sabit bir sıcaklık için uygun değildir. Eş.(4.24) parçacıkların yeni konumlarının belirlenmesinde kullanılır. Eş.(4.25) ve Eş.(4.27) dağılımın $T(t)$ sıcaklığı için kullanılır. $T_w(t) = T_w$ simülasyon sıcaklığının olduğunu kabul ederek,

$$T_w = (T_w / T(t)).T(t) \quad (4.31)$$

elde edilir. Eş.(4.27)'nin kullanılması ile

$$\begin{aligned} T_w &= (T_w T(t)).(1/3Nk)\sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t) \\ &= (1/3Nk)\sum_{i=1}^N m_i (v_i(t).(T_w / T(t))^{1/2})^2 \end{aligned} \quad (4.32)$$

elde edilir. Eş.(4.32)'den t zamanda parçacıkların hızlarının belirlenmesi tamamen sabit bir sıcaklık için $(T_w / T(t))^{1/2}$ sabiti ile çarpılmasına gereksinim vardır. Bu ölçülmüş hızları ile parçacıklar üzerine etkiyen kuvvet, parçacıkların yeni konumları ile hesaplanabilir.

$$v'_i(t) = (T_w / T)^{1/2} \cdot v_i(t) \quad (4.33)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v'_i(t) \cdot \delta t \quad (4.34)$$

Temel olarak Eş.(4.31) ve Eş.(4.32)'ri sonsuz bir ısı kapasiteli bir ortam olarak düşünülerek ele alındığında sistemi tanımlar. Eğer zeolitlerde adsorbenlerin difüzyon simülasyonu isteniyorsa NVT algoritması adsorben kümelerinin sıcaklığı ve zeolit enerjisi arasında sonsuz bir çiftlenimin olduğu varsayımına dayanır. Bunun yanında NTE algoritmasında böyle bir çiftlenimin olmadığı varsayılır. NVT algoritması daha düşük bilgisayar çalışma zamanına ihtiyaç duyar. Bu simülasyonun oluşma etkisinin bir sonucu olarak dalgalanmaların olmadığı sabit bir toplam enerjinin oluşması için daha uzun bir zamanda dağılımın dengelenmesi gerekir(Yonezawa, 1990). Bunun yanında zeolit örgüsünde adsorbe kümelerinin sıcaklığı ile etkilenmektedir. Bu yüzden NVT algoritması fiziksel geçerliliği daha çok yansıtacaktır.

4.2.1. Mikrokanonik topluluk (sabit-NVE)

V hacminde N parçacıktan oluşan bir sistemin toplam enerjisi E, süreç boyunca korunuyor olsun. Yolak üzerindeki herhangi bir niceliğin ortalamasından elde edilen değer, NVE'nin korunan değerinde bu niceliğin sonuç değeridir. Yani NVE'nin bu belirlenen değerinde hesap yapılır.

Bu tür ortalamalar, tanımlanan enerjiye sahip faz uzayının bütün parçaları arasında bir süreçten geçiyorsa, mikrokanonik topluluk üzerinden bir ortalamaya eşittir. Sabit-NVE topluluğuna ait hamiltonyen, N parçacıklı sistemi tanımlayan,

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} U(r_{ij}) \quad (4.35)$$

verilen forma sahiptir. Burada zaman açık olarak denkleme girmez. Klasik mekanikte, hamiltonyen hareket denklemleri çeşitli şekillerde yazılabilir. Zaman katkısı, işlemde Newton hareket denklemi dikkate alarak dahil edilebilir. Newton

hareket denklemi;

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \sum_{i < j} F_i(r_{ij}) \quad (4.36)$$

şeklindedir. Analitik olarak bu ikinci dereceden diferansiyel denklemin 0'dan t'ye kadar iki defa integrali alınır, önce sistemin v_i hızını sonrada r_i konumunu elde ederiz. Konumlar potansiyel enerji katkısını, hızlar ise kinetik enerji katkısını tanımlar. Başlangıç koşullarının belirlenmesi ile, sistem faz uzayında sabit toplam enerjiyi koruyacak şekilde hareket eder.

