

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

Ethem AKTÜRK

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos- 2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ethem AKTÜRK'ün ZEOLİT X YAPISINA BAZI MOLEKÜLLERİN ADSORPSİYONU'NUN BİLGİSAYAR SİMÜLASYONU VE ANİMASYONLA GÖSTERİMİ 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	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof.Dr.Önder ORHUN	
Üye	: Prof.Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI	
Üye	: Yard.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. ~~Jahan~~ ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Ethem AKTÜRK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Önder ORHUN

2002, 80 sayfa

Bu tezde bilgisayar uygulamalı fizikte kullanılmış bazı tekniklerin bir tanımını vermek tasarlanmıştır. Pek çok moleküler modelleme üç aşamadan oluşur. İlk aşamada, sistemde moleküller içi ve arası etkileşimleri tanımlamak için bir model seçilir. Moleküler modelleme çalışmasının ikinci aşaması Moleküler dinamik veya Monte Carlo simülasyonu gibi hesaplamalardır. Bu nedenle ilk olarak, olasılık teorisi ve dağılımların teorik alt yapıları genel olarak incelenmiştir. Daha sonra, Monte Carlo simülasyon yöntemleri ve moleküler dinamik simülasyon yöntemlerinin temel özelliklerini ele aldık. Moleküler dinamik ve Monte Carlo simülasyon yöntemleri çoğu yönden birbirinden farklıdır. En belirgin fark, moleküler dinamiğin sistemin özelliklerinin zamana bağımlılığı hakkında bilgi verirken Monte Carlo simülasyonunun zamandan bağımsız olmasıdır. Bu tez de ayrıca Monte Carlo yöntemleri, moleküler dinamik simülasyonu ve animasyon yardımıyla zeolit X de herhangi bir molekülün adsorpsiyonu incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Simülasyon, Zeolit X, Animasyon, Adsorpsiyon,
Dağılımlar**

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SHOWING WITH ANIMATION AND COMPUTER SIMULATION OF ADSORPTION OF SOME MOLECULES TO STRUCTURE OF ZEOLITE X

Ethem AKTÜRK

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physics Program

Supervisor: Prof.Dr.Önder ORHUN

2002, 80 pages

This thesis was intended to provide an introduction to some of the techniques used in computational physics. Most molecular modeling involve three stages. In first stage, a model is selected to describe the intra-and inter molecular interactions in the system. The second stage of a molecular modeling study is calculation itself, such as a molecular dynamics or Monte Carlo simulation. For this reason, firstly, some of the theoretical background to probability theory and ensembles was taken up. Afterwards, Major features of Monte Carlo simulation and molecular dynamics was examined. The molecular dynamics and Monte Carlo simulation methods differ in a several ways. The most obvious difference is that molecular dynamics provides information about the time dependence of the properties of the system, whereas Monte Carlo simulation is independent of time. In this thesis, adsorption of any molecules in zeolite X by means of Monte Carlo methods and Molecular dynamics simulation method and animation were also given.

Keywords: Simulation, Zeolite X, Animation, Adsorption, Ensembles

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleőmesini sağlayan, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Prof.Dr.Önder ORHUN'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Kaynak yardımında bulunan saygıdeğer hocam Prof.Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na ve Yard.Doç.Dr. Fikret ER'e en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalıőmam sırasında yardımını esirgemeyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Öğretim Görevlisi Mahmut KANTAR'a teşekkür ederim.

Tezimin her aőamasındaki katkı ve desteğinden dolayı solmayan hayat ieėim canım eőim Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı öğrencisi Olcay ÜZENĐİ AKTÜRK'e en içten teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	Vii
TABLolar DİZİNİ.....	Viii
SİMGELER DİZİNİ.....	iX
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1. Temel Olasılık Kavramları.....	3
1.2. Sürekli Teorik Dağılımlar.....	5
1.2.1 Düzgün dağılım.....	5
1.2.2 Gamma dağılımı.....	5
1.2.3 Beta dağılımı.....	6
1.2.4 Gauss (Normal) dağılımı.....	6
1.2.5 Ki kare dağılımı.....	8
1.2.6 t dağılımı.....	8
1.3. Kesikli Dağılımlar.....	9
1.3.1 Binom dağılımı.....	9
1.3.2 Poisson dağılımı.....	10
1.3.3 Geometrik dağılım.....	11
2. MONTE CARLO YÖNTEMLERİ VE SİMÜLASYON.....	13
2.1. Giriş.....	13
2.2. Rassal Sayılar.....	14
2.2.1 Kare ortaları üretici yöntemi.....	14
2.2.2 Doğrusal uyumlu üretic yöntemi.....	15

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.3 Eklemeli Fibonacci üretici.....	15
2.2.4 Marsaglia rassal sayı üreteçleri.....	16
2.3. Rassal Değişkenlerin Türetilmesi.....	16
2.3.1 Ters dönüşüm yöntemi.....	17
2.3.2 Reddetme yöntemi.....	17
2.3.3 Karışım yöntemi.....	18
2.4. Merkezi Limit Teoremi.....	18
2.5. Monte Carlo İntegrasyonu.....	19
2.6. Metropolis Algoritması.....	20
2.7. Moleküllerin MC Simülasyonu.....	22
2.7.1 Rijit moleküller.....	22
2.8. Biaslanmış Monte Carlo Metotları.....	24
2.9. Farklı Dağılımlardan MC Örnekleme.....	26
2.9.1 Grand kanonik MC simülasyonları.....	27
3. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON.....	29
3.1. Giriş.....	29
3.2. Stokastik Dinamik.....	30
3.3. Faz-Uzay Yörüngeleri.....	31
3.4. Makroskopik Özelliklerin Belirlenmesi.....	32
3.5. Temel Termodinamik Özellikler.....	34
3.5.1 Enerji.....	34
3.5.2 Isı kapasitesi.....	34
3.5.3 Basınç.....	35
3.5.4 Sıcaklık.....	36
3.6. Moleküler Simülasyonun Pratik Yönü.....	36
3.6.1 Simülasyonun kurulması ve çalışması.....	36
3.6.2 İlk konfigürasyonun seçimi.....	37
3.7. Sınırlar.....	38
3.7.1 Periyodik sınır koşulları.....	38
3.7.2 Periyodik olmayan sınır koşulları.....	40

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.8. Uzun Menzilli Kuvvetler.....	42
3.8.1 Ewald simülasyon yöntemi.....	42
3.9. Sürekli Potansiyelli Moleküler Dinamik.....	45
3.9.1 Sonlu fark yöntemi.....	45
3.10. MC ve MD Yöntemleri Arasındaki Farklar.....	48
4. ZEOLİTLER.....	50
4.1. Giriş.....	50
4.2. Adsorpsiyon.....	53
4.2.1 Adsorplanan madde.....	54
4.3. Adsorpsiyon Denklemleri.....	55
4.3.1 Freundlich denklemi.....	55
4.3.2 Langmuir denklemi.....	56
4.3.3 BET denklemi.....	57
5. ZEOLIT X.....	58
5.1. Zeolit X' de Adsorpsiyonun İncelenmesi.....	59
5.2. Etkileşme Modellerinin İncelenmesi.....	62
5.2.1. Çatı ile N ₂ ve O ₂ 'nin etkileşmesi.....	62
5.2.2. Ekstra yapı katyonlarıyla N ₂ ve O ₂ 'nin etkileşmesi.....	64
5.3. CaSLX zeolitin de Azotun Adsorpsiyonu.....	64
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	67
KAYNAKLAR	70
EKLER.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

4.1. Si atomlu dörtyüzlünün oluşumu	50
4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları	51
4.3. Zeolitlerde ikincil yapı birimleri.....	52
4.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.....	54
5.1. Zeolit X'in çatı yapısının şematik gösterimi.....	58
5.2. Zeolit X'de katyon kısımlarının şematik olarak gösterimi.....	59
5.3. Silikatda N ₂ ve O ₂ için gerçekleşmiş konfigürasyonların enerji dağılımı.....	63
5.4. a) S _{II} konumları üzerine Ca ²⁺ katyonlarının düzgün dağılımıyla zeolite CaLSLX de izole edilmiş süper kafeslerin gösterimi b) düzgün bir katyonik dağılım için azotun moleküllerinin enerji yoğunluğu	65

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

5.1. GCMC simülasyonunda O(zeolit içindeki), N ₂ , O ₂ ve CH ₄ için kullanılan parametreler	63
5.2. T=298 K ve 0.2 bar da silikat da N ₂ ve O ₂ 'nin adsorpsiyonu.....	63

SİMGELER DİZİNİ

- λ : de Broglie dalgaboyu
- W : Virial
- \mathbf{b} : Zamana göre konumun üçüncü türevi
- δt : Moleküler dinamik simülasyonlarda zaman adımı
- P : Basınç
- μ : Kimyasal potansiyel
- Δu : u 'nun standart sapması
- $E(x)$: x rassal değişkeninin ortalaması
- $V(x)$: x rassal değişkeninin varyansı
- $F(x)$: Olasılık dağılım fonksiyonu
- $f(x)$: Olasılık fonksiyonu
- \bar{x} : x 'in ortalaması veya beklenen değeri
- \bar{n} : n 'nin ortalaması veya beklenen değeri
- U : Potansiyel enerji
- ΔD : Bir parçacığın yok olma olasılığı
- ΔC : Bir parçacığın var olma olasılığı
- \bar{A} : A niceliğinin beklenen değeri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojinin yeterli düzeyde olmayışından dolayı, deneysel çalışma öncesi yapılan ve karmaşık matematiksel yöntemlerin kullanılmasını zorunlu kılan teorik çalışmalar da çağdaş fiziğin kapsamına girmiştir. Matematikle fiziğin birleştiği matematiksel fizikteki çalışmalarda büyük ölçüde bilgisayar kullanılmaktadır.

Başlangıçta insanoğlunun hesap yapmak için yararlandığı tek kaynak parmaklarıydı, daha sonraları tellere dizilmiş boncuklar kullanıldı, daha sonra kesirlerin bulunmasıyla birlikte kağıt üzerinde hesaplar yapmaya başladılar. Taş devrinden bugüne kadar insanlar baltadan uzay aracına dek yüzyıllar boyunca buluşlar gerçekleştirmiştir. Bu buluşların temelinde fizik bilimindeki gelişmeler yatmaktadır. Fizik bilimindeki gelişmeler sonucunda mühendislikte büyük ilerlemeler olmuş ve bunların neticesinde teknolojiye inanılmaz bir gelişme süreci başlamıştır. Teknolojideki ilerlemeye en iyi örnek olarak bilgisayarları verebiliriz. Başlangıçta bir oda büyüklüğündeki bilgisayarlar, yerini boyutları küçülmüş daha hızlı ve daha fazla işlevli bilgisayarlara bırakmıştır.

Deneysel çalışmaların geçmişe göre çok daha fazla çaba ve masraf gerektirmesi deney yapmayı daha zorlaştırmıştır. Bu nedenle, özellikleri bilinmek istenen sistemi laboratuvarında gerçekleştirmeden önce tasarlamak için yeni yöntemler bulunmaya çalışılmıştır. Bilgisayar teknolojisindeki ilerlemeler sayesinde sistemin teorik bilgilerinden yararlanılarak bilgisayar ortamında, simülasyon adı verilen yöntemle, sistemin bir benzeri oluşturulur ve sistemin özellikleri bu yolla belirlenebilir. Simülasyon yardımıyla deneysel çalışmanın parasal ve zamansal karşılığı büyük bir oranda azaltılmıştır. Kurulan hipotezlerin bilgisayar simülasyonu yardımıyla tutarlılığı incelenebilir. Gerçek dünyada bir olayın tekrar gözlenmesinin hemen hemen mümkün olmadığı durumlarda bilgisayar aracılığı ile model oluşturulup olayı tekrar tekrar yaratmak ve modelin verilerini olduğu gibi yeniden görmek mümkün olur. Deneyin tekrarlanması mümkün olmayan ancak deney sonuçlarının güvenilir olup olmadığını bilmediğimiz durumda simülasyondan yararlanabiliriz. Yukarıda söylenen sebepler ve bunların dışındaki bazı etkenler sonucunda simülasyon her alanda kullanılmaya başlamıştır. Bunlara birkaç örnek olarak çekirdek tepkimeleri deneyleri, çarpışma deneyleri, kimyasal tepkimeler, mikro ve makro sistemlerin

moleküler yapı analizi, meteorolojik istatistikler, tüm istatistiksel fenomenleri verebiliriz. Nükleer fizikte teorik çalışmalar sonucunda yeni parçacıkların varolması gerektiği, matematiksel ifadeler elde edilerek bunların fiziksel yorumundan elde edilir. Bunları deneysel olarak ispatlamak için çok uzun zamana ve bu ihtiyacı karşılayacak büyük reaktörlere gereksinim vardır. Ancak elde edilen denklemler simüle edilerek böyle bir parçacığın var olduğu bulunabilmektedir. Buna benzer olarak parçacık fiziğindeki temel parçacıkların birbirleriyle çarpıştırılıp yeni parçacıklar elde edilmesi olayında da simülasyondan yararlanılmaktadır. Bu tür çalışmaların başlangıcında çarpışmalar teorik olarak ele alınır. Elde edilen denklem ve teorik veriler yardımıyla simülasyon için bir model oluşturulur. Bu model yardımıyla çarpışma olayları simüle edilerek çarpışmayla ilgili istenilen veriler elde edilir. Günümüzde uçak yapımında ve araba yapımında ve daha birçok mühendislik çalışmalarında da simülasyon kullanılmaktadır. Örneğin uçakların aerodinamiği çok önemlidir. Kanatlardaki hava sürtünmesini azaltmak için kanatların şekillerinin belirlenmesi kanatlarda oluşan hava basıncın belirlenmesi gibi pek çok işlem daha güvenilir ve daha elverişli bir şekilde artık simülasyonla yapılmaktadır. Kanatların biçimi ve hava akış çizgileri çizdirilerek, simülasyon yardımıyla kanatlarda hava akış çizgilerinin nasıl değiştiği ve kanatlarda oluşan basınç farkı gibi önemli bilgiler elde edilmektedir. Simülasyon işlemi yalnızca uçağın kanatları için değil üretildiği malzemenin tüm ince ayrıntılarına kadar uçak modeli oluşturularak simüle edilmektedir. Otomobil sektöründe eskiden bir arabanın çarpışma sonucunda ne tür bir hasara uğrayacağı ne kadar güvenilir olduğu, hangi koşullara dayanabildiğini anlamak için bir dizi ve çok uzun süren deneyler yapılırdı. Bir ürünün üretimini başlatmadan önce hem uzun bir zaman hem de çok büyük masraf gerekiyordu. Artık arabaların gövde yapısından balans ayarına kadar her şey, ilk önce bir model oluşturularak bu modelin simülasyonu sonucunda elde edilmekte, hangi koşullar altında hangi sonuçların alınacağı güvenli bir şekilde yapılmaktadır. Simülasyon sonucunda alınan verilerden ürün üretilerek deneysel güvenilirliği de test edilmek suretiyle üretime başlanmaktadır. Bu tür simülasyon çalışmalarına günümüzde çok sayıda örnek verilebilir.

Simülasyon için iki ana yöntem kullanılmaktadır. Bunlar Monte Carlo yöntemi ve Moleküler Dinamik Simülasyon yöntemleridir. Bu iki yöntem sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınarak aralarındaki fark incelenecektir. Bu yöntemleri açıklayabilmek için ilk önce bazı istatistiksel kavramlar ele alınacaktır.

Bu çalışmanın amacı, zeolit X de bazı moleküllerin adsorpsiyonun bilgisayar simülasyonu ve animasyonu'nu göstermektir. Simülasyon yapılırken moleküler dinamik simülasyon yöntemi ve Monte Carlo yöntemi kullanılmıştır. Matlab programlama ve Fortran programlama dili yardımıyla simülasyon programları yazılıp zeolit X de adsorpsiyon olayını bilgisayar ortamında simülasyonu gerçekleştirilmeye çalışılarak adsorpsiyon mekanizmalarının değişik şartlar altında nasıl gerçekleştiği incelenmiştir.

1.1. Temel Olasılık Kavramları

Çok sayıda parçacıktan oluşan makroskopik sistemlerin anlaşılmasında olasılıktan yararlanır. Bu nedenle ilk olarak olasılığın en temel kavramları ele alınacaktır.

Her biri ideal sistemlerin sağladığı koşulları sağlayan ve birbirleriyle etkileşmeyen çok sayıdaki sistemlerin oluşturduğu sistem topluluğuna istatistiksel topluluk adı verilmektedir. Herhangi bir özelliği sağlayan sistem sayısının her zaman aynı olduğu topluluğa da zamandan bağımsız istatistiksel topluluk adı verilir. Bu durumda dengenin çok açık bir tanımı verilebilir. Yalıtılmış makroskopik bir sistemi oluşturan sistemlerin meydana getirdiği istatistik topluluk zamanla değişmiyor ise sistem dengededir.

Bir sistemde, bir r olayının meydana gelme olasılığı olan P_r , N sayıdaki sistemin istatistiksel topluluğu üzerinde tanımlanır. Eğer toplulukta r olayını, N sayıdaki sistemden N_r sayıdaki sistem gerçekleştirirse, r olayının meydana gelme olasılığı

$$P_r = \frac{N_r}{N} \quad (N \rightarrow \infty) \quad (1.1)$$

olarak tanımlanır.

N sayıdaki sistem üzerindeki olasılıklar toplamı bire eşittir. Bu ifade bu olasılıklar için normalizasyon koşulu olarak bilinir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\sum_{r=1}^N P_r = 1 \quad (1.2)$$

Bir kaç olaydan herhangi birisinin meydana gelme olasılığı, her bir olayın meydana gelme olasılıklarının toplamına eşittir. Eğer iki olaydan birisinin meydana gelmesi, diğerinin meydana gelmesine ya da diğerinin meydana gelmemesine bağlı değilse, bu iki olay istatistiksel bağımsız olarak adlandırılır. İki'den fazla istatistiksel bağımsız olayın birlikte meydana gelme olasılıkları her birinin olasılıklarının çarpımıdır. r ve s olayları istatistiksel olarak bağımsız iseler,

$$P_{rs} = P_r P_s \quad (1.3)$$

olarak ifade edilir. u 'nun beklenen değeri \bar{u} ile gösterilir ve

$$\bar{u} = \sum_r P_r u_r \quad (1.4)$$

ile tanımlanır. Burada toplam, u değişkeninin olası tüm u_r değerleri üzerinden alınır. u 'nun varyansı,

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_r P_r (u_r - \bar{u})^2 \quad (1.5)$$

ile tanımlanır. Varyans, u 'nun aldığı değerlerin ortalama değerden sapmasının bir ölçüsüdür. $\overline{(\Delta u)^2}$ varyansı, u 'nun karesi boyutlarda olup, u 'nun olası değerlerinin sapmasının bir ölçüsüdür. Varyansın kare köküne eşit olan u boyutlarındaki niceliğe ise u 'nun standart sapması denir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\Delta u = \left[\overline{(\Delta u)^2} \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

Beklenen değerlerin veya normalizasyon koşullarının bulunmasındaki toplamlar, değişkenler sürekli ise, integrale dönüşür. Örneğin, normalizasyon koşulu bu durumda

$$\int_{a_1}^{a_2} P(u) du = 1 \quad (1.7)$$

olarak ifade edilebilir. $P(u)$ olasılık yoğunluğu olup, $P(u)du$ ise, u ile $u+du$ aralığında u değişkenin bulunma olasılığıdır.

1.2. Sürekli Teorik Dağılımlar

1.2.1 Düzgün dağılım

Sürekli tipteki olasılık ve olasılık yoğunluk fonksiyonuna sahip dağılımların türetiminde kullanılan en basit dağılımdır. $a \leq x \leq b$ aralığında değişen ve

$$\begin{aligned} f(x) &= 1/b-a \quad a \leq x \leq b \\ &= 0 \quad \text{diğer durumlarda} \end{aligned} \quad (1.8)$$

olasılık fonksiyonuna sahip bir x 'in dağılımı olarak ele alınır.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (1.9)$$

Düzenli dağılım gösteren x değişkeninin olasılık dağılım fonksiyonu

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \frac{x-a}{b-a} \quad (1.10)$$

Beklenen değer,

$$M_x = \int_a^b \frac{x}{b-a} dx = E(x) = \frac{b+a}{2} \quad (1.11)$$

olarak bulunur. x 'in varyansı ise

$$V(x) = \frac{(b-a)^2}{12} \quad (1.12)$$

ile verilir (Özdamar 1988).

1.2.2 Gamma dağılımı

α parametrelü üssel rassal değişken olan k 'ların toplamı olarak bir işlem göz önüne alındığında gamma dağılımı bu işlemin incelenmesinde faydalı olmaktadır.

Gamma dağılımının olasılık fonksiyonu

$$f(x) = \frac{\alpha^k x^{(k-1)} e^{-\alpha x}}{(k-1)!} \quad \alpha > 0, k > 0, x > 0 \quad (1.13)$$

şeklinde verilir. Bu dağılım fonksiyonuna Erlang dağılımı da denmektedir.

Beklenen değer $E(x) = \frac{k}{\alpha}$ ve varyans $V = \frac{k}{\alpha^2}$ olarak bulunur. Eğer $k=1$ ise gamma dağılımı üssel dağılım olur. $k \rightarrow \infty$ iken gamma dağılımı normal dağılıma yaklaşır (Özdamar 1988).

1.2.3 Beta dağılımı

Eğer bir süreç, gamma dağılımı gösteren değişkenlerin oranlarında göz önüne alınan tipte ise Beta dağılımı'ndan yararlanır. Beta dağılımının olasılık dağılım fonksiyonu $[0,1]$ aralığında belirlenmiş olduğundan bir çok deneysel dağılım beta dağılımına uyabilir (Özdamar 1988). Olasılık dağılım fonksiyonu

$$F(x) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \quad (1.14)$$

ile verilir. Beklenen değer

$$E(x) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \quad (1.15)$$

olup varyans aşağıdaki gibidir (Er ve Sönmez 2001).

$$V(x) = \frac{E(x)\beta}{(\alpha + \beta + 1)(\alpha + \beta)} \quad (1.16)$$

1.2.4 Gauss (Normal) dağılımı

Binom dağılımını ele alalım. p herhangi bir olayın ortaya çıkma olasılığı iken ortaya çıkmama olasılığı $q=1-p$ olur. N büyük olduğu için $P(n)$ olasılığının bulunuşu faktöryellerinin değerinin bulunması gerekir ve bu da zorluk yaratır.

