

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİİMİD GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ
MOLEKÜLER SİMULASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Sadiye HALİTOĞLU
(521061013)**

**Anabilim Dalı: İleri Teknolojiler
Programı: Malzeme Bilimi ve Mühendisliği**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ
Tez Eş-Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gökтуğ AHUNBAY**

AĞUSTOS 2008

ÖNSÖZ

Günümüzde geleneksel gaz ayırma yöntemlerinin yerini birçok avantajlarından dolayı membran gaz ayırma sistemleri almaktadır. Bu alanda özellikle aromatik poliidler üstün kimyasal ve ısı kararlılıklarından dolayı membran malzemesi olarak tercih sebebi olmaktadır. Bu nedenle poliid membranlar üzerine yapılan çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Bu tezde moleküler simülasyon yöntemleri kullanarak poliid membranların çeşitli gaz çiftleri için adsorpsiyon katsayılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece membranları sentezlemeden önce yapılarına bakarak özelliklerini öngörmek mümkün olabilecektir.

Tez çalışmam süresince her türlü desteğini esirgemedi bana yardımcı olan hocalarım Prof. Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ ve Yar. Doç. Dr. Göktağ AHUNBAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Bana destek olan değerli arkadaşım Eren GÜVENÇ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme ve bana yürekten inanan ve her zaman moral veren nişanlım Murat VELİOĞLU'na teşekkür ederim.

Ağustos, 2008

Sadiye HALİTOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI	3
2.1 Poliimidler	8
2.2 Yapı-Geçirgenlik İlişkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar	9
3. MOLEKÜLER SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ	12
3.1 İstatistiksel Topluluklar	12
3.2 Kuvvet Alanı	19
3.3 Moleküler Dinamik	21
3.4 Monte Carlo	25
3.4.1 Monte Carlo hareketleri	29
4. POLİMERLERİN ADSORPSİYON VE DİFÜZYON DAVRANIMLARININ MOLEKÜLER SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE MODELLENMESİ	35
5. SİMÜLASYON ÇALIŞMASI	44
5.1 Sistem	44
5.2 Kullanılan Simülasyon Programları	45
5.3 Yöntem	45
5.3.1 Birim hücrenin oluşturulması	45
5.3.2 Birim hücrenin dengelenmesi	46
5.3.3 Oluşturulan birim hücrenin karakterizasyonu	46
5.3.4 Adsorpsiyon katsayısının hesaplanması	48
5.3.5 Adsorpsiyon izoterminin elde edilmesi	49
5.3.6 Adsorpsiyon seçiciliklerinin belirlenmesi	49

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	50
6.1 Birim Hücre Oluşturma ve Karakterizasyonu	50
6.1.1 6FDA-ODA	50
6.1.1 6FDA-DAM	52
6.2 Adsorpsiyon Simülasyonları	54
6.2.1 6FDA-ODA	54
6.2.2 6FDA-DAM	56
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

KISALTMALAR

6FDA	: 4,4 (Heksafloroisopropiliden) diftalik dianhidrid
ODA	: Oksidianilin
DAM	: 2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin
PMDA	: Piromelitik dianhidrid
mPDA	: 1,3-fenilendiamin
DDBT	: Dimetil-3,7-diaminobenzotiofen-5,5-dioksit
6FpDA	: 4,4 (Heksafloroisopropiliden) dianilin
6FmDA	: 3,3 (Heksafloroisopropiliden) dianilin
Durene	: 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilen diamin
NVT	: Kanonik topluluk
NpT	: İzotermal-izobarik topluluk
NVE	: Mikrokanonik topluluk
μVT	: Büyük kanonik topluluk
MD	: Moleküler Dinamik
MC	: Monte Carlo
CHARMM	: Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics
GROMACS	: GRONingen Machine for Chemical Simulations
COMPASS	: Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
PCFF	: Polymer-Consistent Force Field
CVFF	: Consistent Valence Force Field
RIS	: Rotasyonel İzomerik Hal
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PIB	: Poliizobütilen
PE	: Polietilen
PC	: Polikarbonat
PP	: Polipropilen
PAI	: Poliamidimid
PI	: Poliimid
ODPA	: Oksidifalik dianhidrid
PDA	: 1,4-fenilendiamin
TST	: Geçiş Hal Teorisi
CED	: Kohesiv Enerji Yoğunluğu

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1	Moleküler simülasyonda kullanılan istatistiksel topluluklar..... 13
Tablo 5.1	6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidlerinin yoğunlukları..... 44
Tablo 5.2	6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidlerinin çözünürlük katsayıları..... 44
Tablo 6.1	6FDA-ODA poliimidinin CED verileri 52
Tablo 6.2	6FDA-DAM poliimidinin CED verileri 54
Tablo 6.3	6FDA-ODA poliimidinde adsorblanan N ₂ ve CO ₂ molekül sayısı . 55
Tablo 6.4	6FDA-ODA poliimidi için basit gazların dsorpsiyon katsayıları ... 55
Tablo 6.5	6FDA-DAM adsorblanan N ₂ ve CO ₂ molekül sayısı 56
Tablo 6.6	6FDA-DAM poliimidi tarafından adsorplanan propilen ve 1,3-bütadien molekül sayıları..... 57
Tablo 6.7	6FDA-DAM poliimidi tarafından dsorplanan propilen ve 1,3-bütadien molekül sayılarının deneysel verilerle kıyaslaması..... 57
Tablo 6.8	6FDA-DAM poliimidi için basit gazların dsorpsiyon katsayıları ... 58
Tablo 6.9	Basit gazların 6FDA-DAM poliimidindeki gaz adsorpsiyon seçicilikleri 59
Tablo 6.10	6FDA-DAM poliimidinde propilen ve propan adsorpsiyon katsayısı ve adsoprsiyon seçiliği..... 60
Tablo 6.11	6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidleri için basit gazların adsorpsiyon katsayısı değerleri..... 62

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : İçi boş membran modülü	4
Şekil 2.2 : O ₂ /N ₂ ayrımı için malzeme kısıtlamalarını gösteren Robeson grafiği	5
Şekil 2.3 : Membranlarda gaz taşınımı.....	5
Şekil 2.4 : Çift durum adsorpsiyon mekanizması	7
Şekil 2.5 : Poliimid oluşum mekanizması.....	9
Şekil 3.1 : Nil nehrinin derinliğini Konvansiyonel kareleştirme (sol) ve Metropolis Algoritması (sağ) ile ölçümünün gösterilmesi	27
Şekil 3.2 : MC ve MD yöntemlerinin karşılaştırılması.....	29
Şekil 4.1 : 6FDA-PDA poliimidindeki CO ₂ gazının hareketi	37
Şekil 4.2 : PDMS polimerindeki etanol gazının hareketi	38
Şekil 5.1 : Dönüş yarıçapının şematik gösterimi.....	45
Şekil 6.1 : 6FDA-ODA poliimidinin altı farklı konfigürasyonunun dönüş yarıçapları.....	50
Şekil 6.2 : 6FDA-ODA poliimidinin X-Işını kırınımı grafiği.....	51
Şekil 6.3 : 6FDA-ODA poliimidinin nötron spektrumu.....	51
Şekil 6.4 : 6FDA-DAM poliimidinin beş farklı konfigürasyonunun dönüş yarıçapları.....	52
Şekil 6.5 : 6FDA-DAM poliimidinin X-ışını kırınımı grafiği.....	53
Şekil 6.6 : 6FDA-DAM poliimidinin nötron spektrumu.....	53
Şekil 6.7 : 6FDA-DAM poliimidinin CO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 6.8 : 6FDA-DAM poliimidinin propilen adsorpsiyon izotermi.....	63

SEMBOL LİSTESİ

P_A	: A gazının geçirgenliği
D_A	: A gazının difüzyon katsayısı
c, S, S_A	: A gazının adsorpsiyon katsayısı
k, H_i	: Henry sabiti
p	: Basınç
C_d	: Henry bölgesinde adsorplanan madde miktarı
$C_h,$	: Langmuir bölgesinde adsorplanan madde miktarı
C_h	: Doygunluk sabiti
b	: Boşluk afinite sabiti
$\alpha_{A/B}$	: B gazına kıyasla A gazı seçiciliği
E_d	: Aktivasyon enerjisi
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık
ΔH_s	: Entalpi değişimi
Z	: Bölüm fonksiyonu
P_i	: i durumunun olasılığı
β	: Boltzman faktörü
k_b, k_d	: Boltzman sabiti
$\langle A \rangle$	: A fonksiyonun ortalaması
$W(i)$	: i durumunun ağırlık faktörü
V	: Hacim
L	: Birim hücrenin kenar uzunluğu
N	: Atom sayısı
μ	: Kimyasal potansiyel
Λ	: Broglie ısı dalga boyu
∇_q	: Parçacık pozisyonuna (q) bağlı olan boyutsuz gradyan operatörü
r, r_p, r_i	: Atom pozisyonu
$\mathcal{V}, U$	: Potansiyel enerji
σ_{ij}	: Minimum etkileşim enerjisinin derinliği
ϵ_{ij}	: Ayrılma mesafesi
m_i	: i atomunun kütlesi
F_i	: t zamanındaki i atomu üzerine uygulanan kuvvet
a_i	: i atomunu ivmesi
a_p	: Tahmin edilen ivme
a_c	: Doğrulan ivme
π	: Geçiş olasılığını ifade eden kare matris
ρ	: Bütün olası konfigürasyonların sayısını gösteren vektör
Ω	: Kabul edilen konfigürasyonların sayısı
t_x, t_y, t_z	: x, y ve z yönlerindeki öteleme vektörü
D_i^*	: Bir taneciğin öz difüzyon katsayısı
f_A	: Fugasite
x_A	: A gazının konsantrasyonu

x_B	: B gazının konsantrasyonu
D_{AB}	: İkili difüzyon katsayısı
$v_s(0)$	: Tek bir molekülün ilk kütleel hız merkezi
$v_s(t)$	: Tek bir molekülün son kütleel hız merkezi
N_{vj}	: j konfigürasyonundaki rasgele seçilmiş yerlerin sayısı
N_{Tj}	: j konfigürasyonu için toplam ilave edilecek tanecik sayısı
N_e	: Topluluğun ortalamasını hesaplayabilmek için uygun konfigürasyonların toplam sayısı
$\rho_{molek.}$	: Molekülün yoğunluğu
R_g	: Dönüş yarıçapı
λ	: Dalga boyu
θ	: Saçılma açısı
d	: d-spacing veya ortalama zincir içi boşluk
φ	: Saçılma vektörü

POLİİMİD GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ MOLEKÜLER SİMULASYONU

ÖZET

Poliimidlerin ısı, mekanik ve ayırma özellikleri kimyasal yapılarına bağlıdır. Kimyasal yapılarında meydana gelebilecek ufak bir değişiklik ayırma özelliklerinde önemli ölçüde bir değişime neden olabilir. Moleküler simülasyon teknikleri, poliimid membranların ayırma özellikleriyle kimyasal yapıları arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamada kullanılabilir. Bu çalışmanın amacı uygun membran malzemesi seçimi için poliimidlerde yapı/performans ilişkisinin incelenmesidir. Bu amaçla küçük gazların ve hidrokarbonların iki farklı poliimid membrandaki adsorpsiyon katsayısı “Büyük Kanonik Monte Carlo” ve “Moleküler Dinamik” yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Poliimid oluşumunda, ticari bakımdan önemli olan gaz çiftleri için iyi ayırma özellikleri göstermeleri nedeniyle, dianhidrit olarak 4,4-hekzafloroizopropiliden-diftalik anhidrit (6FDA), diamin olarak ise 2,4,6-trimetil-m-fenilen diamin (DAM) ve 4,4-oksidianilin (ODA) seçilmiştir. Adsorpsiyon ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasıyla membranların geçirgenlik ve seçicilik özellikleri belirlenebilir ve bu veriler gelecekteki deneysel çalışmalara ışık tutabilir.

Simülasyonlar *Accelrys Materials Studio 4.1* simülasyon paketi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve moleküler etkileşimler bu paketin içerisinde mevcut olan COMPASS kuvvet alanı kullanılarak modellenmiştir. 6FDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimidleri için tekrarlanan birimler bir dianhidrit ve bir diaminden oluşmaktadır. Simülasyon paketinde yer alan *Amorphous Cell* modülü kullanılarak oluşturulan birim hücreler 80 tekrarlanan birim içermektedir. Oluşturulan birim hücreye Heuchel ve arkadaşları¹ tarafından ortaya konulan ve birçok moleküler dinamik adımlarını içeren dengeleme aşamaları uygulanmıştır. Daha sonra CO₂, CH₄, O₂, N₂, propan ve propilen adsorpsiyonunu modellemek amacıyla birim hücrelere farklı sıcaklık ve fugasitede Büyük Kanonik topluluk kullanılarak Monte Carlo simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Propilen ve CO₂ adsorpsiyon simülasyonu sırasında doygunluk seviyesine erişmiş olan birim hücre Moleküler Dinamik kullanılarak dengelendirilmiş ve tekrar adsorpsiyon simülasyonuna tabi tutulmuştur. Böylece poliimid yapısında rahatlamalara izin verilerek daha fazla adsorbe edilmiş molekül içermesine olanak sağlanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen 6FDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimidlerinde küçük gazlarının adsorpsiyon katsayıları, literatürde mevcut olan deneysel verilerle uyumluluk göstermektedir. Bu çalışmada elde edilmiş olan adsorpsiyon katsayılarının, Heuchel¹ ve arkadaşlarının “Geçiş Hal Teorisi” kullanarak moleküler simülasyondan elde ettiği verilerden daha iyi olduğu görülmektedir. Düşük basınçlarda hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki farkın COMPASS kuvvet alanının propilen-poliimid ve CO₂-poliimid sistemlerini modellemedeki limitlerinden kaynaklanabilir. Yüksek basınçlarda, bu çalışmada uygulanan moleküler simülasyon modeli propilen ve CO₂ adsorpsiyonu için poliimidin şişme davranımını belirleyebilmektedir.

MOLECULAR SIMULATION OF POLYIMIDE GAS SEPARATION MEMBRANES

SUMMARY

The thermal, mechanical and separation properties of polyimides strongly depend on their chemical structure, i.e. a slight modification in their chemical structure may often result in a significant change in properties. Molecular simulation techniques can be used to obtain a better theoretical understanding of the relationship between chemical structure and the transport behavior of polyimide membranes. The objective of this work is to study the structure/property relationships in polyimides for proper membrane material selection. For this purpose, Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics techniques are used to estimate the solubility of small gases and hydrocarbons in two different polyimide membranes, respectively. The polyimides are comprised of 4,4-hexafluoroisopropylidene-diphthalic anhydride (6FDA) as the dianhydride and two different diamines, 2,4,6-trimethyl-m-phenylene diamine (DAM) and 4,4-oxydianiline (ODA). These polyimides are chosen due to their attractive separation properties for commercially important gas pairs. These estimations will provide a basis for future experimental studies.

The simulations were carried out using the *Accelrys Materials Studio 4.1* simulation package, with all molecular interactions being modeled using the COMPASS force field implemented within. The repeat units for 6FDA-DAM and 6FDA-ODA polyimides were built from corresponding diamines and dianhydrides. The unitcells were constructed from 80 repeat units using the *Amorphous Cell* module of the simulations package. The constructed unitcells were then equilibrated by applying a series of molecular dynamics runs as described by Heuchel et al¹. Next, Monte Carlo simulations in the Grand Canonical Ensemble were applied to estimate the sorption of CO₂, CH₄, O₂, N₂, propane and propylene molecules in these unitcells at different temperature and fugacity values. For the propylene and CO₂ adsorption simulations, the unitcells were relaxed again using MD runs once they reached their saturation capacity, and the adsorption simulations were repeated. This procedure allowed structural relaxation of the polyimide membranes to accommodate adsorbed molecules.

The calculated sorption coefficients of light gases in 6FDA-DAM and 6FDA-ODA are in good agreement with the data available in the literature. In fact, the sorption coefficients obtained in this study are in much better agreement with the experiments than those of Heuchel et al, where they applied the Transition State Theory in their calculations. The deviation between the calculated and measured values at low pressure may be due to the limitations of the COMPASS Force Field used to model propylene-polyimide and CO₂-polyimide systems. The molecular simulation model used here was able to predict the swelling behavior of the polyimides for propylene and CO₂ adsorptions at high pressure.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Membran gaz ayırma prosesleri ticari öneme sahip birçok gaz çiftinin ayrılmasında önemli bir ayırma teknolojisi konumuna gelmiştir. Gaz ayırımı, bir karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla seçici geçirgen bir tabakanın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve böylece karışımdan ayrılması prensibine dayanır. Membran proseslerini cazip kılan özellikleri düşük ilk yatırım maliyetleri, düşük enerji tüketimleri, kolay kapasite artırımı, sürekli ayırma, hibrid kullanımlarda diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, katkı maddesi istememesi, özel koşullar gerektirmemesi, basit olmaları ve az yer kaplamalarıdır.

Ticari uygulamalarda bir membranın yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik, ısı, kimyasal ve mekanik dayanıklılık göstermesi ve uzun ömürlü olması istenir. Yüksek seçicilik, ürün saflığının yüksek olmasını sağlayacak, ayırma işlemini daha verimli yapacak; yüksek geçirgenlik ise gerekli membran alanını ve itici gücü azaltıp membran sisteminin yatırım ve işletim maliyetini azaltacaktır. Poliimidler, özellikle aromatik poliimidler, birçok polimerik malzemeye kıyasla yüksek ısı kararlılık, kimyasal direnç ve iyi mekanik özellikler göstermeleri nedeniyle membran esaslı gaz ayırma alanında büyük ilgi çekmektedirler. Yüksek seçici geçirgenliğe sahip poliimid membranların hazırlanabilmesi özellikle ticari öneme sahip O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/N_2 ve olefin-parafin gibi ayırma uygulamaları açısından çok önemlidir.

Poliimidler, bir dianhidrit ile bir diaminin çözücü ortamında reaksiyonu (poliamikasit oluşumu) ve sonra oluşan poliamikasitin dehidratasyonu ile oluşur. Literatürde son yıllarda poliimidler üzerine yapılmış olan deneysel çalışmalar artmış olmakla birlikte, ticari uygulamalara yönelik yüksek seçici geçirgenlikler elde edilememiştir. Poliimidler için yapı-geçirgenlik ilişkilerinin moleküler simülasyon yöntemleri ile önceden tahmin edilebilmesi yeni sentezlenecek ve ticari uygulamalara yönelik yüksek performans gösterecek membran malzemeleri geliştirilebilmesi için önemli bir araç olabilir. Literatürde polimerlerin taşınım özelliklerini belirleyebilmek

amacıyla uygulanmış birçok moleküler simülasyon çalışmaları mevcuttur. Fakat poliidler için yapılmış olan çalışmalar çok azdır.

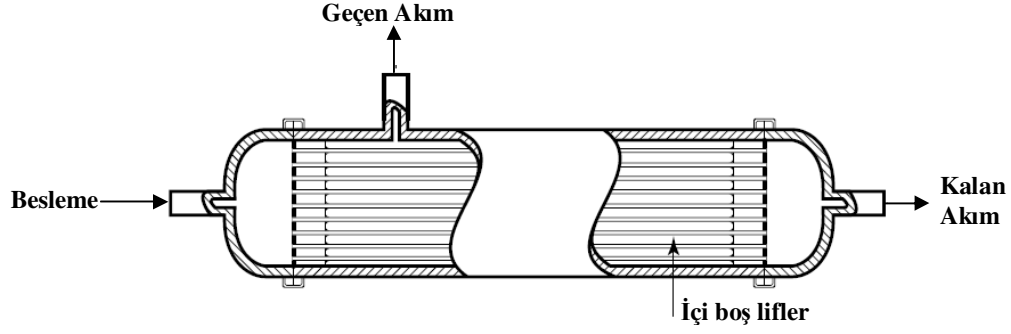
Bu çalışmada küçük gazların ve hidrokarbonların 6FDA-DAM ve 6FDA-ODA poliidlerindeki adsorpsiyon katsayılarının “Büyük Kanonik Monte Carlo” ve “Moleküler Dinamik” yöntemleri kullanılarak hesaplanması amaçlanmıştır. O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , C_3H_6/C_3H_8 uygulamalarına yönelik membran malzemesi olarak kullanılacak poliidler için 6FDA dianhidriti ile DAM ve ODA diaminleri seçilmiştir. Tezin organizasyonu şu şekilde yapılmıştır: Bölüm 2’de membran esaslı gaz ayırma, polimerik membranlarda gaz taşınım mekanizması ve gaz ayırma membranlarının yapı-geçirgenlik ilişkisi hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 3’te moleküler simülasyon yöntemleri, Bölüm 4’te polimerlerin adsorpsiyon ve difüzyon davranımlarının moleküler simülasyon yöntemleri ile modellenmesi üzerine yapılmış geçmiş çalışmalar hakkında detaylı bilgi verilecektir. Bölüm 5’te ise bu tezde gerçekleştirilen simülasyon çalışması anlatılmıştır. Sonuçların sunulması ve tartışılması ise Bölüm 6’da gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan çıkarılan vargılar ve gelecek çalışmalara yönelik öneriler ise Bölüm 7’de yer almaktadır.

2. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

Son yıllarda, gaz ayırma membran malzemeleri yüksek satış oranına ulaşmıştır. Bu yüksek artışın sebebi membran ayırma sistemlerinin diğer geleneksel ayırma sistemlerinden (krojenik distilasyon, adsorpsiyon ve filtrasyon) daha verimli olmasının yanında daha ucuz ve işlenmesi daha kolay olmasıdır. Gaz ayırma membranları genelde polimerik malzemelerden yapılmakta ve birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, havadan yüksek saflıkta N_2 eldesi, oksijen derişimi yüksek olan hava üretimi, doğal gazdan CO_2 ayrımı, Helyum geri kazanımı, basit gazlardan uçucu organiklerin ayrımı, hidrokarbon ve amonyak çıkış akımlarından H_2 ayrımı ve havadan organik çözücü ve CO_2 ayrımıdır. Polimerik gaz ayırma membranları, proses koşullarına dayanıklılığının ve farklı modüllerde geniş ölçekte hazırlanabilme yeteneğinin dışında yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahiptirler.

Polimerik gaz ayırma membranlarında gaz taşınımı, önce gaz moleküllerinin polimer içerisinde çözünmesi (polimer tarafından adsorplanması) ve daha sonra membran kalınlığı boyunca difüze olup, membranın diğer tarafında desorplanmasıyla gerçekleşir. Gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri polimerik gaz ayırma membranlarının performanslarını belirleyen parametrelerdir. Geçirgenlik, polimer içerisindeki gaz hareketliliğini simgeleyen difüzyon katsayısı ve termodinamik etkileri simgeleyen adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısı ile tespit edilir. Seçicilik ise, membranın gazları birbirinden ayırabilme yeteneğidir. Yüksek geçirgenlik, ihtiyaç duyulan membran alanını azaltırken; yüksek seçicilik ise ayırmak istenilen gazın yüksek saflıkta elde edilmesini sağlar. Ticari uygulamalarda seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin yüksek olması istenmektedir.

Membranlarda gaz taşınımı bir itici güç sayesinde moleküllerin bir fazdan diğer faza geçmesiyle sağlanır. İtici güç basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkları olabilir. Membran sayesinde ürün, geçen akım ve kalan akım olmak üzere Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bileşenlerden birine göre zenginleşmiş iki akıma ayrılır.