4.2.2. Kanonik topluluk (sabit-NVT)

Sabit toplam Enerji (E) dışında sistemin izoterm durumu göz önüne alınarak sistem araştırılma yoluna gidilir. Yani sistemi sabit sıcaklıkta muhafaza etmek için bu kez enerji dalgalanmalarına bakılır. Parçacık sayısı (N), hacmi (V) ve sıcaklığı (T) sabit olan bu tür topluluklara kanonik topluluk adı verilir. Toplam enerji, sabit sıcaklıkta korunmayan bir nicelik olduğundan akış, toplam enerji (E) içindeki dalgalanmaları içerecek şekilde kurulmalıdır. Kinetik enerjinin bu toplulukta korunuyor olması önemli bir unsurdur.

$$\langle E_k \rangle = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) \quad (4.37)$$

Bir süreç boyunca ortalama özelliklerin, topluluk ortalamasına eşit olması gerekir. Buraya kadar olan özellikler için kinetik enerjinin sabit olması şartı kullanılmıştır. Artık istenen sıcaklıkta sistem yapılandıktan sonra serbest bırakılır. Böyle bir topluluğun algoritması şu şekilde olmalıdır:

Zaman adım döngüsü

1. Kuvvetlerin hesabı
2. $v^{n+1} g_1(r^n, v^n, F^n)$ hız hesabı
3. $v^{n+1} g_2(r^n, v^n, F^n)$ hız hesabı

4. Kinetik enerji hesabı
5. Hızların ayarlanması

Burada g_1 ve g_2 fonksiyonları tekrarlama ilişkisini, v hızı r konumu ve F de kuvveti göstermektedir. İstenen sıcaklık değeri elde edilinceye kadar hızlar kontrol edilir. Denge haline ulaştıktan sonra istenilen nicelikler hesaplanır.

4.2.3. İzotermal-İzobarik topluluk (sabit-HPN)

İzotermal ve İzobarik toplulukta, N parçacıklı sabit basınç (P) durumu için enerji (E) ve hacim (V) bağımsız değişkenlerdir. Başka bir deyişle, sabit basınç altında bu kez hacimdeki dalgalanmalara bakılacaktır. Bu tip sistemler, dış ortamla adiyabatiktir. Sistem tam olarak izole edilemez. Böylece sistemin iç enerjisi korunmaz. Korunan nicelik entalpi H 'dir (Ray, J.R. and Graben, H.W., 1971). Entalpi $H=E+P_D V$ formundadır. Burada P_D , uygulanan basınçtır. Mekanik dengede iç ve dış basınç birbirine eşittir. Sabit basınç (P) simülasyonu incelenirken hareket denklemlerini değiştirmek durumundayız. Herhangi bir özelliğin hesabı bu toplulukta oluşan süreç boyunca alınan değerlerin ortalaması izobarik-izoentalpik (eşbasıncılı-eşentalpili) topluluk için tanımlanmalıdır.

4.3. Adsorbsiyon ve Difüzyon Simülasyonu

Monte Carlo adsorbsiyon simülasyonunda aşağıdaki yaklaşımlar kullanılır.

- Adsorbe olmayan ve adsorbed etkileşimleri ele alınmaz.
- Zeolit örgü rijittir.
- Adsorban moleküller rijittir.

Bu varsayımlar ile potansiyelle yalnızca adsorbed zeolit etkileşmelerini içerir. Potansiyelle çift potansiyel ile yaklaşılır. Böylece verilen bir konfigürasyonun ortalama potansiyel enerjisi,

$$\langle E_{pot} \rangle_{\Gamma} = \sum_{ij} \Phi_{ij} \quad (4.38)$$

Burada i ve j sırasıyla zeolitte ve adsorbsiyondaki tüm atomları gösterir. Φ_{ij} Lennard-Jones ve kolomb potansiyelinin bir konfigürasyonudur. Simülasyon

oluşumu boyunca tüm konfigürasyonların üzerinden elde edilen Monte Carlo simülasyonundan adsorpsiyon entalpisi elde edilebilir.