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.17)$$

Ancak Eşitlik (1.17)'yi birkaç yaklaşımla basitleştirebiliriz. İlk olarak $P(n)$ olasılığının N büyük olduğunda belirgin bir maksimum göstermesi söz konusudur. Böylece $P(n)$ olasılığı, n sayısı P 'nin maksimum olduğu $n = \bar{n}$ özel değerinden büyük ölçüde ayrılırsa yok sayılabilecek kadar küçük olur. Böylece, $P(n)$ olasılığının önemli kaldığı aralık yalnız n 'nin \bar{n} den çok aşırı farklı olmadığı değerlerinden oluşmaktadır. Ancak, bu küçük bölgede $P(n)$ 'e yaklaşık bir büyüklük kolayca bulunabilir. Daha sonra, bu büyüklük P olasılığının çok küçük olmadığı \bar{n} 'nin bütün değerleri için, bütün bölgede kullanılabilir. Böylece $P(n)$ 'in maksimum olduğu n konumu yakınlarındaki davranışını incelemek yeterli olacaktır. $p \approx 0$ veya $q \approx 0$ olmadıkça \bar{n} değeri 0'a veya N 'ye çok yakın değildir.

Buna göre, N büyük olduğunda, \bar{n} 'nin kendisinde büyük bir sayıdır. Bunun için \bar{n} yakınında ilgilenilen bölgede n sayıları büyük değerler alır. Ancak, n büyük ise $P(n)$,

$$|P(n+1) - P(n)| \ll P(n) \quad (1.18)$$

olur. Buna göre P , n 'nin yavaş değişen bir fonksiyonudur. P 'nin logaritması P 'nin kendisinden çok daha yavaş değişen, n 'nin bir fonksiyonudur. Böylece doğrudan doğruya P ile ilgilenmek yerine $\ln P$ 'nin davranışını incelemek ve $\ln P$ 'ye n 'nin geniş bir bölgesinde geçerli olacak iyi bir yaklaşık değer bulmak daha kolaydır. Eşitlik (1.17)'nin logaritması alındığında

$$\ln P = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q \quad (1.19)$$

elde edilir. P 'yi maksimum yapan $n = \bar{n}$ özel değeri

$$\frac{dP}{dn} = 0 \quad (1.20)$$

koşuluyla veya $\ln P$ 'nin maksimum olma koşuluyla belirlenir. Bu işlemler sonucunda n 'nin beklenen değeri

$$\bar{n} = Np \quad (1.21)$$

denklemleriyle verilir. $\ln P$ 'nin, maksimum büyüklüğü yakınlarındaki davranışlarını araştırmak için, fonksiyonu \bar{n} değeri yakınında Taylor serisine açıp türev değerlerini yerine koyacak olursak

$$\ln P(n) = \ln P(\bar{n}) - \frac{y^2}{2Npq} + \dots \quad (1.22)$$

veya

$$P(n) = \tilde{P} e^{-y^2/2Npq} \dots = \tilde{P} e^{-(n-\bar{n})^2/2Npq} \quad (1.23)$$

elde edilir. Burada, $\tilde{P} = P(\bar{n})$ olarak alınmıştır. $P(n)$ olasılığı yalnızca, $|y| \lesssim (Npq)^{1/2}$ bölgesinde önemli olabilir. Ancak genelde y küçüktür ve Taylor serisindeki ikinci merteye terimden daha büyük terimler fazla önemli değildir. Böylece Eşitlik (1.23)'ün, gerçekten $P(n)$ olasılığı için, bu olasılığın önemli büyüklüğe sahip olduğu tüm bölge için, iyi bir yaklaşıktır. Eşitlik (1.23)'deki \tilde{P} 'nin büyüklüğü,

$$\sum_n P(n) = 1 \quad (1.24)$$

normalizasyon koşulu ile p ve q cinsinden doğrudan verilebilir. Burada toplama n 'nin tüm olası değerleri üzerindedir. $P(n)$, n 'nin ardışık tam değerleri arasında yalnızca küçük büyüklüklerde değiştiğinden toplama yerine integral alınabilir. İntegrali alıp $P(n)$ değeri yerine konulursa

$$\int P(n) dn = \tilde{P} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq} dy = 1 \quad (1.25)$$

elde edilir. Buradan

$$\tilde{P} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \quad (1.26)$$

elde edilir. Bu değer Eşitlik (1.25)'te yerine konulursa $P(n)$

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(n-Np)^2/2Npq} \quad (1.27)$$

şeklinde ifade edilir (Reif 1965). Bu denklemin sağ tarafındaki fonksiyon şeklindeki olasılık bir Gauss veya Normal dağılım olarak adlandırılır. n 'nin standart sapması

$$\Delta n = \sqrt{Npq} \quad (1.28)$$

ifadesiyle verilir. Gauss dağılımı ortalama değerine göre simetriktir.

1.2.5 Ki kare dağılımı

Hipotez testlerinde yaygın bir şekilde yararlanılan bir dağılımdır. $\alpha = \frac{1}{2}$ bir

gamma dağılımı olmak şartıyla

$$F(x) = \frac{x^{k-1} e^{-x/2}}{2^k \Gamma(k)} \quad (1.29)$$

elde edilir. Burada, $k = r/2$ dir ve r serbestlik derecesidir. Beklenen değer

$$E(x) = 2k = r \quad (1.30)$$

ile verilir. Varyans

$$V(x) = 4k = 2r \quad (1.31)$$

olarak bulunur (Er ve Sönmez 2001).

1.2.6 t dağılımı

Standart normal dağılmış bir rassal değişkenle, ki-kare dağılmış rassal değişkenin özel bir fonksiyonu şeklinde tanımlanan yeni rassal değişken, t ya da student's t dağılımı olarak bilinir (Kara 2000). Student's t dağılımı anakütle standart sapmasının bilinmediği ve örnek hacmin küçük olduğu durumlarda kullanılır.

Eğer Z , standart normal dağılıma sahip ve Y 'de V serbestlik derecesi ile ki-kare dağılımına uyan iki bağımsız değişken ise bunların birlikte dağılımı t dağılımına uyar. Yeni elde edilen rassal değişken T ile gösterilirse

$$T = Z / \sqrt{Y/V} \quad (1.32)$$

dır. T 'nin olasılık dağılım fonksiyonu

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{V\pi}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{V+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{V}{2}\right)} \cdot \left(1 + \frac{x^2}{V}\right)^{-(V+1)/2}, \quad -\infty < X < \infty \quad (1.33)$$

olarak verilir. Student's t dağılımının beklenen değeri

$$E(T_V) = E\left(Z / \sqrt{Y/V}\right) = 0 \quad V > 1 \quad (1.34)$$

olup, t dağılımında varyans

$$V(T_V) = \frac{V}{V-2} \quad V > 2 \quad (1.35)$$

ile verilir (Gürüş ve Bülbül 1995).

1.3. Kesikli Dağılımlar

1.3.1 Binom dağılımı

Gerçekte binom dağılımı, makroskopik sistemlerin incelenmesinde uygulanacak olan istatistiksel yöntemlerin basit bir modelinden başka bir şey değildir (Reif 1965). Aynı koşullar altında tekrarlanan bir rassal denemenin sonucu, başarılı veya başarısız olmak üzere iki gruptan oluşsun. Denemenin başarılı olma olasılığı p , başarısız olma olasılığı ise $q = 1 - p$ dır (Yüzer 1996). N tane birbirinden bağımsız denemede n rassal değişkeni başarılı sonuçların sayısını gösterebilir. Bir rassal değişkenin dağılımının binom dağılımı olması için şu koşulları sağlaması gereklidir.

1. Her denemenin sadece iki sonucu olmalıdır.
2. Deneme sayısı sabit olmalıdır. Deneme N defa tekrarlanmalıdır.
3. Denemeler birbirinden bağımsız olmalıdır.
4. Başarı olasılığı p ile başarısızlık olasılığı q denemeler süresince değişmemelidir.
5. Binom dağılımında başarı olasılığı p genelde $p \geq 0.05$ olmalıdır.

N denemede n defa başarılı sonucun, $N-n$ defa başarısız sonucunun ortaya çıkış sayısı C_n^N olacaktır.

$$C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.36)$$

N denemede n defa başarılı sonucun, $N-n$ defa başarısız sonucu gerçekleştirme olasılığı;

$$p^n q^{N-n} \quad (1.37)$$

olur. Bu sıralı olasılıktır, sıra sayısı C_n^N olduğundan binom dağılımının genel ifadesi

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.38)$$

ile verilir. Binom dağılımının beklenen değeri

$$\bar{n} = Np \quad (1.39)$$

ile verilir. n 'nin standart sapması ise,

$$\Delta n = \sqrt{Npq} \quad (1.40)$$

şeklindedir.

1.3.2 Poisson dağılımı

Binom dağılımını ifade eden Eşitlik (1.38)'i yeniden ele alalım ve bu eşitliğin değişik bir bölgede geçerli olduğu bir yaklaşıklığı inceleyelim. Bu yaklaşıklık, p olasılığı $p \ll 1$ şeklinde ile yeterince küçük ise ve ilgilenilen n sayısı, $n \ll N$ olmak üzere yeterince küçük olduğunda bir anlam kazanmaktadır. Yukarıda verilen koşullara göre olası yaklaşıklıkları inceleyelim. Önce,

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1) \quad (1.41)$$

olduğunu belirtelim. $n \ll N$ olduğundan eşitliğin sağındaki, n çarptandan her biri temelde N 'ye eşittir. Böylece,

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n \quad (1.42)$$

yaklaşık sonucu bulunur. Sonra, $y \equiv (1-p)^{N-n}$ çarpanı veya eşdeğer olarak

$$\ln y = (N-n)\ln(1-p) \quad (1.43)$$

logaritmasını göz önüne alırız. $n \ll N$ ise, $N-n \approx N$ şeklinde dikkate alınabilir. Ayrıca, $p \ll 1$ koşulu, logaritmayı bir Taylor serisinin ilk terimi ile yaklaşık olarak yazmamızı sağlar. Yani, $\ln(1-p) \approx -p$ alınabilir. Böylece,

$$\ln y \approx -Np \quad (1.44)$$

veya

$$y \equiv (1-p)^{N-n} \approx e^{-Np} \quad (1.45)$$

olur. Eşitlik (1.42) ve (1.44) yaklaşımlarını Eşitlik (1.38) de kullanarak,

$$P(n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np} \quad (1.46)$$

veya

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (1.47)$$

buluruz. Bu sonuca Poisson dağılımı denir. Burada ,

$$\lambda = Np \quad (1.48)$$

olur. n 'nin beklenen değeri

$$\bar{n} = \lambda \quad (1.49)$$

ile ifade edilir (Reif 1965).

1.3.3 Geometrik dağılım

Bir deney yapıldığını, bu deneyin başarılı ve başarısız olmak üzere iki sonucu olduğunu ve bunların birbirinden bağımsız ve aynı zamanda tekrarlanabilir olduğunu varsayalım. Eğer sonuç hatalıysa deney tekrarlanacaktır. Aksi takdirde işlem duracaktır. x rassal değişken olmak üzere deney sonucu başarılı olana kadar işlem sürdürülsün.

Bu durumda olasılık

$$P\{x = n\} = q^{n-1} p, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1.50)$$

elde edilir. Burada q , bir deneyin sonucunun hatalı çıkma olasılığı ve p ise bir deneyin sonucunun başarılı çıkma olasılığıdır. Aynı zamanda $p+q=1$ dir. Ortalama deney sayısı ya da beklenen değer

$$\bar{x} = \sum_{n=1}^{\infty} nq^{n-1}p = \frac{p}{(1-q)^2} = \frac{1}{p} \quad (1.51)$$

olarak ifade edilir. x 'in varyansı

$$V(x) = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \left(\frac{2}{p^2} - \frac{1}{p} \right) - \frac{1}{p^2} = \frac{1}{p^2} - \frac{1}{p} \quad (1.52)$$

şeklindedir. Bu dağılıma bir örnek olarak parçacıkların geçiş problemi verilebilir. Ortam homojen, sonsuz ve farklı sonuçların bağıl olasılığı sabitse, bir parçacığın çarpışma sayısı, bu tür dağılımla elde edilebilir. (Kalos ve Whitlock 1986).

2. MONTE CARLO YÖNTEMLERİ VE SİMÜLASYON

2.1. Giriş

Monte Carlo yöntemi, 1940 yılında Los Alamos'ta nükleer silah geliştirmek için çalışan bilim adamları tarafından kullanılan bir tür matematiksel yöneme verilen addır. Monte Carlo (MC) yöntemleri birçok fiziksel sistemin davranışını simüle etmede kullanılan bir tekniktir. Monte Carlo (MC) yöntemleri, en basit problemlere bile uygulanabilir. Örneğin π sayısının bulunması, moleküllerin yüzey difüzyonu, zeolitlerde konfigürasyonel difüzyon, diferansiyel denklemlerin çözümü, faz geçişleri, insan sağlığına zarar veren radyasyon miktarının dokuları ve değişik oluşumları ne kadar etkilediği, istatistik sistemlerin veri analizi, çok boyutlu integrallerin çözülmesi vs gibi... MC simülasyon yöntemi, moleküller modellemenin tarihçesinde çok önemli bir yere sahiptir. Moleküller sistemlerin bilgisayar simülasyonunda kullanılan ilk teknik MC simülasyonudur (Ek 1). MC simülasyonu diğer simülasyon yöntemlerinden farklılık gösterir. Bunun nedeni bu yöntemin stokastik yani deterministik olmayışındır. MC simülasyonlarında stokastik davranışlar, bu yöntemin tamamen rassal sayılara dayanmasının bir sonucudur. MC simülasyon yönteminin ana bileşenleri şunlardır.

1. Olasılık dağılım fonksiyonları (odf): Fiziksel veya matematiksel sistemler, odf'nın bir kümesi ile tanımlanmak zorundadırlar.
2. Rassal sayı üreteçleri: Birim aralığa düzgün olarak dağılmış rassal sayıların kaynağı mevcut olmalıdır.
3. Örneklem kuralı: Birim aralıkta rassal sayıların mevcut olduğu varsayılarak sistemin odf nundan örneklenmesinin tanımlanması gerekir.
4. Hata hesabı: Denemelerin bir fonksiyonu olarak istatistiksel hata tahmini oluşturulur ve diğer nicelikler bu hata dikkate alınarak belirlenmek zorundadır.
5. Varyans indirgeme yöntemi: MC simülasyonunda hesaplama zamanının azalması için, çözümü oluşturmada varyans indirgeme yöntemi kullanılır.

MC simülasyonunu ayrıntılı olarak ele almadan önce, bu yöntemin temelini oluşturan rassal sayıların matematiksel olarak nasıl elde edildiğini farklı birkaç yöntemle inceleyelim.

2.2. Rassal Sayılar

Simülasyonda rassal sayı dizisi gereksinimleri tarihsel bir süreç içerisinde bir takım gelişmeler kaydetti. İlk defa rasgele sayılar tablosu (rst) kullanıldı. Bu tablolardan çok az sayıdaki rassal sayı dizilerini oluşturmakta yararlanıldı. Sonra aritmetik sayı üreticileri kullanıldı. Bu üreticilerin tekrarlama periyotları çok kısa idi. Uzun döngülerle elde edilebiliyordu. 1960'lı yıllardan sonra bilgisayarların hız, kapasite ve yaygınlık yönünden gelişme göstermesinden sonra bilgisayar belleklerinde kütüphane fonksiyonları oluşturulmasıyla yukarıda belirlenen özellikleri tam olarak karşılayan algoritmalar geliştirildi. Ayrıca özel ve genel amaçlı simülasyon dilleri, çok kısa bilgisayar zamanı gerektiren üretim algoritmalarını karşılar bir yapıya ulaşmıştır (Özdamar 1988).

Rassal sayıların kullanımına geçmeden önce bir bilgisayarda rassal sayıların nasıl meydana getirilebileceği ele alınacaktır. Pek çok metot kaotik bir düzene bağlıdır.

2.2.1 Kare ortaları üretici yöntemi

Bu yöntem Von Neuman tarafından geliştirilen ve sayısal bilgisayarlarda uygulanan ilk rassal sayı üreticidir (Özdamar 1988). Bu yöntemle sayı üretimi aşağıdaki örnekteki gibi yapılmaktadır.

Örnek: Başlangıç sayımız $x_0 = 1976$ olsun. Bu sayının karesi alınacak olursa $x_0^2 = 03904576$ elde edilir. Elde edilen sayının hane sayısı başlangıçtaki hane sayısının iki katıdır. Dolayısıyla başlangıçtaki basamak sayısı h ise bu sayının karesi alındığında basamak sayısı $2h$ olur. Bu sayı dizisinin sağdan ve soldan $h/2$ kadar basamağı atılarak ortada kalan sayı türetilen sayı olarak alınır. Bu işlem yapılırsa, $x_1 = 9045$ elde edilir. Biraz daha açıklayıcı olması için bu iterasyonun birkaç terimi daha ele alınacak olunursa, $x_1^2 = 81812025$, $x_2 = 8120$, $x_2^2 = 65934400$ ve $x_3 = 9344$ olarak bulunur. x_{i+1} ardışık türetimleri yukarıdaki işlemler tekrar edilerek elde edilir (Ek 2).

2.2.2 Doğrusal uyumlu üreteç yöntemi

En yaygın kullanılan rassal sayı üreteçlerinden biridir. İlk olarak Lehmer (1951) tarafından verilmiştir. Bu yöntemde i_0 gibi bir başlangıç sayısı kök olarak alınır. Dizideki sayıların türetiminde a gibi bir çarpan ve c gibi bir sabit dikkate alınarak $(ai_0 + c)$ sayısı m gibi bir bölenle bölünerek kalan sayı rassal sayı olarak ele alınır. Diziyi oluşturmada kullanılan fonksiyon

$$i_n = (ai_{n-1} + c) \bmod m \quad (2.1)$$

olarak verilir. Bu denklemdeki m , $m-1$ olduğunda en büyük rassal sayı elde edilir. Tekrarlama periyodu m den daima küçük olacağından m 'nin en büyük değerde olması gerekir. Böylece uzun bir dizi elde edilebilir. mod'un seçiminde bilgisayarın kelime bilgisinin önemi vardır. m 'nin alabileceği maksimum değer bilgisayarın sabit değişkenlerinin en büyük değerine eşittir. Bu sayı ω olarak adlandırılır. Modern bilgisayarlarda sabit değişkenler sayısı 32 bittir. Bunun anlamı $\omega = 2^{32}$ dir. $m = \omega$ seçilmesi çok uygundur (Newman ve Barkema 1999).

Dizinin tekrarlama periyodu m 'den çok küçük olduğu için a ve c 'nin değerlerinin belirlenmesinde c 'nin m ye üssel bağıllık göstermesi gerekir. Üs değerinin m ile bölünebilen değeri $(a-1)$ 'e eşit olmalıdır. Bu kısıtlamalara göre çarpan değerleri $a = z^p + 1$ şeklindeki değerlerden biri olmalıdır. Burada z bilgisayarın sayı belirlemede kullandığı kök değeridir. k bilgisayarın kelime uzunluğu bit sayısı olmak üzere $m = z^k$ ve $z \leq p \leq k$ uygun seçim olmaktadır (Özdamar 1988).

Dizinin m periyodu uzun ise i_0 seçimi tekrarlamayı kısa periyoda indireceğinden i_0 'ın asal sayılardan seçilmesinde yarar olacaktır (Ek 3).

2.2.3 Eklemeli Fibonacci üretici

Bu yöntem, önceden belirlenen iki ya da daha fazla sayıya dayanarak, önceki ve sonraki sayılar arasında herhangi bir işlem ile modul alarak, ele alınan bir sayıya bölündükten sonra kalan sayıları türetilmiş sayı olarak almaktadır. Bu rassal sayı üretici oldukça yaygın şekilde kullanılır. Bu şekilde hızlı ve çok uzun sayı dizisi oluşturulabilir. İlk olarak Knuth (1981) tarafından kullanılmıştır. Bu üreteç pratik amaçlar için oldukça iyi rassal sayı kaynağıdır.

Eklemeli Fibonacci üretici genel biçim olarak

$$i_n = (i_{n-r} \circ i_{n-s}) \text{ mod } m \quad (2.2)$$

şeklinde verilir. Burada m , r ve s sabitlerdir. \circ ise herhangi bir işlemdir. Örneğin toplama (+), çıkarma (-), çarpma (x) olabilir (Newman ve Barkema 1999).

2.2.4 Marsaglia rassal sayı üreticileri

Marsaglia rassal sayı üretici kombinasyon olarak bilinir. Çünkü iki farklı üreticiden oluşur. 2^{144} civarında bir periyoda sahiptir. İlk üretici bir eklemeli Fibonacci üreticidir. İkinci üretici aşağıdaki matematiksel işlemi kullanan rassal sayı üreten aritmetik dizi yöntemidir.

Eğer $c \geq d$ ise $c \circ d = c - d$;

eğer $c < d$ ise $c \circ d = c - d + 16777213/16777216$ olarak verilir.

Bu dizinin n inci değeri

$$c_n = c_{n-1} \circ (7654321/16777216) \quad (2.3)$$

ile verilir. Birleştirilmiş dizinin n inci sayısı u_n

$$u_n = i_n \circ c_n \quad (2.4)$$

olarak elde edilir (Leach 1996).

2.3. Rassal Değişkenlerin Türetilmesi

Olasılıklar, dağılım fonksiyonlarından ortaya çıkan sürekli değişkenlerle ilişkili olabilir. Böyle dağılımlar hem doğada hem de yapay rastlantısal işlemlerde mevcuttur. Örneğin bir atomdan bir fotonun saçıldığı düşünülün. Fotonun saçılma açısı, bazı açılarda, diğerlerinden olmak üzere 0^0 ile 180^0 dereceleri arasında sürekli bir değere sahiptir. Olasılık dağılımlarından rassal değişkenler türetmek için, nokta fonksiyona gereksinim vardır. Bu nokta fonksiyonu $F(x) = P(X \leq x)$ olarak verilir ve X rassal değişkenin birikimli dağılım fonksiyonu olarak adlandırılır (Özdamar 1988). $F(x)$, x 'in artan bir fonksiyonudur ve her x noktasında sağa doğru süreklilik gösterir. $0 \leq F(x) \leq 1$ olduğu için $F(-\infty) = 0, F(\infty) = 1$ olacaktır. Dağılım fonksiyonu türevi alınabilecek aralıklara sahiptir. Bu aralıklarda olasılık dağılım fonksiyonu (odf)

$$f(x) = \frac{dF}{dx} \geq 0 \quad (2.5)$$

olarak tanımlanabilir. Eğer $F(x)$ sürekli değilse olasılık fonksiyonu olarak tanımlanır. Olasılık dağılımlarından değişkenler elde etmek için üç genel yöntem vardır (Kalos ve Whitlock 1986).

- a) Ters dönüşüm yöntemi
- b) Reddetme yöntemi
- c) Karışım yöntemi

Olasılık dağılımlarına uyan rassal değişken türetilmesi ile ilgili yöntemler esasen düzgün dağılım gösteren değişkenler türetilip bunları istenilen dağılımlara dönüştürme çalışmalarını temel alırlar (Özdamar 1988).