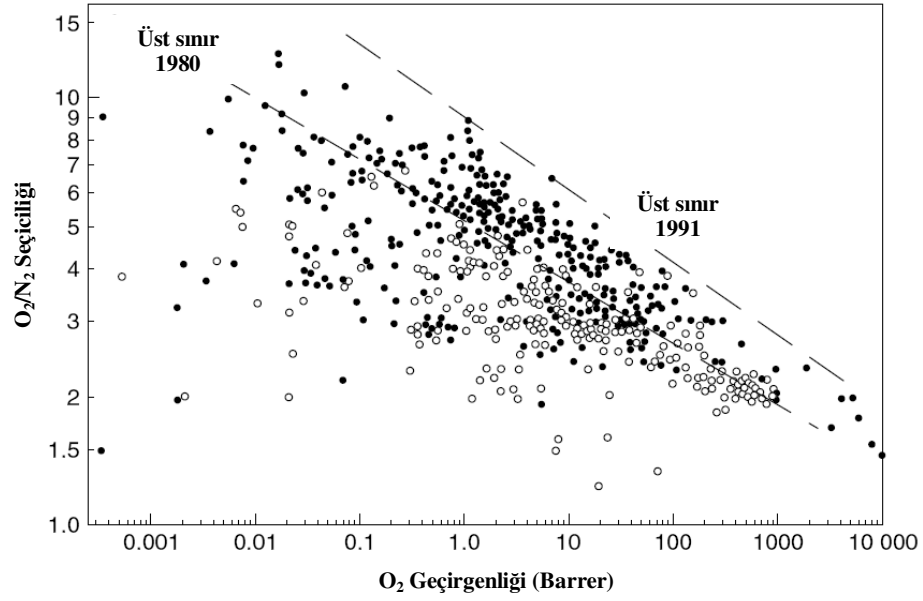


Şekil 2.1: İçi boş membran modülü [1]

Polimerik gaz ayırma membranlarının seçicilik ve geçirgenliği arasında ters orantı olduğu bilinmektedir. Robeson 1991 yılında çeşitli gaz çiftleri (O_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 ve CO_2/CH_4) için o zamana kadar üretilmiş olan polimerik membranların seçiciliğe karşılık geçirgenlik değerlerini gösteren grafikler hazırlamış ve bu grafiklerde bir doğrusal üst sınır çizgisi tanımlamıştır [1] Şekil 2.2’de O_2/N_2 ayırımı için hazırlanan Robeson grafiği gösterilmektedir. Genelde Şekil 2.2’den de görüldüğü gibi üst sınır doğrusunun üzerine zeolit ve karbon moleküler elek membranlar ile bazı poliimid membranlar çıkabilmiştir. Ayrıca poliimidlerin ısı ve kimyasal kararlılıklarının çok yüksek olması, çapraz bağlanma yapılarak geçirgenlikte düşüşle birlikte seçiciliklerinin artırılabilmesi ve yüksek ürün basıncına karşı membranın gaz ayırma özelliklerinin bu sayede korunabilmesi ticari uygulamalar için poliimid membranları son yıllarda çekici kılmaktadır.

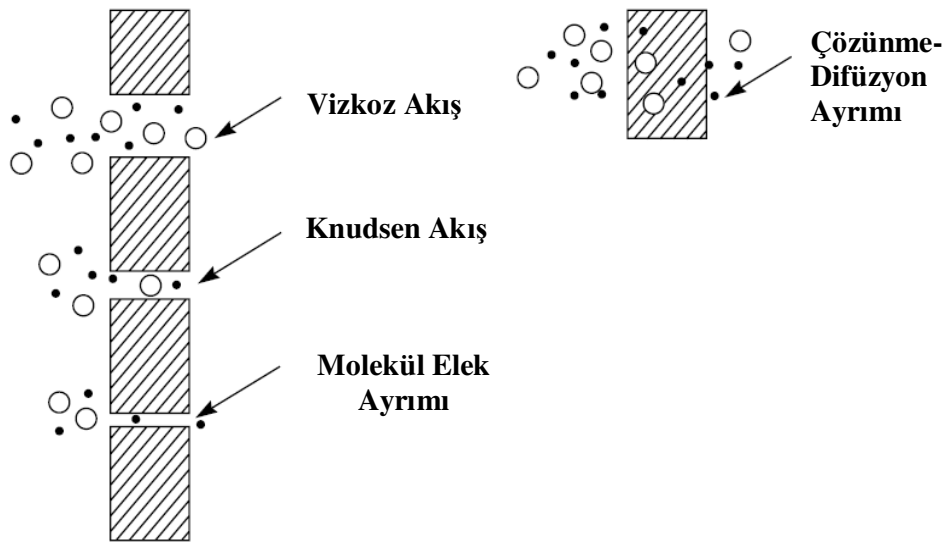
Şekil 2.3’ten de görüldüğü gibi polimerik membranlarda gaz taşınımı dört farklı şekilde gerçekleşmektedir. İlk üç mekanizma gözenekli membranlar ve son mekanizma ise yoğun membranlar için geçerlidir. Membranın gözenek boyutu büyük olduğunda ($r > 10\mu m$) gaz molekülleri birbiriyle çarpıştığı için viskoz akış oluşur. Bu tip taşınımında herhangi bir ayırma gerçekleşmez. Eğer gözenek boyutu $0.1\mu m$ ’den küçükse gaz molekülleri kendi aralarında değil gözenek duvarı ile çarpışarak Knudsen difüzyonuna sebep olur. Moleküler elek ayırımı, $5-20\text{Å}$ gözenek boyutunda en küçük molekülün hızlı difüzyonuna dayanır. Poliimidler gibi yoğun membranlarda ise gaz ayırımı Eşitlik 2.1’deki çözünme difüzyon mekanizması ile gerçekleşir.

$$P_A = D_A S_A \quad (2.1)$$



Şekil 2.2: O_2/N_2 ayrımı için malzeme kısıtlamalarını gösteren Robeson grafiği [1]

Çözünme-difüzyon mekanizması, polimer zincirinde ısıl değişikliklerin sebep olduğu hareketlilikten dolayı polimer matrisinde oluşan molekül boyutundaki boşluklara dayanır. Gaz molekülleri önce polimer yüzeyinde adsorplanır, daha sonra bu boşluklar sayesinde membran boyunca difüze olur ve membranın alt tarafında desorplanarak ürün tarafına geçiş sağlanır.



Şekil 2.3: Membranlarda gaz taşınımı [1]

Polimerik gaz ayırma membranlarında geçirgenlik Eşitlik 2.1 gereğince A gazının difüzyon (D) ve adsorpsiyon (çözünürlük) (S) katsayılarının çarpımı şeklinde hesaplanmaktadır. Difüzyon katsayısı geçen maddenin membran boyunca ne kadar hızlı geçtiğini gösterir ve gözenek boyutu, polimerin serbest hacim oranı (FFV), polimer zincir esnekliği ve polimer-molekül etkileşimine bağlıdır [2]. Difüzyon katsayısı gazın kinetik çapı arttıkça azalmaktadır. Bu da Stoke-Einstein denklemine göre “büyük çaplı moleküllere daha fazla sürtünme uygulanması difüzyonu düşürür” prensibi ile açıklanmaktadır. Bu konuda tek istisna CO₂ gazı olup kinetik çapı O₂’den düşük olmasına rağmen CO₂’in polimer ile polarite etkileşimlerinden dolayı difüzyon katsayısının O₂’den daha küçük olduğu görülmüştür [3]. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerlerin zincir hareketliliği yüksek olduğundan daha büyük değerlerde difüzyon katsayısına sahiptirler [4].

Eşitlik 2.1’deki S ise A gazının adsorpsiyon katsayısını gösterir. Diğer bir deyişle çözünürlük adsorplanan madde miktarıdır. Polimer-gaz etkileşimi, serbest hacim miktarı ve dağılımı çözünürlüğü etkileyen faktörlerdir. İdeal sistemlerde çözünürlük konsantrasyondan bağımsızdır ve Henry kanunu ile açıklanır [5];

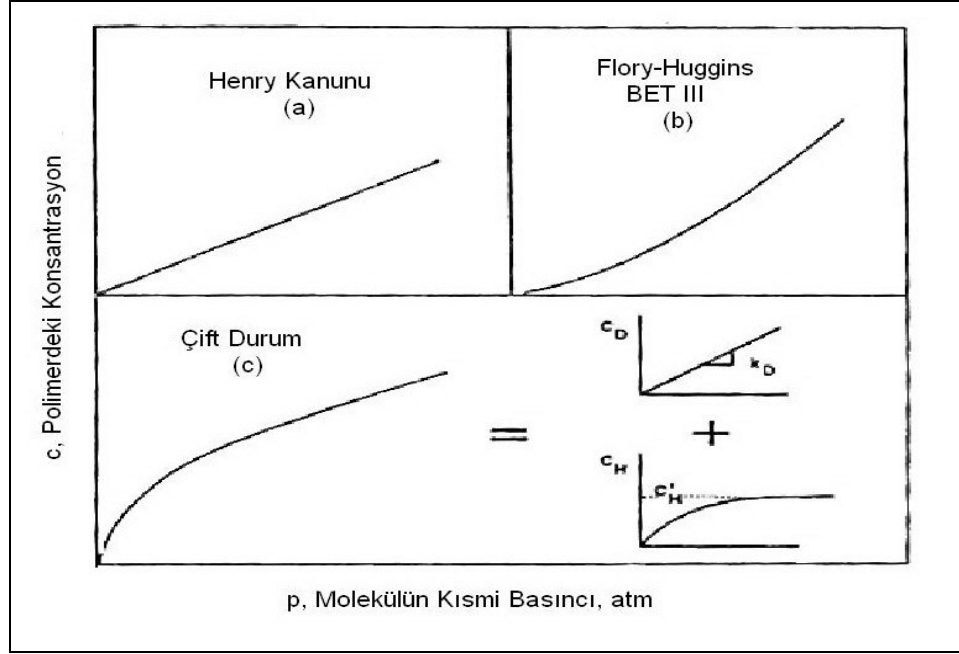
$$C = k_d p \quad (2.2)$$

Bu davranış genelde kauçuksu polimerlerde O₂, N₂, He, CH₄, He, CO₂ gibi küçük gazların adsorpsiyon izotermelerinin hesaplamaları için geçerlidir. Camsı polimerlerde adsorpsiyon izotermi doğrusal olmadığından bu fark iki adsorpsiyon mekanizmasının olduğu varsayılan (Henry, Langmuir) çift durum ile açıklanır [6].

Çift durum adsorpsiyon mekanizmasına göre polimerin yoğun bölgelerinde Henry adsorpsiyonu gerçekleşirken polimer matrisinde bulunan moleküler düzeydeki mikro boşluklarda ise Langmuir adsorpsiyonu gerçekleşir. Bu durumda membranda adsorplanan madde miktarı Henry (C_d) ve Langmuir (C_h) bölgelerinde adsorplanan gaz miktarlarının toplamı şeklinde Eşitlik 2.3’teki gibi açıklanır.

$$C = C_d + C_h = k_d p + \frac{C'_h b p}{1 + b p} \quad (2.3)$$

Bu denklemde k_d Henry sabitini, b boşluk afinite sabitini ve C_h’ doygunluk sabitini göstermektedir.



Şekil 2.4: Çift durum adsorpsiyon mekanizması [7]

Membranın gaz karışımlarına karşı ayırma özelliği seçicilik (α) ile ifade edilir. Bir membranın ideal seçiciliği ayrılacak gaz çiftlerinin geçirgenliklerinin birbirine oranıdır. Eşitlik 2.4'ten de görüldüğü üzere yüksek seçicilik değeri ayrılacak gazların yüksek difüzyon hızı (mobilité seçiciliği) ile yüksek çözünürlük oranı (adsorpsiyon seçiciliği) vermesi ile sağlanır.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.4)$$

Difüzyon ve adsorpsiyon katsayılarının sıcaklıkla ilişkisi ise Arrhenius denklemi ile tanımlanır:

$$D = D_0 e^{E_d / RT} \quad (2.5)$$

$$S = S_0 e^{\Delta H_s / RT} \quad (2.6)$$

Sıcaklık artışı gazların difüzyonunu aktivasyon enerjilerinin pozitif olması nedeniyle ($E_d > 0$) arttırmaktadır. Gazlar için adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olması

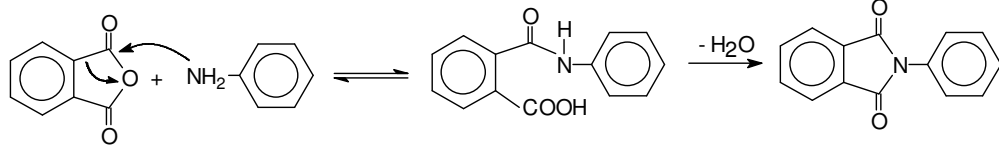
nedeniyle ($\Delta H_s < 0$) sıcaklık arttıkça çözünürlük bütün gazlar için düşer. Geçirgenliğin çözünürlük ve difüzyona bağlı olması ve $E_d + \Delta H_s$ in pozitif olması nedeniyle sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır [7].

Basıncın gaz taşınım özelliklerine etkisi incelendiğinde, basınç arttıkça difüzyon katsayısı artarken, adsorpsiyon katsayısının düştüğü görülür. Wang [3], poliimidlerle O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 gazları ile yaptığı çalışmalarında difüzyondaki artışın CO_2 gazı için diğer gazlardan daha fazla olduğunu belirtmiş, bunun nedeni olarak da yüksek basıncın polimer ile CO_2 arasındaki polarite etkileşimlerini azaltması olduğunu söylemiştir. Wang difüzyon katsayısının basınç artışı ile artmasını Koros ve Paul tarafından geliştirilen tutuklanma (immobilization) teorisi ile açıklamıştır. Bu teoriye göre, düşük basınçlı ortamlarda gaz Henry bölgelerine kıyasla Langmuir bölgelerinde daha kolay adsorplanırken basınç artışı ile Langmuir bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı bu durum tersine dönmektedir. Tutuklanma teorisine göre Henry bölgelerinde adsorplanan gaz moleküllerinin daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olmasının basınç artışının difüzyonu arttırmasına neden olduğu belirtilmiştir. Chung'un poliimidlerle yaptığı çalışmada basınç artışının adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısında en fazla düşüşe, CO_2 gazında sebep olduğu söylenmiştir [8].

2.1 Poliimidler

Gaz ayırma membran malzemesi olarak polisülfonlar, polikarbonatlar, poliimidler gibi aromatik mühendislik polimerleri önemli bir potansiyele sahiptir. Üstün mekanik ve yalıtım özellikleri ve kimyasal ve ısıl dayanıklılıkları nedeniyle poliimidler membran polimerleri arasında öne çıkmaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanına sahip modüller şeklinde paketlenen, ince, kusurlar içermeyen, düşük maliyetli membranlar halinde hazırlanabilmektedirler.

Poliimidler, bir dianhidrit ile bir diaminin çözücü ortamında reaksiyonu ile poliamikası oluşturması ve daha sonra oluşan poliamik asidin dehidratasyonu ile sentezlenirler. Bu işlem ikiden fazla monomer ile yapılırsa kopolimiidler oluşur [9]. Poliimidler, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi ana zincirinde imid grubu, -CONCO-, barındıran polimerlerdir.



Şekil 2.5: Poliimid oluşum mekanizması [9]

Uygun gaz taşınım özelliklerinden dolayı polimerik membranlarla gaz ayırımında daha çok aromatik poliimidler kullanılmaktadır. İlk aromatik poliimid 1908 yılında Marstin Boent tarafından üretilmiş ve ilk önemli ticari poliimid olan Kapton ise DuPont firması tarafından üretilmiştir. Polimidlerin üretiminde birçok yöntem (poliamik asit üzerinden iki adımda sentez, tek adımda sentez, poliamik asitlerin ester türevlerini kullanarak sentez, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sentez, dianhidritlerin diizosiyanatlar üzerinden sentez) bulunmasına karşın bu yöntemlerin çoğunda elde edilen poliimid çözünmez olduğundan yüksek çözünürlüğe sahip, film, toz veya kaplama biçiminde ürünler eldesine imkan veren poliamik asit üzerinden iki adımlı sentez yöntemi daha çok kullanılır.

2.2 Yapı-Geçirgenlik İlişkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Poliimid membranlarda yapı geçirgenlik ilişkisi üzerine yapılan çalışmaların amacı poliimid yapısının gaz taşınım özelliklerine etkisini inceleyerek polimerik membranların gaz geçirgenliğini ve seçiciliğini kontrol etmektir. Bu bölümde bu çalışmalardan bazıları özetlenerek yapıdaki nasıl bir değişikliğin özelliklerde nasıl bir etkiye neden olacağı gösterilecektir.

1988 yılında Kim ve arkadaşları PMDA (piromellitik dianhidrid) bazlı poliimidlerde diamin monomerlerini değiştirerek etkisini incelemişlerdir. Diamin monomerindeki iki fenil halkası arasındaki grup $-O-$, $-CH_2-$ ve $-C(CH_3)_2-$ olacak şekilde sırasıyla değiştirilmiş ve geçirgenliklerde artış gözlenmiştir. Ayrıca 6FDA bazlı poliimidlerin PMDA bazlı olanlara nazaran sabit seçicilikte 6 kat daha geçirgen olduklarını tespit etmişlerdir [10].

Stern ve arkadaşları 1989 yılında yaptıkları çalışmalarında 6FDA bazlı polimidlerin PMDA bazlı olanlara kıyasla aynı O_2 ve CO_2 geçirgenlik değerlerine ve daha yüksek CO_2/CH_4 ve O_2/N_2 seçiciliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir [11]. Aynı

araştırmacılar bir yıl sonraki çalışmalarında diamin etkisini incelemişler ve geçirgenlik ile “d-spacing” değeri arasında doğru orantı olduğunu ileri sürmüşlerdir [12].

1990 yılında ise Coleman ve Koros, diamin monomeri ile dianhidrit monomeri arasında bağlanma yerlerinin önemini para ve meta pozisyonlarına göre incelemişlerdir. Para pozisyonunda bağlanan poliimidlerin rotasyon hareketleri sınırlandırıldığından yüksek O₂ ve CO₂ geçirgenliğine karşın düşük O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır [13].

Tanaka ve arkadaşları 1992 yılında yaptıkları çalışmalarından ilkinde, florlu ve florsuz poliimidleri karşılaştırmışlar ve O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ ayırımında florlu polimerlerin daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri verdiğini söylemişlerdir [14]. Diğer çalışmalarında ise poliimidlerdeki diamin monomerine metil grup eklemenin gaz geçirgenliğine etkisini incelemişlerdir. Metil eklemenin poliimidin serbest hacmini, camsı geçiş sıcaklığını ve gaz geçirgenliğini arttırırken, membranın seçiciliğini düşürdüğünü görmüşlerdir [15]. Aynı yazarlar 1995 yılındaki çalışmalarında ise poliimid yapısında geniş düzlemsel aromatik yapıya sahip diamin monomeri yani mPDA (1,3-fenilendiamin), DDBT (Dimetil-3,7-diaminobenzotiofen-5,5-dioksit) veya CDA bulunmasının membran performansını arttıracığı sonucunu çıkarmışlardır [16].

1993 yılında Matsumoto ve Xu, florlu grubu (-C(CF₃)₂-) dianhidrit kısmına eklemenin diamin kısmına eklemekten daha fazla geçirgenlik artışı verdiğini, meta bağlı poliimidlerin para bağlılardan daha yüksek seçicilik ve daha düşük geçirgenlik değerlerine sahip olduklarını görmüşlerdir [17]. 1995 yılında Koros ve Costello’nun yatıkları çalışma Matsumoto ve Xu’yu destekler niteliktedir. 6FDA-6FpDA ve 6FDA-6FmDA poliimidlerini incelemiş ve 6FDA-6FpDA poliimidinin 6FDA-6FmDA poliimidinden daha yüksek geçirgenlik ve daha düşük seçicilik değerlerine sahip olduğunu bulmuşlardır [18]. 1996 yılında yine florlu monomerlerin yüksek geçirgenlikleri Hirayama ve arkadaşları tarafından kanıtlanmıştır [19]. Aynı yıl, Li ve arkadaşları yatıkları çalışmalarında yüksek serbest hacme sahip polimerlerin yüksek geçirgenlik verirken, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerlerin yüksek seçicilik verdiğini görmüşlerdir [20].

1999 yılında Liu ve arkadaşlarının DAM ve Durene diaminleri üzerine yaptıkları çalışmalarında diamin kısmındaki fenil halkasına yan grup olarak fazla miktarda metil grubu bağlamanın yüksek serbest hacme neden olacağını söylemişlerdir [21].

2003 yılında Chung ve arkadaşları tarafından da benzer şekilde diamin monomerine ilave yan grupların etkisi incelenmiştir. Fenil, bifenil ve terfenil diaminlerinin 6FDA bazlı poliimidlerde gaz geçirgenliklerine bakarak ilave benzen halkasının hafif gazlarda geçirgenliği arttırdığını bulmuşlardır. Geçirgenlikteki bu artışın adsorpsiyondan kaynaklandığını belirtmişler ve fenilden terfenile geçerken %18-112 arasında bir artışın gözlemlendiğini, fenilden bifenile geçildiğinde ise % 1.4-9.1 arasında bir artış meydana geldiğini söylemişlerdir [22].

3. MOLEKÜLER SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ

Moleküler modelleme, moleküllerin davranışlarının modellenmesi için sayısal tekniklere ve teorik yöntemlere başvurmaktadır. Moleküler simülasyon ise oluşturulan moleküler model üzerine kurulmuş sayısal deneydir. Moleküler simülasyon yöntemleri küçük kimyasal sistemlerden geniş biyolojik moleküllere ve malzeme topluluklarına kadar değişen bir aralıkta hesaplamalı kimya, hesaplamalı biyoloji ve malzeme bilimindeki çalışmalarda kullanılmaktadır. Basit hesaplamalar el ile yapılabilmektedir, fakat büyük ölçüdeki sistemlere moleküler simülasyon yöntemlerinin uygulanması kaçınılmaz surette bilgisayar kullanımını gerektirmektedir. Moleküler simülasyon tekniklerinin en genel özelliği moleküler sistemlerin atomistik seviyede tanımlanmasıdır. Moleküler simülasyonun yararlarından en önemlisi, sistem karmaşıklığını azaltarak simülasyon boyunca birçok atomun hesaba katılmasına izin vermesidir. Moleküler simülasyon inorganik, biyolojik ve polimerik sistemlerin yapı, dinamik ve termodinamik özelliklerini araştırmada kullanılmaktadır. Bu bölümde moleküler simülasyonun ayrıntıları özetlenerek moleküler simülasyonda kullanılan istatistiksel topluluklar, kuvvet alanları ve yöntemler anlatılacaktır.

3.1 İstatistiksel Topluluklar

Moleküler simülasyon çalışmalarında kullanılan yöntemler anlatılmadan önce bu bölümde, simüle edilecek sistemi doğru tanımlayabilmek için oluşturulan istatistiksel topluluklar kısaca özetlenecektir. İstatistiksel topluluk bir sistemi oluşturan parçacıkların yerlerinin ve hızlarının farklı oluşundan elde edilen bu sistemin birçok durumunun koleksiyonudur. Moleküler simülasyonda istenilen ölçümü gerçekleştirmek için birçok yapı oluşturularak ortalamaları alınır. Sistem çeşidine ve topluluğun bulunduğu koşullara göre değişen farklı topluluklar mevcuttur. Bu topluluklar Tablo 3.1’de listelenmiştir [23].

Her birinin ayrıntılarına girmeden önce kısaca moleküler simülasyonun tarihine bakacak olursak karşımıza ilk olarak 1953 yılında Metropolis ve arkadaşları [24]

tarafından Monte Carlo (MC) simülasyonunda kullanılmak üzere oluşturulan sabit parçacık sayısı, sıcaklık ve hacimden oluşan kanonik topluluk (Canonical Ensemble) çıkmaktadır. 1972 yılında McDonald [25] ikili karışımlar için izotermal-izobarik topluluğu (Isothermal-Isobaric Ensemble) (NPT) MC yönteminde kullanmıştır. 1980 yılında ise Valleau ve Cohen [126] büyük kanonik topluluğu (Grand Canonical Ensemble) MC yöntemine uygulamıştır. Ayrıca mikro kanonik toplulukta (Microcanonical Ensemble) MC simülasyonu için teknikler 1991 yılında Ray [27] tarafından gerçekleştirilmiştir. Moleküler Dinamik (MD) yöntemi için ise farklı toplulukların oluşturulması karmaşıktır. Bunun sebebi hareket denkleminin doğal bir biçimde mikro kanonik topluluk ile sonuçlanmasıdır. Hareket denklemini modifiye edebilmek için iyi tanımlanmış bir yöntem bulunmamaktadır. 1980 yılında Anderson [28] NPT veya NVT topluluklarında MD simülasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla serbestlik derecesini arttırmıştır. Nosé [29] 1984 yılında Hamiltonian terimine ilave terimler ekleyerek sıcaklık kontrolünü gerçekleştirmiştir. Hoover [30] (1985) yeniden yapılandırılmış olan Nosé'un hareket denklemine dinamik sürtünme katsayıları gibi ilave değişkenler eklemiştir. Bu alandaki çalışmalar halen daha devam etmektedir. Lo ve Palmer [31] (1995) Büyük kanonik toplulukta MD simülasyonları için alternatif bir Hamiltonian türetmişlerdir.