$$\langle Q_s \rangle = 1/M \sum_{i=1}^M A(\Gamma_i) \quad (4.39)$$

Birim hücre sınırlarının etkileri ihmal edildiği için periyodik sınır koşulları kullanılmıştır. Bilgisayar zamanı kaydedildiği için potansiyeller belirlenmiş bir yarıçapta yani bir birim hücrenin büyüklüğü mertebesinde düzenlenmiştir. İstatiksel güvenilirliğin oluşturulması için 10.000 Monte Carlo adımına bölünebilir. Etkileşme enerjisinin standart sapması bu alt bölümlerden hesaplanabilir. Monte Carlo simülasyonu ile moleküler dinamik simülasyonlar adsorbed ve zeolit örgülerin her ikisi içinde rijit varsayımını kullanır. Ancak adsorbed-adsorbed etkileşimleri ihmal edilemez. Çünkü i . adsorbedin potansiyel enerjisi,

$$E_{pot,i} = \sum_{\tau} \Phi_{\tau,i}^{(1)} + \sum_{j>i} \Phi_{i,j}^{(2)} \quad (4.40)$$

ile verilir. Burada τ zeolit örgüdeki tüm atomları üzerinden alınır ve j i . adsorbed'ten ayrı olan tüm adsorbedler üzerinden alınır. $\Phi^{(1)}$ adsorbed - zeolit etkileşmesidir. $\Phi^{(2)}$ adsorbed – adsorbed etkileşmesidir. Yörüngenin herhangi bir özel i zamanında kümesinin toplam ortalama potansiyel enerjisi

$$\langle E_{pot} \rangle_i = 1/N \sum_{i=1}^N \{ \sum_{\tau} \Phi_{\tau,i}^{(1)} + 1/2 \sum_{j>i} \Phi_{i,j}^{(2)} \} \quad (4.41)$$

ile verilir. Burada N zeolitteki adsorbedlerin sayısıdır. $1/2$ katsayısı çift katkıdan dolaydır. Eş.(4.40) ve Eş.(4.29)'i kullanılarak i parçacık üzerine etkiyen kuvvet hesaplanabilir.

$$F_i(t) = -d/dr \{ \sum_{\tau} \Phi_{\tau,i}^{(1)} + \sum_{j>i} \Phi_{i,j}^{(2)} \} \quad (4.42)$$

$F_i(t)$ zamanın bir fonksiyonudur. Çünkü $\Phi^{(1)}$ ve $\Phi^{(2)}$ zamana bağlıdır. $F_i(t)$ bir vektördür ve potansiyel i ise bir skalerdir. Bir zeolitte gözeneklerde moleküllerin göç etmesi için bir kuvvet alanı Eş.(4.42) ile tanımlanır. Bu kuvvet alanı MD algoritmasında doğrudan kullanılabilir. Yörüngelerin difüzyonu Einstein bağıntısı ile kolayca hesaplanır.

$$D = 1/6 \langle r^2 \rangle / t \quad (4.43)$$

$$\langle Q_s \rangle = 1/t \sum_{i=1}^M \langle E_{pot} \rangle_i \cdot \delta t_i \quad (4.44)$$

Burada $\langle E_{pot} \rangle$ potansiyeli Eş.(4.41)'i ile verilir. M simülasyon için ele alınan zaman adımdır. δt_i ise zaman adımlarının uzunluğudur.

4.4. Zeolit A'da Argon Adsorpsiyonun Monte Carlo Simülasyonu ile İncelenmesi

5A zeolitleri içerisinde adsorbe edilen argon gazı Lennard-Jones sistemi için geçerli olan termodinamik ve enerji özelliklerini incelemek üzere G.C.M.C. simülasyonları çalışmaları yapılmıştır (Suh S.H., 1995).

kabul edilebilir gözeneklere sahip birim yapısı olan zeolit maddeler saflaştırma, ayrıştırma ve iyon değiştirme gibi endüstriyel uygulamalarda önemli rol oynamaktadır. Birçok durumda zeolit yapı bu uygulamalar içinde etkisi görülen temel faktör olarak görülmektedir (Cheetham, A.K., 1992). Zeolitlerin gözenek büyüklüğü, şekli ve boyutu sadece boşluk kafeslerine bağlı değil aynı zamanda kafessiz yapıda bulunan nötürleşmiş katyonların çeşitlerine de bağlıdır (Suh S.H., 1995). Örneğin A tipi zeolitteki sodyum katyonları yarık yarıçapı 4 Å'dan (4A zeoliti) 5 Å'a genişler. Halbuki potasyum katyonları yaklaşık 3 Å' daralır. Bu iyon değiştirme prensibi uygun bir çözeltide veya eriyik tuzda zolitin kimyasında geçerli olan seçme optimizasyon tekniklerini etkili hale getirmek için molekül seviyesindeki ilgili termodinamik özelliklerin incelenmesi gerekmektedir. Bu amaca ulaşmak için bir başka yöntem M.C. ve Moleküler Dinamik metotlar üzerinden bilgisayar temelli moleküler simülasyonları kullanmaktır. Prensip olarak eğer herhangi bir gözenek yapı ve iç aksiyon potansiyelleri ile ilgili doğru bilgiye sahipse bu küçük bilgiden hareketle bir makroskobik değeri elde edebilme şansına sahiptir. Şu an geçerli olan değişik zeolit sistemlerdeki hesaplama çalışmaları iki gruba ayrılır. Bunlardan birincisi referans olarak ideal gözenek modelini kullanır (Zygmunt, S.A. ve ark., 1995), bir diğeri de karmaşık geometrik faktörleri ihtiva eden daha gerçekçi modelle ilgilenir (Yashonath, S., 1988).