2.3.1 Ters dönüşüm yöntemi

Olasılık dağılım fonksiyonu verilmiş olan herhangi bir istatistiksel toplulukta x_i rassal değişkenleri türetilmek istensin. İlk olarak x_i 'nin birikimli olasılık fonksiyonu $f(x)$ belirlenmek zorundadır. Dağılım fonksiyonu $F(x)$, (0,1) aralığında belirleneceğinden, $F(x) = L$ kabul edilerek düzenli dağılım gösteren rassal sayılar türetilmelidir. $F(x)$, x 'in azalmayan bir fonksiyonu olduğundan $L = F(x)$ yazarak x 'in tek olarak belirlenmesi mümkündür. $L = L_0$ için dağılım fonksiyonundan $x = x_0$ şeklinde bir değişken tanımlanması mümkündür. Yani

$$x_0 = F^{-1}(L_0) \quad (2.6)$$

yazılabilir. Bu yolla değişken türetme işlemine ters dönüşüm yöntemi adı verilir (Özdamar 1988).

2.3.2 Reddetme yöntemi

Reddetme yöntemi ilk olarak Neumann tarafından kullanılmıştır. Olasılık dağılım fonksiyonu sınırlandırılmıştır (Hammersley ve Handscomb 1975).

Olasılık dağılım fonksiyonu $F(x)$

$$0 < F(x) < M, a < x < b \quad (2.7)$$

dır. Eğer L_1 standart düzgün dağılımdan alınmış rassal bir sayı ise, o zaman $L_1 \leq F(x)/M$ olarak yazılır. $a < x < b$ aralığında ikinci bir L_2 sayısına karşılık gelen rassal x_1 sayısı seçmek istenildiği varsayalım (Kalos ve Whitlock, 1986).

Bunu

$$x_1 = a + (b - a)L_2 \quad (2.8)$$

eşitliğinde yerine koyarak elde etmek mümkündür. Eğer $L_1 \leq F(x)/M$ ise yalnızca bu sayı kullanılır (Özdamar 1988).

2.3.3 Karışım yöntemi

$F(x)$ 'in aşağıdaki gibi ifade edilebildiği varsayalım

$$F(x) = \sum_{i=1}^{n-1} a_i F_i(x) + \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} a_i\right) F_n(x) \quad (2.9)$$

burada $a_1, a_2, \dots, a_{n-1} > 0$ ve $\sum_{i=1}^{n-1} a_i < 1$ dir. L_1 rassal sayısı standart düzgün dağılımdan seçilmiştir. a_i üzerindeki kısıtlamadan dolayı, eğer $s_i = \sum_{i=1}^i a_i$ $i=1,2,3,\dots,n$ ise o zaman burada i 'nin M değerine göre L_i rassal değişken $s_{M-1} < L_i < s_M$ aralığında gözlenir. Bulunacak sayı, F_m dağılım gösteren sayılar türeten bir yöntem kullanılarak türetilir. F_m kolay bir dağılış olmalıdır. Bu tür dağılımlar ters dönüşümün uygulanabilir olduğu dağılımlardır (Özdamar 1988).

2.4. Merkezi Limit Teoremi

Rassal değişkenlerin fonksiyonlarıyla ilgili kuramsal genellemelerden biri merkezi limit teorisidir.

x_1, x_2, \dots, x_n aynı dağılıma sahip ve istatistiksel olarak bağımsız rassal değişkenler olsun. Bunların ortak beklenen $E[x_i] = \mu$ ve varyansı $V(x_i) = \sigma^2$ ile gösterilsin. Bu durumda, x_i 'lerin bağımsızlığı nedeniyle,

$$S_n = x_1 + x_2 + \dots + x_n \quad (2.10)$$

şeklinde tanımlanan yeni rassal değişkenin aritmetik beklenen değeri $E[S_n] = n\mu$ ve varyansı $V[S_n] = n\sigma^2$ olur. Eğer x_i ler istatistiksel olarak bağımsız ve aynı dağılıma sahip rassal değişkenler iseler

$$S_n = \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.11)$$

olmak üzere; $x_n = \frac{S_n - n\mu}{\sqrt{n\sigma}}$ biçiminde tanımlansın.

n yeterince büyütüldüğünde $x_n \leq N(0,1)$ olur (Kara 2000).

2.5. Monte Carlo İntegrasyonu

Bazı integralleri analitik olarak çözmek mümkün değildir. Özellikle çok boyutlu integralleri. Örneğin d boyutlu bir integrali yamuk yöntemiyle hesaplama da yapılacak hata $N^{-2/d}$ dir. Burada N kullanılan integrantın farklı değerlerinin sayısıdır. MC hesabında hata $N^{-1/2}$ dir ve boyuttan bağımsızdır. $d > 4$ için MC integrasyonu genelde hızlıca sonuca yakınsar.

$$I = \int_0^1 f(x) dx \quad (2.12)$$

ifadesiyle verilen integrali hesaplamanın yolu, merkezi limit teoreminden yararlanarak integrali $(0, 1)$ aralığı cinsinden f 'nin beklenen değeri olarak düşünmektir.

$$I \cong \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (2.13)$$

Burada f 'nin beklenen değeri $(0,1)$ aralığı içinde her yerde eşit olasılığa sahip rassal seçilmiş N tane $\{x_i\}$ apsisinde f 'nin almış olduğu değerler göz önüne alınarak hesaplanmıştır. MC yöntemi çok boyutlu integrallerde çok daha etkindir. Örneğin,

$$\int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 f(x, y, z) dx dy dz \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i, y_i, z_i) \quad (2.14)$$

burada (x_i, y_i, z_i) , $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ olan bir küpte N tane üçlünün rassal dizilişidir. Küpte rassal noktalar elde ettiğimiz için, $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$ ile gösterilen $(0,1)$ aralığında bir rassal dizisine sahip olunduğu varsayılabilir. Küpte p_1 rassal noktası ele alınırsa, $p_1 = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ olarak yazılabilir. İkinci nokta doğal olarak, $p_2 = (\xi_4, \xi_5, \xi_6)$ alınır ve işleme bu şekilde devam edilir.

Eğer aralığın uzunluğu 1'e eşit değilse (bir boyutlu integralde), genel durum olarak (a,b) ise, bu aralıktaki N tane rassal nokta üzerinden f 'nin beklenen değeri, integral için basit bir yaklaşım olmayacaktır. Ancak integrali,

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad (2.15)$$

düşünerek çözüm yapılabilir. Benzer bir yolla yüksek boyutlu integrallerde bir bölgede f 'nin beklenen değeri, integral alınarak ve bu bölgenin ölçülmüş veya hacim ve alanına bölünerek hesaplanabilir. Örneğin,

$$\frac{1}{12} \int_1^3 \int_{-1}^1 \int_0^3 f(x, y, z) dx dy dz \quad (2.16)$$

$0 \leq x \leq 3$, $-1 \leq y \leq 1$, $1 \leq z \leq 3$ eşitsizlikleriyle tanımlanmış paralel yüzölçümü üzerinde f 'nin beklenen değeridir.

Eğer (x_i, y_i) uniform bir dağılıma uygun rassal noktaları gösteriyorsa, aşağıdaki örneklere MC teknikleri uygulanabilir:

$$\int_0^5 f(x) dx \approx \frac{5}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (2.17)$$

$$\int_2^5 \int_1^6 f(x, y) dx dy \approx \frac{15}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i, y_i) \quad (2.18)$$

Her durumda, rassal noktalar bölge sınırları içinde düzgün dağılmış olmalıdır.

Beklenen değerlerdeki hata, beklenen değer in standart hatasına uygun olduğu düşünülerek hesaplanabilir.

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \left(\overline{f^2(x)} - \overline{f(x)}^2 \right) \quad (2.19)$$

2.6. Metropolis Algoritması

Bir atomik akışı simüle etmek için MC yöntemi kullanılabilir. Simülasyonun her bir iterasyonunda yeni bir konfigürasyon oluşturulur. Bu genellikle rassal sayı üretici olarak rassal seçilen tek bir parçacığa ait kartezyen koordinatlardaki rassal değişme alınarak çalışır. Rassal sayı üretici (0,1) aralığında ξ sayı üretiyorsa, negatif ve pozitif yönlerden her ikisinde hareket koordinatlarının değişimi aşağıdaki gibiyse mümkündür.

$$\begin{aligned} x_{yeni} &= x_{eski} + (2\xi - 1) \delta r_{max} \\ y_{yeni} &= y_{eski} + (2\xi - 1) \delta r_{max} \\ z_{yeni} &= z_{eski} + (2\xi - 1) \delta r_{max} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Tek bir rassal sayı x , y ve z üç doğrultusunun her biri için oluşturulur. δr_{max} , her hangi bir yönde mümkün olan maksimum yer değiştirmedir. Yeni konfigürasyonun enerjisi hesaplanır. Bu girilen sistemin enerjisinin tamamen hesaplanmasını gerektirmez. Ancak değişimin katkısını içerir. Sonuç olarak MC simülasyonunda komşu etkisi her bir atomun tüm komşularını içermek zorundadır. Çünkü hareket eden atomlarla etkileşen atomların hepsi özdeş olmalıdır.

İstatistik mekanikte yaygın olarak

$$\bar{y} = \frac{\sum_i y_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (2.21)$$

biçimindeki termodinamik beklenen değeri bulmak gerekir. Burada E_i i durumdaki sistemin enerjisidir ve $\beta = 1/kT$ dir. Başlangıçta özel bir i durumunda bulunan bir sistemin diğer bir j durumuna geçtiği düşünülün. i den j ye akışta detaylı bir denge istiyorsak j den i ye akış tarafından bu akış dengelenmelidir. Bu

$$P_i T_{i \rightarrow j} = P_j T_{j \rightarrow i} \quad (2.22)$$

ile ifade edilir. Burada P_i , i durumunda sistemin bulunma olasılığıdır ve $T_{i \rightarrow j}$ i durumunda bulunan sistemin j durumuna geçiş yapma olasılığıdır. Yukarıdaki denklemi tekrar düzenleyecek olursak

$$\frac{T_{i \rightarrow j}}{T_{j \rightarrow i}} = \frac{P_j}{P_i} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (2.23)$$

elde edilir.

Hesaplamalarda yeni konfigürasyonu ve bunların enerjilerini minimum görüntü uygunluğunu ve periyodik sınır koşullarını almak gerekir. Eğer yeni konfigürasyonda enerji azalmışsa yeni konfigürasyon sonraki iterasyon için başlangıç noktası olarak hafızada tutulur. Yeni konfigürasyonun enerjisi öncekinden daha büyükse Boltzmann katsayısı $e^{-E\beta}$ (0,1) aralığında rassal sayılarla karşılaştırılır. Eğer Boltzmann katsayısı rassal sayılardan büyükse yeni konfigürasyon gerçekleşir. Bu koşul aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$rnd(0,1) \leq \exp(\Delta E(\mathbf{r}^N)\beta) \quad (2.24)$$

Eğer Boltzmann katsayısı küçükse yeni durum gerçekleşmeyecektir. Böylece eğer yeni durumun enerjisi ile eski durumun enerjisi birbirine yaklaşırsa enerji farklarından oluşan Boltzmann katsayısı 1'e çok yaklaşacaktır ve bu nedenle hareketin meydana gelmesi mümkün olacaktır. Eğer enerji farkı çok büyükse, Boltzmann katsayısı sıfıra çok yaklaşacak ve hareketin gerçekleşmesi mümkün olmayacaktır.

Her bir iterasyondaki hareketin büyüklüğünden maksimum yer değiştirme δr_{max} sorumludur. Bu ayarlanabilir parametre olduğu için deneme hareketinin

yaklaşık olarak %50 'si gerçekleşir. Eğer maksimum yer değiştirme çok küçükse pek çok hareket gerçekleşebilecektir. Ancak durumlar birbirine oldukça benzer ve faz uzayı oldukça yavaş taranacaktır. Maksimum yer değiştirme çok büyük olduğunda, pek çok deneme hareketi gerçekleşmeyecektir. Çünkü bunlar istenmeyen örtüşmelere neden olacaklardır (Leach 1996).

2.7. Moleküllerin MC Simülasyonu

MC yöntemi atomik sistemlere çok kolay uygulanabilir. Çünkü bunlarda yalnızca öteleme serbestlik derecesini almak yeterlidir. Algoritma kolayca yapılabilir ve makul sonuçlar onbinlerce adımı içeren simülasyondan elde edilebilir. Moleküler sistemler için özellikle konformasyonel esneklik derecesi önemli olan moleküllerde MC yöntemlerini uygulayabilecek pratik problemler olabilir. Böyle sistemler için serbestlik derecesinin değiştirilmesine izin verilebilir. Ancak böyle değişimler genelde moleküller ve moleküllerin komşuları arasında ya da moleküller içinde yüksek enerji örtüşmesine neden olur (Ek 5).

2.7.1 Rijit moleküller

Rijit ve küresel olmayan moleküller için moleküllerin yönelmeleri bunların uzaydaki konumlarına ek olarak değişmek zorundadır. Her bir MC adımı süresince bir molekül dönme ve öteleme hareketi yapar. Ötelemeler genellikle kütle merkezinin konumu cinsinden tanımlanır. Molekülün yeni yönelimlerini oluşturmanın birçok yolu vardır. En basit yaklaşım üç kartezyen eksenini seçmek ve rassal olarak seçilen $\delta\omega$ açısı ile dönme, maksimum açı değişimi $\delta\omega_{\max}$ içinde bulunarak seçilir. Dönme trigonometrik ilişkilerle elde edilebilir. Örneğin, eğer molekülün yönelimlerini $(x\hat{i}, y\hat{j}, z\hat{k})$ vektörleri tanımlıyorsa yeni vektörler $(x'\hat{i}, y'\hat{j}, z'\hat{k})$, x eksenini etrafında $\delta\omega$ kadar dönmeye uygun olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta\omega & \sin \delta\omega \\ 0 & -\sin \delta\omega & \cos \delta\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Euler açıları moleküllerin yönelimlerini tanımlamada kullanılır. Burada üç Euler açısı vardır; ϕ , θ ve ψ dir. ϕ , z eksenini etrafındaki dönme açısıdır. Bu x ve y

eksenlerinde hareket için etkilidir. θ , yeni x eksenini etrafındaki dönmeyi ve ψ ise yeni z eksenini etrafındaki dönmeyi gösterir.

Eğer Euler açıları, $\delta\phi, \delta\theta$ ve $\delta\psi$ küçük miktarları kadar rassal olarak değiştirilirse bir \mathbf{v}_{eski} aşağıdaki matris denkleminde göre değişecektir.

$$\mathbf{v}_{\text{yeni}} = A_{\text{eski}} \mathbf{v}_{\text{eski}} \quad (2.26)$$

Burada A matrisi

$$A = \begin{pmatrix} \cos\delta\phi\cos\delta\psi - \sin\delta\phi\cos\delta\theta\sin\delta\psi & \sin\delta\phi\cos\delta\psi + \cos\delta\psi\cos\delta\theta\sin\delta\psi & \sin\delta\psi\sin\delta\theta \\ -\cos\delta\phi\sin\delta\psi - \sin\delta\phi\cos\delta\theta\cos\delta\psi & -\sin\delta\phi\sin\delta\psi + \cos\delta\phi\cos\delta\theta\cos\delta\psi & \cos\delta\psi\sin\delta\theta \\ \sin\delta\phi\sin\delta\theta & -\cos\delta\phi\sin\delta\theta & \cos\delta\theta \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

ile tanımlanır. Üç Euler açısının yerdeğiştirmesi düzgün bir dağılım meydana getirmez. θ yerine $\cos\theta$ almak gerekmektedir. Önceki yaklaşımlardan ve θ yerine $\cos\theta$ yerine konulursa

$$\phi_{\text{yeni}} = \phi_{\text{eski}} + 2(\xi - 1)\delta\phi_{\text{max}} \quad (2.28)$$

$$\cos\theta_{\text{yeni}} = \cos\theta_{\text{eski}} + (2\xi - 1)\delta(\cos\theta)_{\text{max}} \quad (2.29)$$

$$\psi_{\text{yeni}} = \psi_{\text{eski}} + 2(\xi - 1)\delta\psi_{\text{max}} \quad (2.30)$$

elde edilir (Leach 1996). θ 'da bir basitleştirme yapılır ve kabul etme ve reddetme kriterlerini içerecek biçimde aşağıdaki gibi bir alternatif elde edilebilir.

$$\theta_{\text{yeni}} = \theta_{\text{eski}} + (2\xi - 1)\delta\theta_{\text{max}} \quad (2.31)$$

$$\frac{P_{\text{yeni}}}{P_{\text{eski}}} = \exp(-\Delta V/k_B T) \frac{\sin\theta_{\text{yeni}}}{\sin\theta_{\text{eski}}} \quad (2.32)$$

Bu ikinci yaklaşım θ_{eski} sıfır olduğunda problemler meydana getirebilir. Euler açısı yaklaşımının bir dezavantajı, dönme matrisinin altı tane trigonometrik fonksiyonun toplamını içermesidir. Bu trigonometrik fonksiyonları hesaplamak çok zordur. Bir alternatif olarak quaternionlar kullanılır. Bir quaternion dört boyutlu bir vektördür. Örneğin, bunların bileşenlerinin karelerinin toplamı birdir.

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (2.33)$$

Bu quaternion bileşenlerinin Euler açılarıyla ilişkisi aşağıdaki gibidir.

$$q_0 = \cos\frac{1}{2}\theta \cos\frac{1}{2}(\phi + \psi) \quad (2.34)$$

$$q_1 = \sin\frac{1}{2}\theta \cos\frac{1}{2}(\phi + \psi) \quad (2.35)$$

$$q_2 = \sin \frac{1}{2} \theta \sin \frac{1}{2} (\phi + \psi) \quad (2.36)$$

$$q_0 = \cos \frac{1}{2} \theta \sin \frac{1}{2} (\phi + \psi) \quad (2.37)$$

Euler açılı dönme matrisi, bunlar cinsinden yeniden yazılacak olursa

$$A = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

elde edilir. Yeni bir yönelme oluşturulması, yeni bir (rassal) yönelme için quaternion vektörünün dönmesini gerektirmektedir. Dört boyutlu bir vektör için yönelme dört boyutlu uzayda olmak zorundadır. Bu aşağıdaki adımlar izlenerek elde edilir.

1. Adım: $S_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 < 1$ koşulu sağlandığı sürece -1 ve 1 aralığında (ξ_1, ξ_2) rassal sayı çiftleri yaratılır.

2. Adım: $S_2 = \xi_3^2 + \xi_4^2 < 1$ koşulu sağlandığı sürece (ξ_3, ξ_4) rassal çiftleri birinci adıma benzer biçimde oluşturulur.

3. Adım: Rassal dört boyutlu birim vektör oluşturulur $(\xi_1 \xi_2 \xi_3 \sqrt{(1-S_1)/S_2} \quad \xi_4 \sqrt{(1-S_1)/S_2})$.

2.8. Biaslanmış Monte Carlo Metotları

Bazı durumlarda sistemin davranışları ilginçtir. Örneğin çok sayıda çözücü molekül tarafından çevrelenmiş tek bir çözünen molekülden oluşan çözünen-çözücü sistemi simüle edilirse, çözünenin davranışı ve çözücüyle etkileşimleri çok ilginç olmaktadır. Çözünenden uzaklaşan çözücü moleküllerin hemen hemen hacimdeki çözücüler gibi davranabileceği beklenebilir. Böyle durumlarda faz uzayının önemli bölgelerindeki incelemeler için MC yönteminin başarısını artırabilecek değişik teknikler geliştirilmiştir. Oldukça basit işlemlerden biri, çözünenin çevresindeki moleküller uzaklık arttıkça daha az ve yakın durumlarda ise çok sık hareket ettiği tercihli örneklemedir. Bu çözünen çevresinde belirlenmiş bölge içinde tanımlanarak gerçekleştirilebilir. Belirlenmiş bölgenin dışındaki moleküller bir olasılık parametresi olan p ile belirlenmiş olan bölge içindeki moleküllerden daha az sıklıkta hareket ederler. Her bir MC iterasyonunda bir

molekül rassal olarak seçilir. Eğer molekül belirlenmiş bölge içinde ise hareket eder. Eğer bölgenin dışında ise $[0,1]$ aralığında bir rassal sayı oluşturulur ve p olasılığıyla karşılaştırılır. Eğer p rassal sayıdan büyükse, bir deneme hareketi olacaktır. Aksi takdirde bir hareket olmayacaktır ve yeni molekül rassal olarak seçilecektir. p sifira yaklaştığında yakın moleküller uzaktaki moleküllerden daha çok hareket ederler. Sabitleştirilmiş bölgenin kullanımının bir alternatifi, çözünenen olan uzaklık için bir çözücü molekülün seçilme olasılığını uzaklıkla ilişkilendirmektir ve genellikle uzaklığın ters kuvvetiyle ilişkilidir.

$$p \propto r^{-n} \quad (2.39)$$

Tercihli örneklemede mikroskobik tersinirlik prensibiyle uyumlu davranan bir hareketin gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmesinde doğru bir işlem yapıldığı kesinleştirilmelidir. Belirlenmiş bölge dışında da moleküller hareket edebilir. Belirlenmiş bölgeye dışardan moleküller girmeye başlarsa bu bölgeden dışarıya moleküllerin hareketi daha az olacaktır. Bu nedenle gerçekleşme kriterinin belirlenmesinde hesaba katılmalıdır (Leach 1996).

Force-bias MC yönteminde, moleküller üzerine etkiyen kuvvetin doğrultusuna göre hareketin eğilimi belirlenir. Hareket eden bir atom veya molekül seçilerek, bunun üzerine etkiyen kuvvet hesaplanır. Moleküllerin veya atomların hareket doğrultularıyla, kuvvet aynı doğrultudadır. Bu kuvvet molekülün veya atomun hareketinin yönünü belirler. Force-bias MC yönteminde rassal yer değiştirme bu kuvvetin doğrultusundaki uç noktalarda olasılık dağılım fonksiyonundan yararlanılarak belirlenir. Smart MC yöntemi ise hareket eden atoma etkiyen kuvvetin hesaplanmasına gereksinim duyar. Bu yöntemde atom veya molekülün yer değiştirmesi iki bileşenden oluşmaktadır. Bunlardan biri kuvvet diğeri rassal vektörü $\delta \mathbf{r}^G$ dir. Yer değiştirme vektörü

$$\delta \mathbf{r}_i = \frac{A \mathbf{f}_i}{k_B T} + \delta \mathbf{r}_i^G \quad (2.40)$$

ile verilir. Burada \mathbf{f}_i atom üzerine etkiyen kuvvet ve A ise bir parametredir. Rassal yerdeğiştirme $\delta \mathbf{r}^G$, $2A$ 'ya eşit varyans ve sıfır ortalamaya sahip bir normal dağılımdan seçilir. Kuvvet biaslanmış ve smart MC yöntemleri arasındaki temel fark, smart MC yönteminde bir atomun yer değiştirmesinde herhangi bir sınırlama olmamasıdır. Kuvvet biaslanmış MC yönteminde, yerdeğiştirme atom merkezinin

konumuna uygun bir küp ile sınırlandırılmıştır. Ancak pratikte iki yöntem oldukça benzerdirler. Uygun koşullar altında faz uzayında çok etkin olabilirler ve Metropolis MC algoritmasından faz uzayında daha iyi sonuçlar vermektedirler. Bu yöntemler, deneme hareketinin gerçekleşme olasılığını yeteri kadar arttırmak suretiyle çok sayıda harekete olanak sağlar. Ancak kuvvet hesaplama gereksinimi bu yöntemleri çok daha karmaşıktır.