Tablo 3.1: Moleküler simülasyonda kullanılan istatistiksel topluluklar [26]

Topluluk	Sabit Terimler	Dağılım Fonksiyonu (Z)	P_i
Mikrokanonik	N, V, E	$\sum_i \delta(E_i - E)$	$\frac{\delta(E_i - E)}{Z_{NVE}}$
Kanonik	N, V, T	$\sum_i e^{-\beta E_i(N,V)}$	$\frac{e^{-\beta E_i(N,V)}}{Z_{NVT}}$
Büyük Kanonik	V, T, μ	$\sum_i e^{\beta N \mu} Z_{NVT}$	$\frac{e^{-\beta(E_i - \mu N)}}{Z_{VT\mu}}$
İzotermal-İzobarik	N, P, T	$\sum_i e^{\beta p V_i} Z_{NVT}$	$\frac{e^{-\beta(E + p V_i)}}{Z_{NPT}}$

Tablo 3.1’de Z ile gösterilen sütun her bir topluluğun dağılım fonksiyonunu (partition function) göstermekte olup bütün farklı olasılıktaki durumların toplamıdır. P_i ise her bir topluluğun i durumu için verilen olasılığı ifade etmektedir. β , Boltzman faktörü, bu eşitlikte yer alan k, Boltzman sabiti ve T ise sıcaklıktır. Boltzman faktörü Eşitlik 3.1’deki gibi gösterilmektedir.

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (3.1)$$

Tablo 3.1’de yer alan her bir topluluk karakteristik termodinamik fonksiyonu ile ifade edilmektedir. Entropi (S) mikrokronik dağılım fonksiyonundan elde edilir:

$$S = k \ln Z_{NVE} \quad (3.2)$$

Helmholtz fonksiyonu ise kanonik topluluk ile ilişkilidir ve Eşitlik 3.3’teki gibi ifade edilir.

$$A = -kT \ln Z_{NVT} \quad (3.3)$$

Gibbs fonksiyonunun tanımını ise izotermal-izobarik topluluk vermektedir:

$$G = -kT \ln z_{NPT} \quad (3.4)$$

Büyük kanonik topluluk için gerekli olan termodinamik fonksiyon basınçtır (P):

$$PV = -kT \ln Z_{\mu VT} \quad (3.5)$$

Moleküler simülasyonda kullanılan topluluklar sırasıyla aşağıda kısaca açıklanmıştır. Kanonik toplulukta molekül sayısı (N) ve hacim (V) sabitken her bir konfigürasyon için toplam enerji değişimi (E) gözlenmektedir. Kanonik toplulukta parçacık koordinatlarının her hangi bir fonksiyonunun kanonik ortalaması ($\langle A \rangle$) Eşitlik 3.6’daki denklem ile gösterilmektedir.

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(r^N) \exp(-\beta E(r^N)) dr^N}{\int \exp(-\beta E(r^N)) dr^N} \quad (3.6)$$

Parçacıkların konfigürasyonlarını (M) geniş sayıda oluşturarak integral ile sonlu toplamın yer değiştirmesi sağlanır:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(i) \exp[-\beta E(i)]}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta E(i)]} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7’de verilen basit denklem pratikte etkili olmayabilir, bunun sebebi ise oluşturulan birçok konfigürasyon $\langle A \rangle$ ’ya önemli ölçüde katkıda bulunmamaktadır. Yüksek katkıda bulunabilecek ve sistemi en iyi şekilde yansıtacak konfigürasyon oluşturmak için uygun bir mekanizma gereklidir. Eşitlik 3.6’daki integrale en fazla katkıda bulunacak olan konfigürasyonların oluşturduğu bölge, daha önceden birçok kere oluşturulmuş olan konfigürasyonların bulunduğu bölgedir. Bunun için konfigürasyon seçme olasılığı olan ve ağırlık faktörü olarak da isimlendirilen $W(i)$ Eşitlik 3.7’ye yerleştirilir.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M \frac{A(i) \exp[-\beta E(i)]}{W(i)}}{\sum_{i=1}^M \frac{\exp[-\beta E(i)]}{W(i)}} \quad (3.8)$$

Boltzmann dağılımı genellikle ağırlık faktörü olarak kullanılmaktadır.

$$W(i) = \exp(-\beta E(i)) \quad \text{veya} \quad W(i) = \exp(-\beta Y) \quad (3.9)$$

Eşitlik 3.9’u Eşitlik 3.8’e yerleştirirsek Eşitlik 3.10 elde edilir. Kanonik toplulukta Y , $E(i)$ ’yi temsil ederken diğer topluluklarda ilave terimler içerir.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M A(i) \quad (3.10)$$

Kanonik topluluğu diğer topluluklara dönüştürmenin yolu uygun ağırlık faktörünün tercih edilmesiyle mümkündür.

Moleküler simülasyonda mikro kanonik topluluğun kullanımı fazla önemli değildir. Çünkü genellikle enerjiden çok sıcaklık hakkında bilgiler mevcuttur. Bu yüzden simülasyonlarda kanonik topluluğun kullanımı daha yararlıdır. Sabit sıcaklık elde

etmek için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar basit hız ölçeklendirme (simple velocity scaling) ve ısı banyosu ilişkilendirme (heat-bath coupling) diye isimlendirilen hız ölçeklendirme yöntemleri olabileceği gibi Andersen, Nose ve Hoover yöntemleri gibi değişik yöntemler de olabilmektedir. Andersen yönteminde hızları ölçeklendirmek yerine moleküler dinamik ile olasılıksal prosesleri birleştirerek kanonik dağılımı oluşturmak tercih edilmiştir. Nose yaklaşımında ise sistemin integral kısmını oluşturan bir ısı rezervuar mevcuttur ve bu da ilave bir serbestlik derecesi getirmektedir. Hoover ise Nose'un türettiği hareket denklemini yeniden düzenleyerek fazla serbestlik derecesini ortadan kaldırmıştır.

İzotermal-izobarik toplulukta ise basınç ve sıcaklık sabit girdilerken, hacim ve toplam enerji değişken değerlerdir. İzobarik-izotermal toplulukta parçacık koordinatlarının her hangi bir fonksiyonunun ortalaması ($\langle A \rangle$) Eşitlik 3.11'deki denklem ile gösterilmektedir.

$$\langle A \rangle = \frac{\int_0^\infty \exp(-\beta PV) dV \int_V A(r^N, V) \exp[-\beta E(r^N)] dr^N}{\int_0^\infty \exp(-\beta PV) dV \int_V \exp[-\beta E(r^N)] dr^N} \quad (3.11)$$

İzotermal-izobarik toplulukta basınç sabit olduğu için hacim değişimi yani birim hücrenin kenar uzunluğunun (L) değişimi gözlenmektedir. Boltzmann dağılımıyla ifade edilen ağırlık faktöründeki Y değeri, izobarik-izotermal toplulukta Eşitlik 3.12'deki gibi ilave birimler içererek ifade edilmektedir.

$$Y = pV + E([L\alpha]^N, L) - NkT \ln V \quad (3.12)$$

Kanonik topluluğa ait olan algoritmada basit değişiklikler yaparak izotermal-izobarik toplulukta simülasyon gerçekleştirilir. ΔE değerine bağlı olarak parçacıkların yer değişim hareketleri kabul veya reddedilirken aynı zamanda basıncı sabit tutarak hacim değişimi de gerçekleşir. ΔY değeri hacim değişiminin uygulanıp uygulanmayacağına karar vermektedir. Hacim değişimi parçacık yer değiştirmesinden daha fazla hesaplama yükü getirerek daha pahalı bir simülasyon işlemi gerçekleştirilmesine sebep olmaktadır. Çünkü parçacık yer değiştirmesinde parçacık etkileşimi için (N-1) kere hesaplama yapılırken hacim değişiminde N(N-1) kere hesaplama yapılmaktadır. Hesaplama yükünden kurtulmak için enerjinin hacme

göre n. türevi alınır. Bu denklemde molekül içi potansiyeli temsil eden terim Lennard-Jones enerjisi ise Eşitlik 3.13'teki gibi bir ölçeklendirme yaparak molekül içi potansiyel kolay bir şekilde hesaplanarak hacim değişimindeki hesaplama yükünden arınmış olunur.

$$E_{Deneme} = E(12) \left(\frac{L_{Deneme}}{L} \right)^{12} + \left(\frac{L_{Deneme}}{L} \right)^6 \quad (3.13)$$

Eğer tek veya çok bileşenli bir sistemin adsorpsiyon izoterminin bulunması gerekiyorsa büyük kanonik topluluk kullanılabilir. Bu toplulukta hacim ve sıcaklık sabitken molekül sayısı değişmektedir. Büyük kanonik toplulukta parçacık koordinatlarının her hangi bir fonksiyonunun ortalaması ($\langle A \rangle$) Eşitlik 3.14'teki denklem ile gösterilmektedir.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \exp(\beta N \mu) \int A(r^N) \exp(-\beta E(r^N)) dr^N}{Z_{\mu VT}} \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14'teki $Z_{\mu VT}$ büyük kanonik kısmi fonksiyonunu ve Λ ise Broglie ısı dalga boyunu göstermektedir. Ölçekli koordinatlar kullanarak, Broglie ısı dalga boyu ile kimyasal potansiyel arasında ilişkiler kurarak ($\beta \mu_{ideal} = \log(N/V) + 3 \log \Lambda$) Eşitlik 3.14 aşağıdaki gibi yazılabilmektedir.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta N \mu^* - \ln N!) \int_{\Omega} A \exp(-\beta E) d\alpha^N}{Z_{\mu VT}} \quad (3.15)$$

μ^* Eşitlik 3.16'daki gibi artan kimyasal potansiyel (excess chemical potential) (μ^{ex}) ile tanımlanmaktadır.

$$\mu^* = \mu^{ex} + kT \ln \langle N \rangle \quad (3.16)$$

Boltzmann dağılımıyla ifade edilen ağırlık faktöründeki Y değeri, bu topluluk için Eşitlik 3.17'deki gibi verilmektedir:

$$Y = -N \mu^* + kT \ln N! + E(r^N) \quad (3.17)$$

Mikro kanonik toplulukta molekül sayısı, hacim ve iç enerji sabit tutulur. Bu topluluk gerçekte var olan bir sistemi yansıtmaz. Buna rağmen önemli bir yönü vardır. Çünkü moleküler dinamikteki hareket denkleminin çözülmesiyle doğal olarak elde edilen bir topluluktur. Sistemin her bir durumu aynı olasılığa sahiptir ve sıcaklık değişimi gözlenir. Ortalama sıcaklık, ortalama kinetik enerjinin sistemin serbestlik derecesine oranı ile elde edilir [32]. Tablo 3.1'deki δ -fonksiyonu Eşitlik 3.18'deki gibi tanımlanmaktadır.

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] \quad (3.18)$$

$S = k \ln(Z_{NVE})$ ve $T^{-1} = \partial S / \partial E$ denklemleri kullanılarak sıcaklık belirlenmektedir.

$$T = \frac{2\langle E - E_{pot}(r^N) \rangle}{3Nk} = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk} \quad (3.19)$$

Mikro kanonik topluluk Newton hareket denkleminin çözülmesiyle oluşturulmuştur. Başlangıç aşaması atomların başlangıç hızlarını belirlemektir. Hızlar başlangıçta daha sonraki aşamada düzeltilmek üzere rasgele veya sıfır olarak belirlenir. Başlangıç kuvvetleri atom etkileşimlerinden hesaplanıp, kuvvet ivme ilişkisinden de ivmeler belirlenir. Hesaplanan kuvvetler, sonlu farklar algoritması yardımıyla Newton hareket denkleminin hesaplanmasını ve oradan da yeni atomik koordinatların, hızların ve ivmelerin belirlenmesini sağlar. Kuvvetlerin hesaplanmasında ise MD yönteminde anlatılan integral alma yöntemlerinden uygun olan kullanılmalıdır. Hızlar istenilen enerjiye göre periyodik olarak ölçeklendirilir. Fakat dengeliendirme aşamasından sonra ölçeklendirmeye son verilir.

Tablo 3.1'de yer almayan sonuncu topluluk ise Gibbs'tir. Bu toplulukta iki farklı faz bulunmaktadır. Bu fazların denge haline getirilmesi kanonik (NVT) veya izotermal-izobarik (NPT) toplulukları kullanılarak her iki faz arasında parçacık transferiyle, her bir fazın hacmindeki değişim ile veya faz içinde parçacıkların yer değiştirmesiyle sağlanır. Gibbs topluluğunda dengeliendirme aşaması sırasında, molekül sayısı her bir faz için her zaman sabit tutulur [23].

3.2 Kuvvet Alanı

Moleküler simülasyon çalışmalarında kuvvet alanı (force field) yardımıyla sistemin potansiyel enerjisi hesaplanmaktadır. Potansiyel enerji ($V(\mathbf{r}_p)$) polimeri oluşturan bütün atomların kartezyen koordinatlarının ($\mathbf{r}_p$) bir fonksiyonudur. İyi bir kuvvet alanı, termodinamik denge koşullarında, polimerin yapısal, termodinamik ve dinamik özelliklerini verebilmelidir. Toplam potansiyel enerji moleküller arası ve moleküller içi enerjinin toplamı olarak Eşitlik 3.20’de ifade edilmiştir. Eşitlik 3.21 ve 3.21 sırasıyla moleküller arası enerji ve moleküller içi enerjinin bileşenlerini göstermektedir [33].

$$V_{Toplam} = V_{İç} + V_{Dış} \quad (3.20)$$

$$V_{Dış} = V_{El.} + V_{Pol.} + V_{Çek.} + V_{İt.} \quad (3.21)$$

$$V_{İç} = V_{Ger.} + V_{Eğl.} + V_{Bük.} + V_{Uka} \quad (3.22)$$

Moleküller arası potansiyel enerji elektrostatik enerji, polarizasyon enerjisi ve Lennard-Jones enerjisi olarak da bilinen itme ve çekme enerjilerinden oluşmaktadır. Molekül içi enerji ise iki atom arasındaki bağda meydana gelen gerilme enerjisi, üç atom arasındaki açının değişmesiyle elde edilen eğilme enerjisi, dört atomun oluşturduğu iki düzlem arasındaki açının değişmesiyle meydana gelen bükülme enerjisi ve uzak mesafelerdeki atomların birbirleriyle etkileşmelerinden oluşan enerjileri içerir. Lennard-Jones enerjisinde, atomların birbirlerinden ayrı bulundukları mesafenin altıncı kuvvetiyle çekme enerjisi, on ikinci kuvvetiyle ise itme enerjisi belirlenmektedir. Farklı atom çiftlerinden oluşan bir sistemin Lennard-Jones enerjisi Eşitlik 3.23 ile gösterilmektedir.

$$U_{LJ} = U_{Çek.} + U_{İt.} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.23)$$

Eşitlik 3.23’teki ϵ ayrılma mesafesini, σ ise minimum etkileşim enerjisinin derinliğini ifade eder. Bazı kuvvet alanları çekme enerjisini altıncı kuvvet yerine dokuzuncu kuvvet ile belirlemektedirler. Değişen kuvvet alanlarında bütün bu

enerjiler farklı yapılarıdaki denklemler ile gösterilmektedir. Çünkü her bir kuvvet alanı farklı deneysel sistemi temsil etmek amacıyla ampirik olarak türetilmiştir.

Farklı simülasyon yöntemleri için birçok farklı kuvvet alanları adsorpsiyon, difüzyon ve serbest hacmin belirlenmesinde kullanılmıştır. En çok kullanılmış olan kuvvet alanları iki grupta sınıflandırırsak, birinci sınıfta CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) [34, 35], DREIDING [36,37], GROMOS [35] ve GROMACS (GRONingen Machine for Chemical Simulations) yer alırken ikinci sınıfta ise COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) [35], PCFF (Polymer-Consistent Force Field) [37, 38] ve CVFF (Consistent Valence Force Field) [37,39] yer alır.

Bu çalışmada kullanılan COMPASS kuvvet alanını oluşturan bütün enerjilerin denklemleri toplu olarak Eşitlik 3.24 gösterilmektedir. Bütün kuvvet alanları incelemek yerine sadece COMPASS kuvvet alanını oluşturan birimler incelenebilir.

COMPASS kuvvet alanı karmaşık moleküllere ait olan molekül içi etkileşimler için tasarlanmış yarı özel bir kuvvet alanıdır. Dördüncü dereceden bağ gerilmesi ve eğilme açısını, iki düzlem arasındaki bükülme açısını, düzlem dışı açığı, bağ potansiyeline katkıda bulunan çapraz bağlanmış terimleri içerir. İtme ve çekme enerjilerini tanımlayan Lennard-Jones enerjisi ise 9-6'lı kuvvetler ile ifade edilmektedir.

$$\begin{aligned}
E_{Toplam} &= E_b + E_\theta + E_\phi + E_\chi + E_{bb'} + E_{b\theta} + E_{b\phi} + E_{\theta\theta'} + E_{\theta\phi} + E_{\theta\theta'\phi} + E_{Elek.} + E_{LJ} \\
&= \sum_b \left[K_2 (b - b_0)^2 + K_3 (b - b_0)^3 + K_4 (b - b_0)^4 \right] + \\
&\quad \sum_\theta \left[H_2 (\theta - \theta_0)^2 + H_3 (\theta - \theta_0)^3 + H_4 (\theta - \theta_0)^4 \right] + \\
&\quad \sum_\phi \left[V_1 (1 - \cos\phi) + V_2 (1 - \cos 2\phi) + V_3 (1 - \cos 3\phi) \right] + \sum_\chi K_\chi (\chi - \chi_0)^2 + \\
&\quad \sum_{b,b'} F_{b,b'} (b - b_0) (b' - b_0') + \sum_{b,\theta} F_{b,\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \\
&\quad \sum_{b,\phi} (b - b_0) \left[F_{b,\phi}^{(1)} (\cos\phi) + F_{b,\phi}^{(2)} (\cos 2\phi) + F_{b,\phi}^{(3)} (\cos 3\phi) \right] + \\
&\quad \sum_{\theta,\theta'} F_{\theta,\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') + \sum_{\theta,\phi} (\theta - \theta_0) \left[F_{\theta,\phi}^{(1)} (\cos\phi) + F_{\theta,\phi}^{(2)} (\cos 2\phi) + F_{\theta,\phi}^{(3)} (\cos 3\phi) \right] + \\
&\quad \sum_{\theta,\theta',\phi} F_{\theta,\theta',\phi} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') \phi (\phi - \phi_0) + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
\end{aligned} \tag{3.24}$$

3.3 Moleküler Dinamik (MD)

Moleküler Dinamik (MD) moleküler simülasyonda temel olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Moleküler Dinamik (MD), bir sistem içindeki moleküller arası ve molekül içi etkileşimleri hesaba katarak, her bir moleküldeki her bir atom için Newton hareket denklemini çözerek istatistiksel bir topluluk oluşturur [5]. N tane atomdan oluşan bir sistem için Newton hareket denklemi Eşitlik 3.25'deki gibi yazılabilir.

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t), \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (3.25)$$

Eşitlik 3.25'te r_i ve m_i , i atomunun pozisyonunu ve kütesini ifade etmektedir. F_i ise t zamanındaki i atomu üzerine uygulanan kuvveti gösterir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$F_i = -\nabla_i V(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (3.26)$$

Eşitlik 3.26'daki $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ terimi sistemdeki N tane atomun pozisyonuna dayanan sistemin potansiyel enerjisini gösterir. ∇_i ise x , y ve z yönündeki potansiyel enerji teriminin türevinin bileşenlerini ifade eder.

MD birçok topluluğa uygulanmasına rağmen, Gibbs ve Büyük Kanonik (Grand Canonical) topluluklarına uygulamaları sınırlıdır. Çünkü her iki topluluğun hesaplanmasında kullanılan moleküllerin ilave edilmesi ve yok edilmesi yöntemi moleküler dinamikte Newton denkleminin integrasyonunda kesiklik meydana getirmektedir. MD yönteminde başlangıç konfigürasyonları sayısal algoritmalar tarafından belirlenmektedir. Diğer bir dezavantajı da polimer sisteminin atomistik modelini tek başına dengelemek için yeterli değildir. Uygun olmayan bir konfigürasyondan başlanıldığında doğru bölgede simülasyon yapabilmek için zaman yetmemektedir. Bu sorunun çözülmesinde Harmandaris ve arkadaşları kendi yöntemlerini geliştirmişler ve moleküler dinamik simülasyonunda en çok zaman harcanan kısım olan Lennard-Jones kuvvet hesabını toplam simülasyon zamanına indirgemişlerdir [40]. Çünkü karakteristik zaman, ortalama olarak 10^{-7} s'den daha uzunsa dinamik proses direk olarak incelenemez.

Her bir toplulukta MD yönteminin hesaplanması için kullanılan algoritmalar, hareket denklemini zamana göre integre ederek moleküllerin pozisyonları hesaplamaktadır. Hareket denklemi standart sonlu fark algoritmaları kullanılarak çözülebilmektedir. Fakat örneğin sonlu fark algoritmalarından olan Runge-Kutta metodu ile çözülmek istenirse, çoklu kuvvet hesabı gerektiğinden hesaplama açısından pahalıdır. Moleküler simülasyonda kuvvet hesabı en çok zaman kaybettiren kısımdır. Bu yüzden bu kısmın hesaplanması önemlidir. İntegrasyon için en çok kullanılan yöntemler Verlet metotları ve predictor-corrector algoritmalarıdır.

Hareket denklemini integre etmek için ilk önce Eşitlik 3.26'daki Newton hareket denklemini Eşitlik 3.27'deki gibi yazılır.

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad (3.27)$$

Sistemin dinamik davranışı Eşitlik 3.27'yi her bir parçacık için tek tek ve bütün parçacıklar için çözerek elde edilir. Kuvvetin sabit olduğu küçük zaman aralıklarında Eşitlik 3.27 zamana göre integre edilirse Eşitli 3.28 elde edilmektedir.

$$\frac{dr_i}{dt} = \left(\frac{F_i}{m_i} \right) t + c_1 \quad (3.28)$$

t=0 anında ilk terim yok olurken c_1 ise başlangıç hızını (v_i) gösterir. Genel olarak t anındaki hız ise Eşitlik 3.29 ile ifade edilir.

$$\frac{dr_i}{dt} = a_i t + v_i \quad (3.29)$$

Eşitlik 3.29'da zamana göre ikinci kez integre edilirse, Eşitlik 3.30 elde edilir. Eşitlik 3.30'daki c_2 sabiti parçacığın mevcut pozisyonunu gösterirken, başlangıç hız ve ivmeden yararlanarak parçacığın yer değiştirmesini hesaplamada yardımcı olmaktadır.

$$r_i = r_i t + \frac{a_i t^2}{2} + c_2 \quad (3.30)$$

Eşitlik 3.30, zamanla parçacık koordinasyonlarının değişimini göstermektedir. Herhangi bir parçacık yer değiştirirse parçacık içi kuvvetleri, hızları ve ivmeleri

etkilemektedir. Parçacık koordinasyonlarının ve zamana bağlı özelliklerin hesaplanmasında Taylor serisi kullanılabilir. Taylor serisinde üçüncü dereceden sonraki terimlerin katkısı azdır. Bu yüzden ihmal edilirler. Fakat ihmal edildikleri için kesme hatalarına neden olurlar. Bunu engellemek amacıyla predictor-corrector yöntemi kullanılarak Eşitlik 3.31 yardımıyla ilk önce değerler tahmin edilir. Daha sonra Eşitlik 3.32 yardımıyla ise tahmin edilen değer doğrulanır. Hesaplanan yeni koordinatlar yardımıyla ivme, a_c belirlenerek eskisiyle arasındaki farka (Δa) bakılır ve yeni ivme (a_p) tahmin edilir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4 r}{dt^4} \Delta t^4 + \dots \quad (3.31)$$

$$\left. \begin{aligned} v(t + \Delta t) &= v(t) + \Delta t \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{1}{2!} \Delta t^2 \frac{d^3 r}{dt^3} + \dots \\ a(t + \Delta t) &= a(t) + \Delta t \frac{d^3 r}{dt^3} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

$$\Delta a(t + \Delta t) = a_c(t + \Delta t) - a_p(t + \Delta t) \quad (3.33)$$

Aynı şekilde tahmin edilen parçacık koordinatları da Eşitlik 3.34 yardımıyla düzeltilmektedir.

$$r_c(t + \Delta t) = r_p(t + \Delta t) - k_d \Delta a(t + \Delta t) \quad (3.34)$$

Eşitlik 3.31'deki r_p , Eşitlik 3.34 yardımıyla tahmin edilen parçacık koordinatlarını gösterir. k_0 , k_1 ve k_2 ise $d=0$ iken pozisyonu $d=1$ iken hızı ve $d=2$ iken ivmeyi gösteren sabitlerdir.