Burada dış faz gazı denge şartları altında 5A zeolit boşlukları içine hapsedilen argon gazlarının termodinamik ve enerji özelliklerini incenmiştir. Adsorpsiyon karakteristiklerinin önemli özelliklerini ve zeolit sistemdeki ilgili

enerji dağılımı açıklama için G.C.M.C simülasyonu çalışması yapılır. Sistemin grand canonic (G.C.) genel tesir kimyasal potansiyelin bulk fazı içerisindeki eşit olması gerekmektedir. Gözenek fazı içerisinde adsorbe edilen molekül sayısının bu tesir içerisinde düzensiz bir şekilde değişmesine izin verildiğinde bulk fazı ve gözenek fazı arasındaki dağılmış olan model sistemlerin adsorpsiyon karakteristiklerinin elde edilmesinde en uygun yöntem grand canonic monte carlo hesaplamasıdır.

4.4.1. Model ve Hesaplama Metotları

Suyu çıkarılmış 5A zeoliti birim hücresi için $(Ca_4 Na_4 [(SiO_2)_{12}(AlO_2)_4])$ iki boyutlu kristal yapı gösterilebilir. Kristal yapı için atomik koordinatlar X-ray kristolografik analizler ile elde edilen tam atomik pozisyonlardan alınır. Hesaplamayı basitleştirmek için içerisinde kafes atomlarının ve katyon atomlarının pozisyonlarının katı zeolit sistemi modellenmiştir (Szostak, R., 1992). Bu modelde ilk olarak sorpsiyon simülasyonları sırasında moleküllerin girişi ile zeolit yapının değişmediği varsayılmıştır. Burada 5A zeolit gözenekleri içerisinde adsorbe edilen argon gazları ele alınır. Argon-argon ve argon-zeolit atomları arasındaki etkileşim enerjileri çift katlı Lennard-Jones 6-12 modelinin basit potansiyel fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu teorik yaklaşımlar London denklemi, Slater-Kirkwood denklemi, Kirkwood-Muller denklemleriyle yapılmaktadır. Zygmunt ve arkadaşlarına göre bu yaklaşımlar yalnızca model parametrelerinin tahmin edilmesini sağlar (Zygmunt, S.A. ve ark., 1999) ve teorik hesaplamalar 6 kat'a kadar olabilecek farklılaşmaları ihtiva eden ayrışma sabitleri içerir. Uygun itme parametreleri denge uzaklığında kuvvetin sıfır olma şartı kullanılarak elde edilmiştir. Elektrik alanlarında kaynaklı elektrik akımı meydana getirme etkileri argon-zeolit potansiyelleri modelinde dikkate alınmaz. Çünkü argon kutuplanabilirliğinin yeterince küçük olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak zeolit içindeki küçük ve kutuplanmamış moleküller için elektrostatik etkileşimler ihmal edilebilir. Ancak şuna dikkat edilmelidir ki burada kullandığımız yaklaşım daha büyük ve daha kutuplanabilme özelliğine sahip moleküller için, örneğin zincir moleküller için geçerli olmayabilir (Nicholson, D. ve ark., 1982).