2.9. Farklı Dağılımlardan MC Örnekleme

Bir MC simülasyonu, genel olarak NVT (kanonik) termodinamik nicelikleri sabit olan dağılımdan örneklenir. Ancak bu teknik, farklı dağılımlarda da kullanılabilir. Yaygın bir alternatif, izotermal-izobarik veya NPT niceliklerinin sabit olduğu dağılımdır. Bu dağılımdan simülasyon yapmak, simülasyon hücresi hacmi sabit basınç altında tutulduğundan değişmesi için bir plana gereksinim vardır. Bu yöntem, simülasyon hücresinin hacmindeki rassal değişimlerle parçacıkların rassal yer değiştirmelerinin kombinasyonuyla çalışır. Her hacim değişiminin büyüklüğü, δV_{\max} maksimum hacim değişimi tarafından belirlenir. Böylece yeni bir hacim eski bir hacimden aşağıda verildiği gibi elde edilir.

$$V_{\text{yeni}} = V_{\text{eski}} + \delta V_{\max} (2\xi - 1) \quad (2.41)$$

Burada ξ , $[0,1]$ aralığında bir rassal sayıdır. Hacim değiştiğinde tüm sistemin etkileşme enerjisini yeniden hesaplamak gerekir. Ancak etkileşmeler bir atom veya molekülün yer değiştirmelerini içermemektedir. Ancak atomlar arası potansiyeli basitleştirmek için hacim değişimiyle ilişkili olan enerjideki değişim ölçeklenmiş koordinatlar kullanılarak hızlıca hesaplanabilir. L_{eski} kenar uzunluğuna sahip kübik kutu içinde bir Lennard-Jones potansiyeli ile modellenmiş parçacıklar kümesi için potansiyel enerji

$$U_{\text{eski}}(\mathbf{r}^N) = 4\varepsilon \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\sigma}{L_{\text{eski}} s_{ij}} \right)^{12} - 4\varepsilon \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\sigma}{L_{\text{eski}} s_{ij}} \right)^6 \quad (2.42)$$

ifadesiyle verilir. s_{ij} ; $s_{ij} = L_{\text{eski}}^{-1} r_{ij}$ gerçek atomlar arası uzaklıkla ilişkili ölçeklenmiş koordinatlardır. Enerjiyi, biri Lennard-Jones potansiyelinin itici kısmı diğeri çekici olmak üzere iki bileşenin toplamı olarak yazmak gerekir. Bu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$U_{eski}(\mathbf{r}^N) = U_{eski}(12) + U_{eski}(6) \quad (2.43)$$

Ölçeklenmiş koordinatları kullanmanın avantajı, simülasyon kutusunun büyüklüğünden bağımsız olmalarıdır. Böylece farklı büyüklükteki kutularda konfigürasyonun enerjisi

$$U_{yeni}(\mathbf{r}^N) = 4\varepsilon \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\sigma}{L_{yeni} s_{ij}} \right)^{12} - 4\varepsilon \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\sigma}{L_{yeni} s_{ij}} \right)^6 \quad (2.44)$$

ile verilir. V_{yeni} enerjisi ile eski enerji V_{eski} arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır.

$$U_{yeni}(\mathbf{r}^N) = U_{eski}(12) \left\{ \frac{L_{eski}}{L_{yeni}} \right\}^{12} + U_{eski}(6) \left\{ \frac{L_{eski}}{L_{yeni}} \right\}^6 \quad (2.45)$$

Eski sistemden yeni sisteme geçildiğinde enerjideki değişim

$$\Delta U(\mathbf{r}^N) = U_{eski}(12) \left\{ \frac{L_{eski}}{L_{yeni}} - 1 \right\}^{12} + U_{eski}(6) \left\{ \frac{L_{eski}}{L_{yeni}} - 1 \right\}^6 \quad (2.46)$$

denklemlerle bulunur. Potansiyelde herhangi uzun erim düzeltmesi hacim değiştiğinde hesaplara katılmak zorundadır. Hacim değişimiyle ilişkili olarak enerjiyi hesaplamamanın bir yolu kutu boyutu cinsinden Taylor serisi açılımı olarak potansiyel enerji değişimini yazmaktır.

Yeni bir konfigürasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için kullanılan kriter izotermal-izobarik simülasyonunda kanonik dağılımda simülasyon için kullanılanlardan biraz farklıdır. Bunun için aşağıdaki nicelik kullanılır.

$$\Delta H(\mathbf{r}^N) = U_{yeni}(\mathbf{r}^N) - U_{eski}(\mathbf{r}^N) + P(V_{yeni} - V_{eski}) - Nk_B T \ln \left(\frac{V_{yeni}}{V_{eski}} \right) \quad (2.47)$$

Eğer ΔH negatifse hareket gerçekleşir aksi takdirde $\exp(-\Delta H/k_B T)$ (0,1) aralığında rassal sayılarla karşılaştırılır ve hareket

$$rnd(0,1) \leq \exp(-\Delta H/k_B T) \quad (2.48)$$

koşuluna göre gerçekleşir (Leach 1996).

2.9.1 Grand kanonik MC simülasyonları

Grand kanonik dağılımlarda, kimyasal potansiyel, hacim ve sıcaklık özellikleri sabittir. Grand kanonik simülasyonunu kimyasal potansiyelle

aşağıdaki gibi bir ilişkiye sahip olan z sabit aktivite cinsinden ele almak daha uygundur.

$$\mu = k_B T \ln \Lambda^3 z \quad (2.49)$$

Λ niceliği,

$$\Lambda = \sqrt{\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)} \quad (2.50)$$

ile verilen de Broglie dalgaboyudur. Grand kanonik MC yöntemi hakkındaki anahtar özellik parçacık sayısının simülasyon süresince parçacık sayısı değişebilir. Grand kanonik MC yönteminde (GCMC) üç temel hareket vardır. Bunlar aşağıdaki gibidir:

1. Bir parçacık yerdeğiştirir. Bu olayda genellikle Metropolis yöntemi kullanılır.
2. Bir parçacık yok olur.
3. Bir parçacık bir rassal konumda oluşur.

Bir parçacığın oluşma olasılığı, bir parçacığın yok olma olasılığına eşittir. Bir yok olma hareketinin gerçekleşip gerçekleşmediği aşağıda tanımlanan niceliğin hesaplanmasıyla belirlenir. Bir parçacığın yok olma olasılığı

$$\Delta D = \frac{[U_{yeni}(\mathbf{r}^N) - U_{eski}(\mathbf{r}^N)]}{k_B T} - \ln\left(\frac{N}{zV}\right) \quad (2.51)$$

ile verilir. Bir yaratma adımı için eşdeğer nicelik

$$\Delta C = \frac{[U_{yeni}(\mathbf{r}^N) - U_{eski}(\mathbf{r}^N)]}{k_B T} - \ln\left(\frac{zV}{N+1}\right) \quad (2.52)$$

ile verilir (Leach, 1996).

Eğer ΔD veya ΔC negatifse hareket gerçekleşir. Bu nicelikler pozitifse $\exp(-\Delta D/k_B T)$ veya $\exp(-\Delta C/k_B T)$ hesaplanır. (0,1) aralığında rassal sayılarla karşılaştırılırlar. Yeni parçacığın oluşma olasılığı eski bir parçacığın yok olma olasılığına eşittir.

ayrılarak integre edilirler. Her adımda, atomlar üzerine etkiyen kuvvetler hesaplanır ve sürekli konumlar oluşturulur ve oluşan konumlardan hızlar elde edilir. Her bir atom üzerine etkiyen kuvvetin zaman aralığı içinde sabit olduğu varsayılır. Atomlar yeni konumlarına hareket ettikten sonra kuvvetler hesaplanır. Bu yolla bir MD simülasyonunda, zamanla dinamik değişkenlerin değişmesiyle tanımlanan bir yörünge oluştururlar. Yörünge Newton'un ikinci yasasından elde edilen diferansiyel denklemlerin çözülmesiyle elde edilir. Harekete uygulanacak Newton yasaları için problemleri üç kabulde çözmek kolaylık sağlar. İlk olarak, çarpışmalar oluncaya kadar parçacıklar üzerine kuvvet etki etmediği kabul edilir. Çarpışmadan sonra parçacıkların konumları, v_i sabit hız ve δt çarpışmalar arasındaki zaman olmak üzere $v_i \delta t$ kadar değişir. İkinci kabul parçacık deneylerinde çarpışmalar arasında sabit kuvvetin mevcut olduğudur. Bu tip bir hareket için, düzgün bir elektrik alanda yüklü bir parçacığın hareketi örnek verilebilir. Üçüncü kabul parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetin parçacıklar arasındaki mesafeye bağlı olduğudur.

Termodinamik özellikler

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \quad (3.1)$$

denkleminin nümerik integrasyonu kullanılarak, zamansal ortalama alınarak MD simülasyonundan elde edilir. Burada N , zaman adımlarının sayısıdır (Haile 1992).

3.2. Stokastik Dinamik

Alkanlar ve proteinler gibi esnek moleküllerin MD simülasyonu çok komplekstir ve rijit molekül sistemleri ve atomik simülasyonlarından daha çok zaman harcanır. Hareket denklemleri, yalnızca iç serbestlik derecesinden dolayı k değil aynı zamanda bağ titreşimi ve dönmesi gibi iç modlar, dış geçişlerde ve dönme modlarında baskın olan moleküler çarpışmalardan oldukça farklı zaman sıklasında durma eğiliminde olmasının bir sonucu olarak karmaşıktır. Sonuç olarak çok uzun moleküler dinamik simülasyon, esnek moleküllerin tipik gevşeme işlemlerin bir çoğunun özelliğini yitirmeden korunacağı şekilde biçimlendirilmelidir.

Tamamının özelliklerini hesaplamak yerine farklı moleküllerin dinamiği belirlenmek istenmişse, Langevin ve Brownian dinamik yöntemleri, moleküler

dinamik için kullanışlı alternatifler olabilir. Esnek bir molekül üzerindeki i etkileşme kısmı için Langevin hareket denklemi

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\zeta\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_{\text{intra}} + \mathbf{F}_{\text{inter}} \quad (3.2)$$

ile verilir. Burada m , i kısmının kütesidir. ζ makroskobik sürtünme katsayısı ve $\mathbf{F}_{\text{intra}}$ molekülün diğer konumlardaki moleküllerle etkileşmesiyle meydana gelen i üzerindeki kuvvettir. $\mathbf{F}_{\text{inter}}$, kısım içindeki moleküller arası kuvvettir. Brownian dinamiğinde momentumun serbestlik derecesi, uzun zaman alan etkileşimlerin konumlarının oldukça küçük değişimlerinin incelenmesinden elde edilir.

Böylece Eşitlik 3.2'nin sağ tarafı sıfır olmalıdır ve \mathbf{r}_i konumu için çözüm bulunabilir. Bulunan çözüme Brown hareket denklemi adı verilir:

$$\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) = \frac{1}{\zeta} \int_0^t [\mathbf{F}_{\text{int}}(\tau) + \mathbf{F}_{\text{inter}}(\tau)] d\tau \quad (3.3)$$

Termodinamik özellikler gibi gerekli değerlere gereksinim varsa, tamamen moleküler dinamik yöntem kullanılmalıdır (Haile 1992).

3.3. Faz-Uzay Yörüngeleri

MD simülasyonda ilk önce sonlu bir zamanda moleküler yörüngeler elde edilir. Bilgisayar simülasyonlarında en önemli kavramlardan biri faz uzayıdır. N tane atomdan oluşan bir sitem için faz uzayı, $6N$ boyutlu bir uzaydır. Her bir parçacık için üç konum üç tanede momentum koordinatı gereklidir. Yörünge kavramı faz uzayında yalnızca konumları değil aynı zamanda momentumları da içerir. Hamilton denklemleri, değerleri bilindiği zaman bu koordinatların değişim oranını belirler, başka bir deyişle, tek tek bütün parçacıkların hareketlerini belirler. Faz uzayı dilinde, Hamilton denklemleri, faz uzayındaki bir Q noktasının belli bir andaki konumu belirlendiğinde, bu Q noktasının faz uzayında nasıl hareket etmesi gerektiğini belirlerler. Böylece faz uzayının her bir noktasında, bir vektöre sahip olunur. Bu vektör, tüm sistemin zamanda evrimini tamamlaması için Q 'nun hareket yönünü belirler. Vektörlerin tümünün yerleşim görünümü, vektör alanı olarak adlandırılır. Hamilton denklemleri faz uzayında bir vektör alanı tanımlar. Joseph Liouville'nin teoremine göre, herhangi bir Hamilton evrimi çerçevesinde faz uzayının herhangi bir bölgesinin hacminin değişmez kalması gerekmektedir (Penrose 1989). Moleküler dinamikler, zamanla ilişkili faz

uzayında bir noktalar kümesi oluşturur. Bu noktaların hareketi sonucunda konum ve momentuma bağlı yörüngeler elde edilir.

3.4. Makroskopik Özelliklerin Belirlenmesi

Elde edilen faz-uzay yörüngelerinin nasıl inceleneceği çok önemlidir. Makroskopik özellikler hesaplanarak elde edilen değerlerden faz-uzay yörüngeleri oluşturulur.

E toplam enerjisine sahip N tane küresel atomun termodinamik dengede V hacmindeki izole edilmiş bir sistemle sınırlandırıldığı düşünölsün. Maddelerin moleküller teorisine göre makroskopik özellikler, moleküllerin birleşme özelliğinin sonucudur. Herhangi bir ölçülebilen A niceliği, faz uzayındaki $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$ faz noktalarının konumlarına bağlı olan $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ gibi fonksiyonlar cinsinden ifade edilebilir. Şimdi A_m olarak bilinen A 'nın ölçölen değeri anlık yapılan deneylerden elde edilmez çünkü bu deney sonlu bir süre gerektirir. Bir tek atomun periyodunun ölçümü süresince, konum ve momentum değışir. Yani faz noktası faz uzayındaki yörünge boyunca hareket eder. Bu nedenle ölçölen A_m değeri, t zaman aralığı üzerinden ortalama $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ faz fonksiyonudur.

$$A_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau \quad (3.4)$$

Termodinamik dengedeki sistemler için bu ortalama, t_0 anındaki başlangıç konumundan bağımsız olmalıdır. Dengede bu aralıktaki ortalama, temel olarak sonlu süre üzerinde ölçölerden elde edilen zamansal beklenen değeri \bar{A} na güvenilir bir biçimde yakınsar.

$$\bar{A} = A_m \quad (3.5)$$

burada

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau \quad (3.6)$$

elde edilebilir. Eşitlik (3.5)'de varsayılan bir durum $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ integrantı hareket sabiti olduğunda tamamen geçerlidir. Bu durumda A faz-uzayı yörünge boyunca değışmez ve Eşitlik (3.4)'de verilen A niceliğinin verilen zaman aralığındaki beklenen değeri Eşitlik (3.6)'da verilen A niceliğinin beklenen değerine eşit

olacaktır. Buna rağmen herhangi faz noktası sabit E enerjisiyle hiper yüzey boyunca hareket ederken, bir çok nicelik sabit değildir. Yani, değerleri sürekli değişir.

Toplam enerji E sabit olmasına rağmen, kinetik enerji E_k ve potansiyel enerji U sürekli değişir. Fakat bu değişimler E 'nin değerini korumalıdır.

$$E = E_k(p^N) + U(r^N) = \text{sabit} \quad (3.7)$$

Zaman skalası üzerinde meydana gelen bu değişimler 1 ps (10^{-12} s) den daha küçüktür. Bununla birlikte değişimler sabit bir ortalama değer civarında görülür. Kinetik enerji durumunda bu ortalama, kinetik sıcaklıkla orantılıdır.

$$\bar{E}_k = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int_0^{t_0+t} E_k(p^N) d\tau = \frac{3}{2} NkT \quad (3.8)$$

burada

$$E_k = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_i^2 \quad (3.9)$$

ile verilir. N toplam atom sayısı, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Atomların serbestlik derecesinin yokluğunda bu kinetik sıcaklık, termodinamik sıcaklıkla hemen hemen aynıdır (Rapaport 1995). Ortalama kinetik enerjiyle mutlak sıcaklık arasında ilişki kurmak için Eşitlik (3.8)'deki gibi moleküler moment p_i kendine özgü hızdan oluşmalıdır. Yani, sistemin kütle merkeziyle hareket eden bir referans çerçevesine bağlı moleküler hızdan oluşmalıdır. Simulasyondan özel değerler elde etmek için temel adımlar şunlardır.

- Faz uzayı yörüngesinin $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$ hesaplanır.
- İlgilenilen özellikler için $A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$ fonksiyonu hesaplanır.
- Eşitlik (3.4) oluşturulur.
- Eşitlik (3.5) varsayımı kullanılır yani hesaplanan aralık beklenen değerinin ortalama zamana eşit olduğu varsayılır.

Bu nedenle A_m deki alt indis yalnızca ölçülen değil aynı zamanda moleküler dinamiği göstermektedir. Eşitlik (3.5) varsayımı ne zaman geçerli olur? limit değer \bar{A} ilgilenilen tüm yörüngeler için var olması ve herhangi bir yörünge için \bar{A} beklenen değeri ilk t_0 zamanından bağımsız olması koşullarıyla geçerli olur. Birkhoff ve von Neumann'a göre bu şartlar sabit enerji yüzeyi üzerindeki bir çok yörünge tarafından yerine getirilir.

Birkhoff ve von Neumann'ın teoremlerine rağmen Eşitlik (3.4) moleküler dinamik sonuçlarının eşitlenmesinde ortaya çıkan belirli işlemsel zorluklar ortalama zaman Eşitlik (3.6)'nın genel olarak daha çok istenilmesine neden olur.

3.5. Temel Termodinamik Özellikler

Termodinamik özelliklerin büyük bir kısmı bilgisayar simülasyonundan hesaplanabilir. Sistemin bu tür özellikleri için deneysel ve hesaplanan değerlerin karşılaştırılması simülasyonun doğruluğu açısından çok önemlidir. Simülasyon yöntemleri deneysel veri olmadığında veya deneysel verinin elde edilmesi güç veya imkansız olduğunda sistemin termodinamik özelliklerinin belirlenmesini mümkün kılar.

3.5.1 Enerji

Sistemin iç enerjisi, simülasyon işlemi esnasında incelenilen enerji durumlarının beklenen değeri için aşağıda verilen ifade kullanılarak simülasyondan

$$U = \bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.10)$$

kolayca elde edilir (Haile 1992).

3.5.2 Isı Kapasitesi

Bir faz geçişinde ısı kapasitesi sık sık sıcaklığa bağlı bir karakteristik olarak gösterilecektir (birinci mertebeden bir faz geçişi, geçişteki sonsuz ısı kapasitesi tarafından karakterize edilir fakat ikinci mertebeye bir faz geçişinde ısı kapasitesi süreksiz olarak değişir). Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesinin denetlenmesi faz geçişinin bulunmasına olanak sağlar. Isı kapasitesinin hesabı deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilir ve enerji modeli veya simülasyon işlemi için kontrol mekanizması olarak kullanılabilir. Isı kapasitesi, iç enerjinin sıcaklığa göre kısmi türevi alınarak

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.11)$$

eşitliğiyle tanımlanabilir. Isı kapasitesi, sıcaklığa bağlı olmasından dolayı farklı sıcaklıklarda bir simülasyon serisi meydana getirilerek hesaplanır. Bu fark nümerik olarak ve daha sonrada uygun analitik fonksiyonun diferansiyeli ile

yapılabilir. Isı kapasitesi, enerjideki anlık inip çıkmalar düşünülerek aşağıdaki gibi bir denklem kullanılarak tek bir simülasyondan

$$C_V = \left\{ \overline{E^2} - \overline{E}^2 \right\} / k_B T^2 \quad (3.12)$$

hesaplanabilir. Bu ifade yerine

$$\overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 \quad (3.13)$$

ifadesi kullanılarak

$$C_V = \overline{(E - \overline{E})^2} / k_B T^2 \quad (3.14)$$

elde edilen son eşitliğin kullanılması daha uygun olacaktır. Enerjiler simülasyon esnasında enerji değerleri kümesi oluştuğunda $\overline{(E - \overline{E})^2}$ değeri hesaplanacak ve simülasyon sona erecektir. $\overline{E^2}$ ve \overline{E}^2 nın her ikisi de genel olarak büyük sayılardır ve bu nedenle farklarında büyük bir belirsizlik olabilir (Leach 1996).

3.5.3 Basınç

Basınç genel olarak, bilgisayar simülasyonunda Clausius virial teoremi yardımıyla hesaplanır. Virial parçacıkların koordinatları ve bunlar üzerine etkiyen kuvvetlerin çarpımının toplamının beklenen değeri olarak tanımlanır. Bu genel olarak

$$W = \sum x_i \dot{p}_x \quad (3.15)$$

ifadesiyle verilir. Burada x_i koordinatı ve \dot{p}_x ise o koordinata ait momentumun birinci türevidir. Virial teoremi virial'ın $-3Nk_B T$ eşit olduğunu ifade eder. İdeal bir gazda, bir kuvvet gaz ve kutu arasındaki etkileşmelerden meydana gelebilir ve bu durumda virial'ın $-3PV$ eşit olduğu görülür. Bu sonuç $PV = Nk_B T$ den doğrudan elde edilir. Gerçek bir gazda veya sıvıda parçacıklar arasındaki kuvvet virial'e ve dolayısıyla da basınca etkide bulunur. Gerçek bir sistem için virial, ideal gaz katkısı ($-3PV$) ve parçacıklar arasındaki etkileşmeden dolayı meydana gelen katkıların toplamına eşittir. Toplam virial

$$W = -3PV + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} = -3Nk_B T \quad (3.16)$$

dır. Burada, $dU(r_{ij})/dr_{ij}$, i ve j atomları arasında etkiyen kuvvet f_{ij} olarak yazılırsa basınç için aşağıdaki ifade

$$P = \frac{1}{V} \left[Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} f_{ij} \right] \quad (3.17)$$

elde edilir (Leach 1996).

Kuvvetler, moleküler dinamik simülasyonun bir bölümü olarak hesaplanır ve bu nedenle virial'in ve böylece de basıncın hesaplanmasına olanak sağlar. Kuvvetler MC simülasyonunda her zaman ki gibi hesaplanmaz ve bu nedenle bazı ek çabalar yoluyla basıncın hesaplanmasına olanak sağlar. Basınç hesaplandığında tüm doğrultulardaki basıncın bileşenlerinin eşit olması gerektiğini kontrol etmek önemlidir (Haile 1992).