Predictor-corrector metodunun dışında en çok Verlet algoritması kullanılmaktadır. Verlet algoritmasının da başlangıç noktası Taylor serisidir. Taylor serisini kullanarak Δt zamanı kadar öncesi ve sonrasını yazarsak aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (3.35)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (3.36)$$

Eşitlik 3.35 ve 3.36 toplanıp düzenlendiğinde ise Eşitlik 3.37 elde edilir.

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 \quad (3.37)$$

Eşitlik 3.37 Verlet algoritması olarak bilinmektedir ve hızlar gerekmeden moleküllerin pozisyonlarını belirler. Ancak kinetik enerjiyi belirlemek için hızların hesaplanması gerekmektedir. Eşitlik 3.38 kullanılarak hızlar hesaplanabilir.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.38)$$

Verlet algoritması uygulanması kolay olmasına rağmen $t=0$ olduğu durumda hesaplama yapabilmek için $t = -\Delta t$ zamanındaki pozisyonlara ihtiyaç vardır. Ayrıca hızların hesaplanmasında da bir dezavantaja sahiptir. Hızları hesaplarken o anda mevcut olan hızları hesaplar. Fakat temelde bir sonraki pozisyonların belirlenmesi bir sonraki hızlara bağlıdır. Bunu geliştirmek için birçok modifikasyonlar yapılmıştır. Verlet algoritmasının dışında Leap-frog Verlet algoritması ve Hız-Verlet algoritması en çok bilinen integrasyon yöntemleridir. Orijinal Verlet ve leap-frog Verlet algoritmalarında kuvvet hesabı ilerleyen aşamada gerçekleşirken Hız-Verlet algoritmasında ise aynı aşamada gerçekleşir. Bu da hız hesabının pozisyon hesabı ile senkronize olmasını sağlar. Hız-Verlet algoritmasında Δt süre sonundaki atomların koordinatları, $\Delta t/2$ ve Δt süreleri sonundaki atomların hızları sırasıyla 39, 40 ve 41 eşitlikleri yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2 a(t)}{2} \quad (3.39)$$

$$v(t + \Delta t / 2) = v(t) + \frac{\Delta t a(t)}{2} \quad (3.40)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \Delta t / 2) + \frac{\Delta t a(t + \Delta t)}{2} \quad (3.41)$$

Bunların dışında Moleküler Dinamik yönteminde kullanılan daha birçok integrasyon yöntemleri mevcuttur. Burada sadece temel olarak en çok bilinen ve uygulanılanlar özetlenmiştir.

3.4 Monte Carlo (MC)

Monte Carlo (MC), denklem çözmeden istenilen olasılıktaki dağılım ile istatistiksel yöntemler kullanılarak konfigürasyon toplamının oluşturulmasına dayanmaktadır [5]. Polimerlerde, makro moleküllerin oluşmasını sağlayan her bir hareket için kendine has zaman aralığı ve termodinamik denge için de olağan bir zaman dilimi gerekmektedir. Bu sebepten dolayı MD yöntemi kullanılarak uzun zincirli bir polimerik sistemin tamamen dengeye gelmiş halinin elde edilmesi çok zordur. MD yöntemine alternatif olarak üstün hareket tasarımlarından dolayı Monte Carlo yöntemi gösterilmektedir. Farklı konfigürasyonlar arasında geçişlerin simülasyonunun yapılması için ilk olarak rasgele deneme konfigürasyonunun oluşturulması; ikinci olarak deneme konfigürasyonundaki enerjide ve diğer özelliklerdeki değişimi hesaplayarak “Kabul Edilebilirlik Kriteri”nin belirlenmesi ve son olarak ise rasgele sayıya göre kabul edilebilirlik kriterinin karşılaştırılması ve deneme konfigürasyonunun kabul edilmesi veya reddedilmesi aşamaları uygulanır [32].

İlk aşamadaki farklı konfigürasyonların oluşturulması veya polimerik sistemin denge haline getirilmesi, standart MC hareketlerine (öteleme, rotasyon, hacim değişimi, çevirme, yılan hareketi, belirli bir eksen üzerinde döndürme) dayanan algoritmaların geliştirilmesi ile sağlanmıştır [33]. Zincir bağlanabilirlik değişim algoritmalarının (End-Bridging, Double-Bridging ve Intramolecular Double-Rebridging) geliştirilmesiyle uzun polimer zincirlerinin geniş ölçekteki karakteristiklerinin etkili bir şekilde örneklenmesi sağlanmıştır. Mavrantzas ve arkadaşları bu değişim algoritmalarını birçok açıdan ele almışlardır [41]. Ayrıca büyük kanonik topluluktaki yeni bir molekülün ilave veya yok edilmesi hareketleri ile Gibbs topluluğundaki transfer ve hacim değişimi hareketleri de MC hareketleri içinde yer alır [33]. MC hareketleri daha ayrıntılı olarak Monte Carlo Hareketleri bölümünde anlatılmıştır.

Bütün bu aşamalar sonucunda oluşturulan konfigürasyonların hepsinin, sistemin konfigürasyonel özelliklerine her zaman önemli ölçüde katkı sağlamadığının bilinmesi gerekmektedir. Simülasyon için gerekli olan sonlu zamanda sistemin

özelliklerinin tam olarak belirlenmesi için önemli ölçüde katkıda bulunan konfigürasyonların belirlenmesi Markov zinciri oluşturarak elde edilir.

Metropolis algoritması en fazla katkıyı sağlayacak konfigürasyonların belirlenmesini sağlamaktadır. rasgele seçimlerini $\exp[-\beta E(r^N)]$ olasılığına göre yaparak her bir konfigürasyonu eşit olarak sayar. Fakat Monte Carlo da tam tersi olacak şekilde, her bir konfigürasyona $\exp[-\beta E(r^N)]$ ağırlığını vererek olasılıklarını eşit olarak oluşturur [27]. Markov zinciri a konfigürasyonundan b konfigürasyonuna geçen bir sistemin olasılığı ile karakterize edilmektedir. Eşitlik 3.42'deki π_{ab} geçiş olasılığını ifade eden kare matris ve ρ ise bütün olası konfigürasyonların sayısını gösteren vektördür [33].

$$\pi\rho = \rho \quad (3.42)$$

Moleküler simülasyonda her bir konfigürasyon için olası yoğunluk bilinmektedir ve geçiş matrisi de Eşitlik 3.42 ile hesaplanmaktadır. Geçiş matrisinin hesaplanması için mikroskobik tersinirlik koşulu Eşitlik 3.43 denklemiyle uygulanmaktadır [32].

$$\rho_a \pi_{ab} = \rho_b \pi_{ba} \quad (3.43)$$

Metropolis algoritması Markov zincirinin koşullarını oluşturmaktadır. Bu koşullar, her bir deneme aşaması kendisinden sonra gelecek olan deneme aşamasının çıktısına ve olası çıktıların sonlu serisine dayanmaktadır [32]. Açıklamak gerekirse, bu koşullardan birincisi, ilk olarak oluşturulmuş olan konfigürasyona 3.4.1'de anlatılan MC hareketleri uygulanarak rasgele değişiklikler yapıp yeni konfigürasyon oluşturulmasıdır. İkinci koşul ise istenilen olasılıktaki yoğunluğu oluşturmak için tasarlanmış olan kriterlere göre yeni konfigürasyonun kabul edilmesi veya reddedilmesidir. Kabul edilecek olan yeni konfigürasyonun olasılığı Eşitlik 3.44'teki denklemle ifade edilmektedir.

$$P(eski \rightarrow yeni) = \min\left(1, \frac{\rho_{yeni}}{\rho_{eski}}\right) \quad (3.44)$$

Eşitlik 3.44'teki ρ simülasyonun gerçekleştiği istatistiksel toplulukta konfigürasyonun olası yoğunluğunu verirken P ise Markov zincirinin Eşitlik 3.45'te yer alan geçiş olasılığıyla tanımlanmaktadır.

$$\pi_{ab} = \frac{1}{\Omega} P(a \rightarrow b) \quad (3.45)$$

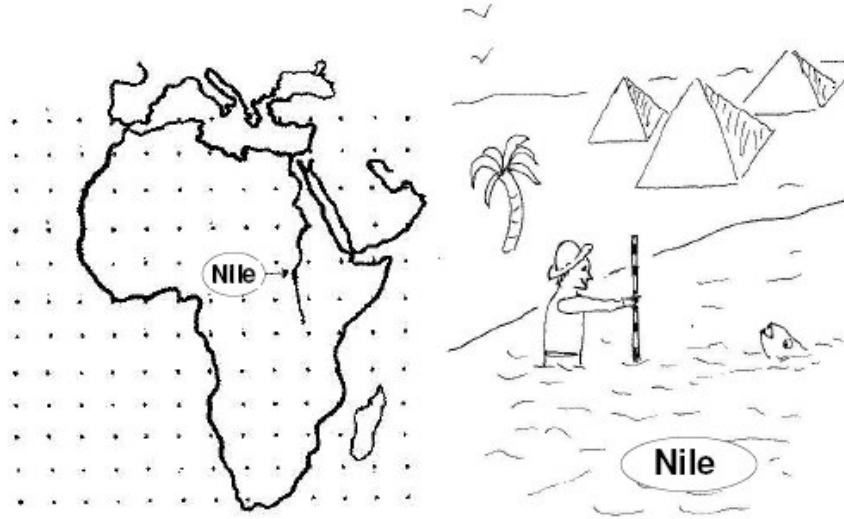
Ω kabul edilen konfigürasyonların sayısını ifade etmektedir.

Her bir topluluk için konfigürasyonların kabul edilebilme olasılığı farklı şekilde gösterilmektedir. Bu bir örnek olarak NVT topluluğu için kabul edilebilme olasılığı Eşitlik 3.46 ile gösterilmektedir.

$$P(eski \rightarrow yeni) = \min(1, \exp(-\beta(U_{yeni} - U_{eski}))) \quad (3.46)$$

rasgele oluşturulan konfigürasyonun kabul edilip edilmeyeceğini belirleyen kriterler şu şekilde uygulanmaktadır [27]:

1. Eğer $U_{yeni} < U_{eski}$ yani $\exp(-\beta(U_{yeni} - U_{eski}))$ ise yeni konfigürasyon kabul edilir yani mevcut olan topluluğa bu konfigürasyon ilave edilir.
2. Eğer $U_{yeni} > U_{eski}$ ise 0 ile 1 arasında rasgele bir q değeri seçilir ve $\exp(-\beta(U_{yeni} - U_{eski})) > q$ ise yeni konfigürasyon kabul edilir, değil ise kabul edilmez.



Şekil 3.1: Nil nehrinin derinliğinin Konvansiyonel Kareleştirme (sol) ve Metropolis Algoritması (sağ) ile ölçümünün gösterilmesi [42]

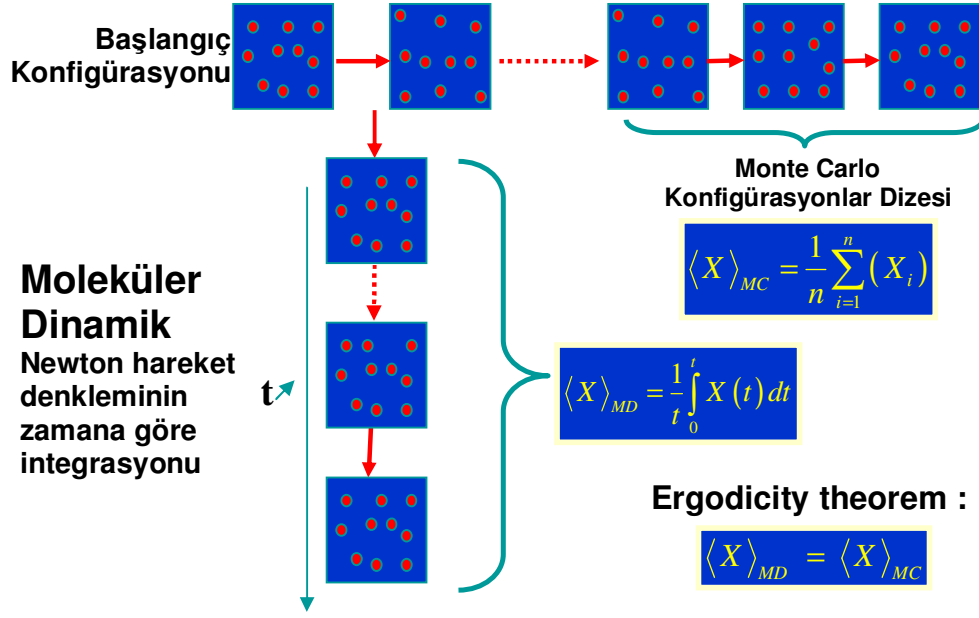
Şekil 3.1’de Metropolis yönteminin kabaca karikatür üzerinde gösterimi mevcuttur. Metropolis algoritmasının Nil nehrinin derinliğini ölçmedeki vereceği sonucun

gerçek değere daha yakın olacağı görülmektedir. Çünkü Konvansiyonel Kareleştirilmede Nil nehrinin derinliğini belirlemek için Afrika kıtasını gridlere ayırıp her bir noktadaki derinliğe bakılmaktadır. Metropolis algoritmasında ise rasgele bir nokta seçilerek ilk önce nehir içinde olup olmadığı kontrol edilmekte, eğer seçilen nokta nehir içindeyse ölçüm yapılmaktadır.

Amorf polimerik sistemlerin simülasyon hücresinin başlangıç konfigürasyonlarını oluştururken bazı özel önlemlere ihtiyaç vardır. Önem arz eden malzemeler için zincirlerin genel karakteristiklerini yansıtan konfigürasyonlardan başlanması amorf polimerler için önemlidir. İstiflenmiş zincirin konformasyonel istatistiği “Rotational Isomeric State (RIS)” teorisi ile uygun bir şekilde tanımlanmaktadır. Çözelti veya bulk sistemlerde zincir oluşturmaya temel oluşturabilir [43]. Bükülme (torsion) hariç bütün serbestlik dereceleri ihmal edilmektedir. İlk adımda, rasgele bir oryantasyonla ilk bağ simülasyon hücresine yerleştirilir. Sonra ana zincire adım adım yeni bağlar eklenerek zincir oluşturulur. Fakat Florry [44] tarafından oluşturulan bu RIS algoritması birbirinden birkaç bağ sonra bağlanmış atomların birbiri üzerine binmesine veya çakışmasına engel olmamaktadır. Theodorou ve Suter [45] uzun aralıklı etkileşimleri hesaba katarak ve RIS algoritmasının avantajlarından yararlanarak amorf hücre oluşturmadaki kısıtlamaları yenmiştir.

Bilinen deneysel yoğunlukta veya bu yoğunluğa yakın simülasyon hücrelerini oluşturmak periyodik sınır koşullarından dolayı zincir ve zincirin görüntüsü arasında moleküller arası çakışmalara neden olabilmektedir. Bu yüzden simülasyon hücresinin başlangıç konfigürasyonu azaltılmış yoğunlukta, deneysel yoğunluk ile karşılaştırarak, adım adım artan basınçla NPT Moleküler Dinamik yöntemi kullanılarak oluşturulur. Son aşamada ise düzenli bir dağılım elde etmek amacıyla Moleküle Dinamik yöntemleri kullanılarak sistem dengelendirilir [43].

MC ve MD yöntemleri kullanılarak elde edilen veriler Şekil 3.2’de gösterildiği gibi aynı sonucu vermektedir. Bu önemli eşitlik “ergodicity teorem” olarak bilinmektedir.



Şekil 3.2: MC ve MD yöntemlerinin karşılaştırılması

3.4.1 Monte Carlo hareketleri

MC hareketlerini dört kısımda incelersek, birinci bölüm standart MC hareketleri olan öteleme (translation), rotasyon (rotation), hacim değişimi, çevirme (flip), yılan hareketi (reptation), belirli bir eksen üzerinde döndürme (pivot) gibi hareketleri içerir. İkinci bölüm ise bazı topluluklara özel olan hareketleri, yani büyük kanonik topluluktaki yeni bir molekülün ilave veya yok edilmesi hareketleri ile Gibbs topluluğundaki transfer ve hacim değişimi hareketlerini içermektedir. Üçüncüsü Konfigürasyonel Bias ve Resarvuar Bias gibi İstatiksel Bias MC hareketleri ve dördüncüsü ise zincir bağlanabilirlik değişim algoritmalarıdır. Bütün bu hareketler sırayla özetlenecektir.

Öteleme hareketinde molekülün iç şekli değişmez. Standart MC hareketlerinde bir molekülün ötelenmesi hareketi aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

1. rasgele bileşime sahip olan öteleme vektörü (t_x, t_y, t_z) belirlenir ve molekül rasgele seçilir.
2. Öteleme vektörü (t_x, t_y, t_z) yeni test konfigürasyonu elde etmek amacıyla molekülün her bir atomuna uygulanır.

3. Yeni test konfigürasyonunun potansiyel enerjisi U_{yeni} belirlenir.

4. Eşitlik 3.44'deki kabul edilebilirlik kriteri uygulanır. Eğer kabul edilirse yeni test konfigürasyonu artık o toplulukta mevcut olan konfigürasyon olur ve bütün değerler güncellenir. Fakat eğer kabul edilmezse eski konfigürasyona geri dönülür.

rasgele açıyla (α) hareket eden molekül sert bir yapı olarak kabul edilir yani bağ içi uzaklıklar, eğilme ve bükülme açıları korunmaktadır. Rotasyon hareketi yapacak olan molekül her hangi bir iç deformasyona maruz kalmamaktadır. Eşitlik 3.44'deki kabul edilebilirlik kriteri öteleme hareketinde olduğu gibi bir değişiklik yapılmaksızın uygulanılır.

Hacim değişimi hareketi NPT gibi bazı özel topluluklara simülasyon hücresinin hacminin ΔV kadar bir değişimle genişlemesi veya daralması şeklinde görülmektedir. Hacim değişiminde tek bir molekül yerine her bir moleküle farklı değerlerdeki öteleme vektörleri uygulanılır. Hareketin kabul edilebilirliği Eşitlik 3.47 yardımıyla belirlenir.

$$P(eski \rightarrow yeni) = \min \left(1, \left(\frac{V + \Delta V}{V} \right)^N \exp(-\beta(U_{yeni} - U_{eski} + P\Delta V)) \right) \quad (3.47)$$

Alkanlar gibi bükülebilen moleküllerde öteleme veya rotasyon hareketleri yeterli değildir. Bu hareketler yerine molekül içi şeklini değiştiren hareketler uygulanmalıdır. Çevirme hareketi, bağ uzunlukları korunarak zincirde iki komşu atom arasında bulunan rasgele seçilen bir atoma uygulanır. Bu hareket en çok molekül içindeki gevşemeleri içeren uzun zincirli moleküllere uygulanmaktadır. Çevirme hareketi, zincirde bulunan son atomlara veya dallanmış moleküllerdeki ikincil karbonlara uygulanamamaktadır. Ayrıca çevirme hareketi yalnız başına uygulanmayıp diğer hareketlerle birlikte uygulanılır.

Yılan hareketi (Reptation) uzun zincirli moleküllerin MC yöntemiyle simülasyonunun yapılabilmesi için geliştirilmiş harekettir. Bu harekette rasgele seçilmiş bir molekülün bir ucundaki atom alınarak diğer uca bağ uzunluklarını ve bağ açılarını koruyarak yerleştirilir. Eşitlik 3.46'daki kabul edilebilirlik kriteri bu hareket için de geçerlidir. Yılan hareketi lineer moleküllerde özellikle de polimerler gibi uzun zincirli moleküllerde etkilidir.

Eğer molekül halka veya dallanmış moleküller gibi sert birimler içeren bir yapıya sahipse çevirme veya yılan hareketi ile molekül içi yapı yeterli ölçüde değiştirilemez. Özellikle de izoalkanlar gibi dallanmış moleküllerde veya benzen halkasını içeren moleküllerde pivot hareketi Eşitlik 3.46'daki kabul edilebilirlik kriteri ile uygulanır.

Daha önce ayrıntılı olarak anlatılan büyük kanonik toplulukta yapılan MC simülasyonlarında temel özellik molekül sayısının değişken olmasıdır. Büyük kanonik topluluğa ait iki ayrı temel hareket ise moleküllerin birim hücreye ilave edilmesi veya yok edilmesidir. Ancak yeni molekül ilave etme girişimi ile eski molekül silme girişimi eşit sayıya sahiptir ve böylece istenilen olasılıktaki dağılım sağlanmaktadır.

Büyük kanonik toplulukta birim hücreye atom ya da molekül ilave etmek istenildiğinde ilk önce ilave edilecek olan atom ya da molekül rasgele seçilir. rasgele seçilen molekül birim hücredeki rasgele seçilen yere yerleştirilir. Eğer yerleştirilen molekül küresel bir yapıya sahip değilse, rasgele bir oryantasyonla yerleştirilir. Eğer moleküller bükülebilir bir yapıya sahipse değilse konfigürasyonel bias hareketi uygulanır. Yoğunluğun düşük veya orta seviyede olduğu durumlarda büyük kanonik toplulukta yapılan MC hareketinin kabul edilebilme olasılığı yüksekken, yoğunluk arttıkça kabul edilebilme olasılığı azalmaktadır. Diğer bir deyişle yoğun fazda, ilave edilecek olan molekül ile simülasyon hücresinde daha önceden mevcut olan molekülün üst üste binmesinden dolayı düşük kabul edilebilirlik olasılığı oluşturmaktadır. İlave etme hareketini etkili hale getirmek için istatistiksel bias MC hareketleri geliştirilmiştir. Kabul edilebilirlik kriteri ise Eşitlik 3.48'deki gibi verilmektedir.

$$P(ilave\ etme) = \min\left(1, \frac{VP_0}{(N_i + 1)kT} \exp\left(-\beta \Delta U_{du} + \beta \bar{\mu}_i\right)\right) \quad (3.48)$$

Eşitlik 3.46'da $P_0, N_i, \Delta U_{du}$ ve $\bar{\mu}_i$ sırasıyla referans basıncı, simülasyon hücresinde mevcut olan molekül sayısı, dış potansiyel enerji değişimi ve i türünün maruz kaldığı kimyasal potansiyelden saf i bileşiğinin gaz halindeki kimyasal potansiyelin çıkarılmasıyla elde edilen kimyasal potansiyeldir.