Zeolit kafesteki dağılmış olan yüklü katyonlar oksijen atomları belli bir iyonik karakterde bulunur ki be ihmal edilemez. Burada uygulanan G.C.M.C. simülasyonları Adam's tarafından ortaya konulan asimetrik örnekleme algoritması üzerine dayanmaktadır. Temel döngü iki bağımsız basamak içermektedir. Brinci basamakta parçacık, verilen bir maksimum yer değiştirme içinde rasgele hareket eder. Bu hareket toplam potansiyel enerji değişimine göre ya kabul edilir, ya da reddedilir. Bu süreç herkes tarafından bilinen canonic monte carlo metodunun bir ifadesidir. İkinci basamakta rasgele seçilen bir parçacığın ilave edilmesi veya çıkarılması şeklinde yeni deneme konfigürasyonlarına ortaya konulur. İlave edilme veya çıkarılmanın başarısı hem potansiyel enerji değişimini hem de kimyasal potansiyel parametresi ile kontrol edilir. Bu olay gerektiği kadar tekrar edilir ve her basamakta denge özellikleri tekrar düzenlenir.

4.5. Simülasyon ve Animasyon Teknikleri

Bu tez çalışmasında Java ve Fortran programlama dilleriyle moleküler dinamik metodu ve grand canonic monte carlo metotları yardımıyla bir simülasyon çalışması yaptık. Ek 1 de fortran programla dili ile yapılan farklı potansiyel enerjiler sahip moleküllerin gruplar halinde potansiyel enerji değerlerine göre toplanabilmeleri için bir simülasyon örneği hazırlandı. Ancak bu simülasyon unix tabanlı ve online sistemle çalışmakta ve sonucu elde ederek programa verileri iletmektedir. Bu simülasyon çalışması görsel olarak HTML formatında web sayfası içeriğinde ve bir takım java scriptlerle desteklendi. Benzetim sırasında zeolit A'da farklı sıcaklık ve farklı basınçlarda moleküllerin adsorpsiyonu simüle edildi. Bunun yanında Flash programı ile simüle ettiğimiz zeolit A yapısında farklı gazların nasıl adsorbe edilebileceğini animasyon tekniğiyle gerçekleştirdik. Animasyon esnasında veriler sabit olarak verilmiştir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

İstatiksel mekanikte bazı problemlerin çözümü tam olarak sağlanamazken, bu tür benzetim metotları ile sonuca ulaşılabilir. Benzetim sonuçları teori ve deneysel veriler arasındaki doğruluk payını ortaya çıkarmaktadır.

Bu tür çalışmalarda Monte Carlo ve Moleküler Dinamik benzetim metotları kullanılmaktadır. Monte Carlo metodunda sistemi tanımlayan konfigürasyonlar rasgele sayı üretici kullanılarak üretilmektedir ve sistemin makroskobik niceliklerini incelemek için kullanılır. Sistemin deterministik gelişimi, uygun bir hamiltonyen yardımı ile gerçekleştirilmektedir ve sistemin istatistik yapısı büyük bir faz uzayının karmaşıklığından meydana gelmektedir. Bu tür algoritmalarda sıcaklık bir giriş parametresi olarak kullanılmamakta ve sıcaklık değeri farklı serbestlik dereceleri arasında enerjinin eş bölüşümü kullanılarak hesaplanmaktadır. G.C. dağılımda kimyasal potansiyel, hacim ve sıcaklık gibi özellikler korunur. Bazen kimyasal potansiyel μ ile ilişkili z aktivite sabiti bir G.C.M.S çalışmasında oldukça elverişli olmaktadır. G.C.M.C simülasyonunda parçacıkların sayısı Monte Carlo simülasyonu süresince değişebilir. Monte Carlo adsorbsiyon simülasyonunda aşağıdaki yaklaşımlar kullanılır.

- Adsorbe olmayan ve adsorbed etkileşimleri ele alınmaz.
- Zeolit örgü rijittir.
- Adsorban moleküller rijittir.

Bu varsayımlar ile potansiyelle yalnızca adsorbed zeolit etkileşmelerini içerir.

Moleküler Dinamik Simülasyon (MDS) çok parçacıklı sistemlerin dinamik özelliklerini incelemede kullanılır. MDS, sistemi oluşturan parçacıkların sabit toplam enerjide klasik hareket denklemlerini nümerik olarak çözmekten ibarettir. Zamana bağlı olarak atom veya moleküllerin konum, hız veya yönelimlerinin nasıl değiştiğini tanımlamaktadır. İlk simülasyon teknikleri, tanımlanan bir sistem içinde hareket boyunca enerjinin sabit kalması düşünülerek ortaya çıkmıştır. Buna göre, mikrokanonik toplulukta parçacık sayısı (N), hacmi (V) ve enerjisi (E) sabit olarak alınır. (Bununla birlikte bir çok durumda sistemin sıcaklığını (T) sabit alarak da sistem simüle edilebilmektedir;

Moleküler Dinamik metodunda ise hesaplamalarda rasgele sayı üretici kullanılmamakta ve tamamen zamanın değişimine bağlı olarak sistemi belirlenir. Bu simülasyon çok parçacıklı sistemin dinamik özelliklerini incelemeye kullanılır.