3.5.4 Sıcaklık

Kanonik bir dağılım sıcaklığın sabit kalmasına olanak sağlar. Buna rağmen mikrokanonik bir dağılım sıcaklığın inip çıkmasına olanak sağlayacaktır. Sıcaklık doğrudan sistemin kinetik enerjisiyle aşağıdaki gibi bir ilişkiye sahiptir.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (3N - N_c) \quad (3.18)$$

Bu denklemdeki p_i , i parçacıklarının toplam momentumu ve m_i ise kütesidir. Eş bölüşüm teoremine göre her bir serbestlik derecesi $k_B T/2$ katkıda bulunur (Rapaport 1995). Eşitlik (3.18) deki N_c , sistem üzerindeki kısıtlamaların sayısıdır. Moleküler dinamik simülasyonda, sistemden gelen üç serbestlik derecesinin çıkarılmasını gerçekleştiren sistemin toplam lineer momentumu, sıfır olmaya zorlanır. Bu nedenle N_c , 3'e eşit olabilir.

3.6. Moleküler Simülasyonun Pratik Yönü

3.6.1 Simülasyonun kurulması ve çalışması

Moleküler dinamik ve moleküler simülasyon arasında önemli farklılıklar vardır. Fakat bazı genel stratejiler simülasyon tipinin ya çalışılmasında ya da kurulmasında kullanılır. İlk taslak, sistemdeki etkileşimleri tanımlamak için kullanılan enerji modelini tanımlamaktır. Simülasyon genel olarak bir çok tekrarlama veya zaman adımları üzerinden nispeten çok sayıda atomla yapılır. Moleküller arası ve içi etkileşimler bu nedenle empirik enerji modeli kullanarak

tanımlanır. Bir enerji modeli seçildiğinde, simülasyonun kendisi dört farklı aşamaya ayrılır. Bunlardan birincisi, sistem için ilk konfigürasyon kurulmasıdır. Sistemin ilk konfigürasyonundan itibaren değişmesi esnasında bir denge fazı meydana getirilir. Termodinamik ve yapısal özellikler, kararlılık oluşuncaya kadar denge esnasında denetlenir (Leach 1996). Denge esnasında homojen olmayan sistemler için birkaç adım gerekebilir. Dengenin sonunda meydana gelen fazla başlanır. Meydana gelen faz esnasında sistemin basit özellikleri hesaplanır. Düzenli aralıklarda sistemin konfigürasyonu bir disk dosyası üretir. Sonuçta simülasyon analiz edilir. Özellikler, simülasyon esnasında hesaplanmaz, konfigürasyonlar incelenir. Yalnızca sistemin yapısının nasıl değiştiğinin belirlenmesi değil aynı zamanda herhangi bir davranış için simülasyonla problemin nasıl oluşturulacağı kontrol edilir (Haile 1992).

3.6.2 İlk konfigürasyonun seçimi

Bir simülasyon yapılmadan önce, sistemin ilk konfigürasyonun seçilmesi gerekmektedir. İlk olarak simülasyonun başarılı veya başarısızlığını hesaplarken birkaç işlem yapılmalıdır. Dengedeki sistemin simülasyonu için ilk konfigürasyon seçilmesi mantıklıdır. Örneğin madde, gövde merkezli kübik yapıya sahip iken yüzey merkezli kübik yapının simülasyonu ile başlamak mantıklı olmayacaktır. İlk konfigürasyon, herhangi bir yüksek enerji etkileşmesini içermezken, simülasyonda denge olmamasına neden olacağı için iyi bir uygulama olmasını sağlar. Çok sayıda aynı cinsten molekül içeren homojen sıvıları simüle etmek için standart örgü yapısı genel olarak başlangıç konfigürasyonu olarak seçilir (Haile 1992). Deneysel olarak hesaplanan değerler varsa, simülasyonun yapılması esnasında kullanılabilir. Deneysel veri olmadığında ilk konfigürasyon ortak kristalografik örgünün birinden seçilir (rastlantısal olarak basit moleküllerin yer değiştirmesi üst üste binmeye ve kararsız yüksek enerjiye neden olur).

Moleküllerin simülasyonu için her bir molekülün yönelmesini saptamak gereklidir. Genel olarak Küçük lineer moleküller için ilk konfigürasyon CO_2 katı yapısı seçilir. Bu yapı, birim hücrenin dört köşegeni boyunca düzenli olarak yönelmiş moleküller nedeniyle yüzey merkezli kübik örgüdür. Alternatif olarak, yönelmeler, randomsal olarak veya bir düzenli örgüde yönelmeden küçük randomsal değişimler yapacak şekilde seçilebilir. Yüksek yoğunluklarda

büyükse, fiziksel olmayan üst üste binmelerle sonuçlanabilir; böyle durumlarda, beklenen denge dağılımına yakın olması için ilk konfigürasyonunu kullanımı oldukça önemlidir (Leach 1996). Örneğin sıvı kristaller gibi çubuk şekilli moleküllerin simülasyonu, genellikle moleküller tümünün aynı doğrultuda düzene sokulması durumunda bir konfigürasyondan başlatılır. Çözünen molekül veya eriyiğe daldırılan kompleks ara moleküllerden oluşan homojen olmayan sistemlerin simülasyonu için çözünen madde içeriği, başlangıç olarak X-ışınları kristalografisi veya NMR gibi deneysel tekniklerden elde edilebilir veya teorik modeller ile oluşturulabilir (Haile 1992). Bazı çözücü moleküllerin koordinatları, yapı X-ışın kristalografisinden elde edilebiliyorsa, bilinebilir. Fakat genellikle eklenen diğer çözücü moleküllerin uygun çözücü yoğunluğunu verdiği için gereklidir. Tipik bir yaklaşım, saf çözücünün önceki simülasyonundan elde edilen koordinatları kullanır. Çözünen madde çözücü suya daldırılır ve herhangi çözücü molekül, hesapların ilerlemesinden önce çözücüye oldukça yaklaşıp.

3.7. Sınırlar

Sınırların kurala uygun davranışları ve sınır etkileri simülasyon yönteminde önemlidir. Çünkü, küçük sayıda parçacık kullanılarak simülasyondan makroskobik özelliklerin hesaplanmasını sağlar. Sınır etkilerinin önemi aşağıdaki basit örnek kullanılarak gösterilmiştir (Leach 1996). Oda sıcaklığında su ile doldurulan 1 litre hacminde küp olduğunu varsayıyoruz. Küp yaklaşık olarak 3.3×10^{25} molekül içerir. Duvarlarla olan etkileşmeler sıvı içine 10 moleküler çapa yayılır. Su molekülün çapı yaklaşık 2.8 \AA ve bu nedenle sınırlarla etkileşen su moleküllerin sayısı yaklaşık 2×10^{19} dir. Yaklaşık 1.5 milyonda her 1 milyon su molekülü kabın duvarlarıyla etkileşerek nüfuz eder. Monte Carlo veya moleküler dinamik simülasyonunda parçacıkların sayısı $10^{25} - 10^{26}$ den bir hayli azdır ve genellikle 1000 daha küçüktür. Sınır duvarlarının nüfusunun içinde bunların hepsi olmasaydı sistemde 1000 su molekülünden fazlası olacaktır. Açıkça kaptaki 1000 su molekülün simülasyonu hacim özelliklerinin elde edilmesi için uygun bir yol olmayacaktı (Haile 1992).

3.7.1 Periyodik sınır koşulları

Periyodik sınır koşulları az sayıda parçacık kullanılarak oluşturulan simülasyonu mümkün kılar. Böyle bir yolda parçacıklar sıvı hacmindeymiş gibi

kuvvet etkisinde olur. Hayali bir kübik parçacık kutusu, tüm doğrultularda verilen bir periyodik sırayı tekrarlar. İki boyutlu bir örnekte her bir kutu 8 komşusuyla çevrilir. Üç boyutta her bir kutu 26 en yakın komşuya sahip olacaktır. Hayali kutulardaki parçacıkların koordinatları, basitçe kutunun kenarlarının çarpımının integralinin çıkarılması veya toplanmasıyla hesaplanır (Haile 1992). Simülasyon esnasında parçacık kutudan ayrıldığında karşı kenardan gelen hayali bir parçacıkla yer değiştirir. Merkez kutudaki parçacık sayısı böylece sabit kalır.

Kübik bir hücre, program ve görselliği en basit olan periyodik sistemdir. Bununla birlikte farklı biçimdeki bir hücre, verilen bir simülasyon için oldukça uygun olabilir. Bu, çözücü moleküllerle çevrilen kompleks ara moleküller veya tek bir molekülden oluşan sistemlerin simülasyonu için kısmen önemli olabilir. Böyle bir sistemde, çoğunlukla ilgilenilen çözünen molekülün davranışdır ve bu nedenle çözücünün simülasyonuna harcanan zamanın çözünenen oldukça küçük olması istenir. Prensipde her bir hücre şekli, üç boyutta merkezi kutunun geçiş operasyonu ile tüm uzayı doldurması koşuluyla kullanılır. Beş şekil bu koşula uyar: küp (veya paralel kenar prizma), hegzagonal prizma, octohedron gibi. Sistemin geometrisinin temelindeki yansımalar, periyodik örgünün seçimine duyarlıdır. Örneğin dikdörtgen biçiminde bir hücre, yaklaşık küresel bir molekülün simülasyonu için ideal bir seçim değildir. Sıkıştırılmış sekiz yüzeyle ve rombik dodecahedron yaklaşık küresel olması nedeniyle periyodik hücreyi sağlar ve bu nedenle küresel moleküllerin simülasyonu için oldukça uygundur. Sıkıştırılmış sekiz yüzeyle veya rombik dodecahedron' deki komşu hücreler arasındaki mesafe, bir sistem için verilen bir parçacık sayısı nedeniyle geleneksel küpten daha büyüktür ve bu nedenle küresel hücrenin biri kullanılarak yapılan simülasyon, kübik hücre kullanılarak yapılan simülasyondan daha az parçacık gerektirir. İki yaklaşık küresel hücreden biri olan, sıkıştırılmış sekiz yüzeyle, programı biraz basit olduğu için tercih edilir. Hegzagonal prizma, DNA gibi silindirik bir şekle sahip molekülleri simüle etmek için kullanılır.

Beş mümkün şekil, küp veya paralel kenar prizma ve sıkıştırılmış sekiz yüzeyle hegzagonal prizmadaki bazı simülasyonlarla geniş ölçüde kullanılır. Simülasyonda çok az atom kullanmış olsaydı bile bu nedenle hesaplanan görüntü güç ve tamamlanması yetersiz olabilir. Bazı simülasyonlar için tüm doğrultularda

kullanılan standart periyodik sınır koşulları uygun değildir. Örneğin bir yüzey üzerinde moleküllerin adsorbsiyonu incelendiğinde yüzeye dik hareket için olağan periyodik sınır koşullarının kullanımı uygun değildir. Daha çok, yüzey hakiki sınır olarak örneğin yüzeyde atom içermek suretiyle biçimlendirilir. Kutunun karşı kenarı sürtünmeli yapılmalıdır; Bir molekül kutunun en üst noktasından saptığında simülasyon hücresi içine geri yansıtılır (Leach 1996).

Genel periyodik sınır koşulları yüzeye paralel harekete uygulanır. Periyodik sınır koşulları bilgisayar simülasyonunda geniş ölçüde kullanılır fakat birkaç dezavantajı vardır. Hücrenin uzunluğundan daha büyük bir dalga boyuna sahip periyodik hücrenin kararlı bir değere ulaşmasının mümkün olmamasıdır. Bu, sıvı-gaz kritik noktası yakınlarındaki gibi belirli noktalarda problemlere neden olabilir (Rapaport 1995). Sistemde bulunan etkileşmelerin türü de önemlidir; hücre boyutu, etkileşmeleri etkileyen bölge üzerinden karşılaştırıldığında, büyükse problem olmayacaktır. Örneğin kısa menzilli Lennard-Jones potansiyeli için hücre, argon için yaklaşık $20A$ karşılık gelen yaklaşık olarak 6σ daha büyük bir kenara sahip olmalıdır. Uzun erimli elektrostatik etkileşmeler için durum oldukça zordur ve birkaç uzun bölge durumu sistem üzerine yüklenmesinin kabul edilmesi gereklidir. Yüklenen etkiler, periyodik bir sınırdaki hücrenin kenar ve boyutunun çeşitli değerleri kullanılarak oluşturulan simülasyonun sonucu karşılaştırılmak suretiyle empirik olarak değerlendirilebilir (Leach 1996).

3.7.2 Periyodik olmayan sınır koşulları

Periyodik sınır koşulları, her zaman bilgisayar simülasyonunda kullanılmaz. Sıvı damlaları veya van der Waals kümeleri gibi bazı sistemler doğal olarak bir sınır içerir. Sistemler veya homojen olmayan sistemlerin simülasyonları denge olmadığında, periyodik sınır koşulları zorluklara neden olabilir. Diğer durumlarda periyodik sınır koşullarının kullanımı atom sayısını içermesini engellemeyi gerektirebilir. Bu, yapı çalışmaları ve protein ve proteine bağlı kompleksler gibi makromoleküllerin uygun davranışlarını kısmen ortaya çıkartır. Böyle sistemlerin ilk simülasyonları sınırlı bilgisayar kaynaklarının bulunabilirliğinden dolayı, çözücü moleküllerin tümü ihmal edilebilir. Bu vakumda izole edilmiş bir proteinin simülasyonun gerçek olmayan durumuna karşılık gelir ve deneysel bilgilerle sonuçlar karşılaştırıldığında çözüm elde edilir. Vakumdaki hesaplar,

önemli problemlere neden olabilir. Vakumdaki bir sınır yüzey alanını minimize etme eğiliminde ve bu nedenle yüzey alanı küresel değilse sistemin kenarının şeklini bozabilir. Çözücünün varlığında bastırılan uygun moleküller arası elektrostatik veya van der Waals etkileşmelerinden dolayı simüle edildiğinde küçük moleküller oldukça küçük konformasyonu seçebilirler (Leach 1996).

Bilgisayar gücü arttırıldığında, bazı çözücü moleküllerin açıkça birleşmesi mümkün olur ve o suretle oldukça gerçekçi sistem simüle edilir. Bunu yapmanın en basit yolu, çözücü molekülün çeperiyle molekülü sarmaktır. Çeper yeterli derinlikteyse bu durumda sistem bir çözücü damlası içindeki çözücü bir moleküle eşdeğer olur. Böyle durumlarda çözücü moleküllerin sayısı genellikle periyodik sınır simülasyonu yakınında gerekenden daha az olur (Haile 1992). Periyodik sınır simülasyonunda çözünen molekül, merkez hücrede yerleştirilir ve boş uzay çözücüyle doldurulmuştur. Sınır etkileri, vakum ara yüzeyindeki molekülden vakum ara yüzeyindeki çözücüye taşınmalıdır ve bu etkilerin çözünenin oldukça gerçekçi davranışıyla sonuçlanması beklenebilir. Kutunun herhangi kenarından en az $10A^0$ uzaklıkta protein yüzeyinin olması için, bu enzim, kübik periyodik sistemde su molekülleriyle çevrilidir. Bu durumda atomların sayısı neredeyse 20 000 'e yükselir. $10A^0$ kalınlıklı bir tabaka kullanılırsa atom sayısı 14 700 azalır ve bu nedenle $5A^0$ kalınlıklı bir tabaka sistemi 8900 atom içerir.

Bazen yalnızca enzimin aktif merkezi gibi çözünen maddenin spesifik kısmı incelenir. Sistemi iki bölgeye ayırmak için ortak uygulama vardır Birinci bölge, ilgilenilen bölgenin R_1 yarı çapı içindeki tüm atom ve grupları içeren reaksiyon bölgesi olarak bilinir. Reaksiyon bölgesindeki atomlar en yüksek simülasyon metoduna tabi tutulur. İkinci bölge (sarıç bölge) reaksiyon bölgesi dışındaki, fakat aktif R_2 uzaklığı içindeki tüm atomları içerir. Sarıç bölgedeki atomlar, ilk konumlarında yerleşmiş bulunabilir veya R_1 ve R_2 tanımlanan tabaka içinde olmaları için tutulabilir. Alternatif olarak harmonik bir potansiyel kullanılarak ilk konumlarında tutulabilir. Aktif merkez R_2 den uzakta herhangi atom atılır veya ilk konumlarında tutulabilir. Bu yolda yerleşen veya tutulan atomlar, meydana gelmeden doğal değişimleri önleyebilmesi ve bu nedenle suni davranışa neden olduğunun farkında olunması önemlidir. Stokastik sınır koşulları gibi koşullar kullanılarak yapılan simülasyon için bir tasarı önerilmiştir. Bununla birlikte böyle

metotlar tamamlamak daha karmaşıktır ve düzgün bir şekilde kullanılmazsa anormal sonuçlar verebilir. Tümünde mümkün ise periyodik bir sınır, sınır etkilerini minimize etmek için kesinleşen en güvenli yoldur. Fakat bazen bir alternatif pratik olabilir (Leach 1996).

3.8. Uzun Menzilli Kuvvetler

Bozulması r^{-n} ' den daha hızlı olmayan (burada n sistemin boyutunu göstermektedir) etkileşmeler, menzilleri sık sık kutu boyutunun yarısından daha büyük olduğu için bir problem olabilir. r^{-1} olarak bozunan yük-yük etkileşmesi moleküler simülasyonda kısmen kesinleşmemiştir (Haile 1992). Yük türlerinin simülasyonu erimiş bir tuz gibi olduğunda kısmen şiddetli olan uzun menzilli kuvvet modeli tam anlamıyla önemli olması için kanıtlar artar. Uzun menzilli kuvvetlerin gerçek davranışı, dielektrik sabiti gibi belirli özellikler hesaplandığında önemli olur. Uzun erimli kuvvetlerin yetersiz davranışıyla meydana gelen hataların pek çok büyük simülasyon hücrelerinde kullanılmış olmasıdır. Fakat bu genellikle pratik değildir. Bununla birlikte, bilgisayar gücünün artması, büyük sistem simülasyonlarında olsa bile düşünülen uzun erimli kuvvetlerle işlem yapmanın oldukça dikkatli olması anlamındadır. Metotların bir çeşidi yönetilen uzun menzilli kuvvet için geliştirildi (Leach 1996).

3.8.1 Ewald simülasyon yöntemi

Ewald toplamı, iyonik kristallerin enerji özelliklerini inceleyen Ewald tarafından ilk kez keşfedildi (Haile 1992). Bu metotta simülasyon kutusundaki bir parçacık diğer tüm parçacıklarla ve periyodik hücrenin sonsuzdaki sırasında görüntüsünün tümüyle etkileşir. Limitteki hücre sıralamasının küresel bir şekle sahip oluğu düşünülür. Her bir görüntü kutusunun konumu, (basitlik için N sayıda yük içeren L kenarlı küp olduğu varsayılır). Bir vektör açıkça belirtilmek suretiyle merkezdeki kutuyla ilişkilendirilebilir. Vektörün her bir bileşeni, kutunun uzunluğunun bir tamsayı katıdır. $(\pm iL, \pm jL, \pm kL)$; $i, j, k = 0, 1, 2, 3, \dots$

Potansiyel enerjiye yük-yük katkısı merkezi simülasyon kutusundaki tüm yük çiftlerinden dolayıdır ve

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.19)$$

olarak yazılır. Burada r_{ij} , i ve j yükleri arasındaki minimum mesafedir. $(0,0,L)$, $(0,0,-L)$, $(0,L,0)$, $(0,-L,0)$, $(L,0,0)$ ve $(-L,0,0)$ ile verilen (r_{kutu}) koordinatlı merkez kutudan L uzaklıkta altı kutu vardır. Merkez kutudaki yükler arasındaki yük-yük etkileşmelerinin katkısı ve çevresindeki altı kutudaki tüm parçacıklarının tümünün görüntüsü

$$U = \frac{1}{2} \sum_{nkutu=1}^6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{r}_{kutu}|} \quad (3.20)$$

ile verilir. Genelde kübik örgünün n noktasında $(n_x L, n_y L, n_z L)$ yerleşen kutu için

$$U = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (3.21)$$

dir. Böylece $|n|, 1, \sqrt{2}, \dots$ değerlerini alır. Merkez kutudaki yük çiftleri arasındaki etkileşmelerin dahil olması için benzer bir yolla bu ifade

$$U = \frac{1}{2} \sum_{|n|=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (3.22)$$

olarak yazılır. İlk toplam üzerindeki işaret $n=0$ için $i=j$ etkileşmelerinin içermediğini gösterir. Böylece toplam enerji, merkez kutudaki etkileşmeler ile birlikte merkez kutu ve tüm görüntü kutuları arasındaki etkileşmelerin katkısından oluşur (Rapaport 1995). Küresel kutuların sırası ve çevredeki malzeme ile etkileşmelerinde bir katkısı vardır. Eşitlik (3.22) deki toplamın tamamen yavaş olarak bir noktada birleşmesi ve koşullara bağlı olarak yakınsak olması problemdir. Koşullara bağlı yakınsak bir seri negatif ve pozitif terimlerinin karışımını içerir. Çünkü yalnızca pozitif terimler ıraksak seri (sonlu toplama sahip olmayan bir seri) oluştururken, yalnız bırakıldıklarında negatif terim olur. Koşullara bağlı yakınsak serinin toplamı, ele alınan terimlerin mertebesine bağlıdır (Leach 1996).

Hesaplanan Ewald toplamındaki her bir terim iki seri toplamına dönüşür. Zıt işaretli eşit büyüklüklü yük dağılımı nötralize edilerek her bir yükün çevrelendiğinin düşünülmesiyle meydana getirilir (Rapaport 1995). Aşağıdaki Gaussian yük dağılımının fonksiyon formu yaygın bir şekilde

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^2} \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (3.23)$$

olarak kullanılır. Yük noktaları üzerinden bu toplam pozitif yükler ve nötralizasyon dağılımı arasındaki etkileşmelerin toplamına dönüştürülür. Bu ikili toplam (gerçekte uzaysal toplamı)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|n|=1}^{\infty} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (3.24)$$

olarak verilir. Hata fonksiyonu yani *erfc*

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (3.25)$$

ile verilen tamamlayıcı hata fonksiyonudur. Yeni toplamın oldukça düzgün olarak yakınsayan hata fonksiyonu içermesi kritik noktadır. Yakınsama oranı, en geniş Gaussian, en hızlı yakınsak seri olan eşitlenen Gaussian dağılımının genişliğine bağlıdır. Özel olarak α , Eşitlik (3.24) serisindeki $|n|=0$ için tek terim olması için seçilmelidir. İkinci yük dağılımında, ilk nötralizasyon dağılımı tamamen yok eden bu sistem eklenir. Bu ikinci yük dağılımından gelen katkı,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{\pi L^3} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (3.26)$$

dır. Bu toplam ters uzayda temsil edilir., \mathbf{k} ters vektördür ve $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$ ile verilir. Bu ters toplam, orijinal pozitif yük toplamından oldukça düzgün yakınsar. Bununla birlikte, terimlerin sayısı Gaussian'ın artan genişliğini içermelidir. Gerçek ve ters uzay toplamının dengesine gerek görüldüğü açıktır. İlki, büyük α değerleri için oldukça hızlı yakınsarken, sonraki küçük α değerleri için oldukça hızlı yakınsar. α için bir değer $5/L$ ve 100-200 ters vektör \mathbf{k} gösterilirken kabul edilebilir sonuçları sağlar.