Simülasyon hücresinde mevcut olan rasgele bir molekül Eşitlik 3.49'da verilen kabul edilebilirlik kriterine göre silinmektedir.

$$P(silme) = \min\left(1, \frac{N_i kT}{VP_0} \exp\left(-\beta \Delta U_{du} + \beta \bar{\mu}_i\right)\right) \quad (3.49)$$

Daha önce Bölüm 3.1’de anlatıldığı gibi Gibbs topluluğu farklı fazlarda bulunan iki simülasyon hücresi içermektedir. İki simülasyon hücresi arasındaki molekül transferi her iki fazın eşit kimyasal potansiyele sahip olmasını sağlarken, hacim değişimi ise mekanik dengeyi sağlamaktadır. Transfer hareketi bir fazda mevcut olan ve rasgele seçilen molekülün oradan silinip diğer faza aynı şekilde rasgele bir konuma yerleştirilmesi işlemidir. Transfer hareketi bir veya her iki fazın da yoğun olduğu veya geniş moleküllerin bulunduğu durumlarda düşük kabul edilebilirlik kriterine sahiptir. Etkili hale getirmek için büyük kanonik MC hareketinde olduğu gibi istatistiksel bias MC hareketleri kullanılır. Transfer hareketi için kabul edilebilirlik kriteri Eşitlik 3.50 ile ifade edilmektedir.

$$P(transfer) = \min\left(1, \frac{N_i^A V^B}{V^A N_i^B + 1} \exp\left(-\beta \Delta U^A + \beta \Delta U^B\right)\right) \quad (3.50)$$

Hacim değişimi mekanik denge şartlarının korunmasını sağlayarak her iki fazda da ortalama basıncın eşit olmasına imkan vermektedir. Hacim değişimi için kabul edilebilirlik kriteri Eşitlik 3.51 ile ifade edilmektedir.

$$P(hacim\ de\ g e\ g i\ s i) = \min\left(1, \left(\frac{V^A + \Delta V}{V^A}\right)^{N^A} \left(\frac{V^B - \Delta V}{V^B}\right)^{N^B} \exp\left(-\beta \Delta U^A + \beta \Delta U^B\right)\right) \quad (3.51)$$

Eğer bir boşluğa ilave edilecek olan molekül geniş ise bu molekülün şekline uygun bir boşluk bulmak güçleşmektedir. Yukarıda da anlatıldığı gibi büyük kanonik MC ve Gibbs MC hareketlerinin kabul edilebilirlik olasılığı azalmaktadır. Bunun için istatistiksel bias hareketleri kullanılarak kabul edilebilirlik olasılığı arttırılmaktadır. rasgele olmayan MC hareketleri uygulanarak uygun pozisyonlar tercih edilir ve buralara yerleştirme işlemleri yapılır. Konfigürasyonel bias uzun lineer veya dallanmış moleküllere ve daha birçok değişik şekillere sahip moleküllere uygulanmaktadır. Molekülün esnekliğinin avantajlarından yararlanarak bir sonraki atom için rasgele birçok olası yerler test edilip molekül adım adım büyütülmektedir. Adım adım oluşturulmuş olan molekül için denge dağılımını koruyarak kabul edilebilirlik olasılığı değiştirilmektedir. Kabul edilebilirlik kriterinin temelinde geçiş

olasılıklarının oranı kullanılmaktadır. Bu yüzden dengeyi koruyacak olan ilave bir faktör kullanılması bir sorun yaratmayacaktır. Örnek olarak konfigürasyonel bias MC hareketi kullanılarak bir molekülün nasıl oluşturulacağına bakacak olursak, ilk olarak molekülü oluşturan ilk atom birim hücreye rasgele yerleştirilir ve enerjisi hesaplanır. Daha sonra belirli bir yöne sahip olan ikinci atom yerleştirilerek aşağıdaki eşitliklere göre olasılık hesaplanır.

$$p_i(n) = \frac{\exp(-\beta E_i(n))}{w_i(n)} \quad (3.52)$$

$$w_i(n) = \sum_{j=1}^k \exp(-\beta E_i(j)) \quad (3.53)$$

Üçüncü aşamada ise molekülün bütün atomları yerleştirilinceye kadar ikinci adım sürekli tekrarlanır. Son olarak oluşturulan yeni konfigürasyonun Rosenbluth faktörü Eşitlik 3.54 yardımıyla hesaplanır.

$$W(n) = \prod_{i=1}^l w_i(n) \quad (3.54)$$

Kabul edilebilirlik olasılığı ise tamamen Rosenbluth faktörüne göre Eşitlik 3.55 ile belirlenir.

$$P = \min\left(1, \frac{W(n)}{W(0)}\right) \quad (3.55)$$

Rezervuar bias hareketi de bükülebilen sıklık moleküller için kullanılmaktadır. Büyük kanonik toplulukta yapılan MC hareketlerinde molekül ilavesi yaparken rezervuarda bulunan uygun eğilme açısına sahip molekül seçilerek birim hücreye yerleştirilmektedir. Gibbs topluluğunda yapılan MC hareketlerinde de aynı şekilde ilk olarak birim hücrede yer alan bütün uygun pozisyonlar basit potansiyel enerji olan Lennard-Jones enerjisi kullanılarak test edilir. Daha sonra rezervuarda bulunan farklı şekillere sahip olan birçok molekülden biri rasgele seçilerek daha önceden Lennard-Jones enerjisi ile belirlenmiş olan pozisyona kabul edilebilirlik kriterine göre yerleştirilmeye çalışılır.

Zincir bağlanabilirlik hareketlerinin en önemli özelliği uzun zincirli moleküllerin dengeleme aşamasında sayısal verimliliğinin çok yüksek olmasıdır. Diğer MC ve MD yöntemlerinde zincir boyutu uzadıkça yöntemin performansı önemli ölçüde düşerken, polimerik davranış gösteren ve zincir başına 1000 ile 6000 arasında bükülebilen iskelete ait bağın bulunduğu durumlarda sistemin simülasyonunu gerçekleştirmek mümkündür. Bu hareket avantajlarının yanında dezavantajlara da sahiptir. Kesinlikle monodispers eriyiklerin dengelendirilmesini yapamamaktadırlar. Sonsuz zincir uzunluğunu temsil eden model polimer sistemlerinin, siklik moleküllerin ve lineer olmayan mimariye sahip zincirlerin yoğun fazlarının simülasyonunu yapamamaktadırlar. Yani zincir sertliği arttıkça zincir bağlanabilirlik hareketlerinin performansı düşmektedir. Mavrantzas ve arkadaşlarının [41] çalışmasında zincir bağlanabilirlik algoritmalarının simülasyon stratejileri, işleyişleri ve kabul edilebilirlik kriterleri daha ayrıntılı olarak mevcuttur.

4. POLİMERLERİN ADSORPSİYON VE DİFÜZYON DAVRANIMLARININ MOLEKÜLER SİMÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE MODELLENMESİ

Günümüze kadar poliimidler üzerine çok az sayıda simülasyon çalışması yapılmıştır. Kopoliimidler için ise He geçirgenliğinin belirlenmesi [46] ve proton iletkenliğinin tespiti [47] dışında başka çalışma yoktur. Genelde simülasyon çalışmaları için sert zincirli olmayan polimerler ve basit yapılardan oluşmuş tekrar birimleri olan polimerler tercih edilmiştir ki bunlara örnek olarak polidimetilsiloksan (PDMS), poliizobütilen (PIB), polietilen (PE), polikarbonat (PC) ve polipropilen (PP) verilebilir [34, 38, 45, 48-50]. Hofmann ve arkadaşları 1996 [51], 1997 [52] ve 2000 [53] yıllarındaki çalışmalarında poliimid (PI), poliamidimid (PAI) ve çeşitli siloksan polimerleri için farklı küçük moleküllerin taşınımını simüle etmişlerdir. Heuchel ve arkadaşları ise 2002 [54] yılında yedi farklı poliimidin gaz (O_2 , N_2 ve CO_2) taşınım katsayılarını hesaplamışlardır. Aynı araştırma grubu 2004 yılında [55] mevcut poliimidlere üç tane daha poliimid ilave ederek hepsi için O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 gazlarının taşınımını incelemişlerdir. Ayrıca 2004 yılında Neyertz ve Brown [56], ODPa-ODA poliimidi için Monte Carlo ve Moleküler Dinamik modellerini birlikte kullanarak taşınım olaylarını incelemişlerdir. Poliimidler ve kopoliimidler dışındaki polimerler üzerine yapılmış çalışmalardan birkaçı uygulanan yöntemleri özetlemek amacıyla anlatılacaktır. Günümüze kadar poliimid ve kopoliimidler üzerine yapılmış moleküler simülasyon çalışmaları ise sırasıyla ilerleyen bölümde özetlenecektir.

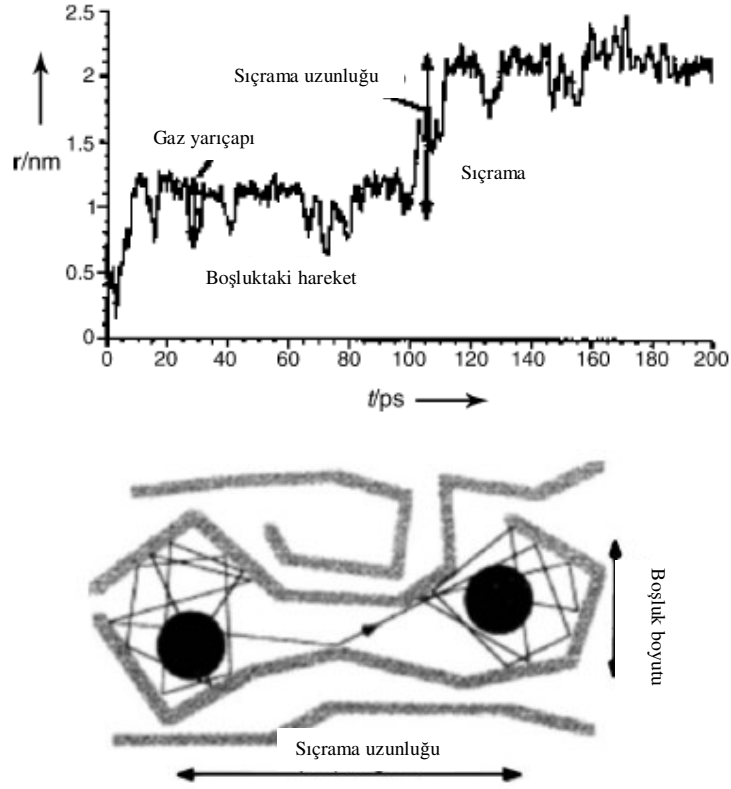
1984 yılında Theodorou ve Suter [45] camsı amorf polimerlerin detaylı atomistik modellerinin oluşturulması için bir model ileri sürmüşler ve bunu örneklendirmek için $-40^{\circ}C$ 'deki ataktik polipropilen kullanmışlardır. Başlangıç yapı, uzak mesafede atomların etkileşimini içererek ve rotasyonel izomerik hal teorisini temel alan modifiye edilmiş Markov prosesini kullanarak oluşturulmuştur. Oluşturulan bu model kohesif enerji yoğunluğunu ve Hildebrand çözünürlük parametresini hesaplamada kullanılmıştır. Ayrıca 15 tane dengelendirilmiş yapı, birçok çeşit ve derecedeki mekanik deformasyonu simüle ederek camsı amorf polipropilenin elastik sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

1992 yılında da Mulder ve arkadaşları [57] çalışmalarında CO₂ gazının 6FDA-PDA poliidindeki difüzyonunu incelemişlerdir. CO₂ gazının zamana bağlı olarak ortalama yer değiştirmesi Şekil 4.1’de gösterilmektedir [51]. Ortalama yer değiştirmeden yararlanılarak poliiddeki CO₂ gazının difüzyon katsayısını Einstein denklemi ile hesaplamışlardır. Genel olarak taşınım difüzyon katsayısı, D, Fick’in birinci kanunu ile tanımlanmaktadır. Taneciklerin öz difüzyon katsayısını hesaplayabilmek için Mulder ve arkadaşları [57] moleküler simülasyonda en çok kullanılan yaklaşım olan Einstein denklemini kullanmışlardır.

$$D_{\alpha} = \frac{1}{6N_{\alpha}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’deki Einstein denkleminde N_{α} , α taneciğinin difüzyon sayısını, $r_i(0)$ ve $r_i(t)$ ise t zaman dilimi içerisinde i taneciğinin kütle merkezinin sırasıyla ilk ve son pozisyonlarını, ve $\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$ topluluğun ortalama karesel yer değiştirmesini (average mean-square displacement) göstermektedir.

Gaz molekülü Şekil 4.1’deki modelde görüldüğü gibi polimerik yapının serbest hacmi içinde hareket etmektedir. Polimer zincirinin hareketinden dolayı boşluklar arasındaki kanal, gaz molekülünün bir boşluktan diğer boşluğa sıçramasına izin vererek oluşturulur. Bu sıçrama hareketi sırasında gaz molekülü membran boyunca difüze olur. Seçici gaz taşınımı, polimerde belli boyutta kanallar oluşturması ile gerçekleşir. Geniş kanallar farklı boyuttaki gazlar arasında düşük seçiciliğe neden olarak membran boyunca gaz difüzyonunun hızlı olmasını sağlar. Küçük kanallar ise düşük geçirgenlik hızlarına neden olarak yüksek seçicilik gösterirler. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi CO₂ gazı 100 ps süre boyunca ilk olarak yerleştirildiği 5 Å yarıçaplı boşluk içinde hareket etmektedir. Isıl hareket yardımıyla 10 Å’luk bir sıçrama gerçekleştirerek diğer boşluğa difüze olur ve yine 100 ps süreyle ikinci boşlukta hareket eder. Şekilde de görüldüğü gibi camsı polimerlerde difüzyonu doğru bir şekilde simüle edebilmek için uzun simülasyon süresine ihtiyaç vardır.



Şekil 4.1: 6FDA-PDA poliimidindeki CO₂ gazının hareketi [52]

Einstein bağıntısı difüze olan parçacık için difüze olduğu yol boyunca rasgele hareketlerin olduğunu kabul eder. Burada Einstein bağıntısı ile elde edilen difüzyon katsayısının denge koşullarında olan bir taneciğin öz difüzyon katsayısı olduğunu belirtmek gerekir. Fakat literatürde mevcut olan difüzyon katsayıları “time-lag” ölçümlerinden elde edilmiş ikili difüzyon katsayısıdır. Bir taneciğin öz difüzyon katsayısı (D_i^*) ile ortak taşınım difüzyon katsayısı (D_{ij}) arasındaki bağıntı Darken denklemi ile sağlanmaktadır [5].

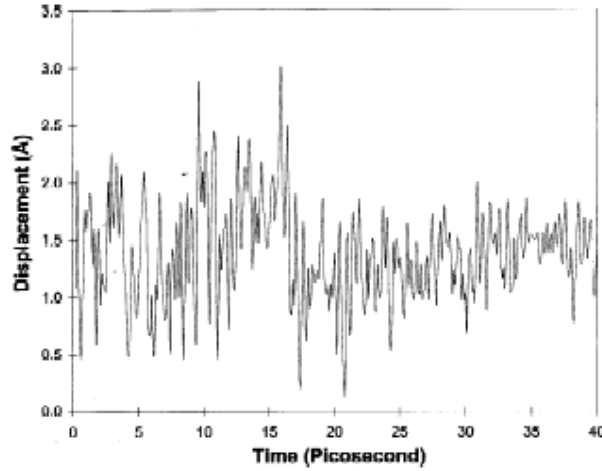
$$D_{AB} = (D_A^* x_B + D_B^* x_A) \left(\frac{d \ln f_A}{d \ln c_A} \right) \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2’de verilen Daken denklemiindeki C_A , difüze olan A taneciğinin konsantrasyonunu ve f_A ise fugasitesini göstermektedir. Difüze olan A taneciğinin düşük konsantrasyon limitlerinde ($x_A=0$), Eşitlik 4.2, Eşitlik 4.3’e dönüşmektedir.

$$D_{AB} \equiv D_A^* \quad (4.3)$$

Genel olarak Eşitlik 4.1, denge halindeki Moleküler Dinamik simülasyonlarında kullanılmaktadır. Yavaş difüze olan tanecikler için anormal ya da düzensiz difüzyon görülmektedir. Bu düzensiz difüzyon ortalama yer değiştirme ve zamanın n . kökü ile karakterize edilmektedir. Burada n , 1'den küçük bir sayıdır, 1'e eşit olduğu zaman Einstein bağıntısı geçerli olur [5].

Park ve arkadaşları [34] 1997 yılında molekül ağırlıkları 16.04 (metan) ile 452.5 (fluocinolone acetone) arasında değişen küçük moleküllerin polietilen ve polimetilsiloksan'daki difüzyon katsayısını MD yöntemini kullanarak simüle etmişlerdir.



Şekil 4.2: PDMS polimerindeki etanol gazının hareketi [34]

Esnek bağ yapısına sahip polimerlerde camsı polimerlerde olduğu gibi uzun simülasyon süresine ihtiyaç yoktur. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi PDMS polimerinde etanolün yer değiştirmesinde 40 ps süre kullanılmıştır. Etanol molekülü polimerin yapısından dolayı yüksek bir değer olan 25 Å'luk bir sıçrama uzunluğu göstermiş ve camsı polimerlerdekinin tersine polimer içinde iki adet boşluktan daha fazla boşluk içinde hareket etmiştir.

Ayrıca Einstein denkleminin dışında Green-Kobu yaklaşımı olarak bilinen ve elastik taneciklerin denge halindeki tanecikleri ve gazlar için geliştirilmiş olan bir bağıntı da mevcuttur. Bu yaklaşımı veren Eşitlik 4.4'te makroskopik taşınım katsayısı, D , mikroskopik hız korelasyon fonksiyonunun zaman integrali ile ifade edilmektedir [58].

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \left\langle \vec{v}_s(0) \cdot \vec{v}_s(t) \right\rangle dt \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'te $v_s(0)$ ve $v_s(t)$ tek bir molekülün ilk ve son kütleli hız merkezlerini ifade etmektedir. Einstein bağıntısı en çok kullanılan yöntemidir.

1997 yılında Wagner ve arkadaşları [48] 40, 62, 171 ve 364 monomer içeren tek zincirli polistiren yapılarını oluşturmuş ve farklı boyutlardaki periyodik birim hücrelerinin sistem boyutunun Ar, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ kimyasal potansiyelleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Kimyasal potansiyel hesabında Widom tarafından geliştirilen test taneciği ilave edilmesi yöntemini kullanmışlardır. NPT topluluğu ile birlikte Eşitlik 4.5 kullanılarak Widom yöntemiyle artık (excess) kimyasal potansiyel, μ_i^{ex} hesaplanmaktadır [48]. Bu yöntemde N-tanecikli sistem için i birimi veya gazının kimyasal potansiyeli, yerleri rasgele seçilmiş bir sistem içine ilave edilen “test” taneciklerinin potansiyel enerjisi ile ilişkilidir.

$$\beta \mu_j^{ex}(\rho, T) = -\ln \langle \exp(-\beta \Phi_t) \rangle_N \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'te, topluluğun ortalamasını ifade eden terim Eşitlik 4.6'da ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Eşitlik 4.6'daki $N_{vj, j}$ konfigürasyonundaki rasgele seçilmiş yerlerin sayısını, N_{Tj} , verilmiş olan j konfigürasyonu için toplam ilave edilecek tanecik sayısını, N_e ise topluluğun ortalamasını hesaplayabilmek için uygun konfigürasyonların toplam sayısını ifade etmektedir [48].

$$\langle \exp(-\beta \Phi_t) \rangle_N = \sum_{j=1}^{N_e} \frac{1}{N_{Tj}} \sum_{i=1}^{N_{vj}} \exp(-\beta \Phi_t) \quad (4.6)$$

Polimerik gaz ayırma membranlarının taşınım özelliklerinin öngörülebilmesinde adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısı için sorpsiyon izotermi tarafından oluşturulan sorpsiyon termodinamiği kullanılır. Sorpsiyon izoterminin tahmin edilmesinde farklı topluluklar kullanılarak birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi de yukarıda bahsedilen Widom yöntemidir. Widom yöntemiyle μ_i^{ex} hesaplandıktan sonra Eşitlik 4.7 [5] kullanılarak adsorpsiyon katsayısı (S) hesaplanmaktadır.

$$S_i = \exp(-\mu_i^{ex} / RT) \quad (4.7)$$

Düşük basınçlarda adsorpsiyon izotermi elde etmek için adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısı yerine Henry sabiti kullanılmaktadır. Henry sabiti Eşitlik 4.8'deki gibi ifade edilmektedir [5].

$$H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.4 ve 4.8'den yararlanarak kimyasal potansiyel, μ_i^{ex} Henry sabiti cinsinden Eşitlik 4.9'da gösterildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$H_i = \rho_{molek.} k_b T \lim_{x_i \rightarrow 0} [\exp(\mu_i^{ex} / RT)] \quad (4.9)$$

Riande ve arkadaşları 2001 [50] yılında yaptıkları çalışmada 8-160 cmHg basınç ve 35-50°C sıcaklık aralığında polikarbonat membranlarda Ar gazının taşınımını simüle etmişlerdir. Ar gazının geçirgenliğini moleküler simülasyon yöntemleriyle belirlemek için Geçiş Hal Teorisi (Transient State Theory) (TST)'ni kullanmışlardır. Geçiş Hal Teorisinde difüzyon yolunun, polimer matrisinde meydana gelen yapısal gevşemelerden bağımsız olduğu kabulü yapılmıştır. Böylece polimer matrisindeki atomların denge pozisyonlarının sabit olduğu ve bu pozisyonların etrafında belirli bir ortalama karesel sapma (root mean square deviation) (Δ) ile dalgalandığı kabul edilmiştir [50]. 40°C de polimer zincirinin denge pozisyonunun etrafında $\Delta = 0.3\text{\AA}$ kadar salındığı durumda deneysel ve simülasyon verilerinde uyumluluk gözlemlendiği bildirilmiştir.

$$S = \frac{1}{kTV} \int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dV = \frac{1}{kT} \left(\frac{Z}{N}\right) \quad (4.10)$$

Adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısı Geçiş Hal Teorisinde Eşitlik 4.10 ile hesaplanmaktadır. Eşitlik 4.10'da V, polimer matrisinin hacmini, N, dağılım fonksiyonunu, Z, hesaplamada kullanılan düzenli aralıklarla belirlenmiş latis noktalarının sayısını, E, çözünmüş gazın Helmholtz enerjisini ifade etmektedir [45]. Widom test partikülü yerleştirme (test particle insertion) yöntemi ile Geçiş Hal Teorisi arasındaki tek fark, Widom yönteminde atomların polimer matrisinde ilave edilecek yerleri rasgele seçilirken, Geçiş Hal Teorisinde latis küpünün içine latis noktalarına yerleştirilmektedir.

2003 yılında Pricl ve Fermeglia [49] moleküler simülasyon yöntemleri kullanarak on farklı elastik amorf polimerik matriste He, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazlarının difüzyon ve adsorpsiyon katsayılarını hesaplamışlardır. Difüzyon katsayısı için Einstein denklemini ve adsorpsiyon katsayısı için ise Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntem daha çok nanogözenekli yapıya sahip zeolit ve (ko)poliimid hücrelerinde organik bileşiklerin (ad)sorpsiyonunu incelemek için kullanılmaktadır. Büyük Kanonik Monte Carlo yöntemi, sert olarak kabul edilen polimerik matrisi oluşturan atomlar tarafından meydana gelen potansiyel alanla etkileşen moleküllerin oluşturulması veya yok edilmesi prensibine dayanmaktadır. Yani bu yöntem çözünen parçacıklarının nanogözenekli hücre sistemi ile aynı kimyasal potansiyelde bulunduğu bir rezervuar arasında yer değiştirmesine dayanır; ancak rezervuar ve sistem etkileşmezler. Simülasyon birim hücresi içerisinde moleküllerin ilave edilmesi veya yok edilmesi olayları gerçekleşir. Bu yöntemde Eşitlik 4.11 yardımıyla kimyasal potansiyel elde edilir. Eşitlik 4.11’de Λ , termal de Broglie dalga boyunu ve f fugasiteyi ifade etmektedir [49].