Bir moleküler dinamik simülasyonu ile neler yapılabilir. Bir Monte Carlo yöntemi ile yapılan herşey yapılabilir. Örneğin istatistiksel termodinamik özelliklerin belirlenmesi (sıcaklık ve basınç gibi). Ayrıca difüzyonun belirlenmesi, zeolit gözeneklerde adsorblanmış moleküllerin, adsorbladığı konumlarda kalma zamanları. Bu dinamik özellikler zaman ortalaması ile elde edilir.

Monte Carlo simülasyonu ile moleküler dinamik simülasyonlar adsorbed ve zeolit örgülerin her ikisi içinde rijit varsayımını kullanır. Ancak adsorbed-adsorbed etkileşimleri ihmal edilemez.

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama; simülasyon, ikinci aşama; animasyon. Simülasyon işlemi yapılırken Java ve Fortran dilleri, animasyon yapılırken Flash programı kullanıldı. Simülasyon aşamasında öncelikle bir birim sistem tanımlandı. Bu atomların konumları, sıcaklık, basınç ve hacim gibi nicelikler göz önüne alınarak yapıldı. Daha sonra bu parçacıkların ekte verilen program sayesinde sahip oldukları potansiyel enerjilerine göre konumları belirlendi. Bu işlemin sonucunda parçacıkların sıcaklık, basınç ve hacme göre fonksiyonel hareket denklemleri ifade edildi. Atomların başlangıç konumlarından denge konumuna gelme süreleri incelendi.

Bu sonuçlardan, zeolitin sahip olduğu gözeneklerinde maddelerin saflaştırma, ayırıştırma ve iyon değişimi gibi endüstriyel uygulamalarında olduğu görülmektedir. Zeolitlerin gözenek büyüklüğü şekli ve boyutu sadece boşluk örgü kafeslerine bağlı değil aynı zamanda yapıda bulunan nötürleşmiş katyonlarında çeşitlerine de bağlıdır.

Zeolit yapılarda ki adsorpsiyon mekanizmaları simülasyonları son yıllarda gelişme göstermiştir. Bu çalışmalar ülkemizde az olmasına rağmen gün geçtikçe bu tür çalışmaların artacağı kanısındayız.

KAYNAKLAR

1. BRECK, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, Newyork, (1974)
2. YÖRÜKOĞULLARI E, *Fiziksel Adsorpsiyon I-II Ders Notları*, Eskişehir, (1997).
3. NEEL, D., *Quantification of BTX Sorption to Surface- Altered Zeolites*, New Mexico Institute Of Minin gang Tecnology, (1992).
4. ERSOY, B. *Çeşitli Yüzey Aktif Maddelerin Kliptilolit üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi ve Modifiye Kliptilolit ile sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2000).
5. LEJA, J. *Surface Chemistry of Fronth Flotation*, Plenum Pres, New York, (1982).
6. GOTTARDI, G. ve GALLI, E. *Natural Zeolites*, Springer- Verlag, Berlin, (1985).
7. MEIER, W.M., *Zeolite Structures in Molecular Sieves*, Society Of Chemical Industry, London, (1968).
8. BARRER, R.M, *Zeolite and Clay Menerals As Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Pres, London, (1978).
9. FLANIGEN, M., *Zelites and Molecular Sieves an Historical Perspective*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
10. VIRTÀ, R.L. *Mineral Industry Surveys*, US. Geological Survey, (1998).
11. HAILE, J.M., *Molecular Dynamics Simulation*, A Wiley-Int. Pub., NewYork, (1992).
12. YONEZAWA, F., *Molecular Dynamics Simulation*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
13. HEERMAN, D.W., *Computer Simulations Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, Berlin., (1990).
14. GOLDSTEIN, H., *Classical Mechanics*, Addision-Wesley Publishing Company, Inc, (1980).