Gerçek uzayda Gaussian fonksiyonunun toplamı kendisiyle etkileşen her bir Gaussianı içerir. Üçüncü terim önceki potansiyel enerji terimlerinden çıkartılmalıdır:

$$U = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^N \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (3.27)$$

Dördüncü etkileşme teriminde, simülasyon kutusunun etrafındaki maddeye bağlılığını içermektedir. Etrafını çevreleyen madde sonsuz bağıl permitiviteye bağlıysa (iletken ise) etkileşme terimi gerekmez. Bununla birlikte etrafını çevreleyen madde vakumsa (bağıl permitivitesi 1 olacak) aşağıdaki enerji eklenmelidir.

$$U_{\text{etkileşme}} = \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (3.28)$$

Sonuç olarak aşağıdaki ifade elde edilir.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \begin{aligned} & \sum_{k \neq 0} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \\ & + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{\pi L^3} \frac{q_{ij}}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\ & - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^N \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0} \\ & + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \mathbf{r}_i \right|^2 \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

Ewald toplamı, bir bilgisayar simülasyonunda uzun menzilli kuvvetlerin tüm etkisini içeren en doğru yoldur (Leach 1996). DNA ve protein gibi karmaşık sistemleri içeren simülasyonlarda kullanılır.

3.9. Sürekli Potansiyelli Moleküler Dinamik

Moleküller arasındaki etkileşmelerin modelleri, her bir parçacık üzerine etkiyen kuvvet, bu parçacıkların konumları değişse bile veya diğer herhangi parçacıklarla etkileşme konumları değişince bile değişecektir düşüncesine dayanmaktadır. Sürekli potansiyelin etkisi altındaki tüm parçacıkların hareketi çiftlenimlidir. Bunun sonucu ortaya çıkan çok parçacık problemini analitik olarak çözmek mümkün değildir. Bu koşullar altında hareket denklemleri bir sonlu fark yöntemi kullanılarak integre edilir.

3.9.1 Sonlu fark yöntemi

Sonlu fark teknikleri, sürekli potansiyel modelleriyle moleküler dinamik yörüngeler oluştururken kullanılır. Temel düşünce, integrasyonu sabit bir δt zamanıyla birbirinden ayrılmış bir çok küçük parçaya ayırmaktır. Bir t

zamanında, bu konfigürasyonda her bir parçacık üzerine etkiyen toplam kuvvet, diğer parçacıklarla bunların etkileşimlerinin vektörel toplamı olarak hesaplanır (Haile 1992). Kuvvetten, t zamanındaki konumları ve hızları, $t + \delta t$ zamanındaki hız ve konumlarından belirlenen parçacıkların ivmeleri bulunabilir. Bu kuvvetin zaman adımı süresince sabit olduğu varsayılır. Bunların yeni konumlarında parçacıklar üzerine etkiyen kuvvet belirlenir. Bundan sonra $t + 2\delta t$ zamanında yeni konumlar ve hızlar belirlenir ve işleme devam edilir (Rapaport 1995). Sonlu fark yöntemi kullanılarak hareket denklemlerini integre etmek için birçok algoritma vardır. Tüm algoritmalar konum ve dinamik özelliklere (hızlar, ivmeler, vs.) Taylor serisi açılımı olarak yaklaşılabildiğini varsayar.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) = & \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{b}(t) \\ & + \frac{1}{24} \delta t^4 \mathbf{c}(t) + \dots \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{c}(t) + \dots \quad (3.31)$$

$$\mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{c}(t) + \dots \quad (3.32)$$

$$\mathbf{b}(t + \delta t) = \mathbf{b}(t) + \delta t \mathbf{c}(t) + \dots \quad (3.33)$$

burada \mathbf{v} hız, \mathbf{a} ivme, \mathbf{b} zamana göre üçüncü türev ve böyle devam eder (Leach 1996). Bu Verlet algoritması olarak bilinir ve MD simülasyonunda hareket denklemlerinin çözümünü integre etmek için en çok kullanılan algoritmadır. Verlet algoritması t zamanında ivme ve konumları kullanır ve önceki adım olan $\mathbf{r}(t - \delta t)$ konumundan yararlanarak $t + \delta t$ zamanındaki konum $\mathbf{r}(t + \delta t)$ yi hesaplar. t zamanında hızlar ve bu nicelikler arasında aşağıdaki gibi ilişkiler yazılabilir.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (3.34)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \quad (3.35)$$

Bu iki denklem taraf tarafa toplanırsa,

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (3.36)$$

Hızlar Verlet integrasyon algoritmasında açıkça belli değildir. Hızlar çeşitli yollarla hesaplanabilir. Basit bir yaklaşım, $t+\delta t$ ve $t-\delta t$ anlarındaki konumlarının farkını $2\delta t$ ile bölmektir.

$$\mathbf{v}(t) = [\mathbf{r}(t+\delta t) - \mathbf{r}(t-\delta t)] / 2\delta t \quad (3.37)$$

Alternatif olarak hızlar $t + \frac{1}{2}\delta t$ yarım adımında hesaplanabilir.

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = [\mathbf{r}(t+\delta t) - \mathbf{r}(t)] / \delta t \quad (3.38)$$

Verlet algoritması üzerine birkaç değişik algoritma geliştirilmiştir. Bunlardan biri leap-frog algoritmasıdır (Haile 1992). Bu algoritmada aşağıdaki ilişkiler kullanılır.

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (3.39)$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \mathbf{a}(t) \quad (3.40)$$

Leap-frog algoritmasını gerçekleştirmek için hızlar, $\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)$, $t - \frac{1}{2}\delta t$ zamanındaki hızlardan hesaplanır ve t zamanındaki ivme bulunur (Rapaport 1995). Konumlar $\mathbf{r}(t+\delta t)$, Eşitlik (3.39) kullanılarak $\mathbf{r}(t)$ zamanındaki konumlarla birlikte hızların hesaplanmastıyla elde edilir. t zamanındaki hızlar

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) \right) \quad (3.41)$$

ifadesinden hesaplanabilir (Haile 1992). Leap-frog algoritmasının standart Verlet algoritmasına göre iki avantajı vardır. Bunlardan ilki hızları direkt içermesidir ve bu nedenle çok sayıda işlem yapmaya gerek yoktur. Ancak bunun konumlar ve hızların eş zamanlı olmayışı gibi bir dezavantajı vardır. Bunun anlamı, konumlar belirlendiği anda toplam enerjiye kinetik enerjinin katkısını hesaplamının

mümkün olmamasıdır. Hız Verlet yöntemi, aynı zamanda konumları, hızları ve ivmeleri vermektedir.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (3.42)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] \quad (3.43)$$

Hız ve ivmeleri aynı anda vermesinden dolayı Verlet algoritmaları hesaplama olarak çok elverişlidir (Ek 4). MD simülasyonun en önemli kısmı sistemde her bir parçacık üzerine etkiyen kuvvetin hesabının değişmemesidir (Leach, 1996).

3.10. MC ve MD Yöntemleri Arasındaki Farklar

MC ve MD simülasyon yöntemleri pek çok yönden farklıdır. En önemli fark, MD simülasyonu sistemin özelliklerinin zamanla nasıl değiştiği hakkında bilgi verirken, MC yöntemleri zamandan bağımsızdır (Haile 1992). MC simülasyonunda her bir deneme verisi, hareketi yalnızca anlık işlemlere bağlıyken yani önceden belirlenemezken, MD simülasyonunda gelecekte veya geçmişte herhangi bir andaki sistemin konfigürasyonu belirlemek mümkündür. MD simülasyonunda toplam enerjiye kinetik enerjinin katkısı varken, MC simülasyonunda toplam enerji, potansiyel enerji fonksiyonundan doğrudan belirlenir (Rapaport 1995). Bu iki simülasyon yöntemi ayrıca farklı dağılımların örneklenmesinde kullanılır. MD simülasyonu genellikle parçacık sayısı (N), hacim (V) ve enerji (E) niceliklerinin sabit olduğu mikrokanonik dağılımı kullanılır. MC simülasyonu ise, N, V ve sıcaklık (T) niceliklerinin sabit olduğu kanonik dağılımda kullanılır. Bu iki simülasyon yöntemi diğer dağılımları kapsayacak biçimdedir. Örneğin, MD tekniği kanonik dağılıma uygulanabilir hale getirilmiştir. Çok kullanılan diğer iki dağılım:

- Parçacık sayısı, sıcaklık ve basıncın sabit olduğu izotermal-izobarik dağılım
- Kimyasal potansiyel (μ), V ve T niceliklerinin sabit olduğu grand kanonik dağılım.

Kanonik, mikrokanonik ve izotermal-izobarik dağılımlarda parçacık sayıları sabittir. Ancak grand kanonik dağılımda düzen yani parçacık sayısı değişmektedir

(parçacıkların sayısı artabilir veya azalabilir) (Leach 1996). Bu dağılımların herbirinin denge durumları aşağıdaki gibi verilebilir:

kanonik dağılım : minimum Helmholtz serbest enerjisi (A)

mikrokanonik dağılım: maksimum entropi (S)

izotermal-izobarik dağılım: minimum Gibbs fonksiyonu (G)

grand kanonik dağılım: maksimum basınç x hacim (PV)

4. ZEOLİTLER

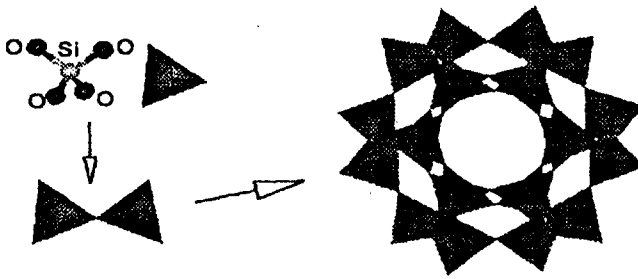
4.1. Giriş

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal yapıları olan sulu aluminosilikat mineralleridir. Zeolitlerin ayırt edici özellikleri, iyon değişimi, yapısındaki suyu tersinir olarak kaybetme ve kazanabilmesi, moleküler eleme olarak sıralanabilir. Zeolit yapıda, metal katyonları ve su molekülleriyle dolu, birbirleriyle kanallarla bağlanmış boşluklar bulunur.

Zeolitin kristal yapısı, köşelerindeki oksijen atomları iki dörtyüzlü tarafından paylaşılan $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin üç boyutta dizilmeleriyle oluşur.

Bütün dörtyüzlüler silisyum atomu içerseydi, kristal örgü nötr olurdu. Silisyumun yerini alüminyumun alması bir yük dengesizliğine neden olur ve yapıdaki büyük boşluklarda başka metal katyonlarının bulunmasını gerektirir. Zeolitler yapısal olarak, kristal örgüyü oluşturan yapı birimlerine göre (halka, çokgen v.b.) sınıflandırılır. Yapıdaki boşluklar 2-8 Å arasında değişir. Bu durum katyonların boşluklar arasında kolayca hareket etmelerini sağlar (Orhun 1997).

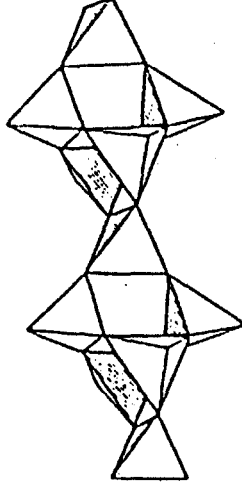
Birçok silikat gibi zeolitler TO_4 dörtyüzlü yapıdadır. Burada T, alüminyum veya silikon atomunu göstermektedir. Si atomlu dörtyüzlünün nasıl oluştuğu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Si atomlu dörtyüzlünün oluşumu

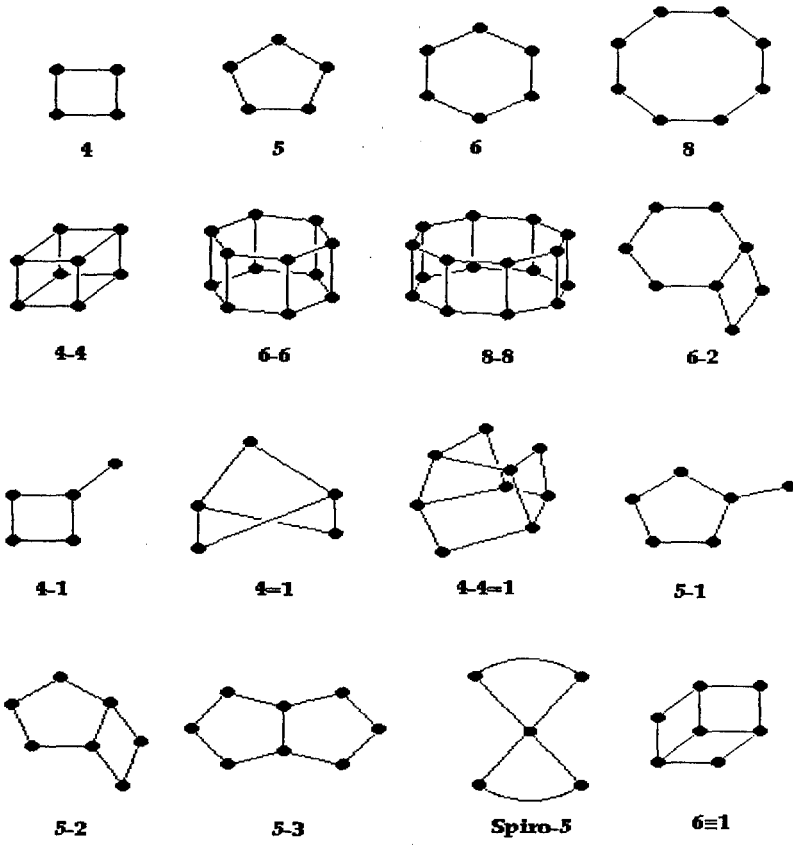
Üç boyutlu örgü, TO_4 dört yüzlü yapıların, üç boyutta çeşitli şekillerde dizilmesiyle meydana gelir. Bu diziliş sonucunda düşük yoğunluklu mikrogözenekli maddeler olan zeolit yapıları oluşur. Zeolit yapıları sonlu veya

sonsuz birimlerin birleşmesinden oluştuğu düşünülebilir. Sonlu birimlerin Şekil 4.2'de gösterildiği gibi meydana geldiği bulunmuştur.



Şekil 4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dikmen 1998)

Şekil 4.3' de gösterildiği gibi, TO_4 dörtyüzlüsünün T atomu köşelerin herbirinde bulunmaktadır ve oksijenler, herbir T atomunu birleştiren doğrunun ortasında bulunurlar. Bu ikincil yapı birimleri 16 T atomu içerir. Birim hücre her zaman aynı sayıda ikincil yapı birimi içermelerine karşın zeolit çatılar, içinde ikincil yapı birimlerinin farklı kombinasyonuna sahip materyaller olabilir. Böylece tekrarlanan yapılar yani ikincil yapı birimleri sayesinde zeolitleri sınıflandırmak mümkün olmaktadır.



Şekil 4.3. Zeolitlerde ikincil yapı birimleri

Zeolit, iskelet yapısındaki boşluklarda katyonlar ve su moleküllerini içeren alüminosilikat bir yapıya sahiptir. Bu su molekülleri ve katyonlar, önemli ölçüde serbest hareket edebilme yeteneğine sahiptirler ve bu durum, zeolitlerdeki iyon değişimi ve tersinir dehidrasyon özelliklerini açıklamaktadır. İyon değişimi hızı boşluk büyüklüğüne ve aralarındaki kanal bağlantısına bağlıdır. Bu nedenle bazı iyonlar yapıya giremezler. Zeolitik suya benzer şekilde, katyonlar, kristal yapı içerisinde hareket ederler ve dağılım gösterirler. Alüminosilikat çatının anyonik yükünün nötralizasyonunun korunması gerektiği için, katyonlar, elektrokimyasal bakımdan eşdeğer olan diğer katyonlarla yerdeğiştirmedikçe, kristal yapıyı terk edemezler. Bu bakımdan zeolitik sudan farklı özelliktedirler. Bir zeolitin topolojisi daima alt-örgü kümesini kapsar.

Bu katyon alt-örgülerinin her biri diğerlerinden bağımsız olup, belirli sayıda katyon bölgesi içerir. Bu bölgelerin toplam sayısı çoğu kez, olması gerekenden

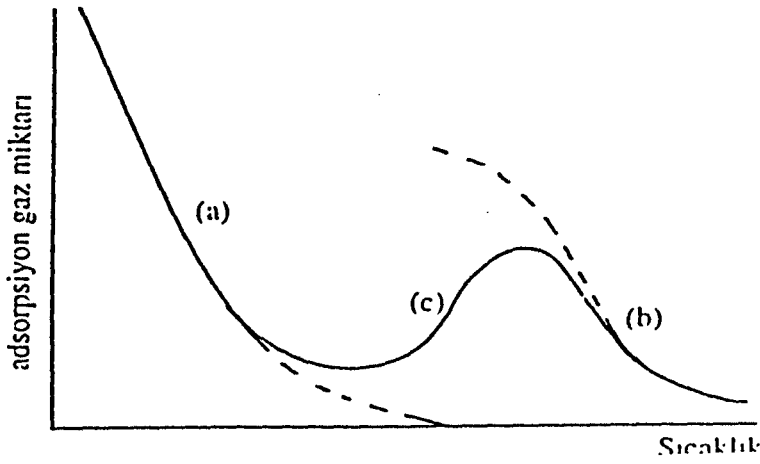
çoktur. Çünkü katyonların sayısı, anyonik yükü nötrleştirecek düzeyde olmalıdır. Bunun sonucu olarak, alt-örgüler arasında katyonlar ve katyon boşlukları dağılırlar (Orhun 1997).

4.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon sadece katının yüzeyinde toplanma olayı olup absorpsiyonun özel bir durumudur. Bu nedenle iki fiziksel olayı karıştırmamak gerekir. Katı yüzeyinde belirli miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir. Porazitesi yüksek katıların adsorpsiyon yeteneği de yüksektir. Çeşitli şekillerde ortaya çıkan çekim kuvvetleri adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetlerdir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon genelde birlikte gerçekleşmektedir. Etkin fiziksel çekim kuvvetleri kimyasal adsorpsiyonda çok daha yüksektir. Gaz molekülleri adsorplandığında katı yüzeyinde hareketlerin serbestlik derecelerinde azalma olduğundan entropi de azalır. Diğer taraftan adsorpsiyon olayında ΔG serbest enerjisi de azalacağından daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması,

$$\Delta H = \Delta G + T.\Delta S \quad (4.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir Adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir (Dikmen 1998). Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon entalpisi 20 kJmol^{-1} civarında, kimyasal adsorpsiyonda 200 kJmol^{-1} civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon tabakalı ve tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir ve tersinirdir. Bir adsorpsiyon olayında her iki tür adsorpsiyon olayı varsa önce fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir, daha sonra da fiziksel adsorpsiyon eğrisi ile kimyasal adsorpsiyon eğrisi kesişir. Kesim noktasına karşılık gelen potansiyel enerji, kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine karşılık gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyona ilişkin aktivasyon enerjisi yüksekse düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça düşük olacak ve pratikte yalnız fiziksel adsorpsiyon gözlenecektir. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi

Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük fakat ihmal edilemeyeceği durumlarda dengeye ulaşamayan bölgeye ilişkin kesimi c eğrisi ile gösterilmektedir (Yörükoğulları 1997)).

4.2.1 Adsorplanan madde

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı x/m oranı kullanılmaktadır. Bu oran daha sonra q ile gösterilecektir. Burada m deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir. Madde miktarlarından birinden diğerine, m ve M kütle ve molar kütle v ve V aynı koşullardaki hacim ve molar hacim olmak üzere $n=m/M=v/V$ formülü yardımıyla kolaylıkla geçilebilir.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek buradan adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözültiden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında sabit sıcaklık ve basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan adsorplanan madde miktarına rahatlıkla geçilebilir.

Adsorplayıcıda adsorplanan maddenin özellikleri yığın haldeki durumuna göre oldukça farklılıklar göstermektedir.

Büyük oranda adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı, gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Çözeltiden adsorpsiyonda ise adsorplanan madde miktarı çözeltilinin derişimine bağlıdır (Dikmen 1998).

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izotermi” denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınçta sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla derişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izobarı” denir.

Adsorplayıcı ve adsorplananla birlikte hacimde sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olur. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla derişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izokoru” denir (Yörükoğulları 1997).

4.3. Adsorpsiyon Denklemleri

4.3.1 Freundlich denklemi

Helbert Max Fınlay Freundlich deneysel çalışmalara dayanarak empirik bir denklem elde etmiştir. Freundlich denklemi

$$q = K_f P^n \quad (4.2)$$

ile verilir. Burada q adsorplanan gaz miktarı, K_f ve n sabitlerdir.

Yüksek basınçlarda, adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır. Orta basınçlarda ise adsorpsiyon, basıncın 0 ile 1 arasındaki kuvvetiyle orantılıdır. Bu denklemin logaritması alınırsa eğimden ve kesim noktasından K_f ve n değerleri bulunabilir. Freundlich denklemi orta basınç aralığında kullanılabilir (Yörükoğulları 1997).

4.3.2 Langmuir denklemi

Langmuir tarafından 1915 yılında verilen bu kuramsal bağıntı tüm basınç aralıklarında kullanılabilir. Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür (Yörükoğulları 1997). Langmuir ayrıca yüzeyin düzgün ve sıcaklığın sabit olduğunu varsaymıştır. Başlangıçta adsorpsiyon hızı büyük olmasına rağmen adsorpsiyona elverişli kısmın yüzeyi küçüldükçe adsorpsiyon hızı azalır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Adsorpsiyon gaz fazındaki moleküllerin yüzeyde tutunması, desorpsiyon ise yüzeyde tutunan moleküllerin tekrar gaz fazına dönmesidir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır (Ünaldı 1995).