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{f \Lambda^3}{k_B T} \right) \quad (4.11)$$

Bu yöntemde moleküllerin ilavesi ve yok edilmesi Metropolis Algoritması olarak bilinen kriterlere göre uygulanmaktadır. Sistemde n adet parçacık olduğu varsayılırsa, m noktasına yeni bir parçacık ekleyerek sistemdeki parçacık sayısını n ’den $n+1$ ’e çıkarma olasılığı aşağıdaki gibidir [33]:

$$P_{in}(n \rightarrow n+1) = \min \left[1, \frac{Vp}{kT(n+1)} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12’de ΔE yeni parçacık eklenmesi ile sistemdeki enerji artışını gösterir. V , T , p ve k sırasıyla hacmi, sıcaklığı, basıncı ve Boltzmann sabitini ifade eder. Aynı şekilde, sistemden bir parça çıkartılmasının olasılığı da şöyledir [33, 49]:

$$P_{in}(n \rightarrow n-1) = \min \left[1, \frac{kTn}{Vp} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] \quad (4.13)$$

Poliimidler üzerine yapılmış ilk çalışma Hofmann ve arkadaşlarına aittir. 1996 yılında [51] poliimid ve poliamidimid için O₂ ve N₂ gazlarının difüzyon ve

adsorpsiyon katsayılarını Geçiş Hal Teorisi yardımıyla belirlemişlerdir. Bir yıl sonraki çalışmalarında [52] H_2 gazını da ilave edip aynı polimerlerin moleküler simülasyonuna devam etmişlerdir. 2000 yılında ise çalışmalarına bir tane poliimid daha ilave ederek H_2 , O_2 ve N_2 gazlarının taşınımını incelemişlerdir [53]. Daha sonra Heuchel ve Hofmann 2002 [54] yılındaki çalışmalarında aynı yöntemi kullanarak birim hücrenin dengelendirme aşamalarını oluşturmuşlar ve 2004 yılındaki çalışmalarında [55] bu aşamaları geliştirmişlerdir. 2002 yılında sekiz tane poliimid için CO_2 , O_2 ve N_2 gazlarının difüzyon, adsorpsiyon ve geçirgenlik katsayılarını moleküler simülasyon yöntemi kullanarak belirleyip deneysel verilerle kıyaslamışlardır. Yaptıkları çalışmada çok iyi sonuç almışlar ve 2004 yılında bu yedi poliimid üzerine üç tane daha poliimid ilave ederek toplam on tane poliimid için CH_4 , CO_2 , O_2 ve H_2 gazlarının taşınım özelliklerini hesaplamışlardır [55]. On farklı poliimidi inceledikleri çalışmalarında tek bir zincirde 60 ile 80 civarında tekrar birimi olacak şekilde her bir poliimid için üç farklı matris oluşturmuşlardır. Oluşturdukları birim hücreleri dengelemek için ilk önce kuvvet alanını ölçeklendirip daha sonra aşağıdaki adımları uygulamışlardır:

- İlk olarak poliimid matrisi 5 ps için yüksek basınçta (1000-5000 bar) NPT-MD topluluğu yardımıyla sıkıştırılmıştır.
- Daha sonra 20ps süreyle 600 ve 300 K'de NVT-MD uygulanmıştır.
- Bu aşamanın sonunda 20ps süreyle 1 bar basınçta NPT uygulanarak kararlılık kontrol edilmiştir. Bazı durumlarda bu aşamanın sonunda elde edilen yoğunluk gerçek yoğunluğun %20 altına düşmektedir. Bu durumda birinci ve ikinci aşamalar tekrar edilmektedir.
- Son olarak veri elde etmek amacıyla 300ps süreyle 1 bar basınçta NVT veya NPT-MD simülasyonu gerçekleştirilmiştir.

Hsu ve arkadaşları [47] 2006 yılında yakıt hücresi uygulamaları için beş farklı kopoliimidin camsı geçiş sıcaklıklarını ve proton iletkenliklerini moleküler simülasyon yöntemlerini kullanarak belirlemişlerdir. Proton iletkenliğini belirlemek için Einstein denklemi yardımıyla belirlenen proton ve hidronyum difüzyon katsayılarını kullanmışlardır.

Neyertz [46] 2007 yılında iki tane poliimid ve kopoliimid için He gazının taşınım olayını simüle etmiştir. Adsorpsiyon katsayısını belirlemek için Widom yöntemini ve difüzyon katsayısını belirlemek için ise Einstein denklemini kullanmıştır. Potansiyel enerjide molekül içi enerji hesabında polimer-polimer, polimer-gaz ve gaz-gaz etkileşimlerini ayrı ayrı hesaplayıp, polimer-polimer etkileşiminin etkin olduğunu diğer ikisinin çok küçük bir etkisi olduğunu söylemiştir. Fakat florlanmış (flor grubu içeren) kopoliimidlerde içermeyenlere nazaran iki kat daha fazla polimer-gaz etkileşiminin fazla olduğunu bulmuşlardır. Bunun sebebini de CF_3 grubuyla He atomunun kolaylıkla etkileşme eğiliminin fazla olmasına bağlamaktadır.

5. SİMÜLASYON ÇALIŞMASI

5.1 Sistem

Bu çalışmada 4,4-hekzafloroisopropiliden-diftalik anhidrid (6FDA) bazlı poliimid membranlarının ayırma özelliklerini belirlemek üzere moleküler simülasyonu amaçlanmıştır. 6FDA'in içerdiği hekzafloropropan ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$) gruplarından ötürü komşu fenil halkalarının rotasyonunu engelleyerek polimere yüksek geçirgenlik özelliği kazandırdığı bilinmektedir ve özellikle farklı diaminler kullanılarak hazırlanacak 6FDA bazlı poliimidlerin ticari kullanıma cevap verecek özelliklerde membranlar vermesi beklenmektedir. Bu çalışmada diamin olarak ise 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamin (DAM) ve 4,4-oxidianilin (ODA) kullanılmıştır. Poliimid oluştururken dianhidrit ve diamin seçimleri literatürde mevcut olan poliimid geçirgenlik ve seçicilik verileri göz önüne alınarak yapılmıştır. Literatürde 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidleri için bulunan farklı gazlara ait deneysel yoğunluk ve adsorpsiyon (çözünürlük) katsayıları sırasıyla Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1: 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidlerinin yoğunlukları

Poliimid	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynak
6FDA-ODA	1.432	[14,19,59]
6FDA-DAM	1.352	[13,60,61]

Tablo 5.2: 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidlerinin adsorpsiyon katsayıları

	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)	$S_{\text{CO}_2}^a$	S_{CH_4}	S_{N_2}	S_{O_2}	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^s$	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}^s$	Kay.
6FDA-ODA									
1	35	2 (N ₂) 10 (CO ₂)	4.104	1.216	0.502	0.912	3.375	1.817	[59]
2	35	1.5	7.098	1.550	0.523	0.530	4.579	1.013	[14]
3	35	10	4.890	1.322	0.542	1.030	3.670	1.900	[19]
6FDA-DAM									
1	35	10	13.68	5.320	2.204	3.800	2.57	1.72	[13]
2	30	1	21.05	6.612	1.520	2.356	3.18	1.55	[60]
3	35	2	6.080	2.030	0.988	1.264	3.00	1.28	[61]

5.2 Kullanılan Simülasyon Programları

Moleküler simülasyon çalışmasında *Accelrys Material Studio* programına ait olan Discover, Amorphous Cell ve Sorption modülleri sırasıyla birim matrisi dengeleme, birim matris oluşturma ve adsorplanan molekül sayısını belirme amacıyla kullanılmıştır.

5.3 Yöntem

Bu çalışma için seçilmiş olan 6FDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimid matrisleri için *Accelrys Material Studio* programı “Amorphous Cell” modülünde her bir poliimid için rasgele konfigürasyonlarda birden fazla matris oluşturulmuştur. Hazırlanan matrislerde ilk önce küçük gaz moleküllerinin (CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2) adsorpsiyon katsayıları ve daha sonra hidrokarbonların adsorpsiyon katsayıları GCMC simülasyonları kullanılarak hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Moleküler modelin oluşturulmasından sonra ayrıca propilen ve CO_2 adsorpsiyon izotermi de GCMC simülasyonları ile hesaplanmıştır. Bu bölümde alt başlıklar halinde birim hücrenin oluşturulması, dengelenmesi, karakterizasyonu, oluşturulan birim hücre üzerinde adsorpsiyon katsayılarının, adsorpsiyon izotermi ve seçiciliklerinin hesaplanması anlatılacaktır.

5.3.1 Birim hücrenin oluşturulması

Başlangıçta dianhidrit ve diamin monomerleri oluşturularak her biri önce Accelrys “Discover” modülü ile minimize edilmiştir. Bu iki monomer birleştirilerek tekrar birimi (repeat unit) oluşturulmuş ve daha sonra programdaki “build” sekmesi ile istenildiği kadar tekrar birimi ilave edilerek polimer zinciri oluşturulmuştur. Oluşturulan polimer zinciri daha sonra yeniden Accelrys “Discover” modülü yardımıyla minimize edilmiştir.

Her bir poliimidinin birim hücreni oluşturmak için Accelrys “Amorphous Cell” modülü kullanılmıştır. Bu modüle oluşturmuş olan polimer zinciri ve bu polimer için literatürde mevcut olan yoğunluk değeri [13, 14, 19, 59-61] girilmiştir. Bazı elementlerin kendileriyle kovalent bağ oluşturarak halka yapabilmesini (Ring Catenation) ve hücreden fıskıran kısımlar bulunmasını (Spearing) engellemek için “Amorphous Cell” modülünde genellikle çok düşük başlangıç yoğunluğu (0.1 g/cm^3)

seçilmiştir. Düşük başlangıç yoğunluğundan (0.1 g/cm^3) başlandığında 6FDA-ODA için maksimum 50 tekrar birimi ve 6FDA-DAM için ise maksimum 15 tekrar birimi içeren birim hücreler elde edilebilmiştir. Daha fazla tekrar birimi içeren birim hücreler oluşturmak için Heuchel ve arkadaşlarının [55] makalelerinde takip ettikleri aşamalar uygulanmıştır.

Heuchel ve arkadaşları çalışmalarında bu tezde kullanılan poliimidleri de çalışmışlar ve tekrar birimi sayısını arttırmak amacıyla bir yöntem ileri sürmüşlerdir. Bu yöntemde başlangıç yoğunluğunu düşük tutarak oluşturulan poliimid matrisine 200-300 Si atomu veya 200-500 metanol molekülü ilave etmişlerdir. Bu şekilde ekstradan ilave edilen atom veya moleküller poliimid zincirindeki bazı elementlerin kendileriyle kovalent bağ oluşturarak halka yapabilmesine (Ring Catenation) ve hücreden fıskıran kısımlar bulunmasına (Spearing) engel olmuşlardır. Poliimid matrisi oluşturulduktan sonra ilave edilen bu atom veya moleküller kaldırılmıştır.

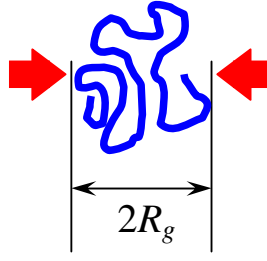
Heuchel ve arkadaşlarının [55] uyguladıkları aşamalar izlendiğinde yani bariyer molekülü kullanarak birim hücre oluşturulduğunda en fazla 80 tekrar birim içeren poliimid matrisleri elde edilmiştir. Bariyer molekülü kullanılmadığında daha önce de belirtildiği gibi yüksek tekrar birim içeren birim hücreler elde edilememiştir.

5.3.2 Birim hücrenin dengelenmesi

Seksen tekrar birimi içeren poliimid matrislerini denge haline getirmek amacıyla önce Accelrys “Discover” modülü yardımıyla Heuchel ve arkadaşlarının çalışmasından [55] alınan ve Bölüm 4’te anlatılan dengelenme aşamaları uygulanmıştır. 50 tekrar birimi içeren 6FDA-ODA ve 15 tekrar birimi içeren 6FDA-DAM poliimid matrisleri ise sadece Accelrys “Discover” modülü ile minimize edilmiştir.

5.3.3 Oluşturulan birim hücrenin karakterizasyonu

Elde edilen poliimidin farklı konfigürasyonlarının dönüş yarıçapına (radius of gyration), x-ray spektrumuna, nötron spektrumuna ve Cohesive enerji yoğunluğuna bakılarak literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.1’de de gösterildiği gibi dönüş yarıçapı(R_g) , polimer matrisinin sertliğinin tahmin edilmesinde kullanılan bir birimdir. Polimer matrisinin en sıkı paketlendiği mesafeyi göstermektedir.



Şekil 5.1: Dönüş yarıçapının şematik gösterimi [62].

Bilindiği gibi x-ray spektrumu yardımıyla d-spacing değeri ya da ortalama zincir içi boşluk değeri bulunabilmektedir. Deneysel çalışmalarda poliimidlerin veya kopoliimidlerin toz ya da film halinde d-spacing değerleri 1.54 Å dalga boyu, bakır ışıma yapan nikel filtreli Geniş Açılı X-Işını Difraksiyon grafiğine Bragg's denklemi uygulanarak hesaplanmaktadır. Eşitlik 5.1'deki Bragg's denkleminde d, d-spacing değerini, λ , dalga boyunu, 2θ ise saçılma açısını göstermektedir.

$$n\lambda = d\sin 2\theta \quad (5.1)$$

Genelde deneysel verilerden elde edilen grafiklerde şiddete (intensity= I/I_0) karşılık saçılma açısı (2θ) yer alırken simülasyon çalışmalarında elde edilen grafiklerde şiddete (intensity= I/I_0) karşılık saçılma vektörü (scattering vector ($1/\text{Å}$)) bulunmaktadır. Saçılma vektörü Eşitlik 5.2'deki gibi tanımlanmaktadır.

$$\phi = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'den de görüldüğü gibi saçılma vektörü kolaylıkla saçılma açısı cinsinden hesaplanmaktadır.

Cohesive enerji yoğunluğu (cohesive energy density, CED), bir molekülü ona en yakın olan molekülden uzaklaştırabilmek için gereken enerjinin uzaklaştırılan molekülün toplam hacmine oranıdır veya moleküler arası kuvvetlerin ölçüsü olarak da tanımlanmaktadır. Böylece polimer zincirlerinin sıkı paketlenildiği durumlarda CED değeri büyürken, görünen difüzyon katsayısı da küçülmektedir.

5.3.4 Adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısının hesaplanması

Elli tekrar birimi içeren 6FDA-ODA ve 15 tekrar birimi içeren 6FDA-DAM poliimid matrislerinde CO₂ ve N₂, 80 tekrar birimi içeren poliimid matrislerinde ise CO₂, CH₄, N₂, O₂ gibi küçük moleküllerin ve propilen, propan ve 1,3-bütadien gibi hidrokarbonların adsorpsiyonlarını hesaplayabilmek için Accelrys “Sorption” modülü kullanılmıştır. İlk olarak gaz molekülleri oluşturularak Accelrys “Discover” modülü ile minimize edilmişlerdir. Accelrys “Sorption” modülüne poliimid matrisi ya da birim hücresi ve ölçümü yapılmak istenen gaz moleküllerinden bir tanesi girilmiştir. Van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerin etkileşimini belirlemek amacıyla “cut-off” mesafesi birim hücrenin yarısı olacak şekilde belirlenmiştir. Genellikle literatürde polimerlerin adsorpsiyon ve difüzyon katsayıları 35°C sıcaklıkta ve 10 atm basınçta ölçülmektedir. Bu nedenle simülasyon çalışmasında poliimidlerin CO₂, CH₄, N₂, O₂ adsorpsiyon katsayılarını belirlerken 35°C sıcaklık ve 10 atm basınç kullanılmıştır. Fakat hidrokarbonların adsorpsiyon katsayılarını incelerken basınç ve sıcaklık değerleri her makalede farklılık gösterdiği için literatürden bulunan verilerle doğru kıyaslama yapabilmek amacıyla onlarla aynı koşullarda çalışma yürütülmüştür. Accelrys “Sorption” modülü adsorbe edilecek molekül sayısını Büyük Kanonik Monte Carlo yönteminin küçük gazlar için Metropolis Algoritmasına ve hidrokarbonlar için Konfigürasyonel Bias yöntemine göre belirlemektedir. Her iki poliimid matrisi için her bir konfigürasyonun ortalama adsorplanan molekül sayıları alınarak gaz molekülleri için toplam ortalama adsorplanan molekül sayısı belirlenmiştir.

Adsorpsiyon katsayısının birimi cm³ (STP) / cm³ atm’dır yani standart sıcaklık ve basınçta adsorbe edilen molekülün hacminin polimerin hacmine ve basıncına oranıdır. Bu nedenle standart sıcaklık ve basınçta N₂ (22.382 cm³/mol), CO₂ (22.290 cm³/mol), CH₄, (22.343) O₂, (22.373) 1,3-bütadien (21.962 cm³/mol), propan (22.074) ve propilen (22.220 cm³/mol) için gaz molar hacimleri belirlenerek, Accelrys “Sorption” modülü ile hesaplanmış olan adsorbe edilen gaz moleküllerinin sayısı ile çarpılarak Avogadro sayısına (6,022.10²³ 1/mol) bölünüp toplam gaz molekülünün hacmi hesaplanmıştır. Ayrıca polimer matrisinin kenar uzunluğundan yararlanarak polimer matrisinin hacmi hesaplanmıştır. Bulunan bu iki değer oranlanarak ve simülasyon basıncına bölünerek gaz molekülleri için adsorpsiyon katsayıları hesaplanmıştır.

5.3.5 Adsorpsiyon izoterminin elde edilmesi

Seksen tekrar birim içeren 6FDA-DAM matrisinin dengelendirme aşamasından sonra elde edilen birim hücrenin CO₂ ve propilen için adsorpsiyon izotermi Accelrys “Sorption” modülü yardımıyla elde edilmiştir. CO₂ için 35 atm basınca kadar çıkılırken propilen için en yüksek basınç değeri 3.6 atm’dır. Elde edilen grafiklerde yüksek basınç değerlerinde her iki gaz için deneysel veri ile simülasyon arasında sapmanın fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak CO₂ gazının yüksek basınçta poliidim ile etkileşime girip plastize olması ve propilen gazının ise şişmesi düşünülmüştür. Bu durumu simüle edebilmek için CO₂ gazı için altı, propilen için ise üç farklı basınç değeri alınmış ve her bir basınçta doygunluğa ulaşmış birim hücreye 40ps süreyle NPT topluluğunda MD yöntemi uygulanmıştır. Bunun amacı yüksek basınçlarda poliidim ile penetrant gazının etkileşimini sağlayıp birim hücredeki şişmenin gerçekleşmesidir. MD yönteminden sonra birim hücredeki penetrant gazı silinerek yeniden “Sorption” modülündeki GCMC yöntemi yardımıyla her bir basınçta penetrant gazının adsorpsiyonuna bakılmıştır.

5.3.6 Adsorpsiyon seçiciliklerinin belirlenmesi

Seksen tekrar birim içeren poliidim matrislerinin O₂/N₂, CO₂/CH₄ ve C₃H₆/C₃H₈ gaz çiftleri için ideal adsorpsiyon seçicilikleri adsorpsiyon katsayılarının oranı olarak hesaplanmıştır. İkili gaz karışımlarının gerçek adsorpsiyon seçiciliklerinin hesaplanması için yine Accelrys “Sorption” modülü kullanılmış ve yapılan ölçümlerde tek gaz yerine gaz çifti programa girilmiştir. CO₂/CH₄, C₃H₆/C₃H₈ gaz karışımları için %50-50, O₂/N₂ gaz karışımı için ise %21-79 oranları kullanılmıştır. Gazların yüzde oranları “Sorption” modülündeki “Fixed pressure” sekmesi yardımıyla kısmi basınçlar girilerek programa işlenmiştir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

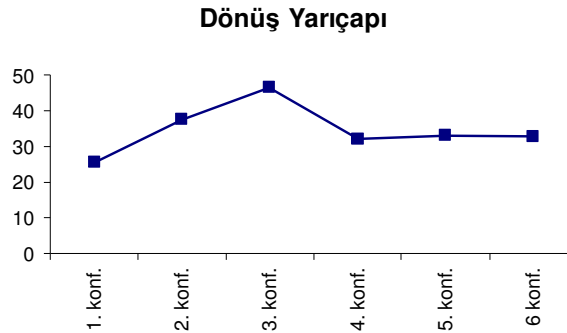
Bu bölümde önce 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidleri için gerçekleştirilen simülasyon çalışmasında oluşturulan birim hücrelerin karakterizasyon sonuçları ve daha sonra adsorpsiyon simülasyonları sunulacaktır.

6.1 Birim Hücre Oluşturma ve Karakterizasyonu

6.1.1 6FDA-ODA

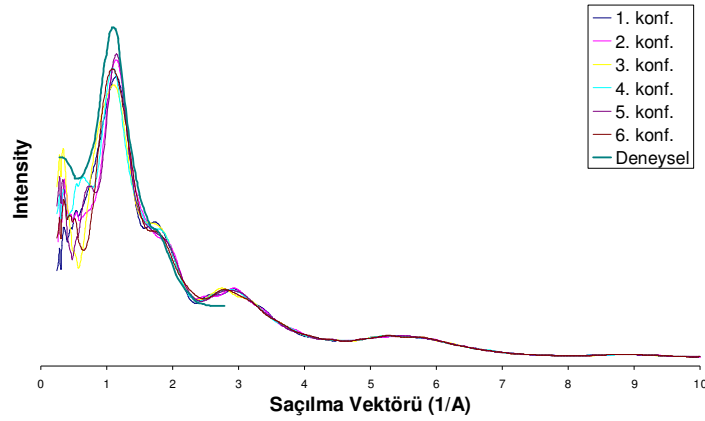
6FDA-ODA poliimidi için 50 tekrar birimi içeren 6 farklı konfigürasyon oluşturulmuş olup elde edilen birim hücrelerin kenar uzunlukları $32\text{\AA}$ civarındadır. Oluşturulan birim hücrelerin karakterizasyonu için dönüş yarıçapına, X-ışını kırınımına ve kohesiv enerji yoğunluğuna bakılmış ve sonuçlar literatürde bulunan deneysel verilerle kıyaslanmıştır.

Heuchel ve arkadaşlarının [55] yaptıkları çalışmada oluşturdukları 6FDA-ODA polimer matrisleri için ortalama dönüş yarıçapı karesini (R_g^2) $1216\text{\AA}^2$ olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada oluşturulan farklı 6 konfigürasyon için bulunan dönüş yarıçapları Şekil 6.1’de verilmiştir. Buradan elde edilen 6 konfigürasyonun ortalamasının karesi alınırsa bu çalışma için 6FDA-ODA poliimidinin ortalama dönüş yarıçapı karesi $1198\text{\AA}^2$ olacaktır. Bu tezde elde edilen dönüş yarıçapı ile Heuchel ve arkadaşlarının simülasyon çalışmalarında [55] elde ettikleri değer ile çok yakındır.

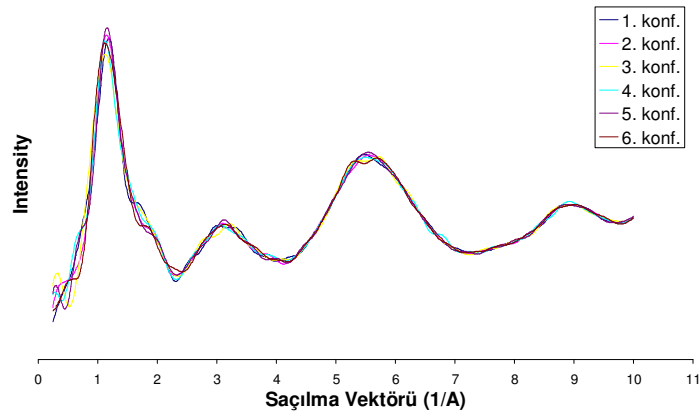


Şekil 6.1: 6FDA-ODA poliimidinin altı farklı konfigürasyonunun dönüş yarıçapları

Eşitlik 4.15'ten de görüldüğü gibi saçılma vektörü kolaylıkla saçılma açısı cinsinden hesaplanmaktadır. Şekil 6.2'de simülasyon çalışmasından elde edilmiş her bir konfigürasyon için X-ışını kırınımı grafiği ve deneysel veriler ile kıyaslaması, Şekil 6.3'te ise simülasyon çalışmasından elde edilmiş her bir konfigürasyon için nötron spektrumları mevcuttur. Buradan ortalama saçılma vektörü $1.1214 \text{ 1/\AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer Eşitlik 5.2'ye konularak saçılma açısı, Eşitlik 5.1'den de 6FDA-ODA poliimidi için d-spacing değeri $5.6566 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Literatürde 6FDA-ODA poliimidinin d-spacing değeri ise 5.66 olarak verilmiştir ki simülasyon çalışmalarında bulunan sonuçla benzerdir [59].