15. NUSTERER, E. ve BLÖCHL, P.E., *Interaction of Water and Methonal with a Zeolite at High Coverages*, (1996).
16. LEE S.H. ve CHAI S.G., *Moleculer Dynamics Simulation Study of Zeolite A*, Korea, (1997).
17. SUH, S. H., *Monte Carlo Studies of Argon Adsorbed in 5A Zeolite Cavities*, Korean, (1995).
18. CHEETHAM, A. K. ve GALE, J. D. In *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*; Catlow, C. R. A. Ed.; Academic Pres, New York, (1992).
19. ZYGMUNT, S.A. ve CURTISS, L.A., *Computational Studies of H₂O Adsoption in Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, (1995).
20. YASHONATH, S.; DEMONTIS, P. ve KLEIN, M. L. *A Moleculer dinamics Study of Methane in Zeolite NaY*, Chem. Phys. Lett., (1988).
21. SZOSTAK, R. In *Handbook of Molecular Sieves*; Van Nostrand Reinhold: New York, (1992).
22. CURTISS, L.A. ve ZYGMUNT, S.A., *Computational Studies of Ethane Cracking in Cluster Models of Zeolite H-ZSM5*, Amsterdam, (1999).
23. NICHOSON, D. ve PARSONAGE, N.G., *In Computer Simulation and the Statictical Mechanic of Adsorption*, Academic Press, Newyork, (1982).

EK-1 Programlama Örneği

Fortran programlama dili ile, zeolit içerisinde bulunan moleküllerin potansiyel enerjilerine göre toplanabilirliğini ifade eder.

```
=====
c
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  DIMENSION X(99),Y(99),Z(99),TIS(5000),EISO(5000)

=====
c
  OPEN(UNIT=98,FILE='quenched-ni4.out',STATUS='old')
  OPEN(UNIT=8,FILE='r-w.in',STATUS='old')
c
  OPEN(UNIT=99,FILE='quenched.son',STATUS='new')
  OPEN(UNIT=97,FILE='prb.out',STATUS='new')

=====
c
  Read(8,*) M,NN
c
  NN=5000
c
  M=8
  NIS=1

  DO 3 II=1,NN
  TIS(II)=0.
3
  CONTINUE

  DO 10 J=1,NN
  Read(98,149) NOTHER,NCHEM,QTOL,NQUENC,MSTQUE
c
  Read(98,139) DIFTEN,POTEN/1.6021892D-12,TEN/1.6021892D-12
  Read(98,139) DIFTEN,POTEN,TEN
  Read(98,159)
  DO 20 I=1,M
  Read(98,371) X(I),Y(I),Z(I)
20
  CONTINUE
  Read(98,*)
  Read(98,1271) NSTEP
  IF(J.EQ.1) THEN
  EISO(1)=TEN
  WRITE(97,*) 'ISOMER =',J,EISO(J)
  DO 25 IJ=1,M
  WRITE(97,371) X(IJ),Y(IJ),Z(IJ)
25
  CONTINUE
  ENDIF
  N=NIS
  TR=1.
  DO 5 I=1,N
  DIFF=EISO(I)-TEN
  IF(DIFF.EQ.0.) THEN
```

```

    TIS(I)=TIS(I)+1.
    TR=DIFF
    ENDIF
5   CONTINUE
    IF(TR.EQ.1.) THEN
    NIS=NIS+1
    EISO(NIS)=TEN
    TIS(NIS)=TIS(NIS)+1.
    WRITE(97,*) 'ISOMER =' ,NIS,EISO(NIS)
    DO 70 JI=1,M
    WRITE(97,371) X(JI),Y(JI),Z(JI)
70  CONTINUE
    ENDIF

```

c=====

```

    TT=0
    DO 555 JJ=1,NIS
    PRB=TIS(JJ)/NN
    Write(97,71) JJ,EISO(JJ),TIS(JJ),PRB
71  FORMAT(2x,I4,3x,f11.6,2x,f8.1,3x,f8.5)
555  CONTINUE

149  FORMAT(1X,'NOTHER=',I4,2X,'NCHEM=',I4,2X,'QTOL=',D20.10,/,
X   ' NQUENC=',I4,2X,'MSTQUE=',I8,/)
139
FORMAT(1X,'DIFTEN=',D20.10,1X,'POTEN=',D20.10,2X,'TEN=',D20.10,/)

159  FORMAT(' COORDINATES OF THE QUENCHED Ni-CLUSTER',/)

371  FORMAT(E20.10,1x,E20.10,1x,E20.10)
1271 FORMAT(2X,'NSTEP=',I8,/)

```

c=====

c=====

```

stop
end

```