Eğer moleküller tarafından kaplanan yüzeyin kesri ϕ ise yüzeyin adsorpsiyon gerçekleştirebilecek kısmı $(1-\phi)$ olacaktır. Kinetik kurama göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı, basınç ile doğru orantılıdır. Moleküllerin adsorpsiyon hızı,

$$k_1(1-\phi)P$$

ve desorpsiyon hızı,

$$k_2\phi$$

şeklinde verilebilir. Burada k_1 ve k_2 sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleridir. Denge durumunda adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacağından

$$k_2\phi = k_1(1-\phi)P \quad (4.3)$$

ifadesi yazılabilir. Denklemden ϕ çekilerek

$$\phi = \frac{k_1P}{k_2 + k_1P} \quad (4.4)$$

elde edilir. Adsorbanın birim kütlesi için tutunan miktar q , yüzey kesriyle orantılıdır, bu durumda denklem daha kullanışlı olarak

$$q = \frac{q_m K_a P}{1 + K_a P} \quad (4.5)$$

yazılabilir. Burada tamamlanmış tek tabaka için $q_m = q$ dur. K_a bir sabittir. Bu ifadenin tersi alınıp yeniden düzenlenirse

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_a q_m P} \quad (4.6)$$

elde edilir. $\frac{1}{q}$ 'nin $\frac{1}{P}$ ye göre grafiği çizilirse doğrunun eğimi $\frac{1}{K_a q_m}$ ve doğrunun ordinatı kestiği nokta $\frac{1}{q_m}$ dir.

4.3.3 BET denklemi

BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$\frac{(P/P_0)/[V(1-P/P_0)]}{[V(1-P/P_0)]} = 1/(V_m C) + (C-1)P/V_m C P_0 \quad (4.7)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti,

$$C \approx \exp(E_1 - E)/RT \quad (4.8)$$

ile verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı ve T; mutlak sıcaklıktır (Ünaldı 1995).

5. ZEOLİT X

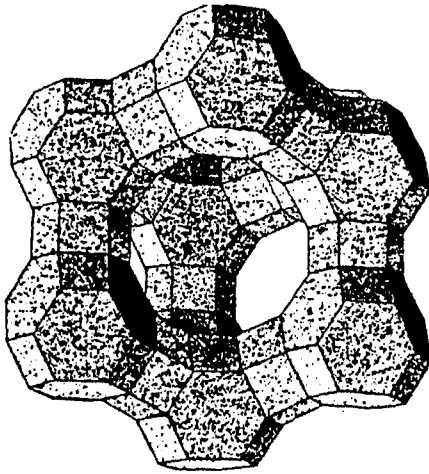
Zeolit X , Y ve faujasite'nin topolojik olarak alüminosilikat çatı yapıları benzerdir. Ancak kendilerine özgü bazı özellikler ile birbirlerinden farklıdır. Birim hücreleri yaklaşık olarak 25 Å boyutunda büyük hücreli kübiktir ve $192(\text{Si,Al})\text{O}_4$ dörtyüzlüden oluşur. Oldukça kararlı ve rijit çatı yapı çok fazla boşluk içerir. Zeolitler kimyasal bileşenleri, yapıları ve bunlarla ilişkili kimyasal ve fiziksel özellikleriyle birbirlerinden ayrılırlar. Farklılıklar katyon bileşimi ve dağılımıyla oluşur. Zeolit X de dörtyüzlü Al atomların sayısı N_{Al} ve Si/Al oranı arasındaki ilişki

$$N_{Al} = \frac{192}{(1+R)} \quad (5.1)$$

ile verilir. Burada $R = N_{Si}/N_{Al}$ dir (Breck 1984).

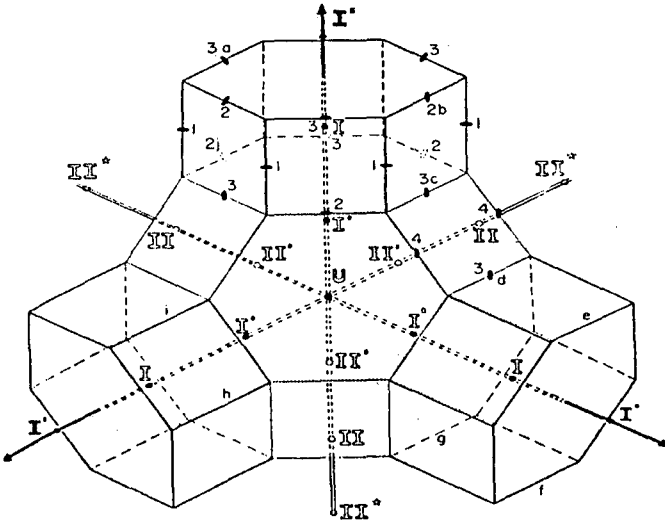
Zeolite X'in birim hücresinde alüminyum iyonlarının sayısı 77 ile 99 arasında değişir. Zeolit X için R'nin değeri 1 den 1.5'e kadar değişir. Zeolit X'in yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Zeolit X'in çatısı altı üyeli oksijenle birbirine bağlanmış sodalit birimlerinin dörtyüzlü dizilişi olarak veya çift altı halkalı dörtyüzlü diziliş olarak düşünülebilir. Şekil 5.1 de çizilmiş yapı, on tane sodalit birimi arasında oluşmuş büyük tek bir kafes oluştuğunu gösterir. Bu kafes, 12 üyeli oksijen halkalarıyla doğrudan dört dörtyüzlü olarak komşu kafeslerle bağlanır.



Şekil 5.1. Zeolit X'in çatı yapısının şematik gösterimi

Şekil 5.2'de gösterileceği gibi beş farklı katyon konumu belirlenmiştir. Bu konumlar arasındaki katyon katyon dağılımı zeolit A dan daha karmaşıktır. Bu konumlar arasındaki katyonların dağılımı, hem katyonların türü ve katyonların sayısından hem de örneklerin geçmişinden bağımsızdır. Bu dağılım nemin varlığında değiştirilebilir ve organik adsorplayıcıların varlığında da değiştirilebilir. Katyon dağılımında böyle değişimler adsorpsiyon özellikleri üzerinde etkiye neden olur. Ancak 12 üyeli oksijen halkası içinde bir katyonun yeri enerji bakımından arzu edilmez çünkü katyon değişimi difüzyon özelliğini değiştirir.



Şekil 5.2. Zeolit X'de katyon konumlarının şematik olarak gösterimi

Şekil 5.2'de, Konum I; altıgen prizmanın merkezindedir. Konum I' (32) çift altı halkayla bitişik sodalit bölgeleri içindedir. Konum II' (32), tek altı halkayla bitişik sodalit kafesi içindedir. Konum II (32), tek altı halka ile bitişik büyük kafes içindedir (konum II' zıttı). Konum III (48), dört halkayla bitişik kafesin duvarları üzerinde konumları gösterilmiştir. Konum IV(16), 12 halka içinde konumları gösterir. Bu konumların her birinin birim hücrelerinin sayısı parantez içinde verilmiştir. Bir birim hücre sekiz tane süper kafes (dört halkayla bitişik) ve $192(\text{Si,Al})\text{O}_4$ dörtyüzlüden oluşur (Karger ve Ruthven 1992).

5.1. Zeolit X' de Adsorpsiyonun İncelenmesi

Zeolit X katyonik yapıya sahiptir. Bu tür yapılar ayırma etkisi gösterirler. İlk olarak zeolitlerde N_2 ve O_2 'nin ayrılması ele alınacaktır. Daha sonra zeolite

X'e uygulanacaktır. Bu iki molekülün molekül özellikleri düşünüldüğünde, N₂'nin O₂'den kalıcı quadrupol momenti çok büyük olduğundan bunların termodinamiksel olarak ayrılmalarına neden olur. Bu nedenle ekstra yapı katyonları tarafından oluşturulmuş alan gradyanında N₂ molekülü O₂ molekülünden daha fazla etkilenir. Sentezlenmiş NaX zeolitinin 1 bar basınç altında N₂/O₂ seçiciliği üçtür. Değiştirilmiş CaX zeolitinde bu oran aynı basınç değerinde dört olmaktadır. Çünkü, iki valanslı katyonlar ile N₂ molekülünün etkileşmesi çok güçlüdür. Zeolitlerde adsorpsiyon izotermelerinin simülasyonu düşünüldüğünde GCMC hesaplamalarında iki ana adım vardır. Bunlardan ilki zeolit için bir yapı modeli seçmek ikincisi ise adsorplanan-adsorplayıcı olarak tanımlanan etkileşme ve adsorplanan-adsorplanan etkileşme modelini seçmektir. Zeolit yapı özelliklerini belirlemede, sorpsiyon özelliklerin modellemesinde adsorplanan-adsorplayıcı sistemini oluşturan etkileşmeleri tanımlayan potansiyel fonksiyonudur. Buradaki amaç GCMC simülasyonlarından N₂ ve O₂ adsorbsiyonu ile ilişkili bir yaklaşım elde etmektir. Özellikle deneysel verilerle karşılaştırıldığında herhangi bir zeolit yapısına kolayca uygulanılan basit bir model oluşturmaktır. Bu basit model, adsorplanan-adsorplayıcı ve adsorplanan-adsorplanan etkileşmelerinin her ikisini de içeren moleküller arası etkileşmeleri tanımlamakta kullanılır. Adsorplayıcı/adsorplanan sistemi düşünüldüğünde moleküller arası etkileşme enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$E_{top} = E_{çekme-itme} + E_{elektrostatik} + E_{indüksiyon} \quad (5.2)$$

İlk yaklaşım olarak etkileşmenin indüksiyon kısmı ihmal edilebilir. İndüksiyon enerji terimi elektrostatik özelliğe sahipken diğer elektrostatik katkılardan farklıdır. Bu enerji dış bir elektrik alan etkisi altında molekülün sapmasından ortaya çıkar. Bu etkileşmenin uzunluğu, etkileşen numunenin atomik polariziteleriyle ve ekstra çatı tarafından oluşturulmuş dış elektrik alan gradyanının uzunluğuyla doğrudan ilişkilidir. Bir katyonik zeolit de N₂/O₂ ayırımı ele alındığında indüksiyon terimi ihmal edilebilir. Adsorplanmış moleküllerle katyonlar arasındaki indüksiyon etkileşmesi kendine özgü olmayan bir özelliğin sonucudur. Çünkü bu, ayırma etkisinin ortadan kalkmasına neden olur.

Toplam enerji bu nedenle itme-çekme ve elektrostatik terimlerin toplamı olarak alınır. Çekme etkileşmesi iki anlık dipol arasındaki etkileşmeden ortaya çıkar ve genel olarak etkileşen atomların polarizebilitelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. İtme ve çekme terimi için Lennard-Jones potansiyel tanımı kullanılır.

$$E_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} = \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.3)$$

Burada A_{ij} terimi itici sabiti ve B_{ij} çekici sabitidir. Bu potansiyel atom çiftleri arasında etkileşme olarak düşünülür ve genelde atom-atom potansiyeli olarak söylenir. Her bir etkileşen atom çifti için Eşitlik (5.3)'de kullanılan parametrelerin bilinmesi gerekir. Etkileşen çiftlerin dengeden ayrılma özelliği etkileşen atomların van der Waals veya iyonik yarıçaplarının toplamı olarak tanımlanır:

$$r_{ii}^* \text{ ile } r_{jj}^* = (r_{ii}^* + r_{jj}^*)/2 \quad (5.4)$$

Çekici etkileşme ele alınırsa, çekim sabiti aşağıda verilen denklemle tamamen belirtilir.

$$B_{ij} = K \alpha_i \alpha_j / (\beta_i + \beta_j) \quad (5.5)$$

Ancak çekim sabiti genellikle üç tanıma sahiptir. Bunun nedeni eşitlikteki β teriminin üç farklı şekilde ifade edilmesidir. London'a göre $\beta=1/E_i$, Slater-Kirkwood göre $\beta=(\alpha/n)^{1/2}$ veya Kirkwood-Müller'e göre $\beta=\alpha/\chi$ dir. Tanımlanan β terimlerinde E_i ; iyonizasyon potansiyeli, α ; polarizebilite, n ; dış kabuktaki elektronların sayısı ve χ ; magnetik susebtibilite olarak tanımlanır. Çekme sabitinin farklı formüllere sahip olması adsorpsiyon enerjilerinin önceden hesaplanmasına olanak sağlayacak kantitatif teoriksel yaklaşımların gelişmesini engeller. Zeolitler de çekici ve itici terimlerin katkısı sadece katyonların ve çatının oksijenleriyle belirlenebilir.

Elektrostatik etkileşme aşağıda verilen klasik ifadeyle tanımlanır.

$$E = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5.6)$$

Zeolitler yarı iyonik yapılar olarak tanımlanır ve yükler Si(+2.4), O(-1.2), Al(+1.4), Na(+1) ve Ca(+2) gibi alınır. N₂ ve O₂'nin quadrupol momentleri üç

nokta yük modeliyle tanımlanır. İki yük birbirinden bir l uzaklığıyla ayrılmış ve $-q$ yüküne sahiptirler. Üçüncü yük iki yükün orta noktasında bulunur ve $+2q$ yüküne sahiptir. Elektrostatik etkileşmeler Ewald toplamı kullanılarak hesaplanır.

Zeolitlerde N_2 ve O_2 'nin adsorpsiyonunun simülasyonu için aşağıdaki adımlar kullanılır.

- 1.Adım: N_2 veya O_2 ile zeolit yapının etkileşmelerini tanımlamak için kuvvet alanına sahip olan etkileşme modelini oluşturulur. İlk olarak, N_2 ve O_2 ile çatıdaki oksijen moleküllerinin etkileşme potansiyel çifti saf silikon da adsorpsiyonun incelenmesiyle ele alınmıştır. İkinci olarak, N_2 ve O_2 molekülleriyle Na^+ ve Li^+ gibi katyonlarla etkileşme potansiyel çifti quantum mekaniksel hesaplamalardan elde edilmiştir.
- 2.Adım: Birinci adımda geliştirilmiş kuvvet alanı parametrelerinden başlayarak kristal yapısı bilinen katyonik zeolitlerin GCMC simülasyonları incelenmiştir. Simülasyon verileri deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.
- 3.Adım: Zeolit yapı modellenmiştir.

5.2. Etkileşme Modellerinin İncelenmesi

5.2.1 Çatı ile N_2 ve O_2 'nin etkileşmesi

Hesaplamalar yapılırken N_2 ve O_2 'nin atomları ile çatının oksijenleri arasındaki çekici etkileşmelerin bilinmesi gerekir. Bu amaç için, ilk olarak (Goodbody, Watanabe, MacGowan ve Quirke 1991) de tanımlanan ϵ_{OZ-CH_4} parametresinden ϵ_{OZ} parametresine indirgenir ve

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}} \sqrt{\epsilon_{jj}} \frac{(r_{ii}^*)^3 (r_{jj}^*)^3 2(\beta_i \beta_j)^{1/2}}{(r_{ij}^*)^6 (\beta_i + \beta_j)} \quad (5.7)$$

ile verilen birleşim kuralı $r_{CH_4}^*$ ve r_{OZ}^* için kullanılmıştır. ϵ_{OZ} 'nin bilinmesiyle $i=N(N_2)$ ve $i=O(O_2)$ için ϵ_{OZ-i} parametrelerinin kuvvet alanına genişletilmesine izin verir. Tablo 5.1'de farklı potansiyel parametreleri elde edilmiştir.

Tablo 5.1. GCMC simülasyonunda O(zeolit içindeki), N₂, O₂ ve CH₄ için kullanılan parametreler (Mellot, Lignieres, Pullumbi ve Guillard 1996)

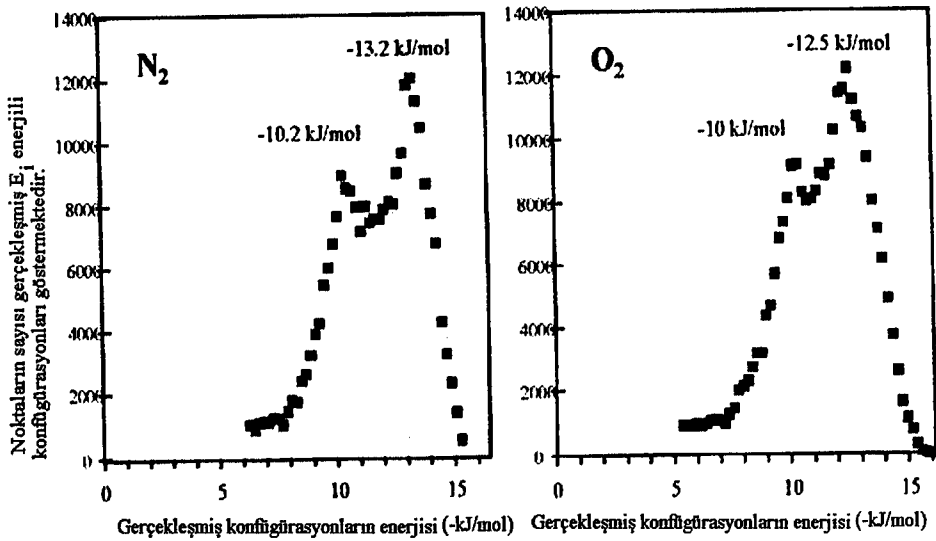
	CH ₄	O (O ₂)	N(N ₂)	O (zeolit)
r_{ii}^* (A)	4.187	3.648	3.724	3.040
ϵ_{ij}/k_b (K)	147.95	44.5	36.4	139.96
r_{oz-i}^* (A)	3.613	3.254	3.382	
ϵ_{oz-i}/k_b (K)	133.30	77.90	69.21	

Tablo 5.2'de silikat yapıda N₂ ve O₂'nin adsorpsiyonu için 0.2 bar da yapılan hesapların sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.2. T=298 K ve 0.2 bar da silikat da N₂ ve O₂'nin adsorpsiyonu (Mellot, Lignieres, Pullumbi ve Guillard 1996)

	N(cal) molec/uc	K _H (calc) mol/uc/atm	K _H (exp) mol/uc/atm	ΔH (calc) kJ.mol ⁻¹	ΔH (exp) kJ.mol ⁻¹
N ₂	0.23	1.13	0.98	-14.40	15.1±1.4
O ₂	0.22	1.11	1.14	-14.14	-
CH ₄	0.85	4.3	5.3-3.4	-18.31	20

Adsorpsiyon entalpileri tam olarak belirlenememesine rağmen N₂ ve O₂'nin adsorpsiyonu için iyi bir simülasyon elde edilmiştir. Şekil 5.3'te silikat da N₂ ve O₂ için enerji dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Silikat da N₂ ve O₂ için gerçekleşmiş konfigürasyonların enerji dağılımı

Bu şekil incelenirse her iki molekülünün adsorpsiyonu için oldukça benzer dağılımlar elde edilmiştir.

5.2.2 Ekstra yapı katyonlarıyla N₂ ve O₂'nin etkileşmesi

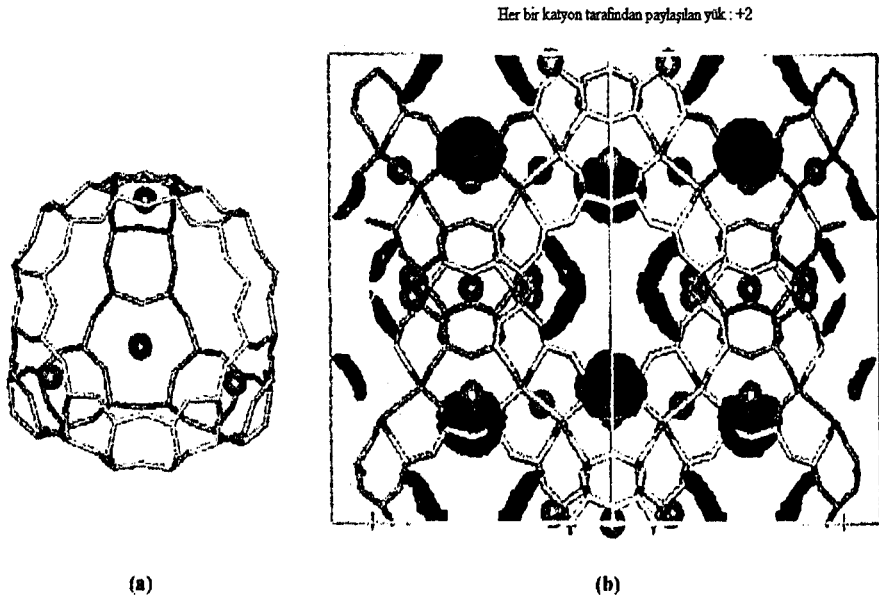
Kuvvet alanı moleküllerin incelenmesi için geliştirilmiştir. Mümkün olan kutupsal etkileşmeleri içeren zayıf moleküller arası etkileşmelerin alanı hakkında az bilgi vardır. Sonuç olarak, belirli olamayan kuvvet alanı N₂ ve O₂ molekülleri gibi küçük moleküller ve katyonlar arasında etkileşmeleri tanımlamak için geliştirilmiştir. Lennard-Jones potansiyel çiftinin çekim sabitinin farklı formlere sahip olması kuvvet parametrelerinin öncelikli belirlenmesini engeller. Bu problemden kaçınmak için, density fonksiyonel teori (DFT) yöntemleri kullanılmıştır. N₂ ve O₂ molekülleri ve izole edilmiş alkan katyonları arasındaki etkileşme eğrilerinin hesaplanmasında kuantum mekaniği kullanılmıştır. Çekici ve itici terimleri içeren kuvvet alanı parametrelerine, enerji eğrilerinin GCMC de hesaplanması için gereksinim vardır.

Katyonik zeolitlerin adsorpsiyon özelliklerinin simülasyonu yukarıda bahsedilen etkileşmeler sayesinde artık incelemek mümkün olmuştur. Şimdi esas konumuz olan zeolit X deki adsorpsiyonu inceleyebiliriz ve deneylerle karşılaştırabiliriz. Zeolit X model yapısı için GCMC simülasyonu kullanılmıştır.