Şekil 6.2: 6FDA-ODA poliimidinin X-Işını kırınımı grafiği



Şekil 6.3: 6FDA-ODA poliimidinin nötron spektrumu

Simülasyon çalışmasından 6FDA-ODA poliimidinin altı farklı konfigürasyonu için elde edilmiş CED verileri Tablo 6.1’de gösterilmiştir. Literatürde 6FDA-ODA için verilen CED değeri 128 Mcal/m^3 ’tür [63]. Simülasyon çalışmasından elde edilen CED verileri literatürde bulunan deneysel verinin yarısı civarındadır.

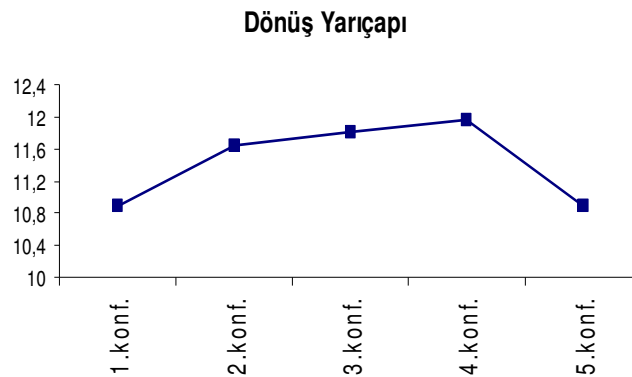
Tablo 6.1: 6FDA-ODA poliimidinin CED verileri

Konfigürasyon Sayısı	Kohesiv Enerji Yoğunluğu (Mcal/m^3)
1	45
2	65
3	73
4	70
5	77
6	45
Ortalama:	63

6.1.2 6FDA-DAM

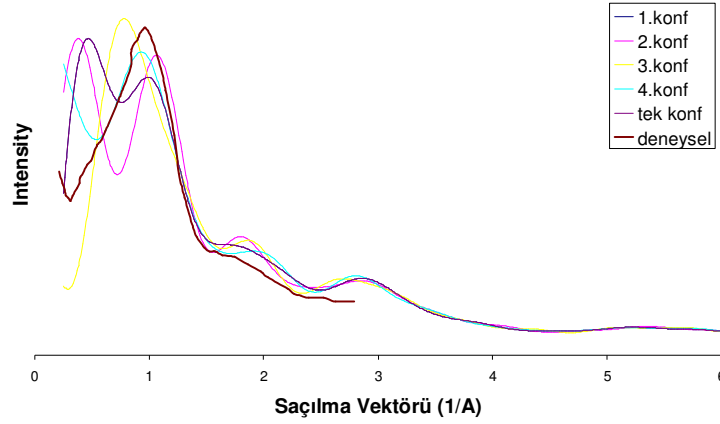
6FDA-DAM poliimidi için 15 adet tekrar birimi içeren 5 farklı konfigürasyon oluşturulmuştur. Elde edilen birim hücrelerin kenar uzunlukları $20\text{\AA}$ civarındadır. 6FDA-ODA poliimidinde olduğu gibi oluşturulan birim hücrelerin karakterizasyonu için dönüş yarıçapına, X-ışını kırınımına ve kohesiv enerji yoğunluğuna bakılmış ve sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Şekil 6.4’te 6FDA-DAM poliimidinin her bir konfigürasyonu için dönüş yarıçapları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi dönüş yarıçapı (R_g), 10 ile 12 arasında değişerek çok fazla bir sapma göstermemiştir.

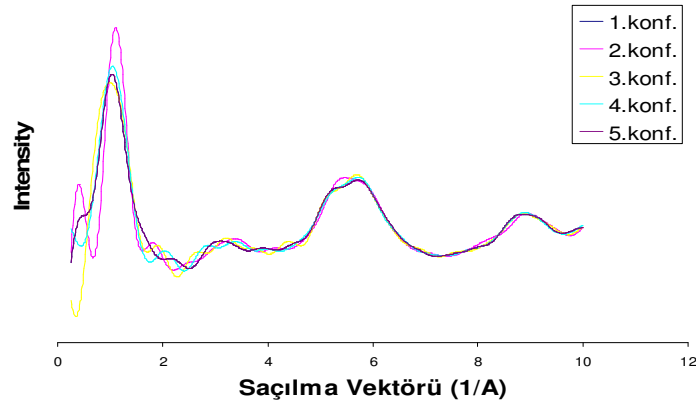


Şekil 6.4: 6FDA-DAM poliimidinin beş farklı konfigürasyonunun dönüş yarıçapları

Şekil 6.5'te simülasyon çalışmasından elde edilmiş her bir konfigürasyon için X-ışını kırınımı grafiği ve deneysel veri ile kıyaslaması, Şekil 6.6'da ise simülasyon çalışmasından elde edilmiş her bir konfigürasyon için nötron spektrumları mevcuttur. Buradan ortalama saçılma vektörü 0.9642 1/Å olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer Eşitlik 5.2'ye konularak saçılma açısı, Eşitlik 5.1'den de 6FDA-DAM poliimidi için d-spacing değeri 6.5625 Å olarak bulunmuştur. Literatürde 6FDA-DAM poliimidinin d-spacing değeri ise 6.5 ve 6.2 olarak verilmiştir [13, 60]. Sonuçlar literatür verileriyle benzerlik gösterdiği için oluşturulan matrisler deneysel yapıları doğru yansıtmaktadır.



Şekil 6.5: 6FDA-DAM poliimidinin X-ray ışını grafiği



Şekil 6.6: 6FDA-DAM poliimidinin nötron spektrumu

6FDA bazlı poliimidlerin ortalama zincir içi boşluk (d-spacing) değerinin yapılarında bulunan $-C(CF_3)_2-$ gruplarından dolayı PMDA bazlı poliimidlerinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek “d- spacing” değeri polimerin düşük zincir içi düzen yoğunluğuna sahip olduğunu göstermekte, bu da poliimidin gaz geçirgenliğinde artışa sebebiyet vermektedir. Ayrıca literatürde belirtildiği üzere poliimidlerde diamin kısımdaki iki fenil halkası arasına köprü grup eklemek polimer zincirleri arasındaki uzaklığı (d-spacing) ve moleküler zincirlerinin hareketliliğini arttırmaktadır [63]. 6FDA-DAM poliimidi diamin yapısında fenil halkasına bağlı 3 adet $-CH_3$ grubunun serbest hacmi arttırmasından dolayı, 6FDA-ODA poliimidine nazaran daha yüksek d-spacing değeri göstermektedir.

6FDA-DAM poliimidinin 15 tekrar birimden oluşmuş 5 farklı konfigürasyonu için simülasyon çalışmalarından elde edilmiş CED verileri Tablo 6.2’de gösterilmiştir. Literatürde mevcut olan CED değeri 6FDA-DAM poliimidi için 119 Mcal/m^3 ’tür [63]. Bu değer simülasyonda elde edilen ortalama değer yaklaşık üç katıdır.

Tablo 6.2: 6FDA-DAM poliimidinin CED verileri

Konfigürasyon Sayısı	Kohesiv Enerji Yoğunluğu (Mcal/m^3)
1	37
2	45
3	47
4	47
5	37
Ortalama:	43

6.2 Adsorpsiyon Simülasyonları

6.2.1 6FDA-ODA

6FDA-ODA poliimidi için sırasıyla 50 tekrar birim içeren birim hücrede adsorplanan N_2 ve CO_2 molekülleri sayıları ve molekül sayılarından elde edilen adsorpsiyon katsayıları ile 80 tekrar birimi içeren birim hücrede CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 gazlarının adsorpsiyon katsayıları verilecektir.

Tablo 6.3'te 6 farklı konfigürasyon için Accelrys "Sorption" modülü yardımıyla bulunmuş 6FDA-ODA poliimidinin adsorplandığı minimum, ortalama ve maksimum N₂ ve CO₂ gazı molekül sayısı sunulmuştur. Her bir konfigürasyonun ortalama değerlerinin ortalamaları alınarak, N₂ için 7.9077 ve CO₂ için ise 28.585 değerleri bulunmuştur. Sonuç olarak N₂ ve CO₂ için adsorpsiyon katsayıları sırasıyla 0.833 ve 2.998 cm³(STP)/cm³.atm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.3: 6FDA-ODA poliimidinde adsorblanan N₂ ve CO₂ molekül sayısı

	N ₂			CO ₂		
	min.	ort.	max.	min.	ort.	max.
1.konfigürasyon	1	6.743	13	21	27.933	32
2.konfigürasyon	2	7.462	13	20	25.578	31
3.konfigürasyon	3	8.624	15	21	29.212	34
4.konfigürasyon	4	10.153	18	26	34.002	40
5.konfigürasyon	2	8.537	14	23	29.748	35
6.konfigürasyon	0	5.927	12	20	25.038	29
	Ortalama	7.9077		Ortalama	28.585	
	Sapma	1.5119		Sapma	3.26	

Bölüm 5.3.1'de de anlatıldığı üzere poliimid yapısını daha iyi tanımlayabilmek için daha fazla tekrar birim içeren yapılar oluşturulmaya çalışılmış ve bunu yaparken Heuchel ve arkadaşlarının [55] önerdiği dengeliendirme aşamaları uygulanmıştır. Tablo 6.4 80 tekrar birim içeren hücrelerde dengeliendirme sonrası elde edilen CO₂, CH₄, N₂, O₂ gazı adsorpsiyon katsayılarını göstermektedir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla deneysel veriler ve daha önceden Heuchel ve arkadaşları tarafından yapılmış olan simülasyon çalışmasının sonuçları aynı tabloda gösterilmiştir.

Tablo 6.4: 6FDA-ODA poliimidi için basit gazların adsorpsiyon katsayıları

Veri Türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)	S _{CO₂} ^a	S _{CH₄}	S _{N₂}	S _{O₂}	Kay.
Simülasyon (Bu tez)	35	10	2.205	1.029	0.699	1.084	
Simulation (Heuchel)	35	2 (N ₂ ve O ₂) 10 (CO ₂ ve CH ₄)	151	14	2.4	3.7	[55]
Deneysel-1	35	2 (N ₂ ve O ₂) 10 (CO ₂ ve CH ₄)	4.104	1.216	0.502	0.912	[59]
Deneysel-2	35	1.5	7.098	1.550	0.523	0.530	[14]
Deneysel-3	35	10	4.890	1.322	0.542	1.03	[19]

Tablo 6.4'ten de görüldüğü gibi CH₄, N₂, O₂ gazlarda sapma çok küçükken CO₂ gazı için diğerlerine nazaran daha fazladır. Moleküler simülasyondan hesaplanan CO₂ adsorpsiyon katsayısı literatürdeki deneysel verinin yarısı kadardır. CO₂ gazı poliiimid ile etkileşime girerek poliiimid yapısını ve dolayısıyla adsorpsiyon katsayısını etkilemektedir.

6.2.2 6FDA-DAM

6FDA-DAM poliiimidi için sırasıyla 15 tekrar birimi içeren birim hücrede adsorplanan N₂, CO₂, propilen ve 1,3-bütadien molekülleri sayıları ve molekül sayılarından elde edilen adsorpsiyon katsayıları ile 80 tekrar birimi içeren birim hücrede CO₂, CH₄, N₂, O₂, propilen ve propan gazlarının adsorpsiyon katsayıları verilecektir. Ayrıca 80 tekrar birimi içeren birim hücrede ideal ve ikili gaz karışımları için O₂/N₂, CO₂/CH₄ ve C₃H₆/C₃H₈ adsorpsiyon seçicilikleri ile CO₂ ve propilen adsorpsiyon izotermeleri deneysel verilerle kıyaslanarak sunulacaktır.

Tablo 6.5'te beş farklı konfigürasyon için Accelrys "Sorption" modülü yardımıyla bulunmuş olan 6FDA-DAM poliiimidinin adsorplandığı minimum, ortalama ve maksimum N₂ ve CO₂ gazı molekül sayısı sunulmuştur. Her bir konfigürasyonun ortalama değerleri alınarak N₂ ve CO₂ için sırasıyla 3.781 ve 14.538 toplam ortalama molekül sayısı belirlenmiştir. Sonuç olarak adsorpsiyon katsayıları N₂ için 1.366 cm³ (STP) / cm³ atm ve CO₂ için 5.177 cm³ (STP) / cm³ atm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.5: 6FDA-DAM poliiimidinde adsorblanan N₂ ve CO₂ molekül sayısı

	N ₂			CO ₂		
	min.	ort.	Max.	min.	ort.	max.
1.konfigürasyon	0	4.138	10	10	14.382	18
2.konfigürasyon	0	3.091	8	8	13.711	17
3.konfigürasyon	0	4.236	9	10	16.553	20
4.konfigürasyon	0	3.568	9	8	13.084	17
5.konfigürasyon	0	3.874	10	10	14.961	19
	Ortalama	3.7814		Ortalama	14.538	
	Sapma	0.4167		Sapma	1.2408	

Literatürle karşılaştırma yapabilmek için simülasyon çalışması da aynı koşullarda önce propilen ve 1,3-bütadien için 25°C sıcaklık ve 1,13 atm basınçta ve daha sonra sadece 1,3-bütadien için 50°C sıcaklık ve 1 atm basınçta yürütülmüştür. Tablo 6.6'da

dört farklı konfigürasyon için Accelrys “Sorption” modülü yardımıyla bulunmuş 6FDA-DAM poliimidinin adsorplandığı minimum, ortalama ve maksimum 1,3-bütadien ve propilen gazı molekül sayıları sunulmuştur. Her bir konfigürasyon için elde edilen değerlerin ortalaması alınarak 25°C’deki 1,3-bütadien (7.047), 50°C’deki 1,3-bütadien (5.966) ve 25°C’deki propilen (7.055) ortalama adsorplanan molekül sayısı değerleri belirlenmiştir. Bu değerler 1 atm basınca bölünerek 50°C’deki 1,3-bütadien (21.128 cm³ (STP) / cm³.atm), 1.13 atm basınca bölünerek 25°C’deki 1,3-bütadien (22.344 cm³ (STP) / cm³.atm) ve 25°C’deki propilen (22.648 cm³ (STP) / cm³.atm) adsorpsiyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen simülasyon verileri ile Shimazu ve Okamoto’ya [63-65] ait deneysel verileri kıyaslamak amacıyla Tablo 6.7’de toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 6.6: 6FDA-DAM poliimidi tarafından adsorplanan propilen ve 1,3-bütadien molekül sayıları

	Propilen			1,3 Bütadien			Basınç ve Sıcaklık
	min.	ort.	max.	min.	ort.	max.	
1.konf.	5	7.987	10	5	7.778	10	1,13atm/25°C
2.konf.	3	5.752	7	4	6.106	7	1,13atm/25°C
3.konf.	5	7.549	10	6	8.386	10	1,13atm/25°C
4.konf.	4	6.93	9	4	5.917	9	1,13atm/25°C
Ortalama	7.0545			Ortalama	5.966		
Sapma	0.971			Sapma	1.028		
			1.konf.	5	6.367	8	1atm/50°C
			2.konf.	3	4.957	6	1atm/50°C
			3.konf.	5	7.221	9	1atm/50°C
			4.konf.	3	5.32	7	1atm/50°C
			Ortalama	7.047			
			Sapma	1.223			

Tablo 6.7: 6FDA-DAM poliimidi tarafından adsorplanan propilen ve 1,3-bütadien molekül sayılarının deneysel verilerle kıyaslaması

T (°C)	Shimazu [63,64]		Okamoto [65]		Simülasyon	
	propilen	1,3bütadien	Propilen	1,3bütadien	propilen	1,3bütadien
25	36.632	57.56	—	—	22.616	22.327
50	—	—	17.48	31.16	—	21.144

6FDA-DAM poliimidi için de 80 tekrar birimi olacak şekilde elde edilen birim hücreler Bölüm 5'te belirtildiği gibi Heuchel ve arkadaşlarının ileri sürdüğü dengelenme aşamalarına tabi tutulmuştur. Tablo 6.8 dengelenme sonrası elde edilen birim hücrelerdeki CO₂, CH₄, N₂, O₂ gazı adsorpsiyon katsayılarını göstermektedir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla deneysel veriler ve daha önceden Heuchel ve arkadaşları tarafından yapılmış olan diğer bir simülasyon çalışmasının sonuçları aynı tabloda gösterilmiştir. Moleküler simülasyondan hesaplanan CO₂ ve CH₄ adsorpsiyon katsayıları literatürdeki deneysel verinin yarısı kadardır. Ancak N₂ ve O₂ gazları için moleküler simülasyonda elde edilen adsorpsiyon katsayıları 6FDA-ODA poliimidinde olduğu gibi deneysel veriden çok az sapma göstermektedir.

Tablo 6.8: 6FDA-DAM poliimidi için basit gazların adsorpsiyon katsayıları

Veri Türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)	S _{CO₂} ^a	S _{CH₄}	S _{N₂}	S _{O₂}	Kay.
Simülasyon (Bu tez)	35	10	7.097	3.361	1.996	2.812	
Simülasyon (Heuchel)	35	2 (N ₂ ve O ₂) 10 (CO ₂ ve CH ₄)	68	8.6	1.9	2.8	[55]
Deneysel-1	35	10	13.68	5.32	2.204	3.8	[13]
Deneysel-2	30	1	21.05	6.612	1.520	2.356	[60]
Deneysel-3	35	2	6.080	2.03	0.988	1.264	[61]

Söz konusu deneysel çalışmalarda ayrılmak istenilen her iki gazın da aynı akımda bulunduğu durumlarda ölçüm yapmak zor olduğundan ayrı ayrı her bir gazın geçirgenliğine bakılıp birbirine oranlayarak ideal seçicilik hesaplanmıştır. Fakat gerçek sistemlerde her iki gazda aynı akımda mevcuttur ve birbirleri ile etkileşimde olduklarından gerçek seçicilikler ideal seçiciliklerden farklıdır. Bu tezde gerçekleştirilen simülasyon çalışmasında ideal seçiciliğin yanı sıra gaz karışımları da incelenmiştir. Tablo 6.9'da 6FDA-DAM poliimidi için ideal seçiciliklerle birlikte hesaplanan gerçek seçicilikler de sunulmuştur. Gerçek seçiciler ideal seçiciliklerden daha yüksek olup tek gaz simülasyonlarına kıyasla tek gaz deneylerinden elde edilen ideal seçiciliklere daha yakın çıkmıştır. İkili gaz karışımları için deneysel adsorpsiyon seçicilik verileri mevcut olmadığından simülasyon çalışması ile elde

edilen veriler membran literatürü için önemlidir. Özellikle deneysel olarak ölçülmesi oldukça zor olan propan-propilen ikili gaz karışımlarının adsorpsiyonu bu çalışmada kolaylıkla simüle edilmiştir.

Tablo 6.9: Basit gazların 6FDA-DAM poliimidindeki gaz adsorpsiyon seçicilikleri

Veri Türü	S_{CO_2}	S_{CH_4}	S_{N_2}	S_{O_2}	α_s (CO_2/CH_4)	α_s (O_2/N_2)
Tek Gaz (Simülasyon)	7.097	3.361	1.996	2.812	2.112	1.409
İkili Gaz Karışımı (Simülasyon)	10.986	1.346	1.343	3.283	8.162 (50: 50)	2.445 (21: 79)
Tek Gaz (Deneysel [63])	13.680	5.320	2.204	3.800	2.570	1.720

6FDA- DAM poliimidi için basit gazların yanında hidrokarbonların da adsorpsiyon katsayısı ve adsorpsiyon seçiciliği hesaplanmıştır. Hidrokarbonlardan propilen/propan ayrımı incelenmiş ve elde edilen veriler Tablo 6.10'da gösterilmiştir. Her iki gazın da aynı akımda bulunduğu durumlarda deneysel olarak hidrokarbonların geçirgenlik ölçümünü yapmak oldukça zordur. Bu çalışmada propilen/propan gaz karışımı için 6FDA-DAM poliimidinde adsorpsiyon seçiciliğine ortam koşullarının da etkisi de incelenmiştir. İkili gaz karışımlarında elde edilen adsorpsiyon katsayıları ideal koşullara kıyasla propilen için artarken propan için azalmaktadır. Propilenin propana kıyasla daha kısa molekül yapısına sahip olması bükülmesine ve dönmesine daha az olanak verdiğinden, hareket kabiliyeti propana göre daha sınırlı olabilir ve bu da daha çok adsorplanmasına sebep olabilir. İkili gaz karışımlarında elde edilen adsorpsiyon seçicilikleri ideal adsorpsiyon seçiciliklerinin yaklaşık iki katıdır.

Bu çalışmada 6FDA-ODA (50 ve 80 tekrar birim) ve 6FDA-DAM (15 ve 80 tekrar birim) poliimidlerinde küçük gazlar için elde edilen adsorpsiyon katsayıları ve ideal seçicilikleri toplu olarak Tablo 6.11'de özetlenmiştir. Tablo 6.11'de aynı zamanda Heuchel ve arkadaşlarının simülasyon sonuçları ve deneysel veriler de mevcuttur. Simülasyonda hesaplanan adsorpsiyon katsayıları deneysel veriler ile kıyaslandığında genel olarak daha fazla tekrar birimi içeren birim hücrenin deneysel verileri daha doğru yansıttığı görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen simülasyon

sonuçları Heuchel ve arkadaşlarının simülasyon sonuçlarına kıyasla literatürdeki deneysel verilerle daha uyumludur. Heuchel ve arkadaşlarının hesaplamalarında adsorpsiyon için de difüzyon simülasyonlarında kullandıkları Geçiş Hal Teorisini kullanmaları simülasyon sonuçlarının hatalı olmasına sebep olmuş olabilir. Bu çalışmada kullanılan Büyük Kanonik Monte Carlo yönteminin adsorpsiyon simülasyonlarına daha uygun olduğu bilinmektedir. Bu tezde çalışılan poliimidler için literatürde daha önce Büyük Kanonik Monte Carlo yöntemi kullanılarak adsorpsiyon simülasyonu yapılmamış olduğundan burada elde edilen veriler literatür için önemlidir.

Tablo 6.10: 6FDA-DAM poliimidinde propilen ve propan adsorpsiyon katsayısı ve adsorpsiyon seçiciliği

	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)	SC ₃ H ₆	SC ₃ H ₈	α_s (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈)	Kay.
TEK GAZ						
Simülasyon-1	25	1.13	30.932	24.624	1.256	
Simülasyon-2	50	2	16.188	12.312	1.31	
Deneysel-1	25	1.13	36.632	28.424	1.29	[63]
Deneysel-2	50	2	17.480	14.440	1.20	[65]
İKİLİ GAZ KARIŞIMI (50: 50)						
Simülasyon-1	25	1.13	41.876	16.416	2.55	
Simülasyon-2	50	2	20.824	8.816	2.37	

Bu çalışmada ayrıca adsorpsiyon katsayılarının yanı sıra gaz ayırma işleminde polimerle etkileşime girerek plastize olan CO₂ ve şişme özelliği gösteren propilen için 6FDA-DAM poliimidindeki adsorpsiyon izotermi de elde edilmiştir. Bölüm 5.3.6'da anlatıldığı gibi polimer-gaz etkileşimi sağlanmış ve Şekil 6.7 ve 6.8'de sunulan sırasıyla CO₂ ve propilen adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Şekillerde deneysel adsorpsiyon izotermi yanı sıra boş birim hücre ve doygunluğa ulaşım etkileşim sağlandıktan sonraki birim hücre simülasyon adsorpsiyon izotermi birlikte sunulmuştur. CO₂ adsorpsiyonunda düşük basınç değerlerinde adsorplanan gaz miktarları, boş birim hücre ve doymuş birim hücre için birbirine yakın iken, yüksek basınç değerlerinde doymuş birim hücre için elde edilen değerler boş birim

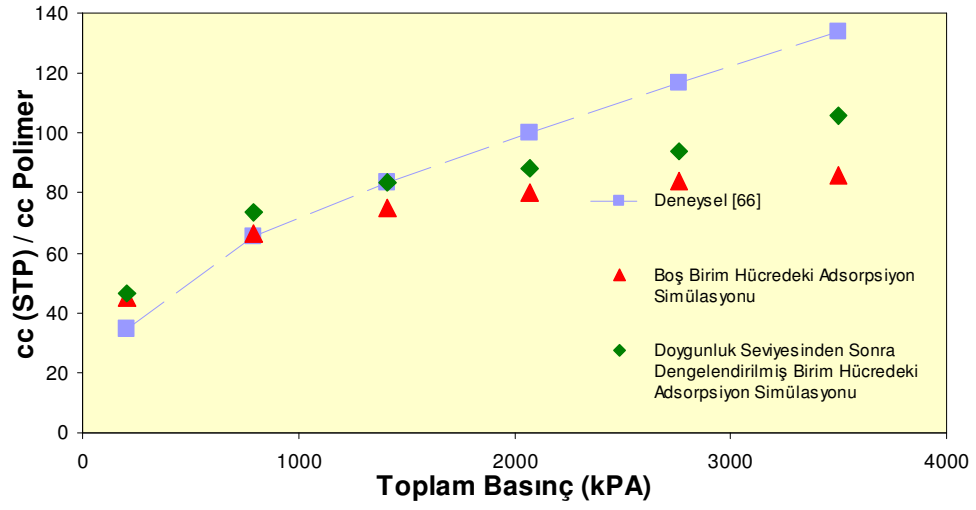
hücre için elde edilen değerlerden daha yüksek ve Tanaka ve arkadaşları [66] tarafından verilen deneysel sonuçlara daha yakın çıkmıştır.