5.3. CaSLX Zeolitinde Azotun Adsorpsiyonu

CaX zeolitinin N₂ ve O₂ moleküllerini ayırmak için iyi bir performans gösterdiği bilinir. Bunun nedeni, ilk olarak iki valanslı katyon ile N₂ molekülünün güçlü elektrostatik etkileşmesiyle açıklanmıştır. Bu yapı için simülasyon kullanılmıştır. MC hesaplamaları suyundan arındırılmış CaLSX zeolit yapısının kırınım olayından yararlanılarak incelenmiştir. Burada LSX az sayıda silikata sahip X anlamındadır. Kimyasal formülü birim hücre başına Si₉₆Al₉₆Ca₄₈ O₃₈₄ olarak verilir. 48 Ca²⁺ şöyle dağılmıştır. S_I konumunda 16 tane Ca²⁺ ve S_{II} konumunda 32 tane Ca²⁺ bulunur. Bu iki konum tamamen doludur. İlk olarak, MC simülasyonlarıyla DFT potansiyel eğrilerinin interpolasyonundan N₂/Ca²⁺ etkileşmeleri için elde edilen Lennard-Jones potansiyel parametreleri kullanılarak yarı iyonik yapı ve her bir +2 yüklü kalsiyum katyonları incelenmiştir. Azot adsorpsiyonu için izosterik ısı, düşük sıcaklıklar ve birim süper kafeste 7 tane N₂ molekülü oluncaya kadar doldurularak hesaplandı. Adsorpsiyon ısılarının

simülasyonunda göze çarpan en önemli özellik, doldurulan bölgenin tümü için bu ısıların yaklaşık olarak sabit olduğudur. Adsorpsiyon ısılarının deneysel olarak azaldığı işlemlere de rastlanmıştır. Gerçekte deneysel adsorpsiyon ısılarının kafeste bir molekülden az doldurulmalar için azaldığı gözlenmiştir. Birim süper kafes başına tek bir azot molekülü doldurulduğunda CaLSX zeolitin de adsorpsiyon konumlarının doyma limiti azalacaktır. Sonuç olarak adsorplanan-adsorplanan itici etkileşmesinin katkısı sıfır adsorplanan doldurulmasıyla başlayarak azalma olmayacaktır. Doldurulmayla izosterik adsorpsiyon ısısındaki böyle bir davranış genel olarak farklı adsorplanan-adsorplayıcı etkileşme enerjilerini içeren adsorpsiyon konumları arasında soruna neden olan ve adsorplanan moleküllerle ilişkili zeolit yüzeyinin enerji bakımından heterojenliği cinsinden yorumlanmıştır. Yukarıda hesaplanmış adsorpsiyon ısıları deneysel olarak elde edilen kalsiyum katyonlarının düzgün dağılımıyla uyumludur ve tüm katyonik adsorpsiyon konumlarının davranışı benzer olduğundan adsorplanmış azot molekülleriyle ilişkili zeolitin iç yüzeyinin düzenli simülasyonu için modellemede kullanıldı. Şekil 5.4'te N₂ molekülü için enerji dağılım yoğunluğunun resmi verilmiş ve N₂ molekülü ile etrafı eşit bir biçimde sarılmış tüm Ca²⁺ iyonları gösterilmiştir.



Şekil 5.4. a) S_{II} konumları üzerine Ca²⁺ katyonlarının düzgün dağılımıyla zeolite CaLSLX de izole edilmiş süper kafeslerin gösterimi b) düzgün bir katyonik dağılım için nitrojen moleküllerinin enerji yoğunluğu

Heterojen bir enerji dağılımı simülasyonu için MC simülasyonları S_{11} konumundaki kalsiyum katyonları üzerine nokta yüklerin düzgün olarak paylaştırılmamasıyla uygulanmıştır. Katyonların yükleri şöyle seçilmiştir: birim süper kafes için bir tane Ca^{2+} ve üç tane $Ca(+1.2)$. Yapının oksijen atomlarının yüklerinin uygun bir biçimde ayarlanması, tüm birim hücrenin elektriksel nötrlüğünü sağlamak için yapılmıştır. Azotun izosterik ısıları düşük sıcaklıklarda ve süper hücre için dört tane N_2 molekülüne kadar doldurularak azot sayısının artırılması için hesaplanmıştır. İzosterik ısıdaki deneysel azalma şimdi doğru simüle edilmiştir. Bu simülasyonun kimyasal tarzda anlamı gerçek metaryallerde Ca^{2+} katyonlarının elde edilebilir etkisiyle ilişkili olmak zorundadır. Bu simülasyon gösteriyor ki katyonların buldukları çevreden ortaya çıkan kısmen perdeleme Ca^{2+} katyonlarının görünür yükünde bir azalmaya neden olur. Bu deneysel olarak adsorpsiyon ısısının davranışının gerçek açıklamasıdır. Deneysel olarak kalsiyum katyonlarının perdelemesi kısmen zeolit hidrasyonu veya katyon hidrolizinin birisinden geldiği beklenir. Bu katyonlar tarafından oluşturulan elektrostatik bir alanla su moleküllerinin ayrılması ve katyonların hidrolizinden dolayı çok valanslı zeolitlerde hidroksil gruplarının oluşmasıyla uyuşur.

Elde edilen veriler yardımıyla sistemin nasıl davrandığını gösteren animasyonlar Flash ve Java programları kullanılarak gösterildi. Flash'da animasyon yaparken elde edilen verilere uygun olarak sistemin nasıl davranacağı bilindiği için bu davranışlara uygun moleküler hareketler ve adsorpsiyon mekanizması görsel olarak verildi.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bilimsel gelişmeler ışığında teknolojinin inanılmaz ilerleyişi yaşamımızın her noktasında bize kolaylıklar sağlamaktadır. Teknolojinin bu gelişimine en iyi örnek bilgisayarlardır. Bilgisayar teknolojisi gündelik yaşantımızın her noktasında kendini göstermektedir. Gündelik yaşantımızda karşılaştığımız bilgisayar aslında bilimsel dünyada da artık yerini almıştır. Teorik fizikteki pek çok problem, analitik olarak çözülmesi zor olan denklemler, kuramsal matematik ve yapılması zaman olan ve çok fazla masraf gerektiren deneyler gibi pek çok durumda bilgisayarlar kullanılmaktadır. Bilgisayarların kullanılması hem zaman israfını hem de mali yükü azaltmaktadır. Bilgisayarların hızlanması ve kapasitelerinin artması bilgisayar simülasyonunun uygulama alanının genişlemesine neden olmuştur. Meteorolojik olaylardan trafik akışına kadar her şey artık simülasyon yöntemleriyle yapılmaktadır.

Simülasyonun en iyi bilinen ve en çok kullanılan iki yöntemi vardır. Bunlar Monte Carlo simülasyon ve moleküler dinamik simülasyon yöntemleridir.

MC ve MD teknikleri pek çok fiziksel sistemin özelliklerini deney yapmadan önceden belirlemeyi mümkün kılar. Gün geçtikçe kullanım alanı genişleyen ve ülkemizde de bolca yatakları bulunan zeolitlere bu simülasyon yöntemleri uygulanarak zeolitlerin pek çok özelliği belirlenebilir. Zeolit yapının modellenmesi arzu edilen gözenek yarıçapını elde etmeyi, sentetik zeolitlerin ortaya çıkmasını ve bunların özelliklerinin anlaşılmasını mümkün kılar. Zeolit gözeneklerde adsorplanmış moleküllerin dağılımının sıcaklıktan nasıl etkilendiği MC yöntemiyle belirlenebilir. Bu yöntemle moleküllerin yüzey difüzyonu, zeolitlerde konfigürasyonel difüzyon, mikrogözeneklere değişik hidrokarbon zincir ve halkalarının adsorpsiyonunun simülasyonu, zeolitlerde hidrokarbonların difüzyonu, adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması, zeolitlerde çok bileşenli difüzyonun incelenmesi, difüzyon katsayılarının elde edilmesi, seçiciliğin belirlenmesi gibi zeolitlerin pek çok özelliği belirlenebilir. MD simülasyonları ile çatı yapı, kararlılık, dinamikler, ekstra yapı katyonları, geçiş katsayıları, titreşim spektrumu, difüzyon ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesi gibi çoğu alanda kullanılmaktadır. MD simülasyonuyla çok seyreltilmiş silikatlarda metanın difüzyonu incelenmiştir. Dengede olmayan MD simülasyonu süper kafesteki bir

parçacığın yerini doldurmada adsorplananların karşılıklı etkileşmeleri ve aynı zamanda difüzyonal işlemlerin dinamik etkilerinin incelenmesinde kullanılmıştır. İlk olarak sistemin MD yörüngeleri elde edilir ve gerekli niceliklerin ortalamaları bulunur. Örneğin atomlar arası ortalama uzaklık, geçiş katsayıları, zeolitlerde adsorplanmış moleküller tarafından oluşturulmuş kümelerin incelenmesi. Eğer difüzyon olayı için potansiyel engeli çok büyük değilse zeolitlerde ki moleküllerin MD simülasyonu gerçekleştirmek mümkündür. Ayrıca zeolitlerin gözenek yapısının modellenmesinde, çoklu difüzyonun incelenmesinde de kullanılır.

Yukarıda zeolitlerde kullanım alanlarından kısaca bahsettiğimiz simülasyon yöntemlerinden bu tez de zeolit X'de N_2 ve O_2 'nin adsorpsiyonunun simülasyonu için GCMC yöntemi kullanıldı. Bu simülasyon yöntemi kullanılırken ilk önce N_2 veya O_2 ile zeolit yapının etkileşmelerini tanımlamak için kuvvet alanına sahip olan etkileşme modeli oluşturuldu. İlk olarak, N_2 ve O_2 ile çatıdaki oksijen moleküllerinin etkileşme potansiyel çifti saf silikon da adsorpsiyonun incelenmesiyle ele alındı. İkinci olarak, N_2 ve O_2 molekülleriyle Na^+ ve Li^+ gibi katyonlarla etkileşme potansiyel çifti quantum mekaniksel hesaplamalardan elde edildi. Daha sonra birinci adımda geliştirilmiş kuvvet alanı parametrelerinden başlayarak kristal yapısı bilinen katyonik zeolitlerin GCMC simülasyonları incelendi. Simülasyon verileri deneysel verilerle karşılaştırıldı. son olarak. zeolitlerin yapısı modellendi.

MC simülasyonlarıyla DFT potansiyel eğrilerinin interpolasyonundan N_2/Ca^{2+} etkileşmeleri için elde edilen Lennard-Jones potansiyel parametreleri kullanılarak yarı iyonik yapı ve her bir +2 yüklü kalsiyum katyonları incelendi. Azot adsorpsiyonu için izosterik ısı, düşük sıcaklıklar ve birim süper kafes 7 tane N_2 molekülüne kadar doldurularak azot sayısının artışı için hesaplandı. Adsorpsiyon ısılarının simülasyonunda göze çarpan en önemli özellik, doldurulan bölgenin tümü için bu ısıların yaklaşık olarak sabit olduğudur. Adsorpsiyon ısılarının deneysel olarak azaldığı işlemlere de rastlanmıştır. Gerçekte deneysel adsorpsiyon ısılarının kafeste bir molekülden az doldurulmalar için azaldığı gözlenmiştir.

Heterojen enerji dağılışına sahip simülasyon için MC simülasyonları S_{II} konumundaki kalsiyum katyonları üzerine nokta yüklerin düzgün olarak paylaştırılmamasıyla uygulanmıştır.

Yapının oksijen atomlarının yüklerinin uygun bir biçimde ayarlanması, tüm birim hücrenin elektriksel nötrlüğünü sağlamak için yapılmıştır. Azotun izosterik ısıları düşük sıcaklıklarda ve süper hücre için dört tane N_2 molekülüne kadar doldurularak bu molekülün sayısının artırılması için hesaplanmıştır. Bu simülasyonun kimyasal tarzda anlamı gerçek metaryallerde Ca^{2+} katyonlarının elde edilebilir etkisiyle ilişkili olmak zorundadır. Bu simülasyon gösteriyor ki katyonların buldukları çevreden ortaya çıkan kısmen perdeleme Ca^{2+} katyonlarının görünür yükünde bir azalma, deneysel olarak adsorpsiyon ısısının davranışının gerçek açıklamasıdır. Deneysel olarak kalsiyum katyonlarının perdelemesi kısmen zeolit hidrasyonu veya katyon hidrolizi den birisinden geldiği beklenir. Bu katyonlar tarafından oluşturulan elektrostatik bir alanla su moleküllerinin ayrılması ve katyonların hidrolizinden dolayı çok valanslı zeolitlerde hidroksil gruplarının oluşmasıyla uyuşur.

Bu çalışma yardımıyla deneysel yaklaşımlara yönelmede simülasyonun etkili olduğu ve Ca değiştirilmiş X-tipi zeolitin adsorpsiyon performanslarına aktivasyon ve dehidrasyon'un etkisi ele alındı. Simülasyonla elde edilen veriler yardımıyla ayrıca adsorpsiyon mekanizmalarının animasyonu gerçekleştirildi.

Yukarıda bahsedilen yöntemler sayesinde sistemin özellikleri deney yapmadan önce belirlenebilir. Sistemin özelliklerinin önceden bilinmesi deneylerin daha güvenilir ve daha kısa zamanda yapılmasını sağlar. Bilindiği gibi deneysel çalışmalar hem uzun zaman gerektirmek de hem de maliyeti fazla olmaktadır. Bu tür olumsuzlukları minimize etmek için simülasyon tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Dünyada çığ gibi büyüyen simülasyon ülkemizde henüz yeteri kadar önem kazanmamıştır. Ancak yavaş yavaş simülasyonun önem kazanacağı kanısındayız. Bu tezin yazımındaki amaçlardan biride simülasyonun ne kadar önemli olduğunun anlaşılmasına katkıda bulunmaktır.

KAYNAKLAR

Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*, Malabar, Fla. : R.E. Krieger Pub. Co., (1984).

Dikmen, Z., *Karbonmonoksitin doğal zeolitlerde adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir(1998).

Er, F. ve Sönmez, H., *İstatistik formülleri ve olasılık dağılımları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (2001).

Güriş, S. ve Bülbül, Ş., *Olasılık*, Marmara Üniversitesi, Nihad Sayar EğitimVakfı, İstanbul(1995).

Haile, J. M., *Molecular dynamics simulation : elementary methods*, J. Wiley, New York (1992).

Hammersley, J. M. ve Handscomb, D.C., *Monte Carlo methods*, Methuen, London 1964 (1975 printing).

Kalos, M.H. ve Whitlock, A.P., *Monte Carlo Methods*, John Willey& Sons, New York (1986).

Kara, İ., *Olasılık*, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul (1983).

Kärger, J. ve Ruthven, M., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*: J. Wiley, New York (1992).

Leach, A. R., *Molecular modelling : principles and applications*, Longman, London (1996).

Mellot, C., Ligniers, J., Pullumpi, P. ve Guillard, R., *Reveu de l'Institut Français du Petrole*, **51**, 1, 81 (1996).

Newman, M.E.J. ve Barkema, G.T., *Monte Carlo methods in statistical physics*, Clarendon Press, , Oxford (1999).

Nicholson, D. ve Parsonage, N.G., *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*, Academic Press, London (1982).

Orhun, Ö., *Zeolitlerde iyon değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).

Özdamar, K., *Bilgisayar ile benzetim yöntemleri : (benzetime giriş)*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1988).

Penrose, R., *The empromes new minds*, Oxford University Press, (1989).

Rapaport, D.C., *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).

Reif, F. *Statistical physics*, Berkeley, California (1965).

Robert, C. P. ve Casella, G., *Monte Carlo statistical methods*, Springer, New York (1999).

Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, Willey, New York (1984).

Ünalđı, T., *Bigadiç yöresi doğal zeolitinin iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu*, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1995).

Yörükoğulları, E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).

Yüzer, A. F., *Olasılık ve istatistik*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:911, Eskişehir (1996).

EKLER

EK.1. Yarıçapı verilen bir çember içine yerleştirilebilecek kutuların toplam alanının bulunması

```
function top_alan = ic_alan(yaricap, kut_say)
yaricap=input('yarıçapı giriniz:')
kut_say=input('kutuları giriniz:')
kut_uz = (2.0*yaricap)/kut_say;
kut_ycap = kut_uz*0.5;
kut_alan = kut_uz*kut_uz;
top_alan = 0;
for (xi = 1 : kut_say)
    xc = -1 + kut_ycap + kut_uz*(xi - 1);
    for (yi = 1 : kut_say)
        yc = -1 + kut_ycap + kut_uz*(yi - 1);
        dist = sqrt((xc*xc) + (yc*yc));
        if (dist < yaricap)
            top_alan = top_alan + kut_alan;
        end
    end
end
end
% end of "ic_alan" function
```

EK.2. Kare ortaları yöntemiyle rassal sayı üretme

```
% Rassal sayı oluşturma
% Kare ortaları yöntemi
clear
zero_error = 0;
kokdegerim = input('kok değerini giriniz: ');
R = input('kaç tane rassal sayı üretmek istiyorsunuz? ');
kok(1) = kokdegerim
k = kok(1)^2;
    disp(sprintf( '%2s %6s %6s %10s',i, 'Z(i)', 'Z(i)^2'))
    disp('-----')
for i = 1:R+1
    k_string = num2str(k);
    if(length(k_string)< 8)
        disp("")
        numNeeded = 8 - length(k_string)
        switch numNeeded
            case 1
                ek = '0';
                k_string = [ek,k_string];
            case 2
                ek = '00'      ;
                k_string = [ek,k_string];
            case 3
                ek = '000'     ;
                k_string = [ek,k_string];
            case 4
                ek = '0000'    ;
                k_string = [ek,k_string];
            case 5
                ek = '00000'   ;
                k_string = [ek,k_string];
```

EK.2. (Devam)

case 6

```
ek = '000000' ;  
k_string = [ek,k_string];
```

case 7

```
ek = '000000' ;  
k_string = [ek,k_string];
```

otherwise

```
disp('daha fazla eke ihtiyac var!')  
break
```

end

end

```
k_string = k_string(3:6); kok(i) = str2num(k_string);
```

```
k = kok(i)^2;
```

```
disp(sprintf('%2.0f %7.0f %8.4f %10.0f', i, kok(i), k ))
```

```
if(k == 0)
```

```
zero_error = 1;
```

```
% disp(['dizi sifira gider i = ',num2str(i)]) % disp('meydana gelme
```

hızlı!')

```
break
```

```
end
```

```
end
```

```
if(zero_error)
```

```
disp(' ')
```

```
disp(' *** WARNING *** ')
```

```
disp(['dizi sifira gidiyor i = ',num2str(i)])
```

```
disp(['yalnızca bu islemler olur ',num2str(i-2),' rassal sayılar.'])
```

```
disp('olum cok hızlı!')
```

```
disp(' ')
```

```
else
```

```
Z = kok. ; Z
```

```
end
```

EK.3. Doğrusal uyumlu üreteçle rassal sayı üretimi

```
boyut = input('hangi rassal sayı (1-küçük, 2-orta, 3-buyuk) ? ');
n = input('kac tane rassal sayı üretmek istyorsunuz? ');
kok = input('rassal sayıyı üretmek için kok değeri giriniz? ');
my3plot = input('kaç boyutlu çizim istersiniz (1-boyut, 2-yalnızca 2D, 3-
yalnızca 3D ) ');
    if(boyut == 1)
        m = 16
        a = 5
        c = 3
    elseif(size == 2)
        m = 63;
        a = 22;
        c = 4;
    elseif(size == 3)
        m = (2^31) - 1;
        a = 7^5;
        c = 0;
    elseif(size == 4)
        m = 2^31;
        a = (2^16)+ 3;
        c = 0;
    end
Z(1) = kok;
    disp(' ')
    disp(sprintf('%6s %6s', 'Z(i)', 'U(i)'))
    disp(' -----')
for i = 2:n
    Z(i) = mod( a * Z(i-1) + c, m);
    U(i) = Z(i)/m;
    disp(sprintf('%6.1f %6.3f',Z(i),U(i) ))
end
```

EK.3. (Devam)

test

```
%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%  
% U = csvread('myRand.csv');  
% n = length(U)  
%%%%%%%%%%  
if( (my3plot == 1) | (my3plot == 2) )  
    x = U(2:n-1);  
    y = U(3:n);  
    scatter (x,y)  
end  
if( (my3plot == 1) | (my3plot == 3) )  
    x1 = U(2:n-2);  
    y1 = U(3:n-1);  
    z1 = U(4:n);  
    figure  
    scatter3(x1,y1,z1)  
    view(-50,30)  
end  
%Z  
%U
```

EK.4. İki boyutta etkileşen parçacıklar için MD simülasyonu

```
% iki boyutta moleküler dinamik
n=input('parçacık sayısını giriniz:');
L=input('sistemin lineer büyüklüğünü giriniz:');
v0=10; %başlangı hızının büyüklüğü
        %iki durum: v0=15.0 (sıvı)
        delta_t=0.05; % zaman aralığı
% başlangıç koşulları
% bir üçgen örgüde dizilmiş parçacıklar;
grid = L/sqrt(n);
px=grid-0.5;
py=grid-0.5;
x=zeros(n,1);
y=zeros(n,1);
for i=1:n
    x(i) = px;
    y(i) = py;
    py = py + grid;
    if py > L
        px = px + grid;
        py = grid-0.5;
    end
end
end
% bazı rassal eklemeler
% x=x+0.5*grid*(rand(n,1)-0.5);
% y=y+0.5*grid*(rand(n,1)-0.5);
% başlangıç hızları
vx=v0*(rand(n,1)-0.5);
vy=v0*(rand(n,1)-0.5);
%başlangıç ivmeleri
ax=a0*(rand(n,1)-0.5);
ay=a0*(rand(n,1)-0.5);
```

EK.4. (Devam)

```
% önceki konumlar
xprev=x-vx*delta_t;
yprev=y-vy*delta_t;
h=plot(x,y,'ro');
axis([0 L 0 L]);
grid off
set(h, 'EraseMode','xor', 'MarkerSize',18)

for k=1:500 % belirlenen zaman için programın çalışması
    %ilk kuvvetin hesaplanması
    force_x=zeros(n,n);
    force_y=zeros(n,n);
    for i=1:n-1 % kuvvet hesabı
        for j=i+1:n
            dx=x(i)-x(j);
            dy=y(i)-y(j);
            % periyodik sınır koşullarının ele alınması
            if (dx>L/2)
                dx = dx - L;
            end
            if(dx<-L/2)
                dx = dx+L;
            end
            if(dy>L/2)
                dy = dy-L;
            end
            if(dy<-L/2)
                dy = dy +L;
            end
            r=sqrt(dx^2+dy^2);
            f=24*(2/r^13-1/r^7);
```

EK.4. (Devam)

```
force_x(i,j)=-f*dx/r; % i nin j üzerine etki ettirdiği kuvvet
```

```
force_y(i,j)=-f*dy/r;
```

```
end
```

```
end
```

```
force_x = force_x - force_x'; % tüm kuvvet matrisi
```

```
force_y = force_y - force_y';
```

```
% konumlara uygulanışı
```

```
fx=(sum(force_x))';
```

```
fy=(sum(force_y))';
```

```
x_sav = x;
```

```
y_sav = y;
```

```
x = 2*x-xprev+fx*delta_t^2;
```

```
y = 2*y-yprev+fy*delta_t^2;
```

```
vx = (x-xprev)/(2*delta_t);
```

```
vy = (y-yprev)/(2*delta_t);
```

```
% periyodik sınır koşulları için
```

```
k = find(x<0);
```

```
x(k) = x(k) +L;
```

```
x_sav(k) = x_sav(k)+L;
```

```
k = find(x>L);
```

```
x(k) = x(k)-L;
```

```
x_sav(k)=x_sav(k)-L;
```

```
k= find(y<0);
```

```
y(k) = y(k)+L;
```

```
y_sav(k) = y_sav(k)+L;
```

```
k = find(y>L);
```

```
y(k) = y(k) -L;
```

```
y_sav(k) = y_sav(k)-L;
```

```
% konumların kaydedilmesi
```

```
xprev = x_sav;
```

```
yprev = y_sav;
```

EK.4. (Devam)

```
set(h,'XData',x,'YData',y)
```

```
drawnow
```

```
end
```