Propilen adsorpsiyonunda, çalışılan tüm basınç değerlerinde doymuş birim hücre için elde edilen adsorplanan gaz miktarları, boş birim hücre için elde edilen miktarlardan daha yüksek çıkmıştır. Düşük basınç değerlerinde boş birim hücre için elde edilen sonuç Ryan ve Burns [67] tarafından ölçülen deneysel veriye daha yakın iken, çalışılan en yüksek basınç değerinde (350 kPa) doymuş birim hücre için elde edilen değer Ryan ve Burns [67] tarafından ölçülen değerle daha iyi uyum içerisindedir. Bu durum poliimid matrisinin propilen ile etkileşime girmesi nedeniyle şişme davranımı gösterdiğine işaret etmektedir. Düşük basınç değerlerinde propilen adsorpsiyonu simülasyon sonuçları ve deneysel veri arasındaki farklar COMPASS kuvvet alanının propilen-poliimid sitemini modellemede yetersiz kalmasından kaynaklanabilir.

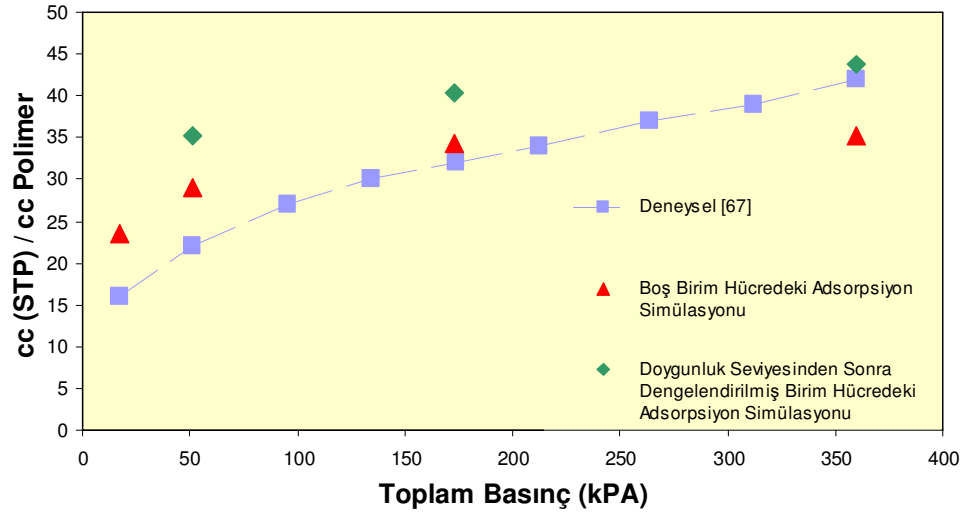
Tablo 6.11: 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidleri için basit gazların adsorpsiyon katsayısı değerleri

	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)	$S_{CO_2}^a$	S_{CH_4}	S_{N_2}	S_{O_2}	$\alpha_s (CO_2/CH_4)$	$\alpha_s (O_2/N_2)$	Kay.
6FDA-ODA									
Simülasyon (80 Tekrar Birim)	35	10	2.205	1.029	0.699	1.084	2.143	1.551	
Simülasyon (50 Tekrar Birim)	35	10	2.998	--	0.833	--	--	--	
Simulation (Heuchel)	35	2 (N ₂ ve O ₂) 10 (CO ₂ ve CH ₄)	151	14	2.4	3.7	10.79	1.54	[55]
Deneyssel-1	35	2 (N ₂ ve O ₂) 10 (CO ₂ ve CH ₄)	4.104	1.216	0.502	0.912	3.375	1.817	[59]
Deneyssel-2	35	1.5	7.098	1.550	0.523	0.530	4.579	1.013	[14]
Deneyssel-3	35	10	4.890	1.322	0.542	1.03	3.670	1.900	[19]
6FDA-DAM									
Simülasyon (80 Tekrar birim)	35	10	7.097	3.361	1.996	2.812	2.112	1.409	
Simülasyon (15 Tekrar Birim)	35	10	5.229	--	1.366	--	--	--	
Simülasyon (Heuchel)	35	2 (N ₂ ve O ₂) 10 (CO ₂ ve CH ₄)	68	8.6	1.9	2.8	7.91	1.47	[55]
Deneyssel-1	35	10	13.68	5.32	2.204	3.8	2.57	1.72	[13]
Deneyssel-2	30	1	21.05	6.612	1.520	2.356	3.18	1.55	[60]
Deneyssel-3	35	2	6.080	2.03	0.988	1.264	3.00	1.28	[61]

^aS= cm³ (STP) / (cm³ polymer-atm)



Şekil 6.7: 6FDA-DAM poliimidinin CO₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.8: 6FDA-DAM poliimidinin propilen adsorpsiyon izotermi

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, moleküler simülasyon yöntemleri kullanarak 6FDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimidlerinde O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 gibi küçük gazlar ile C_3H_6 ve C_3H_8 gibi hidrokarbonların adsorpsiyon katsayılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon katsayılarının hesaplanmasında “Büyük Kanonik Monte Carlo” ve “Moleküler Dinamik” yöntemleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel veriler ve literatürde mevcut olan diğer bir simülasyon çalışması [55] ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada elde edilen vargılar aşağıda özetlenmiştir.

- O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 gibi küçük gaz molekülleri ile propilen ve 1,3-bütadien hidrokarbonlarının 6FDA-DAM için 15 ve 80, ve 6FDA-ODA için ise 50 ve 80 tekrar birimi içeren birim hücrelerde hesaplanan adsorpsiyon katsayıları deneysel veriler ile kıyaslandığında genel olarak daha fazla tekrar birimi içeren birim hücrenin deneysel verileri daha doğru yansıttığı görülmüştür.
- Seksen tekrar birim içeren matrislerde her iki poliimid için O_2/N_2 , CO_2/CH_4 ve C_3H_6/C_3H_8 adsorpsiyon seçiciliklerine bakılmıştır. Literatürde mevcut olan deneysel verilerdeki adsorpsiyon seçicilikleri ideal seçicilik değerleri olduğundan simülasyon verilerinde de ilk olarak her bir gaz çifti için elde edilen adsorpsiyon katsayıları oranlanarak ideal seçicilikler daha sonra da O_2/N_2 gaz ayrımı için %21 O_2 - %79 N_2 , CO_2/CH_4 ve C_3H_6/C_3H_8 gaz çiftlerinin ayrımı için ise %50 CO_2 -%50 CH_4 ve %50 C_3H_6 -%50 C_3H_8 gaz beslemesi yapılarak ikili gaz karışımları için adsorpsiyon seçicilikleri hesaplanmıştır. Simülasyon çalışmasında elde edilen küçük gaz çiftleri için ideal adsorpsiyon seçicilik verileri deneysel veriler ile oldukça iyi uyum göstermektedir. İkili gaz karışımları için deneysel adsorpsiyon seçicilik verileri mevcut olmadığından simülasyon çalışması ile elde edilen veriler membran literatürü için önemlidir. Özellikle deneysel olarak ölçülmesi oldukça zor olan propan-propilen ikili gaz karışımlarının adsorpsiyonu bu çalışmada kolaylıkla simüle edilmiştir.

- 6FDA-DAM poliimidi için CO₂ ve propilen adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. 80 tekrar birimi içeren boş birim hücre ve doygunluk seviyesine eriştikten sonra MD kullanılarak dengelenirilmiş birim hücre için CO₂ ve propilen adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Doygunluk seviyesine eriştikten sonra MD kullanılarak dengelenirilmiş birim hücre için elde edilen simülasyon sonuçları deneysel verilere yaklaşıp ve böylece CO₂ gazının plastizasyonu ile propilen gazının şişme davranımı simüle edilmiştir. İzoterm elde etmek için uygulanan dengendirme aşamaları düşük basınçlarda propilen-poliimid sistemini doğru yansıtmada yeterli olmamıştır. Bunun düşük basınçlarda propilen-poliimid sistemini modellemede kullanılan COMPASS kuvvet alanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı bir kuvvet alanı kullanılarak aynı sorunun oluşup oluşmadı kontrol edilmelidir.
- Benzer simülasyon çalışması Geçiş Hal Teorisi kullanılarak Heuchel ve arkadaşları [55] tarafından yapılmıştır. Her iki simülasyon çalışması karşılaştırıldığında bu tezde elde edilen sonuçların deneysel veriler ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Heuchel ve arkadaşlarının özellikle yüksek basınçlarda poliimid ile etkileşime giren CO₂ gazı için elde ettikleri sonuçlar deneysel verilerden çok uzaktır. Bunun sebebi olarak ise Geçiş Hal Teorisi'ndeki kabuller ileri sürülmüştür. Bu teoride birim matraste poliimid zincirindeki her bir atomun sabit olduğu ve ancak sabit bir değer etrafında salınım yaptığı kabul edilmiştir.

Bu çalışmanın devamında her bir poliimid için difüzyon katsayıları hesaplanarak geçirgenlikler elde edilmelidir. Bilinen gaz ayırma poliimid membranlarının dışında deneysel verisi mevcut olmayan poliimid veya kopoliimid gaz ayırma membranları için geçirgenlik ve seçicilik verileri elde edilerek gaz ayırma için en iyi sonuçları verebilecek membranlar simülasyon çalışması yürütülerek kolaylıkla bulunabilir. Böylece gelecekte yapılacak olan sentez çalışmalarına ışık tutulmuş olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Baker R. W.** 2004. Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd, Menlo Park, California.
- [2] **Freeman, B. D. and Lin, H.**, 2005. Materials Selection Guidelines for Membranes That Remove CO₂ from Gas Mixtures, *J. O. Molecular Structure*, **739**, 57-74.
- [3] **Wang R., Cao C. and Chung, T.S.**, 2002. A Critical Review on Diffusivity and The Characterization of Diffusivity of 6FDA-6FpDA Polyimide membranes for Gas Separation, *J. O. Membrane Science*, **198**, 259-271.
- [4] **George, S.C and Thomas, S.**, 2001. Transport Through Polymeric Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 985-1017.
- [5] **Yampolskii Y., Pinnau I. and Freeman B.**, 2006. Material Science of Membranes for Gas ve Vapor Separation, John Wiley & Sons, Ltd, England.
- [6] **Mulder, M.**, 1996. Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers.
- [7] **Raymond, R.Z. and Gregory, K.F.**, "Theory", Chap. 3 in *Membrane Handbook*, Eds: Winston, W.S., Kamalesh, K.S., Chapman&Hall.
- [8] **Wang, R., Chan, S.S., Liu, Y. and Chung, T.S.**, 2002. Gas Transport Properties of poly (1,5-naphthalene-2,2-bis (3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense Membranes, *J. O. Membrane Sci.*, **199**, 191-202.
- [9] **Rutta V.**, 1999. Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides, *PhD Thesis*, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- [10] **Kim, T.H., Koros, W.J., Husk, G.R. and O'Brien, K.C.**, 1988. Relationship Between Gas Separation Properties and Chemical Structure in a Series of Aromatic Polyimides, *J. Memb. Sci.*, **37**, 45-62.
- [11] **Stern, S.A., Mi, Y. and Yamamoto, H.**, 1989. Structure/Permeability Relationships of Polyimide Membranes.Applications to the Separation of Gas Mixtures, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **27**, 1887-1909.
- [12] **Yamamoto, H., Mi, Y. and Stern, S.A.**, 1990. Structure/Permeability Relationships of Polyimide membranes.II, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **28**, 2291-2304.

- [13] **Coleman, M.R. and Koros, W.J.**, 1990. Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications, *J. Memb. Sci.*, **50**, 285-297.
- [14] **Tanaka, K., Kita, H., Okano, M. and Okamoto, K.**, 1992. Permeability and Permselectivity of Gases in fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides, *Polymer*, **33**, 585-591.
- [15] **Tanaka, K., Okano, M., Toshino, H., Kita, H. and Okamoto, K.**, 1992. Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **30**, 907-914.
- [16] **Tanaka, K., Osada, Y., Kita, H. and Okamoto, K.**, 1995. Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides With Large Aromatic Rings, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **33**, 1907-1915.
- [17] **Matsumoto, K. and Xu, P.**, 1993. Gas Permeation of Aromatic Polyimides. II. Influence of Chemical Structure, *J. Memb. Sci.*, **81**, 23-30.
- [18] **Costello, L.M. and Koros, W.J.**, 1995. Thermally Stable Polyimide Isomers for Membrane-based Gas Separations at Elevated Temperatures, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **33**, 135-146.
- [19] **Hirayama, Y., Yoshinaga, T., Kusuki, Y., Ninomiya, K., Sakakibara, T. and Tamari, T.**, 1996. Relation of Gas Permeability with Structure of Aromatic Polyimides I, *J. Memb. Sci.*, **111**, 169-182.
- [20] **Li, Y., Wang, X., Ding, M. and Xu, J.**, 1996. Effects of Molecular Structure on the Permeability and Permselectivity of Aromatic Polyimides, *J. App. Polym. Sci.*, **61**, 741-748.
- [21] **Liu, Y., Pan, C., Ding, M. and Xu, J.**, 1999. Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides Prepared From Phenylenediamines with Methyl Substitution at the Ortho Position, *Polym. Int.*, **48**, 832-836.
- [22] **Xu, J. W., Chng, M. L., Chung, T. S., He, C. B. and Wang, R.**, 2003. Permeability of polyimides derived from non-coplanar diamines and 4,40-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, *Polymer*, **44**, 4715-4721.
- [23] **Kotelyanskii M. and Theodorou D. N.**, 2004. Simulation Methods for Polymers, Marcel Dekker Inc., New York.
- [24] **Metropolis N., Rosenbluth A. W., Resenbluth M. N., Teller A. H. and Teller E.**, 1953. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, **21**, 1087-1092.
- [25] **McDonald I. R.**, 1972. NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures. *Molecular Physics*, **23**, 41-58.
- [26] **Valleau J. P. And Cohen L. K.**, 1980. Primitive model electrolytes. I. Grand canonical Monte Carlo computations. *Journal of Chemical Physics*, **72**, 5935-5941.

- [27] **Ray J. R.**, 1991. Microcanonical ensemble Monte Carlo method, *Physics Review A*, **44**, 4061-4064.
- [28] **Andersen H. C.**, 1980. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *Journal of Chemical Physics*, **72**, 2384-2393.
- [29] **Nose S.**, 1984. A unified formulation of the constant temperature dynamics methods, *Journal of Chemical Physics*, **81**, 511-519.
- [30] **Hoover W. G.**, 1985. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distribution. *Physics Review A*, **31**, 1695-1697.
- [31] **Lo C. And Palmer B.**, 1995. Alternative Hamiltonian for molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble. *Journal of Chemical Physics*, **102**, 925-931.
- [32] **Sadus R.J.**, 2002. Molecular Simulation of Fluids, Theory, Algorithms and Object-Orientation. Elsevier Science B.V. Netherlands.
- [33] **Ungerer P., Tavitian B. and Boutin A.**, 2005. Applications of Molecular Simulation in Oil ve Gas Industry: Monte Carlo Methods, IFP Publications, Paris.
- [34] **Li T., Kildsing D. O. and Park K.**, 1997. Computer simulation of molecular diffusion in amorphous polymers, *Journal of controlled release*, **48**, 57-66.
- [35] **Martin M. G.**, 2006. Comparison of the AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS, TraPPE ve UFF force fields for prediction of vapor–liquid coexistence curves ve liquid densities, *Fluid phase equilibria*, **248**, 50-55.
- [36] **Mayo S. L., Olafson B. D. and Goddard W. A.**, 1990. DREIDING: A generic force field for molecular simulation, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 8897-8909.
- [37] **Katajisto J., Linnolahti M., Haukka M. and Pakkanen T. A.**, 2003. Development of a New Force Field for Property Prediction of Cyclo-Olefin Copolymers, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2168-2172.
- [38] **Sun H., Mumby S.J., Maple J. R. and Hagler A. T.**, 1994. An ab initio CFF93 all atom force field for polycarbonates, *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 2978-2987.
- [39] **Hagler A. T., Lifson S. and Dauber P.**, 1978. Consistent Force Field Studies of Intermolecular Forces in Hydrogen-Bonded Crystals. 2. A Benchmark for the Objective Comparison of Alternative Force Fields, *Journal of the American Chemical Society*, **101**, 5122-5131.
- [40] **Harmandaris V. A., Mavrantzas V. G., Theodorou D. N., Kröger M., Ramirez J., Öttinger C. H. and Vlassopoulos D.**, 2003. Crossover from the Rouse to the Entangled Polymer Melt Regime: Signals from Long, Detailed Atomistic Molecular Dynamics Simulations, Supported by Rheological Experiments, *Macromolecules*, **36**, 1376-1387.

- [41] **Mavrantzas V. G., Karayiannis N. C., Giannousaki A. E. and Theodorou D. N.,** 2002. Atomistic Monte Carlo Simulation of Strictly Monodisperse Long Polyethylene Melts through a Generalized Chain Bridging Algorithm, *Journal of Chemical Physics*, **117**, 5465-5479.
- [42] **Frenkel D.,** 2004. Introduction to Monte Carlo Methods, Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lecture Notes, Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmüller, Kurt Kremer, 29-60 (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. **23**, ISBN 3-00-012641-4, Jülich, Mainz, and Göttingen.
- [43] **Galiatsatos V.,** 2005. Molecular Simulation Methods for Predicting Polymer Properties, John Wiley and Sons, New Jersey.
- [44] **Flory P.J. and Suter U.W.,** 1975. Conformational Energy and Configurational Statistics of Polypropylene. *Configurational Statistics of Polypropylene*, **8**, 765-776.
- [45] **Theodorou D.N. and Suter U.W.** 1984. Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass. *Macromolecules*, **18**, 1467-1478.
- [46] **Neyertz S.,** 2007. Molecular Dynamics Simulations of Helium Permeation in Polyimides with a Bulky Dianhydride and a Fluorinated Diamine, *Macromolecular Theory and Simulations*, **16**, 513-524.
- [47] **Hu N., Chen R. and Hsu A.,** 2006. Molecular simulation of the glass transition and proton conductivity of 2,2'-benzidine-disulfonic acid and 4,4'-diaminodiphenylether-2,2'-disulfonic acid-based copolyimides as polyelectrolytes for fuel cell applications, *Polymer International*, **55**, 872-882.
- [48] **Cuthbert T. R., Wagner N. J. and Paulaitis M. E.,** 1997. Molecular Simulation of Glassy Polystyrene: Size Effects on Gas Solubilities, *Macromolecules*, **30**, 3058-3065.
- [49] **Priel S. and Fermeglia M.,** 2003. Atomistic molecular dynamics simulations of gas diffusion and solubility in rubbery amorphous hydrocarbon polymers, *Chemical Engineering Communications*, **190**, 1267-1292.
- [50] **Lopez-Gonzales M., Saiz E., Guzman J. and Riande E.,** 2001. Experimental and Simulation Studies on the Transport of Argon in Polycarbonate Membranes, *Macromolecules*, **34**, 4999-5004.
- [51] **Hofmann D., Fritsch D., Ulbrich J. and Paul D.,** 1996. Molecular modelling simulation of gas transport in amorphous polyimide and poly(amide imide) membrane materials. *Polymer*, **37**, 4773-4785.
- [52] **Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J. and Paul D.,** 1997. Molecular modelling of amorphous membrane polymers, *Polymer*, **38**, 6145-6155.
- [53] **Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J. and Paul D.,** 1999. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides, *Computational and Theoretical Polymer Science*, **10**, 419-436.
- [54] **Heuchel M. and Hofmann D.,** 2002. Molecular Modeling of Polyimide Membranes for Gas Separation, *Desalination*, **144**, 67-72.

- [55] **Heuchel M., Hofmann D. and Pullumbi P.,** 2004. Molecular modeling of small-molecule permeation in polyimides ve its correlation to free-volume distributions, *Macromolecules*, **37**, 201-214.
- [56] **Neyertz S. and Brown D.,** 2004. Influence of System Size in Molecular Dynamics Simulations of Gas Permeation in Glassy Polymers, *Macromolecules*, **37**, 10109-10122.
- [57] **Smit E., Mulder M. H. V., Smolders C. A., Karrenbeld H., van Eerden J. and Feil D.,** 1992. Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation, *Journal of Membrane Science*, **73**, 247.
- [58] **Brilliantov N. V. and Pöschel T.,** 2005. Self-diffusion in granular gases: Green–Kubo versus Chapman–Enskog, *Chaos* **15**, 026108.
- [59] **Tsai F.Y., Harding D.R., Chen S.H. and Blanton T.N.,** 2003. High-permeability fluorinated polyimide microcapsules by vapor deposition polymerization, *Polymer*, **44**, 995-1001.
- [60] **Yeom C.K., Lee J.M., Hong Y.T., Choi K.Y. and Kim S.C.,** 2000. Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus, *Journal of Membrane Science*, **166**, 71-83.
- [61] **Fritsch D. and Peinemann K.V.,** 1995. Novel highly permselective 6F-poly(amide-imide)s as membrane host for nano-sized catalysts, *Journal of Membrane Science*, **99**, 29-38.
- [62] **Kumar S. K., Desai T. and Koblinski P.,** 2006. Computer simulations of the conformations of strongly adsorbed chains at the solid–liquid interface, *Polymer*, **47**, 722-727.
- [63] **Shimazu A., Miyazaki T., Maeda M. and Ikeda K.,** 2000. Relationship between the chemical structures ve the solubility, diffusivity, ve permselectivity of propylene ve propane in 6FDA-based polyimides, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **38**, 2525-2536.
- [64] **Shimazu A., Miyazaki T., Matsushita T., Maeda M. and Ikeda K.,** 1999. Relationship between the chemical structures ve the solubility, diffusivity, ve permselectivity of 1,3-butadiene ve n-butane in 6FDA-based polyimides, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **37**, 2941-2949.
- [65] **Okamoto K., Noborio K., Hao J., Tanaka K. and Kita H.,** 1997. Permeation and separation properties of polyimide membranes to 1,3-butadiene ve n-butane, *Journal of Membrane Science*, **134**, 171-179.
- [66] **Tanaka K., Kita H. and Okamoto K.,** 1993. Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **31**, 1127-1133.
- [67] **Burns R. L. and Koros W. J.,** 2003. Structure-property relationships for poly(pyrrolone-imide) gas separation membranes, *Macromolecules*, **36**, 2374-2381.

ÖZGEÇMİŞ

Sadiye HALİTOĞLU, 1982 yılında Şumnu, Bulgaristan’da doğdu. Mehmet Niyazi Altuğ Süper Lisesi’nden mezun oldu. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi’nde bir yıl İngilizce dil eğitimi gördükten sonra 2002’de Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı ve aynı bölümden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen aynı programda çalışmaya devam etmektedir.